

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 666.2.022.66:666.7.032.4

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ МАГНИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

Методом мокрого помола в шаровой мельнице получены суспензии на основе аморфного и закристаллизованного магнийалюмосиликатного стекла. В качестве стабилизирующих добавок использовали соляную и щавелевую кислоту, а также водный раствор аммиака. Сырец формовали методом шликерного литья в пористые формы. Приведены оптимальные диапазоны параметров литейной суспензии стекла магнийалюмосиликатного состава для получения сырых заготовок пористостью не более 30 %.

**Ключевые слова:** стеклокерамика, высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС), шликер, магнийалюмосиликатное стекло, кордиерит, ионный потенциал (ИП), распределение частиц по размерам.

Стеклокерамические материалы востребованы в космической и авиационной отраслях промышленности в качестве материалов для изготовления антенных обтекателей ракет различных классов. К радиопрозрачным обтекателям кроме радиотехнических характеристик (низкое значение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь) предъявляется ряд других требований, обеспечивающих защиту радиолокационного оборудования от внешних воздействий: термостойкость, огнеупорность, низкий ТКЛР [1]. Магнийалюмосиликатная система является перспективной для создания на ее основе удовлетворяющего данным требованиям стеклокерамического материала, основной кристаллической фазой которого является кордиерит.

Цель настоящей работы — получение высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) на основе магнийалюмосиликатного стекла, пригодных для формования заготовок методом шликерного литья в пористые формы для последующего получения плотного беспористого стеклокерамического материала кордиеритового состава. Стеклокристаллические материалы были впервые изучены С. Стуки при исследовании процессов кристаллизации fotocувствительных стекол [2]. Новый разработанный материал — пирокерам

был получен из стекол способом кристаллизации по специальному режиму. Материал обладал высокой термостойкостью, улучшенными механическими, электрическими и другими свойствами [3].

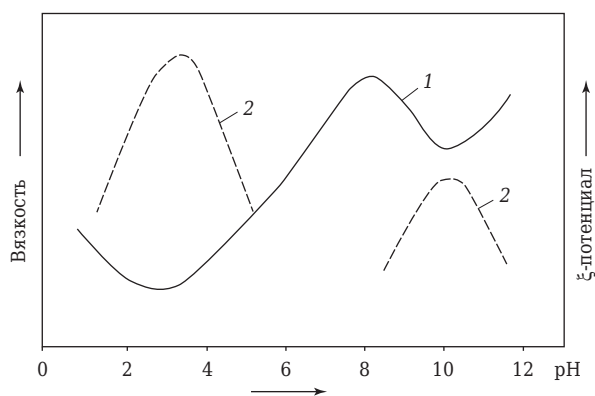
Одним из наиболее известных стеклокерамических материалов является пирокерам 9606 [4]. Это стеклокерамика магнийалюмосиликатной системы с диоксидом титана в качестве катализатора. Главная фаза — кордиерит обеспечивает низкие диэлектрические потери, высокую стойкость к тепловому удару и прочность, а также устойчивость к климатическим воздействиям. В материале отсутствует пористость, он устойчив к повышенной влажности даже без использования покрытий.

Известны различные способы получения кордиеритовой керамики: кристаллизация из стекол, выращивание монокристаллов из флюсов, золь-гель технология, твердофазный синтез из оксидов или из природных материалов [5]. Шликерное литье — один из самых распространенных методов формования керамических материалов, позволяющий получать изделия любой формы с достаточно равномерным распределением свойств материала по объему. При последующей термообработке происходят физико-химические процессы спекания и (или) кристаллизации, и материал приобретает заданные свойства [6].

В основу разработки технологии получения шликера магнийалюмосиликатного стекла были положены общие принципы технологии получения ВКВС, включающие измельчение исходного материала, соединение его с диспер-



Ю. С. Устинова  
E-mail: Ustinova.19@mail.ru



**Рис. 1.** Зависимости вязкости (1) и  $\xi$ -потенциала (2) от pH среды шликера основных материалов [6]

сионной средой и стабилизацию электролитами посредством регулирования pH и механическим перемешиванием. Минеральные частицы в шликере адсорбируют и прочно удерживают на своей поверхности тонкую пленку воды. Толщина водных оболочек зависит от дисперсности частиц и их электрического заряда и имеет важное технологическое значение. Величину водных оболочек можно регулировать введением электролитов, катионы которых замещают катионы адсорбированных частиц, уменьшая диссоциацию и размер диффузионного слоя, за счет чего увеличивается количество свободной воды (при сохранении общего ее содержания), которая разжижает суспензию [7].

При получении ВКВС на конечные свойства суспензий исключительно влияет химическая природа твердой фазы, характеризующаяся значением ионного потенциала (ИП) катиона вещества. Известно, что ИП, характеризующий основность катиона, можно рассматривать как приближенную меру создаваемой им силы электрического поля, и поэтому значение ИП тесно связано с кислотно-основным характером твердой фазы, растворимостью, энергией гидратации. Низкий ИП твердой фазы основных материалов ( $\text{ИП} = 2 \div 4$  [8]) предполагает повышенное содержание химически связанной жидкости, увеличение тенденции системы к тиксотропному структурообразованию, существенное уменьшение объемной доли твердой фазы  $C_V$  в суспензии с соответствующим ростом пористости отливок.

В систему  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  входят кислый оксид  $\text{SiO}_2$ , амфотерный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и основной  $\text{MgO}$ . Именно  $\text{MgO}$  обладает существенной водопотребностью, что сильно ограничивает возможности процесса тонкого измельчения материала данного состава в водной среде и получение седиментационно и агрегативно устойчивой суспензии. При стабилизации электролитами

разжижение регулируют изменением pH среды до значения, при котором шликер проявляет максимальную текучесть [8]. Влияние pH среды при этом рассматривается как воздействие фактора, изменяющего величину  $\xi$ -потенциала и толщину диффузной части двойного электрического слоя. Значения pH, при которых шликер проявляет лучшую текучесть (так называемые литейные интервалы), определяют экспериментальным путем. Для суспензий основных материалов теоретически возможно существование двух литейных интервалов как в кислой, так и в щелочной области (рис. 1). При этом в областях максимальной текучести суспензии получают отливки с наибольшей плотностью.

Не менее важной характеристикой ВКВС является их дисперсность, характеризующаяся содержанием тонкой ( $<5 \text{ мкм}$ ) и крупной ( $>50 \text{ мкм}$  —  $T_{50}$ ) фракций. С точки зрения повышения седиментационной устойчивости суспензий желательное повышение дисперсности составляющих их частиц, а для снижения усадки материалов на основе ВКВС желательное достигать полидисперсности частиц. Полидисперсность системы определяет возможность не только достижения высокой концентрации твердой фазы в суспензии, но и получения высокоплотного полуфабриката, изготовленного шликерным литьем [6]. Это достигается благодаря тому, что в процессе структурообразования полуфабриката в основной массе относительно крупных частиц размерами  $5\text{--}100 \text{ мкм}$  укладываются мелкие частицы ( $1\text{--}5 \text{ мкм}$ ), между ними располагаются ультратонкие частицы размерами  $0,1\text{--}1,0 \text{ мкм}$ , а в зазорах — наночастицы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллизующееся стекло ОТМ-554 (ТУ 1-596-488-2012) в виде стеклогранулята следующего состава:  $\text{MgO}$  ( $11,8 \pm 1,3$  %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $29,8 \pm 1,0$  %),  $\text{SiO}_2$  ( $45,9 \pm 2,1$  %),  $\text{TiO}_2$  ( $12,0 \pm 1,0$  %),  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $1,85 \pm 1,0$  %). Стекло использовали как в исходном виде, так и в закристаллизованном. Режим кристаллизации представлял собой двухступенчатую термообработку при температуре первой стадии  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдержке в течение 3 ч, далее при температуре второй стадии  $1230 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдержке в течение 4 ч. Основной кристаллической фазой закристаллизованного стекла являлся кордиерит.

Измельчение материала осуществляли в шаровой мельнице с корундовой футеровкой, в нее загружали аморфное или закристалли-

зованное стекло с размерами кусков примерно 15×15×5 мм (рис. 2) и мелющие тела из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметром от 15 до 40 мм в соотношении 1:(3–4). В качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду; воду, подкисленную до pH = 2,5 добавкой соляной или щавелевой кислот; воду, подщелоченную до pH = 10,8 добавкой водного раствора аммиака. После мокрого помола суспензию стабилизировали механическим перемешиванием.

Концентрацию ионов водорода и электрокинетический потенциал определяли на приборе И-500 (преобразователь ионометрический). Зерновой состав частиц твердой фазы суспензии определяли ситовым анализом и седиментационным методом. Детальная информация о дисперсности частиц в настоящей работе получена из данных по интегральному и дифференциальному распределению на лазерном сканирующем анализаторе LA-950. На полученных графиках (рис. 3–5) правая шкала относится к интегральному распределению (плавная кривая), левая шкала — к дифференциальному распределению частиц (гистограмма).

Расчет объемного содержания твердой фазы  $C_V$  выполняли по формуле [8]

$$C_V = 1 - \left[ \frac{W\rho_{т.ф}}{(100 - W)\rho_{ж} + W\rho_{т.ф}} \right], \quad (1)$$

где  $\rho_{т.ф}$  и  $\rho_{ж}$  — плотность твердой и жидкой фазы суспензии;  $W$  — влажность суспензии.

Образцы формовали в гипсовых формах, полученные отливки в виде прямоугольных пластин сушили на воздухе в течение 2 сут, после чего по результатам гидростатического взвешивания парафинированных образцов рассчитывали кажущуюся плотность и пористость.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерной особенностью технологии мокрого измельчения исходного материала является совмещение процессов дробления кускового материала и тонкого помола. При этом важным фактором, определяющим эффективность и результат измельчения, является количество дисперсионной среды — например, воды. Вновь образуемые при помоле поверхности хорошо адсорбируют и удерживают воду, создавая вокруг новых частиц плотную гидратную оболочку, часть которой представляет собой химически связанную воду. Опытные помолы показали, что минимальное количество воды для получения суспензии магнийалюмосиликатного стекла составляет около 25 % от мас-



Рис. 2. Гранулат магнийалюмосиликатного стекла

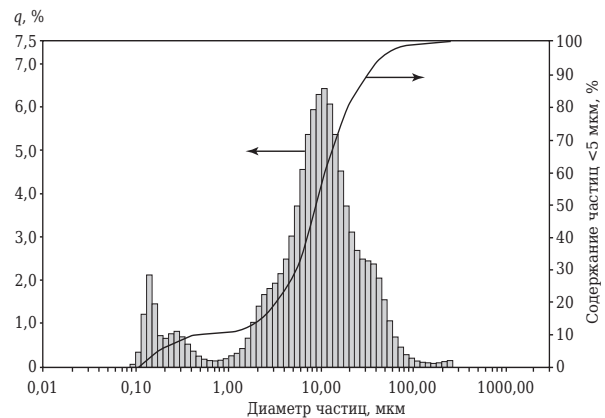
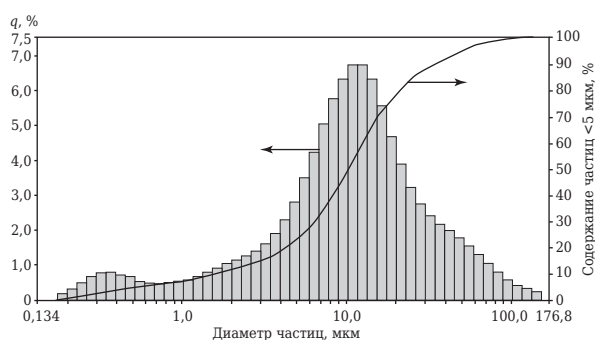


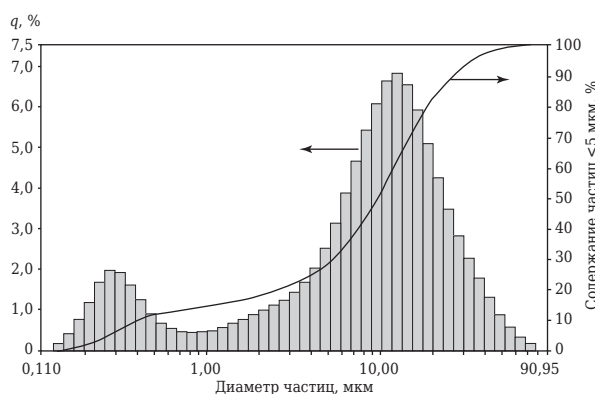
Рис. 3. Распределение  $q$  частиц шликера магнийалюмосиликатного стекла по размерам (стабилизатор — электролит HCl):  $T_{63} = 2,04$ ;  $T_{50} = 3,76$  % (слева) и содержание частиц размерами до 5 мкм 27,35 % (справа)

сы измельчаемого материала. Для получения высокоплотной суспензии этого количества воды слишком много, а меньшего количества воды в силу основности материала недостаточно, так как измельчаемая масса уплотняется и удерживается на стенках мельницы, исключая дальнейший помол. Несколько примеров параметров полученных суспензий и свойств отливок представлено в таблице.

Помолы аморфного стекла мокрым способом с использованием в качестве стабилизатора HCl не дали требуемых результатов. Шликерная масса не достигала удовлетворительной текучести даже при высокой влажности суспензии 23–24 %; этому способствовало и большое количество частиц малых (<5 мкм) размеров (см. рис. 3), увеличивающих общую удельную поверхность частиц твердой фазы. Таким образом, экспериментально подтверждено, что из-за склонности MgO к гидратации для получения удовлетворительной текучести суспензии требуется много воды, результатом чего являются высокопористые отливки.



**Рис. 4.** Распределение  $q$  частиц шликера закристаллизованного магнийалюмосиликатного стекла по размерам (стабилизатор — электролит HCl):  $T_{63} = 3,24\%$ ;  $T_{50} = 5,64\%$  (слева) и содержание частиц размерами до 5 мкм 22,01 % (справа)



**Рис. 5.** Распределение  $q$  частиц шликера закристаллизованного магнийалюмосиликатного стекла по размерам (разжижитель — щавелевая кислота):  $T_{63} = 0,39\%$ ;  $T_{50} = 2,0\%$  (слева) и содержание частиц размерами до 5 мкм 27,42 % (справа)

Несколько снизить влияние фактора растворимости MgO удалось переводом его в связанную форму путем кристаллизации исходного стекла посредством двухстадийной термообработки, в результате чего был получен материал со следующими основными кристаллическими фазами: индиалит (кор-

диеритовая система), рутил; в незначительном количестве содержались кристобалит и энстатит. При помоле закристаллизованного стекла с использованием HCl удалось получить суспензии плотностью 1,99–2,04 г/см<sup>3</sup> с рН 3,0–4,0 и тониной (остаток на сите с размером ячейки 0,063 мм)  $T_{63} = 3 \div 4\%$ . При этом открытая пористость сырых заготовок не превысила 30%. Использование в качестве стабилизатора водного раствора аммиака NH<sub>4</sub>OH для получения шликера с хорошими литейными свойствами в щелочной среде не привело к положительным результатам (шликерная масса комковалась, прилипла к стенкам мельницы).

Помимо электростатической стабилизации для получения шликеров с хорошими литейными свойствами используют разжижающие добавки, принцип действия которых, в отличие от электролитов, основан на электростерической стабилизации. Одним из простейших веществ, способных оказать подобное воздействие на дисперсную систему, является щавелевая кислота C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, которая относится к классу высших жирных кислот с открытой цепью атомов углерода и является простейшей двухосновной карбоновой кислотой. Кислоту использовали как в виде насыщенного водного раствора, так и в виде порошка, добавляя ее при помоле. Неплохой результат получен методом предельного насыщения, когда в суспензию вводили максимально возможное количество порошка стекла до момента, начиная с которого вязкость переставала увеличиваться. Плотность суспензии до формования составила 1,99 г/см<sup>3</sup>, влажность 20,16%,  $C_V$  0,60 (см. таблицу). Распределение размеров частиц твердой фазы в шликере (см. рис. 5) близко к оптимальному. Несмотря на это, набор сырых заготовок (структурообразование массы) происходил слишком быстро, а пористость отливок

**Параметры шликера и свойства сырых заготовок**

Компоненты помола*1	Параметры*2 шликера до формования								$\rho_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	$P$ , %
	$\rho_{\text{шл}}$ , г/см <sup>3</sup>	$\eta_{\text{усл}}$ , Па · с	$W$ , %	рН	$T_{63}$ , %	$T_{50}$ , %	$T_{<5}$ , %	$C_V$		
Аморф. + HCl	1,96	0,33	23,61	2,92	2,04	3,76	27,35	0,54	1,62	40,16
Закрист. + HCl	1,99	0,17	21,18	3,29	3,24	5,64	22,01	0,59	1,78	29,42
Закрист. + HCl	2,04	0,24	19,53	3,78	3,25	9,4	16,82	0,61	1,83	29,08
Закрист. + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,95	0,21	21,91	4,61	0,39	2,0	27,42	0,58	1,73	33,85
Закрист. + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *3	1,99	0,09	20,16	4,98	6,73	12,4	20,15	0,60	1,73	33,38

\*1 Аморф. — аморфное стекло; закрис. — закристаллизованное стекло.

\*2  $\rho_{\text{шл}}$  — плотность шликера;  $\eta_{\text{усл}}$  — условная вязкость шликера;  $W$  — влажность суспензии;  $T_{63}$  — содержание частиц размерами более 63 мкм, %;  $T_{50}$  — содержание частиц размерами более 50 мкм;  $T_{<5}$  — содержание частиц размерами до 5 мкм;  $\rho_{\text{каж}}$  — кажущаяся плотность отливки;  $P$  — открытая пористость отливки, %.

\*3 Метод предельного насыщения.

составила 33–35 %, и они отличались большой хрупкостью и рыхлостью.

Проведенные работы показали, что наиболее эффективным способом получения ВКВС на основе магнийалюмосиликатного стекла является помол закристаллизованного стекла с использованием в качестве стабилизатора HCl. Пористость отливок в этом случае составляет не более 30 %. При этом измельчение закристаллизованного стекла должно происходить до получения шликера плотностью 1,99–2,04 г/см<sup>3</sup> с рН 3,0–4,0 и тониной с остатком на сите с размером ячейки 0,063 мм 0–10 %. Выход параметров шликера за указанные рамки приводит к росту пористости до значений более 35 %, что делает практически невозможным спекание заготовок при термообработке до нулевой пористости.

### Библиографический список

1. **Лисачук, В. Г.** Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники / В. Г. Лисачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров [и др.] // Вісник НТУ ХПІ. — 2014. — № 28 (1071). — С. 72–79.
2. **Stokey, S. D.** Catalyzed crystallization of glass in theory and practice / S. D. Stokey // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. — 1959. — Vol. 51, № 7. — P. 805–808.
3. **Павлушкин, Н. М.** Основы технологии ситаллов / Н. М. Павлушкин. — М.: Стройиздат, 1970. — 352 с.
4. **Уварова, Н. Е.** Радиопрозрачные стеклокерамические материалы / Н. Е. Уварова, Ю. Е. Ананьева, Е. Г. Болокина [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. — 2007. — Т. XXI, № 7 (75).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом мокрого помола в шаровой мельнице получены суспензии на основе аморфного и закристаллизованного магнийалюмосиликатного стекла с использованием в качестве стабилизирующих добавок соляной и щавелевой кислот. Наилучшие результаты получены при использовании закристаллизованного стекла в качестве исходного материала. При этом помол закристаллизованного стекла должен происходить до получения шликера плотностью 1,99–2,04 г/см<sup>3</sup> с рН 3,0–4,0 и тониной с остатком на сите с размером ячейки 0,063 мм 0–10 %. Отливки, полученные из приготовленных суспензий, имеют пористость не более 30 % и пригодны для получения плотного беспористого стеклокерамического материала кордиеритового состава.

5. **Анциферов, В. Н.** Влияние сырьевых материалов на свойства кордиеритовой керамики / В. Н. Анциферов, С. Е. Порозова, С. Н. Пещеренко // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 10. — С. 20–23.
6. **Добровольский, А. Г.** Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М.: Metallurgia, 1974. — 240 с.
7. **Воюцкий, С. С.** Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
8. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М.: Metallurgia, 1990. — 272 с. ■

Получено 28.04.15

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## High tech de casting 2016 – Высокие технологии литья

22–23 июня 2016 г.

г. Венеция, Италия

<http://www.aimnet.it/htdc2016.htm>