Ю. Х. Чжоу[1], **К. Шэн**[2], **Ц. Цзэн**[1]

[1] *Лаборатория нанофотонных функциональных материалов и устройств, Нормальный университет Южного Китая (South China Normal University), Гуанчжоу, Китай*

[2] *Институт ювелирных изделий при Политехническом институте Гуанчжоу Панью, Гуанчжоу, Китай*

УДК 666.192:671.1(510)

ТЕПЛОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОТХОДОВ ИЗ ПЛАВЛЕНОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЮВЕЛИРНЫХ ОТЛИВОК

Кристобалит SiO_2 можно получать из отходов плавленой кварцевой керамики с заводов по производству поликристаллического кремния, где в ходе процесса по получению поликристаллических слитков происходит превращение плавленого кремнезема в кристобалит. Порошок кристобалита высокой степени чистоты получают путем измельчения этих отходов. Проведено исследование температурного коэффициента линейного расширения форм из кристобалита на гипсовой связке для производства ювелирных изделий. Обнаружено, что тепловое расширение при переходе в фазу кристобалита может эффективно компенсировать усадку гипса при температурах в диапазоне от 200 до 400 °С. Эксперименты по отливке изделий из медного сплава показали, что с помощью кристобалита можно улучшить тепловые характеристики форм для отливки ювелирных изделий.

Ключевые слова: *кристобалит, тепловое расширение, форма для производства ювелирных изделий.*

Высокотемпературная фаза кремнезема стабильна при температуре от 1470 до точки плавления 1728 °С. Она известна под названием β-кристобалит. Фаза остается метаустойчивой до 275 °С и превращается в низкотемпературную фазу — α-кристобалит [1]. На предприятиях по производству поликристаллического кремния используется большое количество тиглей из плавленой кварцевой керамики. Они служат контейнерами для проведения технологических операций при высокой температуре. Когда температура снижается, в стенках тигля образуются трещины в результате перехода в фазу β/α-кристобалита [2]. Таким образом, эта керамика становится одним из видов твердых отходов [3]. Мировое потребление тиглей из плавленой кварцевой керамики значительно, поэтому вопрос их переработки и вторичного использования — важная актуальная проблема.

Порошок кристобалита играет важную роль в достижении точных размеров и нужного уровня шероховатости поверхности прецизионных отливок [4]. Традиционные формы для прецизионных отливок изготавливаются из гранул SiO_2, полученных с использованием связующего, обычно $CaSO_4$ [5]. Дефекты на отливках могут быть вызваны усадкой форм, происходящей при тепловом разрушении гипса. Тепловое расширение при фазовом переходе кристобалита может эффективно компенсировать усадку гипса [6], благодаря чему можно улучшить термостойкость и механическую прочность форм и предотвратить, таким образом, появление в них трещин [7].

Традиционные кристобалитовые материалы изготавливают путем кальцинации отборных зерен обработанного кварца при высокой температуре [8]. При этом потребляется много энергии и кварцевого минерального сырья. В результате исследования методов вторичной переработки отходов из плавленой кварцевой керамики нами была разработана новая технология применения таких отходов при прецизионных отливках для ювелирной промышленности. В данной работе рассматривается тепловое расширение твердых отходов и других материалов для форм, предназначенных для прецизионных отливок. Проведена отливка в форму медного сплава и оценено качество конечной продукции.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошок кристобалита был получен путем измельчения отходов из плавленой кварцевой керамики (Jiangxi LDK Solar Hi-Tech Co. Ltd). Фазу плавленой кварцевой керамики изучали при комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра марки X'Pert PRO, оборудованного медным источником K_α-излучения (λ = 0,15406 нм), угол дифракции от 10 до 50° при скорости сканирования 0,02 град/с. Концентрацию основных элементов примесей в отходах определяли с помощью масс-спектрометра с индуцируемой плазмой (марка спектрометра PerkinElmer Elan 6000). Отходы плавленой кварцевой керамики исследованы методом дифференциального термического анализа (ДТА). При этом использовали прибор марки HCR-1 фирмы «Beijing Hengjiu». Анализ проводился в воздушной атмосфере при температуре от 50 до 500 °С. Скорость нагрева 10 °С/мин. Тепловое расширение отходов плавленой кварцевой керамики и форм тестировали при скорости нагрева 7 °С/мин в температурном диапазоне от 50 до 700 °С с помощью прибора марки ZRPY-1400 фирмы «Hunan Xiangtan instrument Co., Ltd».

Формы для прецизионной отливки ювелирных изделий были изготовлены из смесей, состав которых приведен в таблице. Для оценки возможности образования трещин схватившиеся формы были обожжены в соответствии с инструкциями производителя в течение 5 ч при скорости нагрева 2 °С/мин до 730 °С. По истечении 5 ч формы вынимали из печи и исследовали на предмет появления трещин.

Для проведения экспериментов с отливками был взят медный сплав. Циклы депарафинизации и выжигания в печи осуществляли в соответствии с инструкциями производителя. В конце эксперимента медный сплав заливали в формы, затем исследовали дефекты отливок.

Состав форм, взятых в качестве образцов

Образец из смеси	Состав, мас. %		
	гипс	кристобалит*	кварц
W_1	100	0	0
W_2	30	0	70
W_3	30	35	35

* Кристобалит получен из отходов плавленой кварцевой керамики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика керамических отходов

Во время производства слитков поликристаллического кремния тигель из плавленой кварцевой керамики подвергается воздействию высоких температур в течение продолжительного времени. При этом образуется кристобалит. На рис. 1 представлены графики, полученные на рентгеновском дифрактометре (XRD) при исследовании порошка, изготовленного путем измельчения отходов плавленой кварцевой керамики. Видно, что порошок состоит из кристобалита. Никаких других фаз в порошке не обнаружено.

Содержание основных примесей в отходах из плавленой кварцевой керамики следующее, мас. %: Al_2O_3 0,09, NiO <0,01, Na_2O <0,01, MgO <0,01, TiO_2 <0,01, CaO 0,02, MgO <0,01, K_2O <0,01, Fe_2O_3 0,02. Было замечено, что общее количество основных примесей не превышает 0,2 мас. %. Это означает, что отходы тиглей из плавленой кварцевой керамики состоят из кристобалита высокой степени чистоты.

На кривой дифференциального термического анализа (ДТА) наблюдается резкий эндотермический пик в районе 260 °С (рис. 2), что объясняется переходом в фазу β/α-кристобалита. На графике теплового расширения

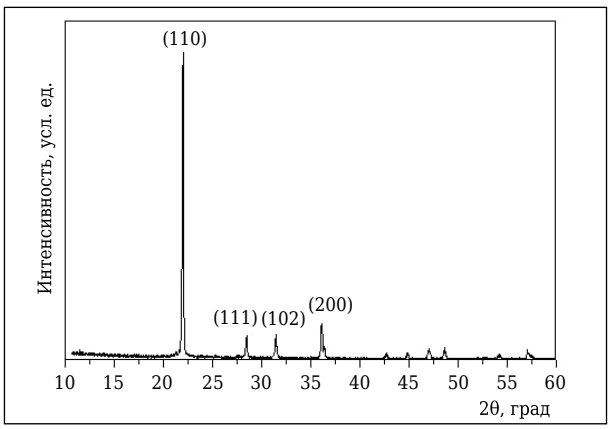

Рис. 1. Дифрактограмма отходов плавленой кварцевой керамики

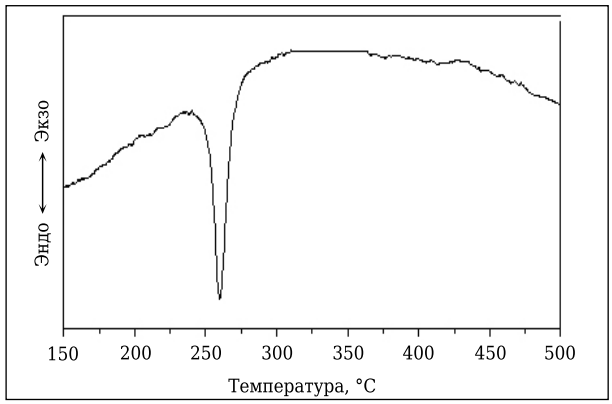

Рис. 2. Кривая ДТА отходов плавленой кварцевой керамики

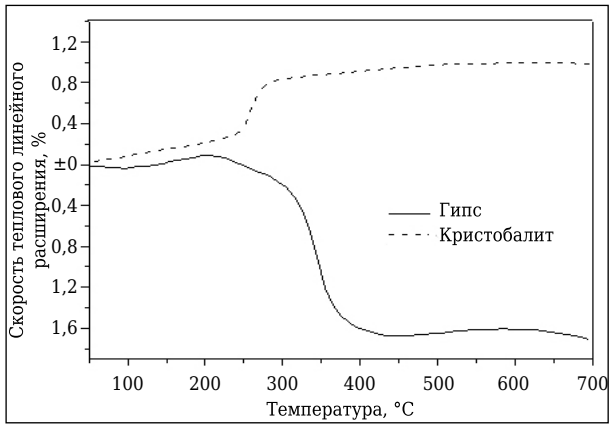

Рис. 3. Тепловое расширение кристобалита и гипса (материал W_1)

отходов плавленой кварцевой керамики (рис. 3) видно, что явное расширение начинается при 260 °С, что подтверждает результаты ДТА.

Применение керамических отходов при отливке ювелирных изделий

Традиционные формы для производства ювелирных отливок изготавливают из SiO_2-огнеупоров, агломерированных гипсовой связкой [9]. При нагреве формы происходит сильная усадка гипсовой связки, и вода кристаллизации улетучивается [10]. На рис. 3 показана максимальная усадка гипса, которая достигает –1,6 % при 450 °С.

Во время высокотемпературной отливки металла ввиду слабой теплопроводности гипса в форме образуются проникающие трещины вдоль направления температурного градиента. Серьезные трещины могут привести к разрушению формы и к нарушению процесса отливки. Следовательно, стойкость к образованию термических трещин является одной из самых важных свойств форм. Огнеупорный материал используется для компенсирования усадки гипса и для регулирования температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) формы [11]. Образец W_2 состоит из 30 % гипса и 70 % кварца. ТКЛР образца W_2 возрастает в результате увеличения объема, вызванного фазовой трансформацией кварца при повышении температуры, однако ТКЛР неожиданно снижается в диапазоне 300–400 °С (рис. 4). С другой стороны, ТКЛР образца W_3 демонстрирует значительное

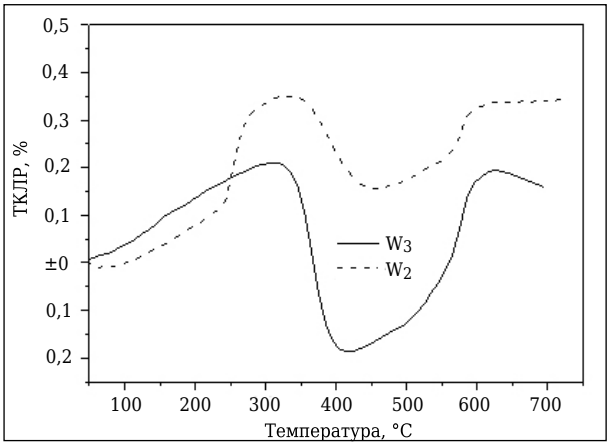

Рис. 4. Температурный коэффициент линейного расширения образцов форм W_2 и W_3

расширение при 280 °C, что объясняется трансформацией кристобалитовой фазы. Изменение теплового расширения образца W_3 более ровное, чем образца W_2.

На рис. 5 представлены фотографии образцов форм W_2 и W_3, вынутых из печи. Видно, что на поверхности образца W_2 образовалось много трещин, а на образце W_3 трещин нет.

Для проведения экспериментов с отливками использовали образцы W_2 и W_3. На рис. 6 показано образование заусенцев на отливках, сделанных в форме W_2. Заусенцы образовались в результате затекания расплавленной меди в трещины в форме. В отливках, сделанных с помощью формы W_3, заусенцев нет. По сравнению с отливками, сделанными в форме W_2, отливки, полученные в форме W_3, демонстрируют лучшее качество: их поверхность гладкая, без явных недостатков. Совершенно очевидно, что качество отливок можно улучшить при использовании порошка кристобалита в производстве форм для получения отливок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Порошок кристобалита высокой степени чистоты можно получить из отходов плавленой кварцевой керамики, име-

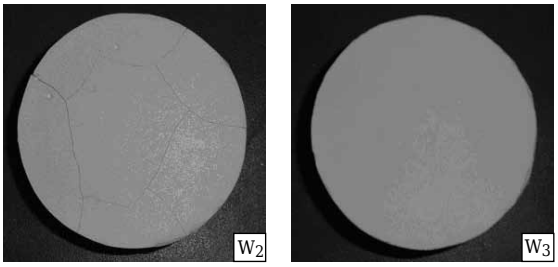

Рис. 5. Образование термических трещин на образцах форм W_2 и W_3

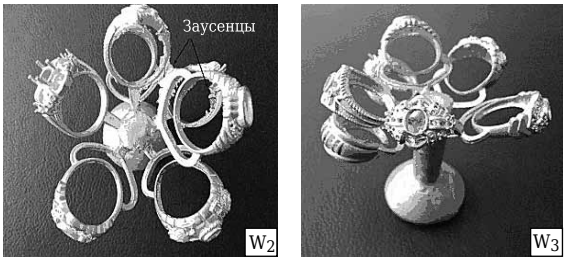

Рис. 6. Дефекты отливок из медного сплава, полученных в формах W_2 и W_3

ющихся на предприятиях по производству поликристаллического кремния. Тепловое расширение кристобалита может компенсировать усадку гипса в температурном диапазоне от 200 до 400 °C. Результаты экспериментов с отливками показали, что подобные отходы можно подвергать вторичной переработке и использовать для производства форм для прецизионных отливок.

* * *

Работа, представленная в данном докладе, была проведена при поддержке Главной лаборатории по переработке твердых отходов Юго-Восточного университета науки и технологии Министерства образования Китая и при содействии Департамента образования провинции Гуанчжоу (10B002).

Библиографический список

1. ***Stevens, S.*** Polymorphism of silica / *S. Stevens, R. Hand, J. Sharp* // J. Mater. Sci. — 1997. — № 32. — P. 2929–2935.

2. ***Dorian, M.*** The phase transition in cristobalite / *M. Dorian, G. Subrata* // Phys. Chem. Minerals. — 1991. — № 17. — P. 554–562.

3. ***Mohammed, M.*** Thermo-mechanical analysis of the ingot–crucible contact during multicrystalline silicon ingot casting / *M. Mohammed, G. Sylvain, G. Hallvard* // J. Cryst. Growth. — 2011. — № 318. — P. 269–274.

4. ***Kim, Y.*** Effect of cristobalite and quartz on the properties of gypsum bonded investment / *Y. Kim, S. Kim, H. Park* [et al.] // J. Mater. Sci. Technol. — 2008. — № 24. — P. 143–144.

5. ***Patrizio, S.*** Advances in jewellery microcasting / *S. Patrizio, M. Giampiero, M. Gabriel* [et al.] // Thermochimica Acta. — 2004. — № 419. — P. 195–204.

6. ***Wakasa, K.*** Silica investment prepared for dental purposes: effect of cristobalite content on mechanical properties / *K. Wakasa, A. Ikeda, Y. Yoshida* [et al.] // J. of Mater. Sci. Lett. — 1993. — № 12. — P. 1908–1910.

7. ***Kono, A.*** Heating rate of a gypsum investment related to crack formation / *A. Kono, H. Losoda, T. Fusayama* // J. Dent. Res. — 1966. — № 45. — P. 1419–1420.

8. ***Shovaf, S.*** The quartz-cristobalite transformation in heated chert Rrck composed of micro and crypto-quartz by micro-raman and FT-IR spectroscopy methods / *S. Shovaf, B. Champagnon, G. Panczer* // J. Therm. Analys. — 1997. — № 50. — P. 203–213.

9. ***Mori, T.*** Study of gypsum-bonded casting investments / *T. Mori* // Aust. Dent. J. — 1993. — № 38. — P. 220–224.

10. ***Aghajani, F.*** Gypsum-bonded investment and dental precision casting (IV) transformation of III-$CaSO_4$ to II-$CaSO_4$ / *F. Aghajani, Z. Hasratiningsih, T. Mori* // Dent. Mater. J. — 2004. — № 23. — P. 373–378.

11. ***Wereszczak, A.*** Dimensional changes and creep of silica core ceramics used in investment casting of superalloys / *A. Wereszczak, K. Breder, M. Ferber* // J. Mater. Sci. — 2002. — № 37. — P. 4235–4245. ■

Получено 25.09.13
© Ю. Х. Чжоу, К. Шэнь, Ц. Цзэн, 2013 г.
© Пер. ***С. Н. Клявлина*** *(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2013 г.*