

*Е.А. СВЕТЛИЧНЫЙ*, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ННЦ «ХФТИ»

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФЛОКУЛЯНТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА СВОЙСТВА ШЛИКЕРА $ZrO_2$ , СТАБИЛИЗИРОВАННОГО 3 МОЛ. % $Y_2O_3$**

Наведено результати дослідження впливу дефлокулянтів DOLAPIX марок FF 1 та FF 7 виробництва компанії "ZSCHIMMER & SCHWARZ GMBH & Co KG" (Німеччина) на властивості шликеру із нанодисперсного  $ZrO_2$ , стабілізованого 3 мол. %  $Y_2O_3$ . Показано, що шликери, які приготовані із застосуванням досліджених дефлокулянтів FF 1 та FF 7, мають аналогічні показники реологічних властивостей. Встановлено оптимальний вміст дефлокулянтів, при якому шликери характеризуються задовільною текучістю та стійкістю, що забезпечує формування якісних відливок.

Приведены результаты исследования влияния дефлокулянта DOLAPIX марок FF 1 и FF 7 производства компании "ZSCHIMMER & SCHWARZ GMBH & Co KG" (Германия) на свойстве шликера из нанодисперсного  $ZrO_2$ , стабилизированного 3 мол. %  $Y_2O_3$ . Показано, что шликеры, которые приготовлены с применением исследованных дефлокулянтов FF 1 и FF 7, имеют аналогичные показатели реологических свойств. Установлено оптимальное содержание дефлокулянта, при каком шликера характеризуются удовлетворительной текучестью и стойкостью что обеспечивает формирование качественных отливок.

The research results of the influence of DOLAPIX defloculants FF 1 and FF 7 produced by company "ZSCHIMMER & SCHWARZ GmbH & Co KG" (Germany) on slip properties of nanosized  $ZrO_2$ , stabilized 3 mol. %  $Y_2O_3$ , have been set forth. It has been shown that slips produced with the help of researched defloculants FF 1 and FF 7 have the same indices of rheological properties. The optimal content of defloculants at which the slips are characterized by satisfactory flowing and resistance, this provides forming the qualitative castings, has been determined.

### **Введение.**

В связи с необходимостью решения различных научно-технических задач с использованием высокотемпературных конструкционных материалов, в настоящее время наблюдается интенсивное развитие новых технологий получения технической керамики.

Одно из ведущих мест среди этих материалов занимает керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

Такая керамика характеризуется высокой прочностью, твердостью, трещиностойкостью и обладает рядом других ценных физико-химических свойств, благодаря чему находит широкое применение [1 – 4].

При изготовлении изделий из диоксида циркония применяют практически все известные методы керамической технологии [5 – 7].

Для изготовления керамики из диоксида циркония весьма рациональным способом является шликерное литье в гипсовые формы.

Достоинством этого способа является экономичность и возможность получения более высокой плотности частиц в сырце по сравнению с другими методами формования, а также возможность изготовления тонкостенных изделий, в том числе весьма сложной конфигурации [8].

Качественное формование отливок при шликерном литье достигается только при удовлетворительной текучести и устойчивости шликера.

Эти свойства шликеров определяются их реологическими характеристиками [9, 10]. Изучение реологических свойств шликеров позволяет выявить особенности, связанные со строением, характером взаимодействия частиц и среды и, в конечном итоге, установить литьевые параметры, при которых достигаются наибольшая плотность и прочность отливок.

Для регулирования литьевых характеристик шликеров применяют различные добавки (дефлокулянты).

В последнее время достаточно широкое распространение в мире получили дефлокулянты на основе полимеров карбоновых кислот производства компании "ZSCHIMMER & SCHWARZ GmbH & Co KG" (ФРГ) – DOLAPIX марок FF 1 и FF 7 [11].

Исследования влияния дефлокулянтов на основе полимеров карбоновых кислот на свойства шликера на основе  $ZrO_2$ , стабилизированного 3 % мол.  $Y_2O_3$ , являются актуальными.

### **Экспериментальная часть.**

В качестве основного сырьевого материала использовали порошок  $ZrO_2$  – 3 мол. %  $Y_2O_3$  с размером частиц 20 – 50 нм, производства компании "Stanford Materials Corporation" (США).

В качестве дефлокулянтов использовали DOLAPIX марок FF 1 и FF 7.

По данным производителя дефлокулянты представляют собой вещества на основе полимеров карбоновых кислот и применяются для дефлокуляции водных суспензий оксидных сырьевых материалов.

Рекомендуемое количество дефлокулянтов – 0,1 – 0,5 %.

DOLAPIX FF 1 представляет собой порошок бежевого цвета, растворяющийся в воде, рН (1 %) ~ 3.

По данным химического анализа, %:  $S = 6,5$ ;  $Na_2O \leq 9,0$ ;  $\Delta m_{\text{прк}} = 84,5$   
DOLAPIX FF 7 представляет собой порошок светло-желтого цвета, растворяющиеся в воде,  $pH(10\%) \sim 8$ . По данным химического анализа, %:  $S = 1,0$ ;  $Na_2O \leq 40,0$ ;  $\Delta m_{\text{прк}} = 59,0$

Для проведения исследований из порошка  $ZrO_2 - 3 \text{ мол. \% } Y_2O_3$  готовили шликер с традиционно применяемой влажностью 40 % путем добавления к нему дистиллированной воды и дефлокулянтов в рекомендуемом производителем количестве 0,1 – 0,5 % (сверх 100 % от веса сухого материала).

Поскольку при содержании дефлокулянтов в количестве  $< 0,3 \%$  шликер не обладал текучестью, то исследования проводили при содержании дефлокулянтов в количестве 0,3; 0,4 и 0,5 %.

Изучение реологических свойств шликеров проводили на цифровом вискозиметре Брукфильда LVDV-II+ Pro.

На этом приборе снимали реологические кривые шликеров в интервалах скорости вращения шпинделя 0,1 – 100 об/мин и в соответствии с [12, 13] изучали зависимости вязкости шликера и напряжения сдвига от скорости сдвига.

Степень тиксотропии определяли отношением вязкости при минимальной скорости сдвига в начальный момент испытаний к вязкости при этой же скорости в конечный момент испытаний.

Концентрацию ионов водорода определяли лабораторным pH-метром типа pH 673.

Скорость набора отливки определяли в соответствии с [14] методом тигельков, который заключается в заполнении шликером гипсовой формы в виде тигля.

Для заданной продолжительности набора определяли отношение массы набранного слоя к поверхности гипсовой формы.

Плотность отливки определяли на образцах в форме цилиндров диаметром 20 мм и высотой 20 мм.

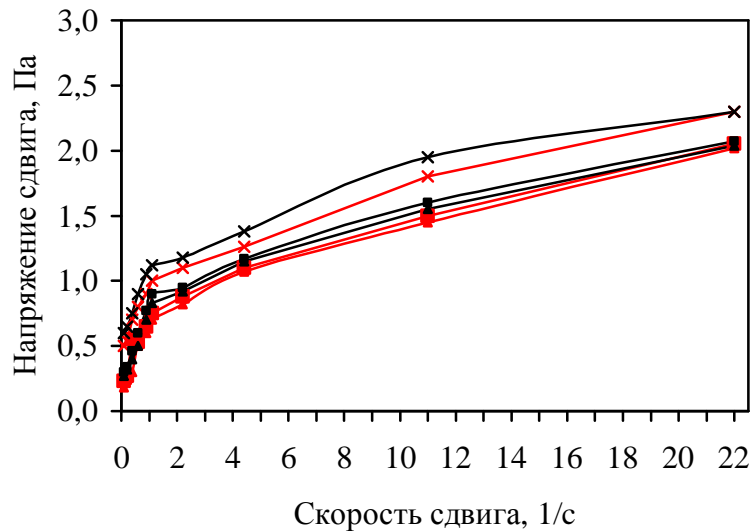
### **Результаты и обсуждение.**

Результаты исследований влияния дефлокулянтов DOLAPIX FF 1 и FF 7 на свойства шликера приведены на рисунке и в таблице.

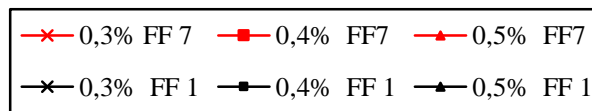
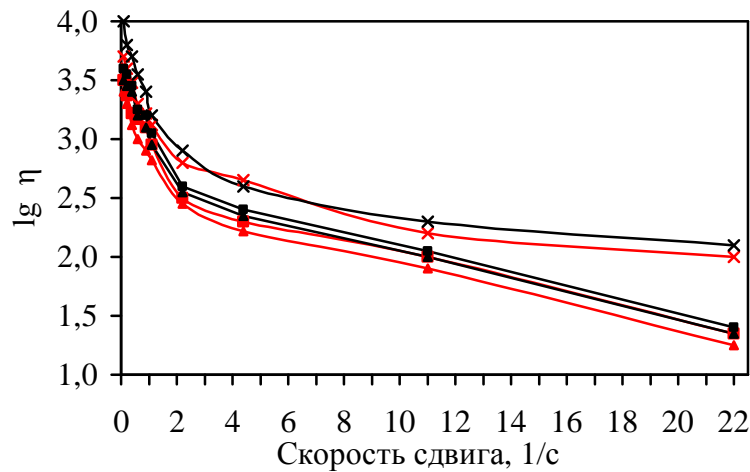
Из рисунка видно, что шликера, приготовленные с одинаковым содержанием дефлокулянтов FF 1 и FF 7, характеризуется подобными значениями вязкости ( $\lg \eta$ ) при всех исследованных значениях скорости сдвига.

При этом наибольшими значениями вязкости при всех исследованных скоростях сдвига обладают шликера с содержанием 0,3 % FF1 и 0,3 % FF7. С увеличением содержания в шликерах дефлокулянтов как FF 1, так и FF 7 от 0,3 до 0,4 % наблюдается существенное снижение вязкости.

Дальнейшее увеличение содержания дефлокулянтов FF 1 и FF 7 до 0,5 % не оказывает значительного влияния на вязкость.



*a*



*б*

Рисунок – Зависимости напряжения сдвига (а) и логарифма вязкости (б) шликера от скорости сдвига

Шликера, приготовленные с одинаковым содержанием дефлокулянтов FF 1 и FF 7, характеризуются также подобной склонностью к структурообразованию, о чем свидетельствуют аналогичные значения напряжения сдвига у этих шликеров при соответствующих значениях скорости сдвига.

При этом наибольшей склонностью к структурообразованию обладают шликера с содержанием дефлокулянтов FF1 и FF7 – 0,3 %.

Таблица

Свойства шликера в зависимости от применения дефлокулянтов DOLAPIX FF 1 и FF 7

Свойства шликера	Вид дефлокулянта					
	FF 1, %			FF 7, %		
	0,3	0,4	0,5	0,3	0,4	0,5
Напряжение сдвига при наибольшей скорости сдвига, Па	2,3	2,1	2,1	2,3	2,1	2,1
Вязкость шликера при наибольшей скорости сдвига, мПа·с	115	27	23	110	25	22
Степень тиксотропии	1,45	1,24	1,22	1,40	1,22	1,20
Скорость набора отливки, г/см <sup>2</sup> ·мин	0,44	0,32	0,30	0,41	0,31	0,30
Плотность отливки, г/см <sup>3</sup>	2,10	2,28	2,30	2,12	2,30	2,30

Увеличение содержания дефлокулянтов от 0,3 до 0,4 % приводит к значительно меньшей склонности к структурообразованию, которая фактически не изменяется при дальнейшем увеличении содержания дефлокулянтов до 0,5 %.

Степень тиксотропии у шликеров, приготовленных с применением дефлокулянтов FF1 и FF7, изменяется аналогично характеру изменения вязкости.

При увеличении содержания дефлокулянтов от 0,3 до 0,4 % степень тиксотропии шликера, приготовленного с FF1, снижается с 1,45 до 1,22; шликера, приготовленного с FF7, снижается от 1,40 до 1,20.

Дальнейшее увеличение содержания обоих дефлокулянтов до 0,5 % в шликерах не оказывает влияния на степень тиксотропии.

Наибольшая склонность к структурообразованию у шликеров, приготовленных с применением FF1 и FF7 в количестве 0,3 %, обуславливает получение отливок с невысокой плотностью – 2,10 г/см<sup>3</sup> и 2,12 г/см<sup>3</sup> соответственно (таблица).

С увеличением содержания в шликерах FF1 и FF7 до 0,4 % возрастают плотности отливок до 2,28 г/см<sup>3</sup> и 2,30 г/см<sup>3</sup> соответственно.

Увеличение же содержания в шликерах как FF1, так и FF7 до 0,5 % значительного влияния на плотность отливок не оказывает.

Одним из важных технологических параметров при формировании отливки также является скорость ее набора.

Из таблицы видно, что скорость набора отливки из шликеров, приготовленных с применением FF1 и FF7, уменьшается с увеличением содержания дефлокулянтов от 0,3 до 0,5 %.

Образование менее плотных отливок из шликеров, приготовленных с применением FF1 и FF7 в количестве 0,3 %, повышает способность диффузии дисперсионной среды через отливку и определяет наибольшую скорость ее набора – 0,44 и 0,41 г/см<sup>2</sup>·мин, соответственно, которая в конечном итоге уменьшается до 0,30 г/см<sup>2</sup>·мин с увеличением содержания FF1 и FF7 до 0,5 %.

Таким образом, проведенные исследования показали, что увеличение содержания дефлокулянтов FF1 и FF7 в шликерах от 0,3 до 0,4 % усиливает процесс дефлокуляции в системе и позволяет достичь достаточно высоких значений плотности отливок.

Согласно [8] можно предположить, что дефлокуляция происходит в результате снижения сил молекулярного притяжения между частицами за счет образования сольватно-адсорбционных слоев, препятствующих сближению частиц.

Поскольку увеличение содержания дефлокулянтов FF1 и FF7 в шликерах от 0,4 до 0,5 % существенного влияния на литьевые свойства шликеров и плотность отливок не оказывает, то содержание дефлокулянтов в шликерах в количестве 0,4 % является рациональным.

Полученные результаты будут использованы в технологии изготовления конструкционной керамики на основе диоксида циркония методом шликерного литья в гипсовые формы.

### **Выводы.**

Проведенные исследования показали, что шликера из нанодисперсного ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного 3 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленные с применением дефлокулянтов DOLAPIX FF 1 и FF 7, характеризуется близкими показателями реологических свойств.

Установлено оптимальное содержание дефлокулянтов – 0,4 %, при котором шликера характеризуются удовлетворительной текучестью и устойчивостью, что обеспечивает формирование качественных отливок с плотностью 2,3 г/см<sup>3</sup>.

**Список литературы:** 1. Medvedovski E. Oxide ceramics for abrasion and erosion resistance applications / E. Medvedovski, R.J. Liewellyn // *Interceram.* – 2002. – Vol. 51, № 2.

– P. 120 – 126. **2.** *Hannink R.H.J.* Transformation toughening in zirconia - containing ceramics / *R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle* // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, № 3. – P. 461 – 487. **3.** *Прохоров И.Ю.* Стабильность конструкционных материалов на основе  $ZrO_2$  / *И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко* // Огнеупоры и техническая керамика. – 1998. – № 6. – С. 2 – 11. **4.** *Дубок В.А.* Биокерамика – вчера, сегодня, завтра / *В.А. Дубок* // Порошковая металлургия. – 2000. – № 7/8. – С. 69 – 87. **5.** *Прохоров И.Ю.* Холодное изостатическое прессование как способ получения высокопрочных керамических материалов на основе  $ZrO_2$  / [*И.Ю. Прохоров, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко и др.*] // Огнеупоры и техническая керамика. – 1997. – № 8. – С. 12 – 17. **6.** *Караулов А.Г.* Влияние некоторых технологических факторов на свойства керамики из частично стабилизированного диоксида циркония / *А.Г. Караулов, Е.Б. Процак, Э.Л. Карякина* // Зб. наук. пр. ВАТ "УкрНДІВ ім. А.С. Бережного". – 2002. – № 102. – С. 53 – 56. **7.** *Караулов А.Г.* Коллоидно-химические и реологические свойства водных суспензий  $ZrO_2$  и взаимосвязь их со свойствами отливок и изделий / *А.Г. Караулов* // Огнеупоры. – 1991. – № 9. – С. 10 – 15. **8.** *Добровольский А.Г.* Шликерное литье / *А.Г. Добровольский*. – М.: Металлургия, 1977. – 240 с. **9.** *Воюцкий С.С.* Курс коллоидной химии / *С.С. Воюцкий*. – М.: Химия, 1976. – 512 с. **10.** More solutions to sticky problems / under a release Brookfield engineering laboratories. – Middleboro, 2005. – 54 p. **11.** *Dakscobler A.* Weakly flocculated aqueous alumina suspensions prepared by the addition of Mg (II) ions / *A. Dakscobler, T. Kosmac* // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – Vol. 83, № 3. – P. 666 – 668. **12.** Test methods for rheological properties of Non-Newtonian materials by rotational (Brookfield) viscometers: D 2196-99. – Philadelphia: ASTM Committee D-1, 1999. – P. 214 – 217. **13.** Operating instructions Brookfield DV-11+ Pro programmable viscometer: M/03-165-A0404 / under a release Brookfield engineering laboratories. – Middleboro, 2005. – 82 p. **14.** *Лукин Е.С.* Технический анализ и контроль производства керамики / *Е.С. Лукин, Н.Т. Андрианов*. – М.: Стройиздат, 1986. – 272 с.

*Поступила в редколлегию 21.09.10*

УДК 666.213

**О.В. САВВОВА**, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХП»,

**О.В. БАБІЧ**, аспірант, НТУ «ХП»,

**Д.Є. ПАНТУС**, канд. техн. наук, доцент, УПА,

**Г.М. ШАДРІНА**, магістрант, НТУ «ХП»

## **ВПЛИВ КРИСТАЛІЗАЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ**

### **$Na_2O - CaO - ZnO - TiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - B_2O_3 - SiO_2$ НА ЇХ ТКЛР**

В статті досліджено вплив кристалізаційної здатності стекол системи  $Na_2O - CaO - ZnO - TiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - B_2O_3 - SiO_2$  на їх ТКЛР. Визначено, що для забезпечення високих експлуатаційних характеристик покривних склоемалей необхідною умовою є забезпечення їх ТКЛР в межах  $100 - 125 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$ , зокрема, за рахунок кристалізації фосфатів кальцію та титанатів цинку.