

Д. т. н. Е. И Суздальцев (✉), к. х. н. Т. В. Зайчук, Ю. С. Устинова,
С. Н. Вандрай

ОАО ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.3.022.66:666.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВКВС НА ОСНОВЕ СТЕКЛА МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СОСТАВА

Проанализирована возможность получения высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий на основе стекла магнийалюмосиликатного состава с диспергирующими добавками — акриловыми сополимерами. Рассмотрены основные параметры и реология полученных суспензий, свойства сырых заготовок. Проведен сравнительный анализ использования сополимеров с различной среднечисловой (средневесовой) молекулярной массой.

Ключевые слова: высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии, высококонцентрированные суспензии на основе магнийалюмосиликатного стекла, шликерное литье, акриловые сополимеры, свойства, реология.

Разработка технологии материалов, получаемых на основе высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС), представляет большой интерес. Технология получения таких материалов — сложный многоступенчатый процесс, в его основе лежит сочетание физических, механических, гидромеханических, а также физико-химических и температурных воздействий. К тому же указанные воздействия настолько связаны друг с другом, что, изменяя ход процесса на всех его стадиях, можно получать материалы с разнообразными свойствами [1].

В 80-е годы прошлого века были сформулированы базовые теоретические принципы получения ВКВС, в том числе принципы оптимального разжижения и принцип реотехнологического соответствия (РТС) [2].

Сущность методов получения ВКВС состоит в создании таких условий измельчения и стабилизации суспензий, которые могли бы обеспечить необходимую и достаточную степень разжижения ВКВС для реализации энергоэффективных технологических режимов получения изделий из данных ВКВС.

На сегодняшний день создана теоретическая база технологий получения керамобетонов на основе ВКВС, а также низко- и сверхнизкоцементных огнеупоров. Как в России, так и за рубежом накоплен значительный опыт применения различных добавок, вводимых в состав ВКВС с целью регулирования реотехнологических свойств [3].

Одним из показателей качества суспензий является их агрегативная устойчивость — сохранение неизменной во времени степени дисперсности частиц твердой фазы [4]. Для достижения агрегативной устойчивости используют определенные добавки в зависимости от группы ВКВС. Известна классификация ВКВС в зависимости от химической природы твердой фазы: на основе кислых, кислотно-амфотерных, амфотерных и основных материалов.

Получение ВКВС из основных материалов, к которым принадлежит и объект данного исследования — магнийалюмосиликатное стекло, крайне затруднено ввиду высокой активности при взаимодействии с дисперсионной средой — водой. Вследствие частичной растворимости компонентов материала в воде повышается содержание химически связанной жидкости в суспензии, уменьшается объемная доля твердой фазы. Повышенное значение доли связанной жидкости для основных материалов приводит к повышению пористости отливок, а также значительному разупрочнению после термообработки.

Для стабилизации основных ВКВС используют высокомолекулярные соединения, объединяющие свойства классических смачивающих и диспергирующих агентов, например сополимеры полиакриловой кислоты. Это высокомолекулярные поверхностно-активные вещества и диспергаторы, действующие по комбинированному механизму стабилизации [5]. Принцип стабилизации с использованием сополимеров основан на образовании трехмерной сетки на поверхности частиц. Сетка непрерывна, прочно удерживается на поверхности раздела фаз, имеет подвижные цепи и группы, способные взаимодействовать между собой. Акриловые добавки имеют электростатический заряд и в то же время модифицированы поверхностно-активными группами (рис. 1).



Е. И. Суздальцев
E-mail: info@technologiya.ru

Для минеральных суспензий (керамических шликеров и глинистых суспензий) применяют и другие добавки: жидкое стекло, органические пластификаторы СБ-5, лимонную и щавелевую кислоты, дефлокулянты типа С-3, КОМР, Кастамент ФС-10 и ФС-20, Доллафлюкс СП, Гисс-фипс, Реотан, диспергирующий глинозем марок ADS, ADW и др. [3].

Так, например, в работе [6] рассмотрено влияние комплексной модифицирующей добавки, позволяющей регулировать реологические свойства суспензий, содержащих SiO_2 и Al_2O_3 . Авторы показали, что применение комплексной добавки позволяет повысить смачивание поверхности частиц Al_2O_3 и способствует образованию сольватной оболочки вокруг них, что приводит к уменьшению свободной поверхностной энергии на границе твердое тело – раствор. В результате наблюдается снижение коагуляции частиц, освобождается «связанная» вода, что, в свою очередь, приводит к увеличению подвижности суспензии.

В работе [7] исследовали механизм действия полиэлектролитов на поведение каолинового шликера. При приготовлении шликера диспергирование проводили в ограниченном количестве воды, для достижения требуемой текучести использовали добавки электролитов или полиэлектролитов. Было установлено, что снижение вязкости шликера при использовании электролитов достигается в результате возникновения на поверхности частиц сил отталкивания, которые делают шликер хорошо диспергированным, тогда как полиэлектролиты создают дополнительную стерическую стабилизацию. Использование полиэлектролитов обеспечивает однородную дисперсию твердых частиц, так как они адсорбируются на поверхности частицы вместе с анионными и катионными группами. Таким образом, адсорбированные группы полиэлектролита обеспечивают между частицами пространственный барьер, сохраняющий хорошую дисперсность. Такой механизм дисперсии обеспечивает возможность дополнительной добавки твердой фракции без дополнительного введения воды из-за освобождения связанной воды. В итоге получается шликер с хорошими литейными характеристиками и высокой концентрацией твердой фазы.

В работе [8] изучали механизм действия полимерного дисперсанта в виде полиакриловой кислоты (ПАК) и его влияние на свойства шликера системы $\text{SiC}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Y}_2\text{O}_3$. Целью работы было увеличение седиментационной устойчивости и улучшение литейных свойств шликера. Взаимодействие частиц твердой фазы шликера SiC с добавками Al_2O_3 и Y_2O_3 с ПАК происходит следующим образом. Полиакриловая кислота $[(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-)_n]$ освобождает ионы H^+ для образования отрицательно заряженного поли-

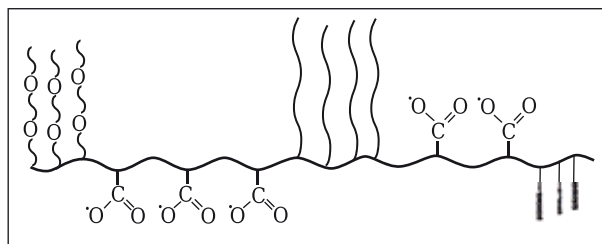


Рис. 1. Поверхностно-активные группы комбинированных диспергаторов

мера, который адсорбируется на положительно заряженных частицах SiOH_2^+ . Концентрация SiOH_2^+ намного меньше, чем SiO^- . Отрицательно заряженная ПАК адсорбируется на частицах $\text{Al}-\text{OH}_2^+$ и $\text{Y}-\text{OH}_2^+$. Так как введение небольшого количества Al_2O_3 и Y_2O_3 в концентрированные шликеры SiC способствует образованию сетчатой структуры из коагулированных групп частиц с увеличением кажущейся вязкости, то добавление ПАК уменьшает эту величину за счет увеличения дисперсности коллоидных частиц SiC , Al_2O_3 и Y_2O_3 в результате адсорбции ПАК.

Было показано, что существует предельное количество ПАК, достаточное для диспергирования. Вязкость шликера увеличивается, когда количество добавляемой ПАК становится более чем достаточным для смачивания. Это может происходить из-за коагуляции диспергированных коллоидных частиц при увеличении толщины сольватной оболочки на них. Использование ПАК способствует улучшению спекаемости материала и получению тонкой микроструктуры с повышенной трещиностойкостью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проведены исследования возможности получения ВКВС на основе магнийалюмосиликатного стекла, предназначенных для изготовления стеклокерамических изделий, с использованием в качестве добавки акриловых сополимеров — натриевых и аммонийной солей полиакриловой кислоты.

Исходным материалом для получения ВКВС служило стекло магнийалюмосиликатного состава ОТМ-554 (ТУ 1-596-488-2012), содержащее, мас. %: MgO $11,8 \pm 1,3$, Al_2O_3 $29,8 \pm 1,0$, SiO_2 $45,9 \pm 2,1$, TiO_2 $12,0 \pm 1,0$.

Исходное стекло измельчали в шаровой мельнице с корундовой футеровкой путем мокрого помола в дистиллированной воде при соотношении мелющих тел и материала 4:1. Зерновой состав и распределение частиц твердой фазы суспензии определяли с помощью лазерного анализатора частиц LA-950 (фирма «Horiba», Япония).

В качестве добавок использовали натриевые, условно обозначенные P1 и P2, и аммонийную P3 соли полиакриловой кислоты, синтезированные

в ФГУП «НИИ полимеров им. акад. В. А. Каргина с опытным заводом» (г. Дзержинск Нижегородской обл.). Характеристики сополимеров представлены в табл. 1.

При помоле осуществляли трехкратную загрузку измельчаемого материала (дискретная загрузка). При этом на первой стадии, протекающей с избытком жидкости, образуется полидисперсная суспензия с большим содержанием мелкой фракции (<5 мкм), способствующая лучшей упаковке частиц системы при последующих догрузках исходного материала [4]. Сополимеры вводили в систему на стадии помола, что было обусловлено необходимостью совмещения двух процессов — измельчения материала и одновременного диспергирования его частиц, а также для сведения к минимуму количества «связанной» воды, адсорбирующейся на поверхности частиц, при максимальной концентрации твердого вещества в суспензии.

Для регулирования реологических свойств и стабилизации ВКВС использовали как реологический (механическое перемешивание) принцип, так и коллоидно-химический (введение поверхностно-активных добавок). После мокрого помола для стабилизации суспензии, уже содержащей акриловый сополимер, проводили механическое перемешивание. Зависимости эффективной вязкости суспензий от напряжения сдвига (реологические кривые) были получены по результатам измерений на ротационном вискозиметре Воляровича РВ-8.

Из полученных суспензий изготавливали образцы методом литья и определяли их основные свойства — кажущуюся плотность и открытую пористость.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При помоле исходного стекла с использованием натриевой соли полиакриловой кислоты Р1 происходит интенсивный нагрев системы до 40–50 °С. После первой стадии помола в результате интенсивного размола стекла 68 % измельченного материала составляют частицы размером ≤5 мкм, тонина помола (остаток на сетке 0,063) $T_{63} = 0\%$, остаток на сетке 0,05 $T_{50} = 0\%$ (рис. 2, а).

После добавления второй порции стекла также происходит интенсивный помол (рис. 2, б), а после добавления и измельчения третьей порции стекла (рис. 2, в) получается ВКВС плотностью 2,11 г/см³, тониной помола $T_{63} = 16,58\%$ и $T_{50} = 19,23\%$ с содержанием частиц размером ≤5 мкм 25,64 %.

На рис. 3 показаны реологические кривые полученной суспензии, стабилизированной в течение 16, 22 и 40 ч. Реологические кривые показывают, что полученная ВКВС имеет характер течения близкий к дилатантному, а оптимальное время стабилизации суспензии, получаемой с использованием натриевой соли Р1, составляет около 22 ч.

Использование в качестве диспергатора натриевой соли полиакриловой кислоты Р2, кото-

Таблица 1. Характеристики сополимеров

Сополимер	Массовая доля нелетучих веществ, %	Среднемассовая молекулярная масса $M_{ср}$, г/моль	Полидисперсность	pH
P1	41,1	5200	1,4	7,5
P2	46,2	16000	2,7	5,4
P3	30,6	35700	3,2	9,7

рая отличается от Р1 более высокими молекулярной массой, полидисперсностью и имеет pH кислой среды (см. табл. 1), также позволяет получать суспензии с хорошими литейными свойствами. Полученные ВКВС отличаются хорошей плотностью (до 2,17 г/см³), но характеризуются высокой условной вязкостью, что является нежелательным фактором для формования изде-

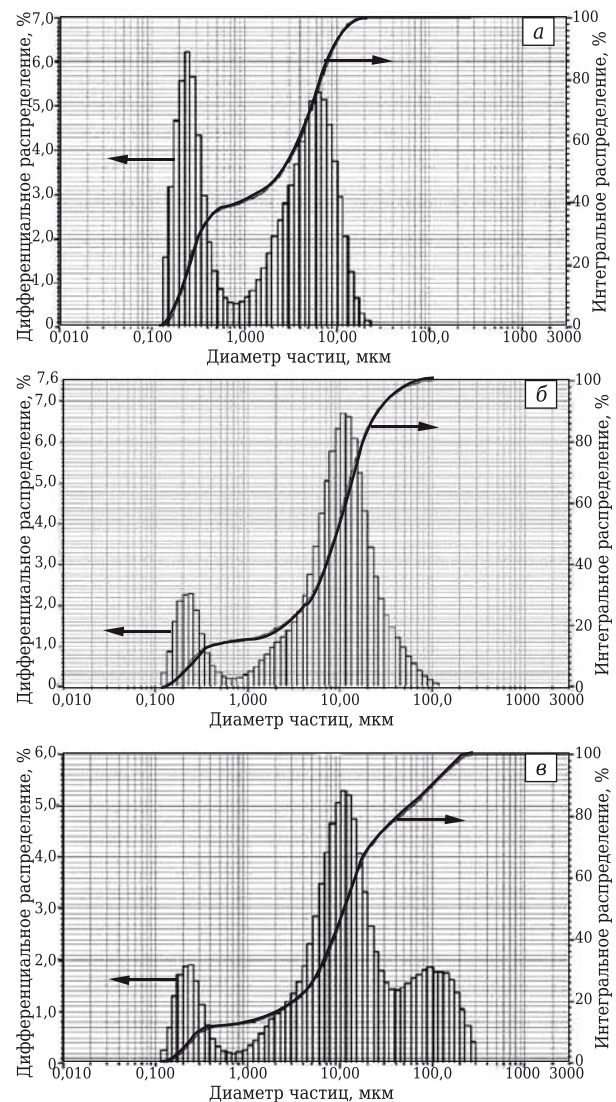


Рис. 2. Зерновое распределение частиц в суспензии с добавкой Р1 на первой стадии помола (а), на второй стадии (б) и по окончании помола (в): а — $T_{63} = 0\%$, $T_{50} = 0\%$, содержание частиц размером ≤5 мкм = 68,02 %; б — $T_{63} = 1,16\%$, $T_{50} = 2,37\%$, содержание частиц размером ≤5 мкм = 30,13 %; в — $T_{63} = 16,58\%$, $T_{50} = 19,25\%$, содержание частиц размером ≤5 мкм = 25,64 %

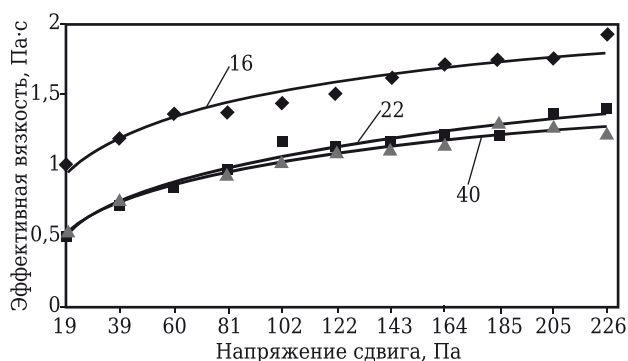


Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости суспензии с добавкой Р1 от напряжения сдвига. Время стабилизации указано на кривых, ч

лий методом шликерного литья. Зерновой состав суспензии представлен на рис. 4.

Использование натриевой соли полиакриловой кислоты Р2 дает как положительный результат, так и отрицательный. Как видно на рис. 5, суспензия также имеет дилатантный характер течения. Отрицательным эффектом введения сополимера Р2 является увеличение условной вязкости суспензии до 0,51 Па·с, что делает ее малопригодной для формирования крупногабаритных изделий.

Аммонийная соль полиакриловой кислоты Р3 имеет самую большую молекулярную массу и полидисперсность, рН данного сополимера находится в щелочной области, что отличает ее от натриевых солей Р1 и Р2.

Плотность суспензий, полученных с использованием соли Р3, достигает высоких значений (до 2,28 г/см³). Однако процесс измельчения осложняется тем, что на третьей стадии мокрого помола получается очень густая масса. Зерновой состав суспензии плотностью 2,28 г/см³ представлен на рис. 6, условную вязкость суспензии удается существенно снизить при последующей стабилизации.

На рис. 7 видно, что суспензия, полученная с применением в качестве диспергатора сополимера Р3, имеет тиксотропно-дилатантный характер течения при относительно небольшом времени стабилизации (17 ч). При увеличении времени стабилизации до 22–41 ч характер течения становится дилатантным.

Из представленных результатов видно, что суспензии магнийалюмосиликатного стекла, полученные с использованием диспергирующих добавок в виде акриловых сополимеров, после стабилизации имеют характер течения близкий к дилатантному. Дилатансия, характеризуемая ростом эффективной вязкости с увеличением напряжения сдвига, обусловлена смещением частиц при повышении скорости сдвига в состояние менее плотной упаковки, вследствие чего жидкость всасывается в возникающие поры, система увеличивается в объеме и «высыхает», а ее вязкость повышается. Это ухудшает текучесть суспензии и ее литейную способность. В связи с этим следует

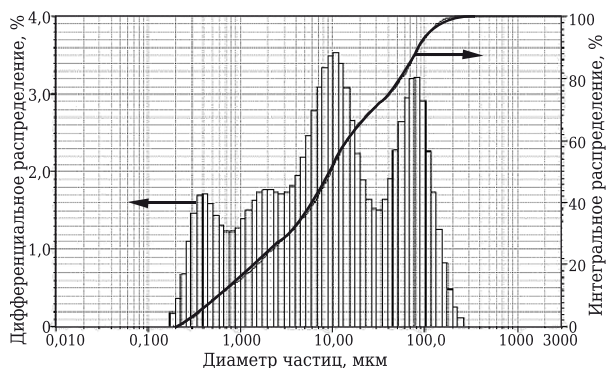


Рис. 4. Зерновое распределение частиц в суспензии с добавкой Р2: $T_{63} = 17,65\%$, $T_{50} = 22,22\%$, содержание частиц размером ≤ 5 мкм = 35,55 %

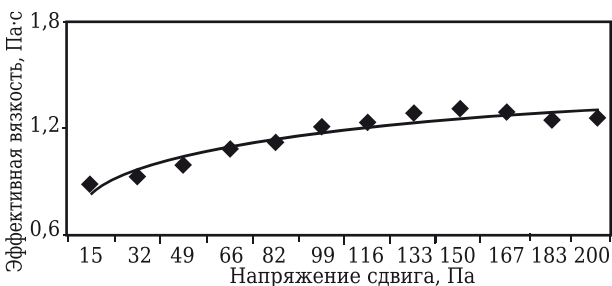


Рис. 5. Зависимость эффективной вязкости суспензии с добавкой Р2 от напряжения сдвига

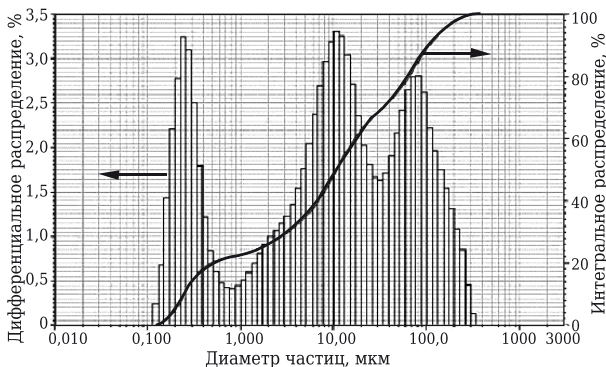


Рис. 6. Зерновое распределение частиц в суспензии с добавкой Р3: $T_{63} = 20,78\%$, $T_{50} = 24,95\%$, содержание частиц размером ≤ 5 мкм = 34,46 %

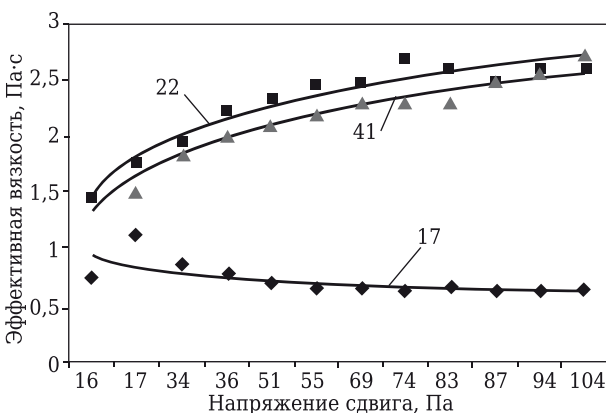


Рис. 7. Зависимость эффективной вязкости суспензии с добавкой Р3 от напряжения сдвига. Время стабилизации указано на кривых, ч

Таблица 2. Параметры суспензий и свойства сырых заготовок

Количество добавки, об. %	Параметры суспензий					Доля твердой фазы C_v	Свойства сырца	
	ρ , г/см ³	η , Па·с	pH	T_{63} , %	частицы ≤ 5 мкм, %		ρ , г/см ³	L , %
Суспензии с сополимером P1 ($M_{cp} = 5200$ г/моль, pH = 7,5)								
0,32	2,00	0,14	8,39	9,51	19,51	0,592	1,86	30,23
0,75	2,11	0,23	8,76	16,58	25,64	0,650	2,06	22,73
0,84	2,29	0,41	8,70	7,24	40,64	0,701	2,16	18,69
Суспензии с сополимером P2 ($M_{cp} = 16000$ г/моль, pH = 5,4)								
1,30	2,12	0,34	8,52	15,12	30,73	0,660	1,94	27,25
1,33	2,17	0,51	8,54	17,65	35,55	0,680	2,01	24,36
Суспензии с сополимером P3 ($M_{cp} = 35700$ г/моль, pH = 9,7)								
1,08	2,28	0,51	8,82	20,78	34,46	0,710	2,23	16,14
1,04	2,27	0,55	8,93	21,46	34,04	0,690	2,18	18,23

особое внимание обратить на тот факт, что требование хорошей текучести ВКВС при высокой концентрации твердой фазы является существенным ограничением применения способа изготовления крупногабаритных изделий методом шликерного литья [2]. Следовательно, при формировании крупногабаритных заготовок потребуются оптимизация указанных параметров и реологических свойств шликеров за счет регулирования их дисперсности.

В табл. 2 представлены несколько примеров суспензий, их параметры и свойства сырых заготовок. Видно, что полученные суспензии имеют высокую плотность (2,00–2,29 г/см³), концентрация твердой фазы C_v при этом составляет 0,59–0,71. Увеличение концентрации твердой фазы происходит в основном из-за прироста гидродинамического объема частиц твердой фазы слоем адсорбированного полимера. Наименьшие значения пористости имеют сырые заготовки, изготовленные из шликеров с диспергирующей добавкой P3.

Таким образом, показано, что наиболее эффективно с точки зрения дефлокуляции и получения плотных отливок использовать полиакрилаты с большей длиной углеводородной цепи. В то же время полученные с их использованием суспензии имеют большую вязкость, что наверняка затруднит формо-

вание крупногабаритных изделий. Компромиссом в данной ситуации может быть применение в качестве добавки натриевой соли полиакриловой кислоты P1, так как при ее использовании получены плотные суспензии с приемлемой вязкостью и отформованы заготовки с достаточно низкой пористостью.

Несомненно, для отработки технологии изготовления крупногабаритных изделий необходимы дополнительные углубленные исследования получения ВКВС из стекла магнийалюмосиликатного состава с диспергирующими добавками в виде акриловых сополимеров. По совокупности полученных результатов наиболее целесообразно использовать добавки, близкие по характеристикам к натриевой соли полиакриловой кислоты P1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность получения ВКВС на основе магнийалюмосиликатного стекла с использованием в качестве диспергирующих добавок акриловых сополимеров. Экспериментально установлено, что акриловые сополимеры при получении высокоплотных водных суспензий на основе стекла в системе MgO–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂ эффективны при введении в суспензию в количестве 0,32–1,33 об. %.

Библиографический список

1. **Урьев, Н. Б.** Физико-химическая динамика дисперсных систем и материалов. Фундаментальные аспекты, технологические приложения : уч. пособие / Н. Б. Урьев. — Долгопрудный : Интеллект, 2013. — 232 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. В 2 т. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.
3. **Пивинский, Ю. Е.** Разжижающие, пластифицирующие и упрочняющие добавки как эффективные модификаторы в технологии ВКВС и керамобетонов / Ю. Е. Пивинский // Новые огнеупоры. — 2011. — № 12. — С. 11–16.
4. **Pivinskii, Yu. E.** Thinning, plastifying, and strengthening additions as effective modifiers in HCBS and ceramic concrete technology / Yu. E. Pivinskii // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 419–423.
4. **Слюсарь, О. А.** Смачивание твердой поверхности растворами модифицирующих добавок / О. А. Слюсарь, В. М. Уваров // Стекло и керамика. — 2014. — № 4. — С. 36–38.

5. **Абрамзон, А. А.** Поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон. — Л. : Химия, 1981. — 304 с.
6. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические и огнеупорные материалы. Избранные труды. В 2 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 688 с.
7. **Mustafa Salih Eygi.** An investigation on utilization of poly-electrolytes as dispersant for kaolin slurry and its slip casting properties / Mustafa Salih Eygi, Gunduz Atesok // Ceramics International. — 2008. — № 34. — P. 1903–1908.
8. **Xu Hong Wang.** Influence of polyacrylic acid on rheology of SiC suspension and mechanical properties of densified SiC / Xu Hong Wang, Yoshihiro Hirata // Ceramics International. — 2005. — № 31. — P. 677–681. ■

Получено 31.03.15

© Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук, Ю. С. Устинова, С. Н. Вандрай, 2015 г.