



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-2-44-48>
УДК 666.7+666.76:621.762.4

Поступила 01.04.2024
Received 01.04.2024

ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ВОЛЛАСТОНИТ–СОДЕРЖАЩЕГО ОГНЕПРИПАСА, ПРИМЕНЯЮЩЕГОСЯ В ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Е. М. ДЯТЛОВА, Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13а

Ф. И. ПАНТЕЛЕЕНКО, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: panteleyenkofi@bntu.by

Р. Ю. ПОПОВ, А. Н. ШИМАНСКАЯ, И. В. КАВРУС, А. С. САМСОНОВА,

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13а

О. М. ДЬЯКОНОВ, Белорусский национальный технический университет,

г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: deaconco@mail.ru

В статье приведены результаты исследований процессов, протекающих при синтезе волластонитсодержащей керамики, полученной на основе различных глинистых компонентов. Представлены особенности формирования кристаллических фаз в материале. Полученные сведения закладывают основы для организации производства востребованной металлургической промышленностью керамики.

Ключевые слова. Волластонит, сырьевые материалы, синтез керамики, эксплуатационные характеристики, фазовый состав, процессы, протекающие при термообработке, металлургия.

Для цитирования. Дятлова, Е. М. Процессы, протекающие при синтезе волластонитсодержащего огнеприпаса, применяющегося в цветной металлургии / Е. М. Дятлова, Ф. И. Пантелеенко, Р. Ю. Попов, А. Н. Шиманская, И. В. Каврус, А. С. Самсонова, О. М. Дьяконов // *Литье и металлургия*. 2024. № 2. С. 44–48. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-2-44-48>.

PROCESSES OCCURRING DURING THE SYNTHESIS OF WOLLASTONITE-CONTAINING REFRACTORY USED IN NON-FERROUS METALLURGY

E. M. DYATLOVA, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13a, Sverdlova str.

F. I. PANTELEENKO, Belarusian National Technical University,

Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosty ave. E-mail: panteleyenkofi@bntu.by

R. Ju. POPOV, A. N. SHIMANSKAYA, I. V. KAVRUS, A. S. SAMSONOVA,

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13a, Sverdlova str.

O. M. DIAKONOV, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosty ave.

This article presents the results of research on the processes occurring during the synthesis of wollastonite-containing ceramics obtained from various clay components. The peculiarities of crystalline phase formation in the material are described. The obtained information lays the foundation for the organization of ceramic production that is in demand in the metallurgical industry.

Keywords. Wollastonite, raw materials, ceramic synthesis, performance characteristics, phase composition, thermal processing processes, metallurgy.

For citation. Dyatlova E. M., Panteleenko F. I., Popov R. Ju., Shimanskaya A. N., Kavrus I. V., Samsonova A. S., Diakonov O. M. Processes occurring during the synthesis of wollastonite-containing refractory used in non-ferrous metallurgy. *Foundry production and metallurgy*, 2024, no. 2, pp. 44–48. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2024-2-44-48>.

Предприятия, ориентирующиеся на производстве цветных металлов, изделий из алюминия и алюминиевых сплавов, широко применяют технологическое оборудование, эксплуатирующееся при температурах выше 700 °С. Элементами в таких агрегатах выступают керамические изделия различных размеров и форм на основе волластонитовых материалов.

Основным достоинством таких материалов является устойчивость к химическому воздействию к расплавам алюминия. Это позволяет широко их использовать в металлургии, включая кокильное литье. Кроме того, указанная керамика обладает высокими электрофизическими и механическими свойствами [1–10].

Отсутствие отечественного производства изделий на основе волластонита, дефицит керамики на рынке, санкционные ограничения осложняют работу предприятий, ориентирующихся на производстве продукции металлургической отрасли, что косвенно сказывается и на других смежных сферах промышленности (машиностроении, станкостроении и др.).

Следует отметить, что при организации производства подобных керамических материалов в стране целесообразно ориентироваться на максимальное вовлечение отечественного сырья (природного и техногенного).

В качестве сырьевых компонентов для их производства применяют кальций- и кремнеземсодержащие материалы. С целью обеспечения необходимых технологических параметров производства (пластичности масс, их формуемости и спекаемости), а также достижения необходимых эксплуатационных характеристик (устойчивости к воздействию расплавов, механической прочности керамики и т. д.) в состав керамических масс вводят глинистый компонент. Для этих целей обычно используют высококачественные огнеупорные глины (ранее применяли глины украинских месторождений). В настоящей работе рассмотрены примеры использования глин различных месторождений: огнеупорных – месторождения «Веселовское» (Украина), «Боровичское» (Российская Федерация) и тугоплавкой – Крупейский сад (Республика Беларусь).

В качестве кальцийсодержащего компонента применяли мел красносельский (Республика Беларусь), а кремнеземсодержащего – трепел месторождения «Стальное» (Республика Беларусь) (табл. 1). Трепел является легкой тонкопористой кремнеземистой породой, сложенной опалом, которая состоит из глобулярных образований аморфного кремнезема (преимущественно кристобаллита) диаметром 1–2 мм и вследствие своей аморфности и наличия в нем гидратных оболочек является более реакционноспособным. Составы керамических масс проектировали таким образом, чтобы соответствовать стехиометрическому соотношению оксидов, обеспечивающих необходимое их сочетание для формирования волластонита [8–10].

Т а б л и ц а 1. Усредненный химический состав сырьевых компонентов

Наименование компонента	Содержание компонентов, мас.%				
	глина «Веселовская»	глина «Боровичская»	глина «Крупейский сад»	мел	трепел
SiO ₂	52,35	45,27	62,84	2,30	54,97
CaO	1,24	0,47	0,37	53,62	14,09
Fe ₂ O ₃	0,78	1,93	2,23	0,22	1,73
Al ₂ O ₃	32,70	36,96	24,23	0,38	5,90
MgO	0,17	0,59	0,40	0,56	0,82
FeO	0,22	–	–	0,22	–
CuO	1,19	–	–	–	–
ZnO	0,58	–	–	–	–
TiO ₂	1,20	1,53	0,95	–	0,16
Na ₂ O	0,29	0,24	0,04	–	0,12
K ₂ O	0,44	0,60	0,14	–	1,36
SO ₃	–	0,04	–	–	–
ППП	8,85	–	8,80	42,70	20,85

Образцы керамики получали по следующей технологии. Предварительно высушенные и измельченные до прохождения через сито № 1 сырьевые компоненты дозировали согласно рецептуре, смешивали в шаровой мельнице. Массу увлажняли водой до влажности 6–8 мас.%, затем протирали через сито № 1 и вылеживали в течение 1 сут. Из керамической массы прессовали образцы при давлении 35–45 МПа. Высушенные в электрическом сушильном шкафу СНОЛ при температуре 100–110 °С образцы обжигали в интервале температур 1000–1150 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч и скоростью подъема температуры 250 °С/ч.

Результаты исследования свойств, фазового состава и структуры синтезированных образцов на основе огнеупорного сырья свидетельствуют о том, что в материале фиксируются области присутствия непрореагировавшего СаО, образованного вследствие декарбонизации мела (при термообработке выше 900 °С).

Как известно, наличие активного, несвязанного в ходе реакций СаО приводит к тому, что данный компонент способен интенсивно взаимодействовать с парами воды, причем указанный процесс начинается сразу после извлечения образцов из тепловых агрегатов и проведения синтеза. При таком взаимодействии объем продукта, подвергнувшегося гидратации, увеличивается в размере приблизительно в 2,0–3,5 раза, что приводит к механическому разрушению керамики вследствие возникающих в материале напряжений (рис. 1).



Рис. 1. Образцы керамики, полученные на основе разработанного состава:
а – образцы с использованием глины «Крупейский сад» (Республика Беларусь);
б – образцы с использованием глины «Веселовская» (Украина)

Наличие аморфного кремнезема, присутствующего в тугоплавкой глине месторождения «Крупейский сад», способствует связыванию избыточно содержащегося оксида кальция (непрореагировавшего в ходе фазообразования) в волластонит, исключая процесс гидратации и увеличения объема материала после термообработки.

Отмечается, что применение высококачественных огнеупорных глин, таких, как Керамик-Веско, а также глины месторождения «Боровичи», с малым содержанием аморфного кремнезема не позволяет в полной мере устранить указанное явление.

Присутствие тонкодисперсного аморфного кремнезема в глине наряду с активным кальцийсодержащим компонентом при температурах, близких к 1100 °С, способствует интенсивному взаимодействию указанных компонентов с образованием различных форм силиката кальция с последующим формированием из них волластонита при более высоких температурах. В то же время превышение температуры обжига выше 1150 °С приводит к деформации керамики вследствие образования легкоплавких эвтектик.

Данные дифференциальной сканирующей калориметрии опытных масс были получены на приборе DSC 404 F3 Regasus фирмы «Netzsch» (Германия) в интервале температур 25–1200 °С в атмосфере аргона в платиновых тиглях при скорости нагревания 10 °С/мин.

Кривая ДСК состава, включающего в качестве пластифицирующего компонента глину «Крупейский сад» (рис. 2), характеризуется наличием четырех эндоэффектов при температурах 101,0; 518,3; 577,6 и 848,6 °С, а также двух экзоэффектов при температурах 363,3 и 924,1 °С.

Первоначально (эндоэффекты при температурах 101,0; 518,3 и 577,6 °С) идет удаление физически связанной воды, затем – поэтапная дегидратация глинистого сырья (удаление химически связанной воды), а именно разложение гидрослюдистого компонента, каолинита и монтмориллонита. Также наблюдаются полиморфные преобразования кварцевой составляющей керамической массы (577,6 °С).

Незначительный экзотермический эффект связан с выгоранием органической составляющей, присутствующей в глинистом сырье. При температуре 848,6 °С наблюдается эндотермический эффект, обусловленный разложением карбоната кальция, а также выделением второй части кристаллизационной воды из монтмориллонита, а экзоэффект при температуре 924,1 °С обусловлен формированием кристаллической структуры материала. Дальнейшее повышение температуры до 1173,0 °С приводит к деформации изделия вследствие формирования расплава.

Рентгенофазовый анализ проводили на установке «Brucker» (ФРГ) с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (рис. 3).

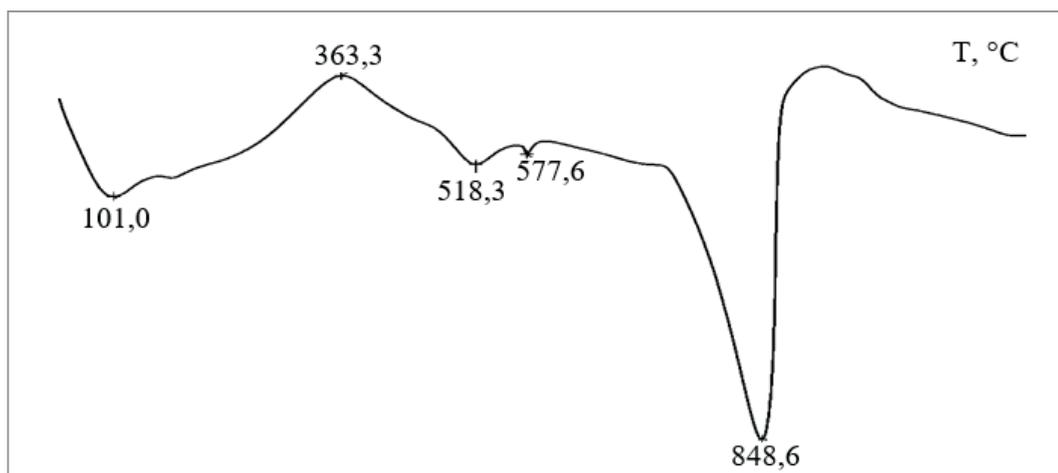


Рис. 2. Кривая ДСК керамической массы на основе глины месторождения «Крупейский сад»

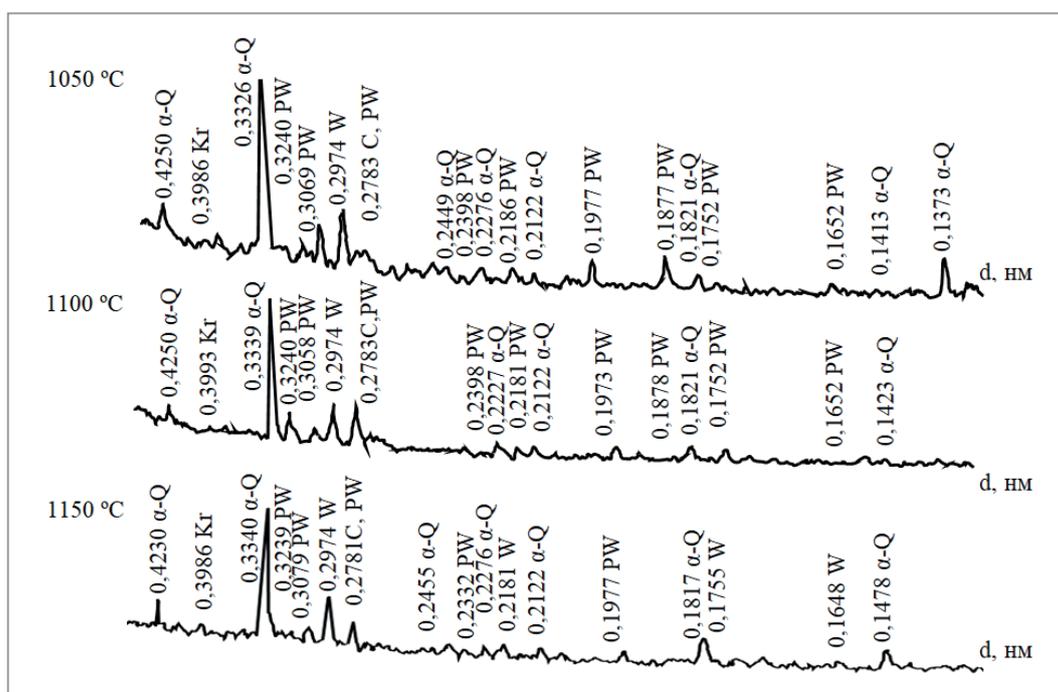


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, синтезированных при разных температурах: W – CaSiO_3 (волластонит); C – Ca_3SiO_5 ; Kt – кристобалит; PW – псевдоволластонит; α -Q – α -кварц

Как видно из рисунка, в материале, синтезированном с использованием глины месторождения «Крупейский сад», отсутствует CaO в несвязанном виде, основными кристаллическими фазами являются волластонит, Ca_3SiO_5 , кристобалит, псевдоволластонит и α -кварц.

В табл. 2 приведены основные характеристики материалов, полученных с использованием различных глинистых компонентов, обожженных в интервале температур 1000–1150 °С.

Таблица 2. Эксплуатационные характеристики синтезированных материалов, полученных с использованием различных глинистых компонентов

Пластифицирующая добавка	Свойства образцов при температуре обжига, °С															
	водопоглощение, %				пористость, %				механическая прочность при сжатии, МПа				ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$			
	1000	1050	1100	1150	1000	1050	1100	1150	1000	1050	1100	1150	1000	1050	1100	1150
Глина «Веселовская»	26,2	25,4	25,2	24,1	42,0	41,9	40,8	39,6	17,5	18,2	19,1	29,7	6,82	6,56	6,53	6,06
Глина «Боровичская»	26,9	26,4	26,3	26,0	43,3	41,4	41,4	41,1	7,2	7,5	9,4	12,4	6,80	6,31	5,07	4,85
Глина «Крупейский сад»	29,9	29,0	27,9	26,7	45,6	44,5	42,9	41,3	11,2	12,0	12,9	22,8	6,95	6,35	5,97	5,77

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что значения свойств керамических материалов, синтезированных на основе различного глинистого сырья, достаточно близки, однако использование глины месторождения «Крупейский сад» позволяет существенно снизить риски образования непрореагировавших зерен СаО и предотвратить разрушение керамики в процессе эксплуатации.

Таким образом, в настоящей работе представлены результаты исследований керамических масс на основе природного сырья Республики Беларусь, которые закладывают основы организации производства wollastonитсодержащей керамики в стране.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Матренин, С. В.** Техническая керамика / С. В. Матренин, А. И. Слосман. – Томск: ТПУ, 2004. – 75 с.
2. Mechanisms of technical ceramic density adjusting / F. Panteleyencko [et. al] // Innovations in Mechanical Engineering: X international scientific and practical conference (ISPCIME-2019). – Kemerovo, 2019. – P. 1–9.
3. Oxide ceramic and refractory materials for metallurgical processes and industries / F. Pansialeyenka [et. al] // The 73rd World Foundry Congress. – Krakow, 2018. – P. 465–466.
4. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. – М.: Metallurgija, 1985. – 480 с.
5. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник / под ред. Г. Роучка и Х. Вутнау. – М.: Интермет Инжиниринг, 2010. – 391 с.
6. Техническая керамика: материаловедческо-технологические принципы и механизмы разработки и реализации керамических электроизоляторов различного научно-практического назначения / В. Т. Шмурадко [и др.] // Новые огнеупоры. – 2020. – № 9. – С. 14–24.
7. **Балкевич, В. Л.** Техническая керамика / В. Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 256 с.
8. Перспективы использования глинистого сырья месторождения «Крупейский сад» для получения термостойких керамических изделий / Р. Ю. Попов [и др.] // Стекло и керамика. – 2021. – № 9. – С. 24–32.
9. Синтез wollastonитовой керамики с использованием кальцийсодержащих отходов производства извести / Р. Ю. Попов [и др.] // Новые огнеупоры. – 2022. – № 12. – С. 45–50.
10. Синтез wollastonитсодержащей керамики на основе природного сырья Республики Беларусь / Р. Ю. Попов [и др.] // Стекло и керамика. – 2023. – Т. 69, № 4. – С. 12–21.

REFERENCES

1. **Matrenin S. V., Slosman A. I.** *Tehnicheskaja keramika* [Technical ceramics]. Tomsk: TPU Publ., 2004, 75 p.
2. **Panteleyencko F., Kuczumow A., Sieniawski J. [et. al].** Mechanisms of technical ceramic density adjusting. Innovations in Mechanical Engineering: X international scientific and practical conference (ISPCIME-2019). Kemerovo, 2019, pp. 1–9.
3. **Pansialeyenka F., Kuczumow A., Shmuradko V., Pansialeyenka K.** Oxide ceramic and refractory materials for metallurgical processes and industries. The 73rd World Foundry Congress. Krakow, 2018, pp. 465–466.
4. **Strelov K. K.** *Teoreticheskie osnovy tehnologii ognepurnyh materialov* [Theoretical foundations of technology of refractory materials]. Moscow, Metallurgija Publ., 1985, 480 p.
5. *Ogneupornye materialy. Struktura, svojstva, ispytaniya: spravochnik* [Refractory materials. Structure, properties, tests: manual]. Moscow, Intermet Inzhiniring Publ., 2010, 391 p.
6. **Shmuradko V. T., Roman O. V., Panteleenko F. I. [et. al].** Tehnicheskaja keramika: materialovedchesko-tehnologicheskie principy i mehanizmy razrabotki i realizacii keramicheskikh jelektroizoljatorov razlichnogo nauchno-prakticheskogo naznachenija [Technical ceramics: materials science and technology principles and mechanisms for the development and implementation of ceramic electrical insulators for various scientific and practical purposes]. *Novye ognepurny = New refractories*, 2020, no 9, pp. 14–24.
7. **Balkevich V. L.** *Tehnicheskaja keramika* [Technical ceramic]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1984, 256 p.
8. **Popov R. Ju., Gula I. P., Djatlova E. M. [et. al].** Perspektivy ispol'zovaniya glinistogo syr'ja mestorozhdenija «Krupejskij sad» dlja poluchenija termostojkikh keramicheskikh izdelij [Prospects for the use of clay raw materials from the Krupеysky Sad deposit for the production of heat-resistant ceramic products]. *Steklo i keramika = Glass and Ceramics*, 2021, no. 9, pp. 24–32.
9. **Popov R. Ju., Samsonova A. S., Djatlova E. M. [et. al].** Sintez wollastonitovoj keramiki s ispol'zovaniem kal'cijsoderzhashhih othodov proizvodstva izvesti [Synthesis of wollastonite ceramics using calcium-containing waste from lime production]. *Novye ognepurny = New refractories*, 2022, no. 12, pp. 45–55.
10. **Popov R. Ju., Samsonova A. S., Shimanskaja A. H., Djatlova E. M.** Sintez wollastonitsoderzhashhej keramiki na osnove prirodnoho syr'ja Respubliki Belarus' [Synthesis of wollastonite-containing ceramics based on natural raw materials of the Republic of Belarus]. *Steklo i keramika = Glass and Ceramics*, 2023, vol. 69, no. 4, pp. 12–21.