

Д. т. н. **Е. И. Суздальцев** (✉)

ГНЦ РФ ОАО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология»,
г. Обнинск Калужской обл., Россия

УДК 666.266.6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКЛОКЕРАМИКИ β -СПОДУМЕНОВОГО СОСТАВА.

Часть 2. Исследование возможности использования технологических отходов на стадии подготовки шликера и формования заготовок*

Представлены результаты исследования особенностей технологии литья заготовок из водных шликеров литийалюмосиликатного стекла. Разработаны технологические приемы, снижающие до минимума потери сырья при подготовке шликера и формовании заготовок.

Ключевые слова: шликер, аморфное и закристаллизованное стекло, плотность, зерновой состав, формование заготовок.

Технологические приемы получения высококонцентрированных водных шликеров из неорганических материалов не новы, и им уделялось много внимания на страницах отечественных и зарубежных изданий. В то же время известные публикации ориентированы на исследование реологических свойств суспензий без учета и анализа возможностей изготовления конкретных изделий.

В этой связи исследования технологии получения водных шликеров литийалюмосиликатного стекла имеют значительный практический интерес, поскольку уже более 10 лет служат основой при изготовлении изделий радиотехнического назначения. К настоящему времени решены основные технические вопросы, связанные с условиями помола исходного материала (аморфного стекла или стекла, закристаллизованного до фазы β -сподумена), стабилизации исходных шликеров, формования заготовок, определены технологические параметры шликеров применительно к форме и габаритам конкретного изделия [1–5]. Однако вопросы экономии сырья при изготовлении продукции, как и вопросы технологии, актуальны, поскольку в значительной мере влияют на стоимость единицы продукции и определяют ее конкурентоспособность. Поэтому в условиях масштабного производства изделий из данного

материала необходимо обратить внимание на все виды операций на этапах приготовления шликера и формования заготовок с целью снижения потерь исходных материалов.

В работах [1–4] представлены результаты изучения реотехнологических свойств шликеров, получаемых как из аморфного, так и из закристаллизованного стекла (рис. 1–5). Сочетание особенностей керамической технологии на всех стадиях процесса обеспечило в конеч-

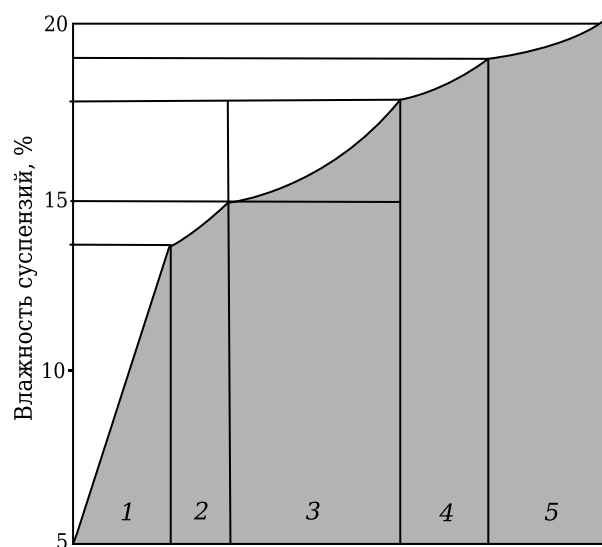


Рис. 1. Обобщенная схема качества суспензий из литийалюмосиликатного стекла от их влажности в процессе измельчения. Область: 1 — перехода суспензии в твердобразное состояние; 2 — высокоплотных высоковязких суспензий; 3 — высокоплотных суспензий с удовлетворительными литейными свойствами; 4 — перехода суспензий из высокоплотных в низкоплотные; 5 — низкоплотных суспензий с выраженной седиментационной неустойчивостью

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 12 за 2014 г., с. 24–28.



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

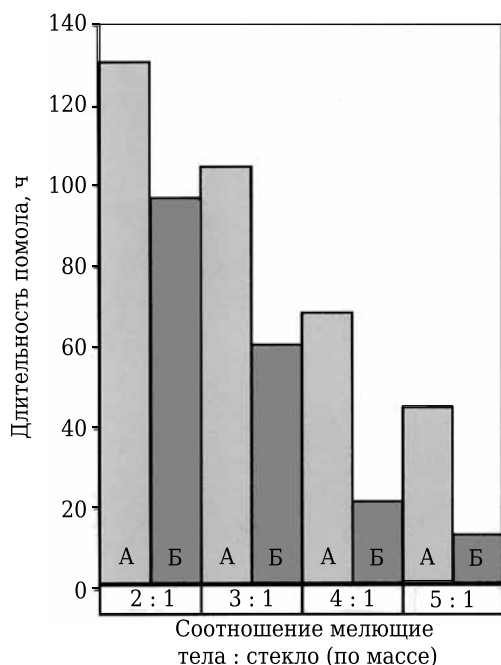


Рис. 2. Обобщенная зависимость длительности помола от соотношения мелющих тел и стекла при различных вариантах ведения помола крупнокускового материала: А — разовая одновременная загрузка в мельницу мелющих тел, стекла и дистиллированной воды перед началом помола; Б — сухой помол стекла в течение 60 мин, после чего загрузка в мельницу расчетного количества дистиллированной воды

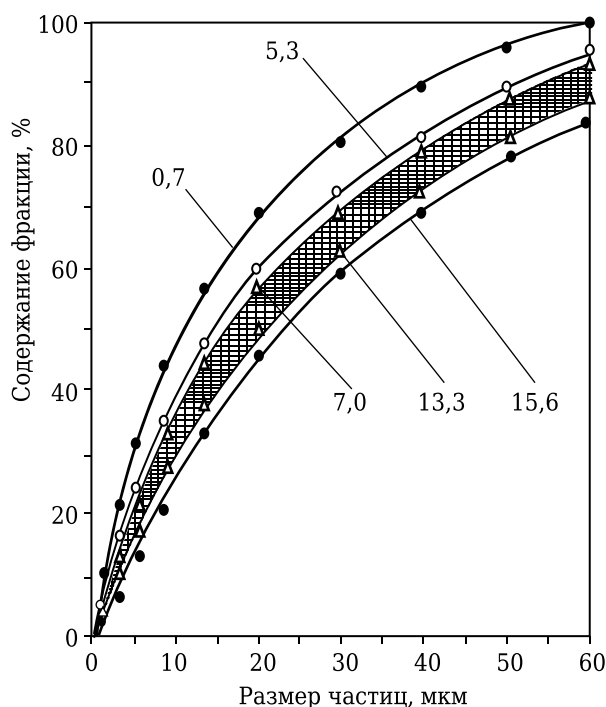


Рис. 4. Интегральные кривые распределения зернового состава по фракциям для различных помолов литийалюмосиликатного стекла. Содержание частиц 0,063–0,5 мм в шликере, %, указано на кривых. Заштрихована область оптимальных значений зернового состава

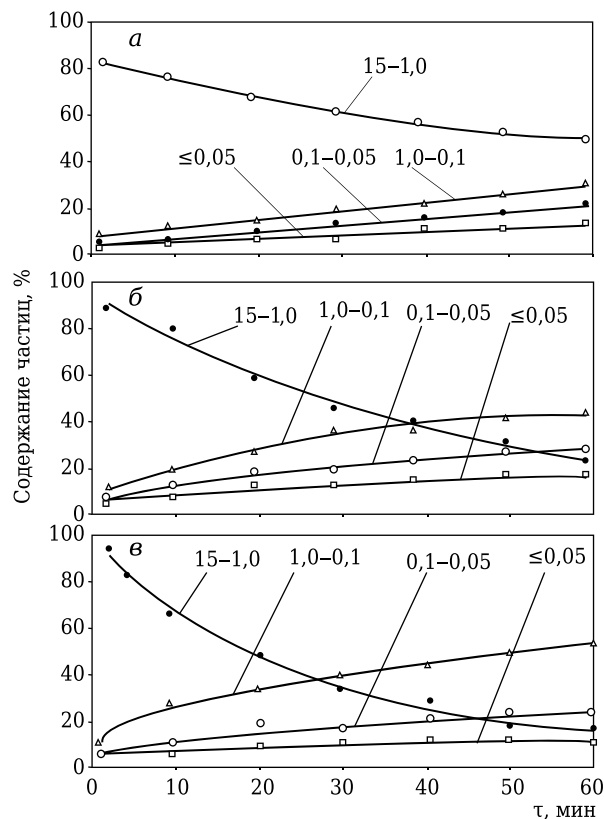


Рис. 3. Кинетика предварительного сухого измельчения литийалюмосиликатного стекла при получении шликера с различной шаровой загрузкой мельниц. Размеры частиц, мм, указаны на кривых. Шаровая загрузка мельницы 2 : 1 (а); 3 : 1 (б); 4 : 1 (в)

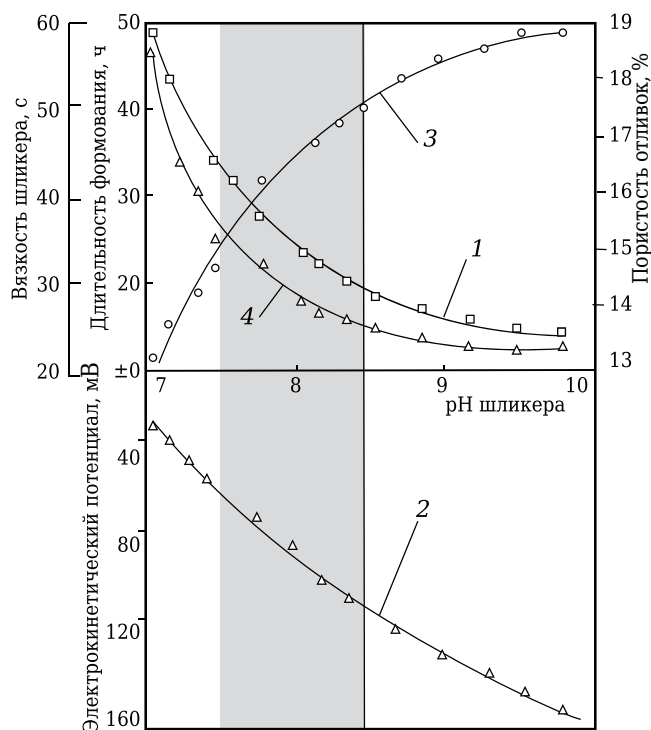


Рис. 5. Зависимость вязкости (1), электрокинетического потенциала (2) шликера, длительности формирования заготовок толщиной 14 мм (3) и пористости отливок (4) от рН шликера литийалюмосиликатного стекла. Заштрихована область оптимальных параметров шликера для получения качественных заготовок

ном итоге разработку технологии серийного производства изделий радиотехнического назначения из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава. В работе [5] представлен статистический анализ более 20 технологических параметров, подтвердивший стабильность и устойчивость технологического процесса. За прошедший период прослеживается дальнейшая стабилизация процесса на всех технологических операциях.

Процесс производства изделий сопровождается наличием технологических отходов. В частности, по анализу около тысячи отформованных заготовок можно констатировать потерю 3 % деталей, которые не дошли до этапа термообработки. Проблема технологических потерь решалась в двух направлениях — выяснение и устранение причин потерь и возможность возвращения технологических потерь в основное производство.

Основная трудность, из-за которой не всегда можно дать однозначный ответ на вопрос о причине выхода детали за рамки установленных требований, заключается в длительности многооперационных циклов, когда дефект предыдущей операции обнаруживается спустя много времени на последующих переделах. Здесь уместно констатировать несовершенство неразрушающих методов контроля, особенно при использовании для малопрочных отформованных заготовок. Применяемые для этого методы, такие как цветная капиллярная дефектоскопия, ультразвуковая и рентгеновская дефектоскопия, томография, оказываются практически непригодными для контроля качества отформованных заготовок и не обеспечивают объективный контроль заготовок после обжига. Как результат данного несовершенства заготовки со скрытыми дефектами (раковинами, свилями, воздушными пузырями и др.), образованными в стенке заготовки на этапе формования, проходят термообработку, затем при механиче-

ской обработке вскрываются дефекты. Поэтому проблема поиска новых, более действенных методов контроля качества заготовок на всех технологических операциях является до сих пор актуальной.

Вторая часть проблемы технологических потерь, а именно возможности их использования, включает анализ вида потерь и разработку методов их использования. Анализ около тысячи отформованных однотипных заготовок показал следующее:

- исходный стеклогранулят литийалюмосиликатного стекла (материал ОТМ 553) отвечал требованиям технических условий по химическому и гранулометрическому составам и претензий не вызывал;

- возможные различия в свойствах получаемых шликеров от различных помолов по плотности, содержанию тонких и грубых фракций частиц устраняли путем их смешивания в стабилизаторе до получения требуемого для формования заготовок уровня (табл. 1) и таким образом устраняли технологические потери на этой операции;

- формирование стенки заготовки осуществлялось крайне неравномерно по всей поверхности (рис. 6), что связано с действием гравитационных сил, приводящих к ускорению набора толщин стенки заготовки в ее нижней части. При этом чем больше габариты заготовки и ее толщина, тем существеннее разница в длительности формирования нижней и верхней частей заготовок. Разница во времени достигала двух-трехкратных значений [6]. Отмеченные факторы процесса формирования заготовок из стеклокерамики способствуют образованию уплотненного поверхностного слоя заготовки на границе с формой и агрегатов из частиц субмикротонких фракций (наночастиц). Данные особенности процесса формирования сопровождаются усадкой заготовки на жесткий сердечник и локальными

Таблица 1. Свойства суспензий и отливок из смеси тонкой и грубой суспензий

Помол	Параметры суспензий						Плотность отливки, г/см³	Пористость отливки, %
	плотность, г/см³	вязкость, Па·с	рН	содержание частиц, %, размером, мкм		влажность W, %		
				63–500	≤5			
Исходные помолы								
А	1,92	0,07	8,1	1,5	28,7	19,3	2,05	14,7
Б	1,97	0,155	8,1	16,5	23,1	16,1	2,07	13,7
Смесь помолов А : Б (объемное соотношение)								
90 : 10	1,923	0,053	8,17	2,6	27,23	8,5	2,097	12,62
80 : 20	1,94	0,057	8,17	3,75	26,49	18,3	2,09	12,9
70 : 30	1,944	0,065	8,19	5,38	25,28	17,8	2,09	12,8
60 : 40	1,95	0,072	8,13	7,04	25,00	17,6	2,09	13,0
50 : 50	1,955	0,081	8,03	8,78	24,69	17,4	2,09	13,04
40 : 60	1,967	0,085	8,17	10,78	24,09	16,5	2,10	12,46
30 : 70	1,973	0,087	8,19	11,36	23,71	16,4	2,10	12,5
20 : 80	1,974	0,091	8,11	12,44	23,40	16,3	2,082	13,25
10 : 90	1,983	0,108	8,05	15,47	23,00	16,1	2,083	13,23

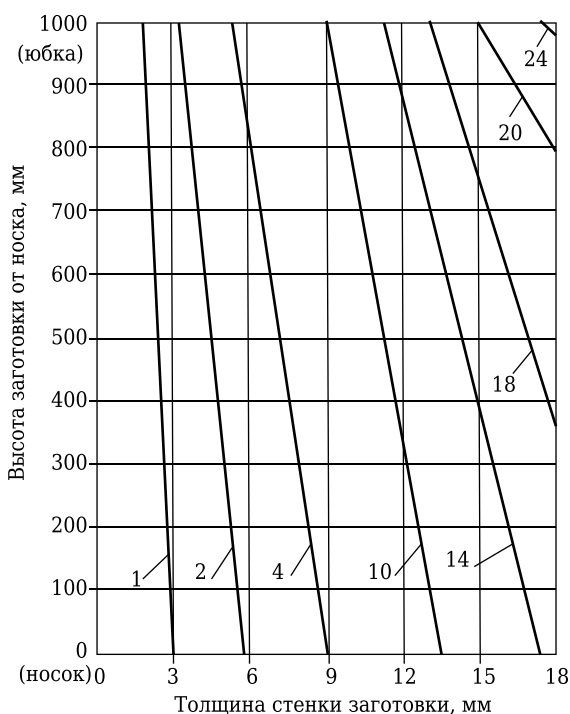


Рис. 6. Номограмма кинетики формирования толщины стенки заготовки по ее высоте из шликеров на основе аморфного стекла литийалюмосиликатного состава (шликер стабилизирован добавкой НС1). Продолжительность формования, ч, указана на кривых

усадками отдельных агрегатов, вызывающих ее разрушение. Более того, образованные агрегаты из наночастиц в шликере при длительном выстаивании (длительность процесса набора заготовки) несут в своем объеме некоторое количество свободной воды, удаление которой из них затруднено. Поэтому при извлечении сердечника из формы после «якобы завершившегося» набора стенки заготовки происходит стекание стенки из-за повышенной локальной влажности, увеличение выдержки сердечника в форме также приводит к разрушению стенки. По данным причинам из 923 отформованных однотипных заготовок 28 были забракованы из-за наличия трещин, что составило 3 % и выражается потенциальной потерей 520 кг исходного сырья. Длительный процесс формования заготовок и достаточно высокая плотность исходного сырья вызывают расслоение заготовок

Таблица 2. Параметры исходного шликера и слива из литников после формования оболочек

Показатели	Плотность, г/см ³	Вязкость, Па·с	Влажность, %	Содержание частиц, %, по размерам, мкм	
				≤5	63–500
Среднее значение исходных параметров	2,01	0,166	16	21,1	6,3
Среднее значение параметров в сливах	1,86	0,067	21,2	25,8	2,3
Изменение параметров*, %	–7,5	–60	+24,5	+17	–64

* Знак + увеличение, – уменьшение.

по гранулометрическому составу. Устранение этого достигается избыточным объемом шликера в литниковых камерах — в пределах до 40 % от объема шликера в полости формы. В то же время после набора заготовок из литниковых камер сливается 30 % оставшегося шликера, параметры которого по плотности, вязкости, содержанию грубых фракций существенно ниже исходных значений, при этом количество тонких частиц и влажность слива резко возрастают (табл. 2). Данные явления характерны при использовании для формования шликеров как из аморфного, так и из закристаллизованного стекла. Как следует из приведенных данных, из объема литниковых камер для подпитки заготовок используется только 7–10 % залитого в них шликера. Остальная часть сливается, что выражается потенциальной потерей около 30 % исходного сырья (табл. 3), или для рассматриваемых заготовок 5370 кг.

Совершенно понятно, что данный уровень потенциальных потерь исходного материала на стадии формования достаточно высок. Требовались адекватные технологические приемы для возвращения потерь в производство.

Проблема получения качественных заготовок при формовании решалась по ряду направлений. Во-первых, был использован весь брак заготовок после формования (3 %) путем их повторной переработки. Для этого бой заготовок вновь перерабатывался в шликер в условиях принятого соотношения при загрузке в мель-

Таблица 3. Расход шликера и стекла при формовании заготовок различного размера (1–3)

Параметр	1		2		3	
	объем шликера, л	масса сухого стекла, кг	объем шликера, л	масса сухого стекла, кг	объем шликера, л	масса сухого стекла, кг
Расход шликера на одну заготовку с учетом объема литниковых камер	10,6	17,9	21,6	36,6	30,6	51,9
Слив шликера из литниковых камер после завершения набора заготовки	3,5	6,0	8,5	13,6	8,5	13,6
Потенциальные технологические потери, %	33	33,5	39,4	37,2	27,8	26,2

Таблица 4. Время набора заготовок на основе шликеров из технологических отходов формования

Заготовка	Параметры шликера						Время набора заготовок,ч
	плотность, г/см ³	вязкость, Па·с	влажность, %	рН	содержание частиц, %, по размерам, мкм		
					≤5	63–500	
1	2,00	0,121	15,5	8,7	27,7	8,7	21,0
2	2,03	0,189	14,6	8,5	23,8	7,9	22,0
3	2,04	0,154	14,7	8,6	23,7	8,6	26,0
4	2,03	0,192	15,2	8,6	27,4	7,7	21,0
5	1,99	0,127	15,9	8,3	30,4	6,0	19,0
6	2,01	0,163	16,5	8,2	25,0	7,6	21,5
7	2,03	0,159	15,1	8,5	29,4	8,1	24,0
8	2,02	0,188	15,6	8,5	26,5	6,2	22,0
9	2,03	0,201	14,7	8,6	26,5	6,0	24,0
10	2,01	0,175	16,1	8,5	23,5	7,7	22,5

Таблица 5. Плотность и пористость по высоте заготовок, отформованных из шликера после повторной переработки отливок

Заготовка	Свойство	Номера зон от основания заготовки с интервалом 150 мм					Изменение показателей по высоте
		1	2	3	4	5	
1	Плотность, г/см ³	2,103	2,101	2,095	2,091	2,090	0,013
	Пористость, %	14,5	15,0	15,3	15,3	15,3	0,8
2	Плотность, г/см ³	2,109	2,110	2,112	2,110	2,109	0,003
	Пористость, %	15,0	14,9	14,8	14,9	15,0	0,2
3	Плотность, г/см ³	2,117	2,124	2,122	2,125	2,125	0,009
	Пористость, %	14,6	14,3	14,4	14,3	14,7	0,4
4	Плотность, г/см ³	2,120	2,121	2,118	2,122	2,120	0,003
	Пористость, %	14,5	14,5	14,7	14,4	14,5	0,3
5	Плотность, г/см ³	2,125	2,127	2,114	2,123	2,122	0,005
	Пористость, %	14,3	14,1	14,3	14,4	14,4	0,3

ницу мелющих тел, материала и воды. Помол в течение 1,5–3,0 ч обеспечивал получение шликера, параметры которого аналогичны параметрам шликера, полученного непосредственно из крупки исходного сырья (табл. 4) при достаточно равномерном распределении плотности и пористости по объему отформованных заготовок (табл. 5). Установлено, что помол боя «сырца» в течение 1,5–3,0 ч не приводит к разрушению агрегатов из наночастиц и поэтому они не являются инициаторами разрушения отформованных заготовок, так как представляют собой крупные частицы с пористой структурой, процесс усадки которых завершился на этапе первоначального формования. Подтверждением данного эффекта служат результаты помола заготовок, полученных из слива шликеров. Исходные параметры таких шликеров характеризуются низкой плотностью, повышенным содержанием частиц тонких фракций при низкой вязкости и низким содержанием частиц крупных фракций. После повторного помола заготовок из сливов параметры полученных шликеров являются абсолютно кондиционными и обеспечивают получение годных заготовок. Параметры шликера и отливок при помоле заготовок из сливов:

Параметры шликера:	
плотность, г/см ³	2,00
вязкость, Па·с.....	0,121
влажность, %.....	15,56
рН.....	7,4
Содержание частиц, %, размером, мкм:	
≤5.....	29,88
63–500.....	4,42
Свойства сырца:	
плотность, г/см ³	2,093
пористость, %.....	14,6

Такой порядок переработки исходного сырья, как показала практика, обеспечивает более высокий выход годной продукции и принят в технологии основным вариантом изготовления заготовок. Данный технологический прием хотя и потребовал введения дополнительной операции формования заготовок произвольной формы с их последующей переработкой, однако полученный положительный эффект по качеству заготовок и вовлечению в основное производство практически всего объема технологических отходов на стадии формования в значительной мере покрывает затраты на дополнительную операцию.

Таблица 6. Свойства суспензий и отливок из смеси исходного шликера и сливов после формования заготовок

Суспензия	Параметры шликера						Свойства отливок	
	плотность, г/см ³	вязкость, Па·с	влажность, %	рН	содержание частиц, %, по размерам, мкм		плотность, г/см ³	пористость, %
					≤5	63–500		
Исходная штатная	2,01	0,172	15,6	7,5	26,3	7,0	2,11	13,7
Литниковый слив	1,86	0,052	21,2	7,5	30,6	2,7	2,07	15,4
Исходная с количеством сливов, %:								
5	1,99	0,103	15,8	7,6	27,0	6,7	2,10	13,9
10	1,98	0,084	16,8	7,5	27,8	6,4	2,09	14,5
20	1,97	0,073	16,9	7,5	28,2	4,3	2,09	14,4

Кроме того, шликеры от слива можно частично добавлять в исходный шликер и по правилу смесей по зерновому составу или по плотности доводить смесь шликеров до кондиционного состояния. Величина добавок может быть различной в зависимости от параметров исходного шликера и слива (табл. 6). Данный прием используется в производстве и, как это было показано ранее (см. табл. 1), исключает технологические потери на этой операции.

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., 2003. — 430 с.
2. **Суздальцев, Е. И.** Исследование процессов получения высокоплотных водных суспензий и формования заготовок из стекла литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2002. — № 11. — С. 10–23.
3. **Суздальцев, Е. И.** Реотехнологические свойства водных суспензий на основе закристаллизованного литийалюмосиликатного стекла / Е. И. Суздальцев, Т. И. Рожкова, Т. В. Зайчук // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 11. — С. 2–7.
4. **Суздальцев, Е. И.** Использование отходов при производстве стеклокерамики литийалюмосиликатного

Таким образом, несмотря на целый ряд особенностей в технологии водного шликерного литья заготовок из литийалюмосиликатного стекла, представленные результаты исследований убедительно свидетельствуют о снижении до минимума уровня технологических потерь на этапах подготовки шликера и формования заготовок, а также глубокой переработки исходного сырья.

(Продолжение следует)

состава / Е. И. Суздальцев, Т. В. Зайчук, Т. И. Рожкова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2003. — № 6. — С. 12–17.

5. **Суздальцев, Е. И.** Статистический анализ технологического процесса изготовления изделий из стеклокерамики литийалюмосиликатного состава / Е. И. Суздальцев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 3. — С. 12–18.

6. **Суздальцев, Е. И.** Расчетно-теоретическая модель формирования толщины стенки керамической заготовки при литье из водных шликеров в пористые формы / Е. И. Суздальцев, В. И. Куракин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 10. — С. 8–12. ■

Получено 11.06.14
© Е. И. Суздальцев, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

CALL FOR PAPERS

Abstracts due December 10th

Hyatt Regency Vancouver

ceramics.org/11cmcee

11th International Symposium on Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications

CMCEE

June 14–19, 2015

11-й Международный симпозиум по керамическим материалам и компонентам для энергетики и экологии

14-19 июня 2015 г.

г. Ванкувер, Канада

<http://ceramics.org/>