

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В 3D-ПЕЧАТИ

А.В. МЕЖЕНИН

Томский политехнический университет

E-mail: avm106@tpu.ru

Одним из наиболее перспективных и динамично развивающихся методов аддитивного производства в технологии керамики и огнеупоров является 3D-печать композиционных изделий [1]. В настоящий момент активно ведутся исследования возможности трёхмерной печати различными материалами: смесями глин и каолинов [2], полимерными пастами оксидных и бескислородных керамических материалов [3, 4].

Новым перспективным материалом для 3D-печати являются высококонцентрированные вязущие суспензии (ВКВС) на основе кварцевого стекла, в настоящий момент используемые для производства кварцевых и композитных огнеупоров методами литья и вибролитья [5, 6]. Преимуществами ВКВС на основе кварцевого стекла являются высокая концентрация твердой фазы, низкая вязкость суспензий и способность твердеть на воздухе за счёт перехода коллоидного раствора кремниевой кислоты (кремнезоля) в кремнегель [6].

Важную роль в технологии 3D-печати суспензий играют их реологические характеристики, которые определяют параметры печати и пригодность материалов для печати [7]. Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью установления влияния огнеупорных наполнителей (кварц, электрокорунд, шпинель, муллит) и модифицирующих добавок (поливиниловый спирт, лимонная кислота, суперпластификатор) на реологические свойства высококонцентрированных суспензий кварцевого стекла для оценки возможности их применения в 3D-печати композиционных огнеупорных материалов.

Исследуемые водные суспензии с относительной влажностью 20 % готовились путем мокрого помола фракции 0,5 – 10,0 мм кварцевого стекла (дроблёные кварцевые трубки ТК) до полного прохождения через сито 0,063 мм. В качестве огнеупорных наполнителей использовались кварц (фракция 0,2 – 1,0 мм), электрокорунд (зернистость 80), гранулированная магнезиальная шпинель (синтез из $MgCO_3$ и Al_2O_3 с добавкой 1 % TiO_2 при 1600 °С, открытая пористость 0,2 %) и муллит (синтез из каолина КАХ-1 и Al_2O_3 с добавкой 1 % TiO_2 при 1600 °С, открытая пористость 23,9 %). В качестве добавок к суспензии были использованы поливиниловый спирт, лимонная кислота и суперпластификатор Sika 225.

Определение реологических характеристик наполненных суспензий производилось на ротационном вискозиметре RVDV-II+ Pro (Brookfield, США) с цилиндрическим шпинделем размером 12×50 мм и емкостью для суспензии с внутренним диаметром 24 мм.

Для аппроксимации экспериментальных данных использовалась реологическая модель Гершеля-Балкли, в которой для описания текучести жидкостей используется уравнение (1).

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; τ_0 – предел текучести, Па; K – коэффициент консистенции, Па·сⁿ; $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига, с⁻¹; n – индекс поведения потока [7].

В данной модели индекс поведения потока определяет ньютоновский ($n = 1$), дилатантный ($n > 1$) или псевдопластичный ($n < 1$) характер течения жидкости, а коэффициент консистенции характеризует среднюю (кажущуюся) вязкость неньютоновской жидкости.

Экспериментальные кривые течения наполненных суспензий представлены на рисунке 1. Параметры уравнений Гершеля-Балкли для данных суспензий представлены на рисунке 2.

Количество наполнителей, вводимых в суспензию, выражено в виде коэффициента наполнения, который численно равен отношению массы взятого наполнителя к массе исходной суспензии в массовых процентах.

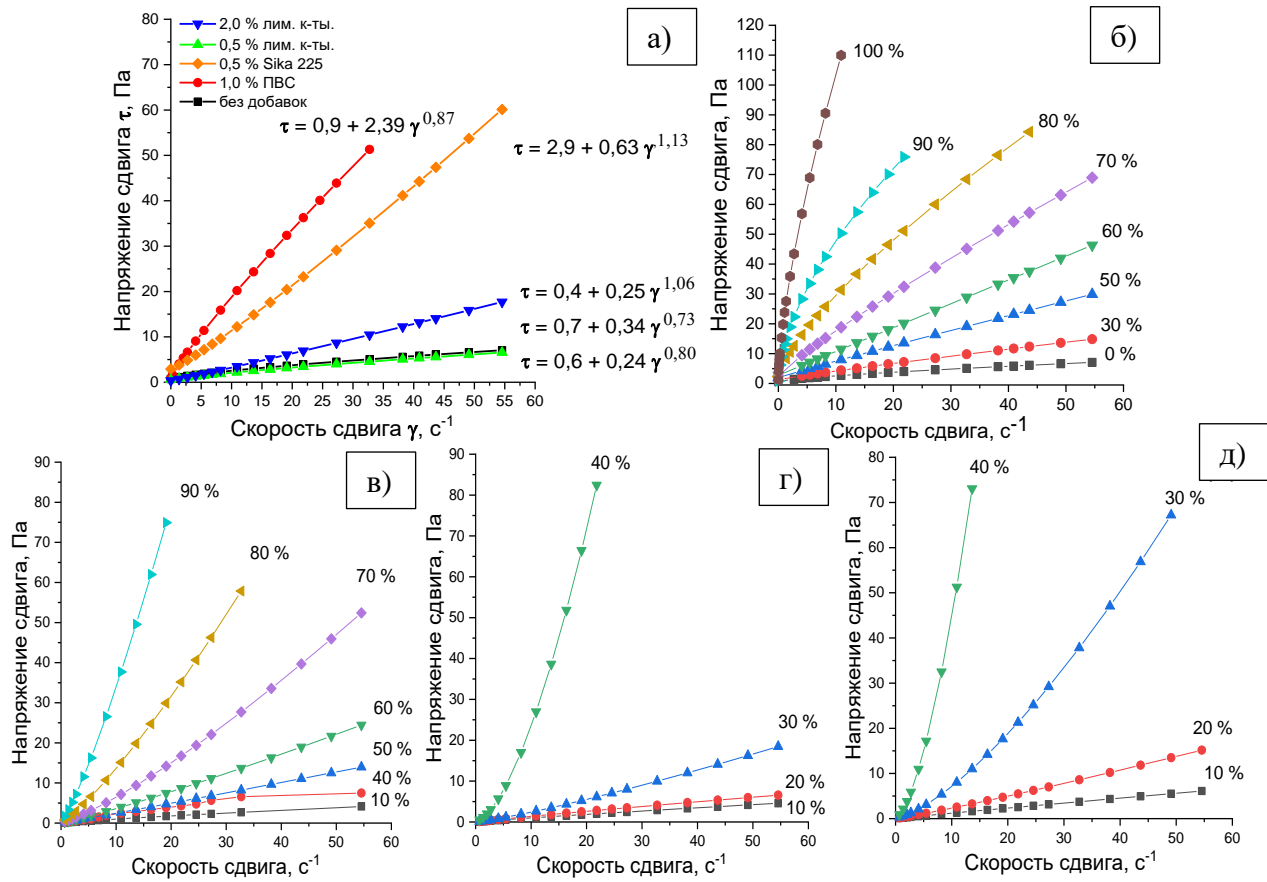


Рисунок 1 – Реологические кривые и уравнения Гершеля-Балкли суспензий в зависимости от введения модифицирующих добавок (а) и наполнителей (б-д): а) добавки без наполнителей; б) кварц; в) электрокорунд; г) шпинель; д) муллит;

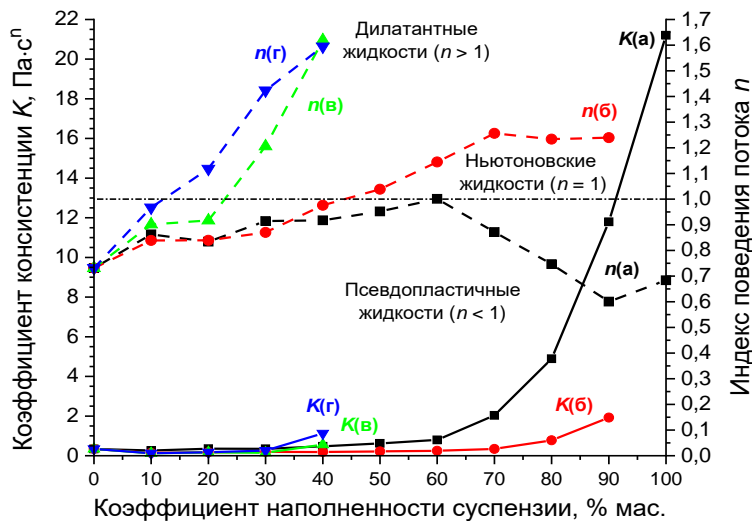


Рисунок 2 – Зависимость параметров модели Гершеля-Балкли наполненных суспензий без модифицирующих добавок от коэффициента наполненности и вида наполнителя: а) кварц; б) электрокорунд; в) шпинель; г) муллит

По реологическому характеру течения суспензии с кварцевым наполнителем являются нелинейно-вязкопластичными вследствие наличия у них предела текучести и снижения вязкости при увеличении скорости сдвига. Предел текучести суспензий и индекс поведения потока увеличиваются с 0,7 до 2,7 Па и с 0,73 до 1,00 соответственно при увеличении

коэффициента наполненности с 0 до 60 % мас. Для суспензий с большим содержанием наполнителя характерно снижение индекса поведения потока до 0,60 – 0,68 и экспоненциальный рост коэффициента консистенции вследствие увеличения их реальной вязкости. Данные суспензии являются тиксторопными в связи с образованием устойчивой микроструктуры, разрушение которой при высоких скоростях сдвига приводит к тому, что вязкость суспензий изменяется по закону Бингама для псевдопластичных жидкостей.

Добавление к исходной суспензии до 2,0 % мас. лимонной кислоты уменьшает её реальную вязкость вследствие снижения pH, однако изменяет характер её течения на дилатантный ($n = 1,06$). При добавлении 0,5 % мас. суперпластификатора исходная суспензия коагулирует с резким увеличением предела текучести до 2,9 Па и приобретает дилатантный характер течения ($n = 1,13$). Добавление 1 % мас. поливинилового спирта к исходной суспензии повышает её вязкость, слабо изменяя её характер течения ($n = 0,87$).

Индекс поведения потока высоконаполненных суспензий с электрокорундом (1,10 – 1,25), шпинелью (1,20 – 1,60) и муллитом (1,10 – 1,60) превышает единицу, что связано с дилатантным характером их течения. Данный эффект возникает из-за взаимодействия наполнителей с суспензией кварцевого стекла, что приводит к уменьшению количества свободной воды суспензии и увеличению её вязкости либо за счёт повышения pH суспензии и увеличения толщины сольватных оболочек наночастиц $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в случае корунда и шпинели (pH их индивидуальных водных суспензий составляет 8 – 9, pH суспензии кварцевого стекла без наполнителей – 3,7 [6]), либо за счёт адсорбции воды на развитой пористой поверхности частиц наполнителя в случае муллита. Предел текучести суспензией с данными наполнителями слабо зависит от их содержания и составляет от 0,0 до 0,5 Па.

Считается, что дилатантные материалы имеют неудовлетворительную способность к экструзионной 3D-печати по сравнению с псевдопластичными [7]. Таким образом, для 3D-печати потенциально пригодны высококонцентрированные суспензии на основе кварцевого стекла с наполнителем в виде кристаллического кварца в количестве более 50 % мас., которые имеют нелинейно-вязкопластичный характер течения с пределом текучести от 1,5 Па до 2,7 Па. Введение в исходную суспензию 1 % мас. поливинилового спирта практически не меняет характер её течения, при этом значительно увеличивая её вязкость, что может положительно сказаться на стабильности формы материалов при 3D-печати.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00471). Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Steiner R., Lammer G., Spiel C., Jandl C. Refractories 4.0 // ВМН Berg-Hüttenmänn. Monatshefte. – 2017. – Vol. 162, № 11. – P. 514-520.
2. Revelo C.F., Colorado H.A. 3D printing of kaolinite clay ceramics using the Direct Ink Writing (DIW) technique // Ceram. Int. – 2018. – Vol. 44, № 5. – P. 5673-5682.
3. Zhu K., Yang D., Yu Z. et al. Additive manufacturing of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ refractory products via Direct Ink Writing // Ceram. Int. – 2020. – Vol. 46, № 17. – P. 27254-27261.
4. Terrani K., Jolly B., Trammell M. 3D printing of high-purity silicon carbide // J. Am. Ceram. Soc. – 2020. – Vol. 103, № 3. – P. 1575-1581.
5. Пивинский Ю.Е., Гришпун Е.М., Гороховский А.М. Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС // Новые Огнеупоры. – 2016. – № 5. – С. 29-39.
6. Пивинский Ю.Е., Ромашин А.Г. Кварцевая керамика – М.: Металлургия, 1974. – 265 с.
7. Del-Mazo-Barbara L., Ginebra M.-P. Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – Vol. 41, № 16. – P. 18-33.