

Д. Т. Н. Е. И Суздальцев, К. Х. Н. Т. В. Зайчук, Ю. С. Устинова (✉),
С. Н. Вандрай

ГНЦ РФ АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина»,
г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.11.016:546.34]:[666.11.01.531.424

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЕГУЛЯТОРОВ pH И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПАРАМЕТРЫ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА И СВОЙСТВА ОТЛИВОК

Методом мокрого измельчения получены суспензии литийалюмосиликатного стекла. Исследована возможность использования методов электростатической и электростерической стабилизации для регулирования параметров водных суспензий с целью сокращения длительности набора сырых заготовок с требуемыми плотностью и пористостью. В качестве добавок использованы ортофосфорная и соляная кислоты, водный раствор аммиака, а также полиакриловая кислота (ПАК), натриевая и аммонийная соли ПАК.

Ключевые слова: высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии (ВКВС), шликерное литье, литийалюмосиликатное (ЛАС) стекло, электростатическая стабилизация, электростерическая стабилизация, длительность набора, пористость отливок.

Получение устойчивых высококонцентрированных водных суспензий на основе стеклопорошков — важная задача передовых технологий производства стеклокерамических материалов, в частности изготовления заготовок изделий радиотехнического назначения методом водного шликерного литья. Изучение влияния различных добавок на свойства суспензии (шликера) и длительность набора отливок позволяет совершенствовать процессы измельчения исходного материала и получения массы для формования отливок, оптимизировать технологию изготовления стеклокерамики с необходимыми свойствами.

Процессы получения высокоплотных водных суспензий из ЛАС стекла, предназначенных для формования крупногабаритных сложнопрофильных заготовок, были тщательно исследованы в работе [1]. На основании полученных результатов разработана технология получения заготовок изделий, включающая приготовление шликера и формование заготовок произвольных размеров, повторную переработку заготовок в шликер для формования изделий. Было показано, что формование изделий из шликера, приготовленного на первой стадии (первичный шликер), затруднено из-за его повышенной склонности к тиксотропному течению, занимает довольно продолжительное время и

качество полученной заготовки не соответствует требуемому. Шликер, получаемый путем переработки отливок, отформованных из первичного шликера (вторичный шликер), проявляет тиксотропно-дилатантный характер течения в отличие от тонкодисперсного первичного. Формование заготовок происходит значительно быстрее, отливки имеют невысокую пористость. Тем не менее по-прежнему актуальным является исключение повторной переработки из технологии изготовления заготовок изделий из стеклокерамики и сокращение технологического цикла изготовления изделий в целом.

Цель данной работы — исследование возможности формования из первичного шликера ЛАС стекла заготовок с низкой пористостью и высокой плотностью. Для этого исследовали влияние регуляторов pH в виде ортофосфорной и соляной кислот и водного раствора аммиака, а также полиакриловой кислоты и полиакрилатов на свойства шликера, длительность набора (формования) и свойства отформованных заготовок.

Известно, что для литья качественных заготовок необходимы суспензии с определенным распределением зернового состава частиц твердой фазы, обеспечивающим наиболее плотную упаковку частиц, приемлемую скорость набора твердой массы заготовок и однородное распределение твердой фазы по объему [2]. Частицы твердой фазы суспензии находятся во взвешенном состоянии в жидкой дисперсионной среде. В такой системе связь между частицами осуществляется действием ван-дер-ваальсовых молекулярных сил и сил поверхностных зарядов



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

частиц, действующих через тончайшие пленки воды, покрывающей их поверхность [3]. Поверхность частиц твердой фазы электрически активна, способна притягивать, а затем адсорбировать из дисперсионной среды ионы.

Вода, как дисперсионная среда, находится в суспензиях в виде сольватных оболочек, диффузного слоя и в свободном виде. Вода сольватных оболочек, удерживаемая у поверхности частиц суспензии под воздействием ее электрического поля, является прочносвязанной водой. Она не растворяет вводимые в суспензию вещества, не обладает электропроводностью, не подчиняется законам гидростатики. По мере удаления от поверхности частицы молекулы воды приобретают возможность некоторого перемещения. Таким образом образуется диффузный слой, в котором вода рыхло связана с частицей. Образовавшиеся водные оболочки вокруг частиц суспензии и их электрический заряд препятствуют слипанию частиц. Свободная вода не связана с частицами и заполняет объем между ними. Регулируя толщину водных оболочек частиц твердой фазы, можно, не изменяя влажности, разжижать или коагулировать суспензии.

Седиментационно и агрегативно устойчивые суспензии можно получить, используя стабилизаторы различной природы. Сущность явления разжижения и стабилизации можно объяснить увеличением доли кинетически свободной жидкой фазы вследствие улучшения упаковки частиц твердой фазы в них, уменьшения объема сольватных оболочек твердой фазы и перехода части связанной жидкости в свободное состояние [2]. При этом с ростом доли свободной воды в суспензии при неизменной общей влажности ее вязкость падает.

Электростатическая стабилизация основана на отталкивании частиц, которое возникает при перекрывании двойных электрических слоев частиц. Стабилизация достигается, когда электролит введен в количестве меньшем, чем требуется для полного замещения поглощенных катионов на катионы электролита. Количество рыхлосвязанной воды увеличивается, хотя разжижения еще не наступает. При дальнейшем добавлении электролита наступает разжижение шликера. Толщина диффузных оболочек уменьшается и часть рыхлосвязанной воды переходит в свободную воду, которая разжижает шликер. При вводе электролита в количествах немного меньших, чем это необходимо для максимального разжижения, шликер приобретает наилучшие технологические свойства.

Мерой величины заряда частиц в шликере является ζ -потенциал. Чем больше его отрицательная величина, тем больше величина заряда частицы. При уменьшении ζ -потенциала расстояние между частицами может уменьшаться, что увеличивает вероятность их столкновения. Для

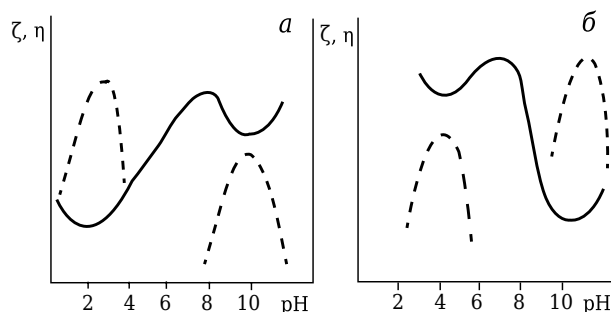
молекул и частиц, которые достаточно малы, высокий ζ -потенциал означает агрегативную устойчивость суспензии. Если ζ -потенциал низкий, притяжение превышает отталкивание, и устойчивость дисперсии будет нарушаться. Так, коллоидные системы с высоким ζ -потенциалом являются электрически стабилизированными, в то время как системы с низким ζ -потенциалом склонны коагулировать или флокулировать.

Эффективным методом электростатической стабилизации водных систем является регулирование pH [4, 5]. В результате изменения pH можно наблюдать две области максимального разжижения и противоположных значений ζ -потенциала (см. рисунок). В работе в качестве регуляторов pH использовали ортофосфорную и соляную кислоты и водный раствор аммиака.

Другой механизм стабилизации — стерический основан на формировании рыхлых адсорбционных слоев полимерных стабилизаторов, необратимо присоединенных к поверхности частицы.

Электростерический механизм объединяет формирование как адсорбционного, так и двойного электрического слоя за счет того, что звенья макромолекул несут на себе заряд. При электростерической стабилизации полиэлектролит покрывает поверхность частиц, что приводит к их пространственному разделению из-за образования плотного слоя адсорбата и действия сил электростатического отталкивания вследствие перезарядки поверхности частиц твердой фазы. Наилучшими свойствами для электростерической стабилизации обладают дисперсанты на основе полиакриловой и полиметакриловой кислот.

В качестве стабилизаторов электростерического действия в работе использовали полиэлектролиты — полиакриловую кислоту, натриевую и аммонийную соли ПАК, являющиеся классическими дисперсантами для водных систем. Полиакриловые полиэлектролиты имеют электростатический заряд и в то же время модифицированы поверхностно-активными группами. Кроме того, использовали разжижители торговых марок Dolapix и Reotan.



Влияние pH на разжижение суспензий: а — кислотных; б — основных; — — вязкость; - - - - ζ -потенциал

Акриловая кислота $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ — один из простейших представителей карбоновых непредельных одноосновных кислот. Она с легкостью полимеризуется с образованием полиакриловой кислоты $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$.

Полиакрилат натрия — натриевая соль полиакриловой кислоты, имеет химическую формулу $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-]_n$. Представляет собой анионный полиэлектролит с отрицательно заряженной карбоксильной группой в основной цепи.

Полиакрилат аммония — аммонийная соль полиакриловой кислоты — имеет химическую формулу $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONH}_4)-]_n$.

DolarixCE 64 — органическое, бесщелочное средство для разжижения на основе карбоновой кислоты, позволяющее изготавливать шликер с высоким содержанием твердых веществ. ReotanLA/50 — разжижитель на основе водного раствора полиакрилата аммония.

МЕТОДИКА, МАТЕРИАЛЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала для получения ВКВС в работе использовали стекло литий-алюмосиликатного состава в виде гранулята с размером частиц до 5 мм. ВКВС (первичный шликер) готовили мокрым помолом исходного материала в дистиллированной воде в шаровой мельнице мелющими телами из Al_2O_3 диаметром от 15 до 40 мм. Зерновой состав частиц твердой фазы суспензии определяли методами ситового и седиментационного анализов. Детальную информацию о дисперсности частиц получали по интегральной и диф-

ференциальной кривым распределения частиц, построенным по результатам определений, выполненных на лазерном анализаторе LA-950. Концентрацию ионов водорода pH и электрокинетический потенциал ΔE суспензий определяли на приборе «Преобразователь ионометрический И-500».

Первая из суспензий характеризовалась следующими параметрами: плотность $\rho = 2,04 \text{ г/см}^3$, условная вязкость $\eta = 0,078 \text{ Па}\cdot\text{с}$, pH = 8,83, содержание частиц до 5 мкм 35,35 %, тонина помола (остаток на сите 0,063 мм) $T_{63} = 8,56 \text{ \%}$. Регуляторы pH — ортофосфорную и соляную кислоты и водный раствор аммиака добавляли в суспензию в количестве 0,5–3,0 об. %. После перемешивания в течение 2 ч проводили анализ проб, затем формовали образцы толщиной 14 мм и определяли время их набора.

Вторая суспензия характеризовалась $\rho = 2,05 \text{ г/см}^3$, $\eta = 0,136 \text{ Па}\cdot\text{с}$, pH = 8,56, содержанием частиц до 5 мкм 28,98 %, $T_{63} = 9,3 \text{ \%}$. В эту суспензию вводили полиакриловую кислоту (ПАК), натриевую и аммонийную соли ПАК в количестве 0,1–1,5 об. % и перемешивали в течение 17 ч. Из готовых суспензий формовали образцы и фиксировали время их набора.

Плотность и пористость образцов (сырца) определяли методом гидростатического взвешивания по стандартным методикам. Параметры суспензий и результаты определений свойств сырца представлены в табл. 1 и 2.

Показатель pH высококонцентрированных керамических суспензий следует рассматривать как фактор, изменяющий величину

Таблица 1. Параметры суспензий с добавками регуляторов pH и свойства сырых заготовок*

Добавка	Количество добавки, об. %	Параметры суспензий					Длительность набора, ч	Свойства сырца	
		ρ , г/см ³	η , Па·с	W, %	pH	ΔE , мВ		$\rho_{\text{сыр}}$, г/см ³	$P_{\text{сыр}}$, %
Исходный шликер	—	2,04	0,078	14,32	8,83	-125,0	48	2,175	11,22
H_3PO_4	0,5	2,03	0,086	14,16	8,24	-92,3	44	2,166	11,57
	1,0	2,02	0,107	15,06	7,89	-72,6	44	2,114	12,49
	1,5	2,04	0,123	14,27	7,64	-57,9	44	2,119	13,49
	2,0	2,03	0,177	14,26	7,48	-48,9	35	2,067	15,61
	2,5	2,03	0,177	14,33	7,39	-43,2	35	2,032	17,06
	3,0	2,03	0,230	13,55	7,32	-40,1	28	2,003	18,23
HCl	0,5	2,04	0,081	14,03	8,07	-85,0	43	2,165	11,61
	1,0	2,04	0,109	13,94	7,70	-63,7	43	2,143	12,53
	1,5	2,04	0,132	14,28	7,36	-44,7	18	2,096	14,43
	2,0	2,04	0,222	14,18	7,08	-28,0	18	2,039	16,77
	2,5	2,04	0,264	14,32	6,89	-17,3	18	1,978	19,25
	3,0	2,04	0,387	14,17	6,61	-1,1	17	1,937	20,91
NH_4OH	0,5	2,05	0,058	14,10	9,57	-168,4	56	2,196	10,35
	1,0	2,05	0,059	14,04	10,01	-193,8	56	2,195	10,39
	1,5	2,04	0,063	13,83	10,44	-219,1	52	2,196	10,35
	2,0	2,05	0,064	13,92	10,67	-232,7	52	2,197	10,33
	2,5	2,05	0,066	13,81	10,84	-242,1	52	2,194	10,43
	3,0	2,05	0,065	13,92	10,80	-239,6	52	2,196	10,37

* ρ — плотность, η — условная вязкость, W — влажность, ΔE — электрокинетический потенциал, $\rho_{\text{сыр}}$ — кажущаяся плотность, $P_{\text{сыр}}$ — открытая пористость.

ζ -потенциала и толщину диффузной части двойного электрического слоя частиц. Для процесса формирования соблюдаются следующие закономерности: при максимальных отрицательных значениях ζ -потенциала суспензии обладают максимальной агрегативной устойчивостью, а сформованные отливки — минимальной пористостью; уменьшение отрицательной величины ΔE свидетельствует о снижении агрегативной устойчивости системы и ускорении набора твердой массы.

С увеличением концентрации вводимой ортофосфорной кислоты H_3PO_4 pH суспензии снижается от 8,24 до 7,32 и увеличивается ее вязкость, значение электрокинетического потенциала ΔE изменяется от -92,3 до -40,1 мВ. Почти в 1,5 раза уменьшается продолжительность формирования образцов, однако при этом повышается пористость отливок с 11,57 % из суспензий с $\Delta E = -92,3$ мВ до 18,23 % из суспензий с $\Delta E = -40,1$ мВ. Вязкость суспензии также влияет на свойства отливок. Отливки с максимальной плотностью 2,17 г/см³ получены из суспензии с наименьшей вязкостью 0,086 Па·с (0,5 об. % H_3PO_4). Меньшая вязкость суспензии, свидетельствующая об увеличении содержания в ней кинетически свободной воды, обуславливает лучшую подвижность частиц, а соответственно, и получение отливок с большей плотностью. Однако длительность набора достаточно высока и составляет 44 ч.

Подкисление суспензии соляной кислотой HCl в большей степени, чем при использовании H_3PO_4 , снижает pH и уменьшает отрицательную величину электрокинетического потенциала, значительно повышает вязкость суспензии. Происходящее вследствие связывания значи-

тельного объема кинетически свободной воды уменьшение ее стабильности приводит к увеличению скорости набора твердой массы, и длительность формирования сокращается до 17 ч. С ростом количества HCl в суспензии существенно снижается плотность и увеличивается пористость отливки до 1,94 г/см³ и 20,91 % соответственно при 3,0 об. % HCl.

В суспензиях с добавками водного раствора аммиака NH_4OH с увеличением количества NH_4OH pH повышается от 9,74 до 10,84, наблюдается увеличение отрицательного значения электрокинетического потенциала. Изменение вязкости по мере роста количества добавки не существенно. Длительность набора заготовок мало зависит от количества NH_4OH в суспензии, набор твердой массы из всех суспензий происходит более 2 сут. Плотность получаемых отливок 2,194–2,197 г/см³, пористость 10,33–10,43 %.

Как видно из табл. 1, факторы, способствующие понижению пористости отливки, уменьшают скорость шликерного литья, и наоборот. Изменяя значения электрокинетического потенциала суспензий в диапазоне от -1,1 мВ до -239,6 мВ путем добавления регуляторов pH, достигнуть требуемого уровня свойств сырца ($P_{сыр} = 9 \div 12$ %) при технологически приемлемой (не более 24 ч) длительности набора заготовок из первичного водного шликера ЛАС стекла не удастся.

Использование полиакриловой кислоты и полиакрилатов, действующих в водных керамических суспензиях по механизму электростерической стабилизации, также показало, что факторы, уменьшающие длительность набора образцов, способствуют повышению пористости отливок (см. табл. 2). При их введении в суспензии в количестве от 0,3 до 1,5 об. % значения электрокине-

Таблица 2. Параметры суспензий с добавками полиэлектролитов и свойства сырых заготовок

Добавка	Количество добавки, об. %	Параметры суспензий					Длительность набора, ч	Свойства сырца	
		ρ , г/см ³	η , Па·с	W, %	pH	ΔE , мВ		$\rho_{сыр}$, г/см ³	$P_{сыр}$, %
Исходный шликер	–	2,05	0,136	13,39	8,56	-112,0	48	2,11	13,69
Полиакрилат натрия	0,3	2,06	0,159	13,29	8,25	-94,4	48	2,07	15,33
	0,5	2,06	0,199	15,46	8,18	-89,4	24	2,06	15,77
	0,7	2,05	0,299	13,52	8,03	-82,1	24	1,96	19,85
	1,0	1,99	0,191	16,23	7,83	-69,8	2,5	1,95	20,59
	1,5	1,98	0,240	16,75	7,57	-54,9	2	1,87	23,86
Полиакриловая кислота	0,3	2,05	0,127	13,63	7,88	-73,3	48	2,06	15,73
	0,5	2,055	0,175	13,66	7,38	-44,2	23	1,99	18,69
	0,7	2,06	0,202	13,41	7,28	-39,5	24	1,94	20,69
	1,0	1,98	0,120	16,51	6,46	+9,2	4	1,90	22,35
	1,5	1,98	0,136	16,65	6,27	+20,7	6	1,84	26,15
Полиакрилат аммония	0,1	2,055	0,115	13,62	8,37	-100,1	48	2,10	14,08
	0,3	2,05	0,154	13,68	8,48	-107,8	48	2,08	15,18
	0,4	2,06	0,175	13,49	8,50	-112,4	48	2,04	16,61
	0,5	1,98	0,108	16,35	9,46	-162,4	8	2,04	16,57
	1,0	1,96	0,176	17,12	9,51	-165,0	6	1,96	19,96
Reotan®	1,0	1,98	0,204	16,57	7,74	-64,4	5	1,93	21,29
Dolapix®	1,0	1,98	0,111	16,87	8,69	-119,2	>7	1,94	20,74

тического потенциала изменяются в диапазоне от -165,0 до +20,7 мВ. Скорость набора твердой массы удастся увеличить существенно — в 10–20 раз, длительность набора сокращается с 48 до 2–5 ч, но при этом возрастает пористость отливки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены комплексные исследования стабилизации суспензий литийалюмосиликатного стекла, полученных при прямой переработке исходного стекла (первичный шликер), путем введения в них регуляторов pH и полиэлектролитов. Изучено влияние стабилизирующих добавок на параметры суспензий и свойства получаемых отливок. Показано, что достигаемое увеличение скорости набора твердой массы заготовок сопровождается увеличением их пористости и уменьшением плотности.

Наилучший результат с точки зрения получения сырой заготовки с минимальной пористостью получен при введении в суспензию в качестве стабилизирующей добавки водного раствора аммиака NH_4OH . Плотность сырца в этом случае составляет 2,194–2,197 г/см³, пори-

стость 10,33–10,43 %. Однако длительность набора этих образцов самая большая и составляет 52–56 ч. Слишком длительный набор твердой массы заготовок является технологически неприемлемым и может быть причиной неоднородности свойств по объему заготовок, особенно крупногабаритных. Наименьшая длительность набора отмечена для образцов, изготовленных из суспензий с добавлением соляной кислоты HCl в количестве 2–3 об. %. При этом пористость сырца составляет 16–21 %, что нельзя считать удовлетворительным результатом.

Установлено, что введение в суспензии полиэлектролитов в виде полиакриловой кислоты и полиакрилатов приводит к еще большему сокращению длительности набора твердой массы заготовок и существенному увеличению их пористости.

Таким образом, применение приемов электростатической и электростерической стабилизации суспензий ЛАС стекла не позволило снизить длительность набора твердой массы заготовок из первичных шликеров до технологически приемлемых значений (20–24 ч) и получить при этом сырые заготовки с требуемыми уровнями плотности и пористости.

Библиографический список

1. Суздальцев, Е. И. Синтез высокотермостойких, радиопрозрачных стеклокерамических материалов и разработка технологии изготовления на их основе обтекателей летательных аппаратов : дис. ... докт. техн. наук / Суздальцев Евгений Иванович. — М., 2002. — 430 с.
2. Суздальцев, Е. И. Оптимизация технологии формирования крупногабаритных сложнопрофильных заготовок из шликеров литийалюмосиликатного стекла / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 5. — С. 25–31.

3. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. — М. : Химия, 1975. — 512 с.
4. Пивинский, Ю. Е. Керамические и огнеупорные материалы : избр. тр. В 2 т. Т. 2 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 688 с.
5. Добровольский, А. Г. Шликерное литье / А. Г. Добровольский. — М. : Металлургия, 1974. — 240 с. ■

Получено 02.09.15

© Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук,
Ю. С. Устинова, С. Н. Вандрай, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

