

**3D-ПЕЧАТЬ МАЛОУСАДОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ОГНЕУПОРОВ  
НА ОСНОВЕ ВЯЖУЩЕЙ СУСПЕНЗИИ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА***А.В. МЕЖЕНИН<sup>1</sup>*<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университетE-mail: [avm106@tpu.ru](mailto:avm106@tpu.ru)

Высокоглиноземистые алюмосиликатные огнеупоры на основе муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$  широко распространены в промышленности благодаря доступности исходного сырья и сравнительно высокими показателями огнеупорности, термостойкости, прочности и химической стойкости [1]. Актуальными являются исследования, посвящённые 3D-печати данных материалов методом Direct Ink Writing (DIW), который основан на экструзии пластичной массы печатающей головкой, движущейся по заданным в цифровом виде траекториям [2–5]. Известные материалы для печати основаны либо на смесях на основе глин и каолинов [2, 3], либо на водных суспензиях с добавками полимерных или неорганических связующих [4, 5]. К числу недостатков этих материалов относятся наличие компонентоплавней ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и других), снижающих эксплуатационные свойства изделий, и достаточно высокая усадка (до 20 %) печатных масс.

Альтернативный разрабатываемый подход для 3D-печати алюмосиликатных огнеупоров заключается в использовании композиций на основе электрокорунда и высококонцентрированной вяжущей суспензии (ВКВС) кварцевого стекла, которые отличаются наличием вяжущих свойств и высокой текучестью при высокой концентрации твёрдой фазы (более 80 % мас.). Вибролитьём данных композиций с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~ 250 мкм) 44 – 49 % в силиконовые формы ранее были получены пористые керамические огнеупоры, не уступающие по свойствам промышленным аналогам и отличающиеся общей усадкой при сушке и обжиге менее 5 % [6]. Однако применение данных материалов для 3D-печати затруднено вследствие их неудовлетворительных реологических характеристик (предел текучести менее 1 Па, дилатантный характер течения) [7], что требует дополнительной коррекции их составов, например, за счёт использования полимерных пластификаторов. Актуальность текущих исследований обусловлена необходимостью улучшения печатных свойств композиций из ВКВС кварцевого стекла с электрокорундом с целью разработки технологии 3D-печати алюмосиликатных огнеупоров на их основе.

В работе использовались водные суспензии кварцевого стекла (трубки кварцевые ТК, > 99,95 %  $\text{SiO}_2$ ) с влажностью 20 %, полученные по методике, изложенной в [6, 7]. В качестве наполнителей использовались электрокорунды марки 25А зернистости F150 (~ 75 мкм) и F1200 (~ 3 мкм), взятые в соотношении 9:1 по массе, и магнезиальная шпинель (синтез из  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавкой 1 %  $\text{TiO}_2$  при 1600 °С, фракция 80 – 125 мкм). В качестве модифицирующих добавок применялись полиэтиленгликоль (ПЭГ-400), гидроксипропилметилцеллюлоза (HPMC 20000) и пирогенный  $\text{SiO}_2$  (XYSIL 300).

Исследование свойств материалов проводилось на кубических образцах размером 10×10×10 мм, полученных литьём ВКВС кварцевого стекла с введёнными наполнителями в силиконовые формы. Реологические характеристики композиций определялись на ротационном вискозиметре RVDV-II+ Pro (Brookfield, США) с использованием степенной модели Гершеля-Балкли (1), в которой индекс поведения потока  $n$  определяет ньютоновский ( $n = 1$ ), дилатантный ( $n > 1$ ) или псевдопластичный ( $n < 1$ ) характер течения, а коэффициент консистенции  $K$  характеризует кажущуюся вязкость неньютоновской жидкости.

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad (1)$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига, Па;  $\tau_0$  – предел текучести, Па;  $K$  – коэффициент консистенции,  $\text{Па} \cdot \text{с}^n$ ;  $\gamma$  – скорость сдвига,  $\text{с}^{-1}$ ;  $n$  – индекс поведения потока [8].

Для печати композиций был использован 3D-принтер оригинальной конструкции с подвижным в трёх измерениях столиком и неподвижной печатающей головкой, которая

состоит из поршня, приводимого в движение за счет шагового двигателя, и цилиндрического шприца с рабочим объемом до 250 см<sup>3</sup> со сменным соплом с углом конуса 20 °.

Полученные вибролитьём из наполненных ВКВС кварцевого стекла материалы характеризуются максимальным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 55,6 % и после обжига при 1400–1600 °C сложены в основном фазами кристобалита, образовавшегося при кристаллизации кварцевого стекла, и корунда. При температурах 1500–1600 °C на поверхности зёрен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдается образование муллита 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, который при 1590 °C образует эвтектический расплав с кристобалитом состава 94,5 % SiO<sub>2</sub>, 5,5 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Открытая пористость полученных композитов до обжига составляет 15 % при кажущейся плотности 2,3–2,4 г/см<sup>3</sup> и прочности при сжатии 9–10 МПа. Материалы спекаются до пористости 0,5–1,5 % и кажущейся плотности 2,6 г/см<sup>3</sup> при температуре обжига 1600 °C, их общая усадка не превышает 2–4 %. Замена до 9 % электрокорунда шпинелью MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при обжиге приводит к синтезу кордиерита 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>, который обеспечивает образование жидкой фазы за счёт плавления эвтектической смеси с кристобалитом при температуре 1440 °C. Это приводит к улучшению спекания материалов, увеличению их прочности при сжатии при нормальных условиях с 70–80 МПа до 90–100 МПа и повышению выхода муллита за счёт его кристаллизации из расплава MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Исходная ВКВС кварцевого стекла представляет собой нелинейно-вязкопластичную жидкость ( $n = 0,7$ ) с пределом текучести порядка 0,7 Па. При введении в неё электрокорунда в количестве более 30 % полученная композиция приобретает дилатантный характер течения ( $n = 1,1 - 1,3$ ), при этом её вязкость ( $K < 2 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$ ) и предел текучести (порядка 0,5 Па) остаются достаточно низкими. Дилатансия композиций резко усиливается ( $n > 1,5$ ) при введении MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, что обусловлено уменьшением количества свободной воды суспензии за счёт повышения её pH и адсорбции воды пористой поверхностью частиц шпинели. Улучшению свойств композиций способствует введение в них распространённых в технологии 3D-печати водорастворимых полимерных добавок, таких как ПЭГ и НРМС, обладающих пластифицирующими и водоудерживающими свойствами [8]. Установлено, что композиция, содержащая 67,7 % ВКВС, 5,1 % ПЭГ-400, 0,2 % НРМС 20000 и 27 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является псевдопластичной ( $n = 0,8$ ), имеет предел текучести 25 Па и коэффициент консистенции 25 Па·с<sup>n</sup>, что, однако, недостаточно для эффективного сохранения формы и стабильного потока материалов при печати.

Значительное улучшение печатных свойств композиций достигается при использовании комплексного водно-полимерного пластификатора (ВПП) на основе раствора из ПЭГ-400, НРМС 20000 и XYSIL 300 в качестве стабилизатора и загустителя (соотношение компонентов 10:1:1 по массе, влажность пластификатора 75 %). Для более равномерного распределения полимерных добавок приготовление ВПП производится отдельно, после чего готовый пластификатор смешивается с ВКВС кварцевого стекла до образования однородной суспензии, в которую впоследствии вводится электрокорунд. Оптимальное соотношение ВКВС к ВПП составляет приблизительно 70:30, увеличение количества пластификатора является нерациональным, поскольку полимерные добавки ингибируют вязжущие свойства суспензии. Использование ВПП позволяет значительно увеличить возможное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в печатной массе (до 64–68 %) и обеспечить необходимые для 3D-печати реологические характеристики композиции ( $n = 0,2-0,3$ ,  $K = 120-250 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$ ).

Определение параметров 3D-печати проводилось с использованием композиции состава 65 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 24,5 % ВКВС и 10,5 % ВПП (содержание твёрдой фазы композиции порядка 85 %, соотношение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub> в прокалённом материале 76,7:23,3). Изображение процесса печати и внешний вид полученных образцов представлены на рисунке 1. Использование сопла диаметром 5 мм приводит к деформации изделий при печати вследствие низкой скорости твердения слоёв. Стабильная геометрическая форма изделий достигается при использовании сопла диаметром 3 мм. Уменьшение диаметра сопла до 2,5 мм позволяет

повысить разрешение печати, однако приводит к нестабильности потока материала на начальном этапе печати из-за возрастания сил трения между материалом и экструдером.

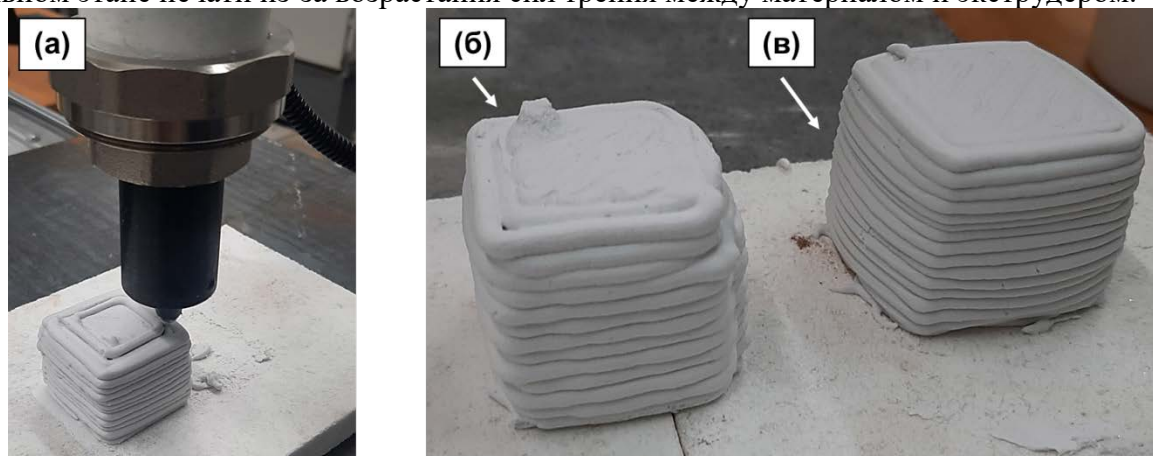


Рисунок 1. Процесс 3D-печати (а) и внешний вид кубических образцов, полученных с использованием сопла диаметром 3 мм (б) и 2,5 мм (в)

Таким образом, предложенный подход позволяет реализовать технологию 3D-печати методом DIW алюмосиликатных огнеупоров с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 76,7 % из печатных масс на основе электрокорунда на связке из ВКВС кварцевого стекла. Дальнейшие исследования должны быть направлены на оптимизацию рабочих параметров и конструкции печатающей головки 3D-принтера, а также на исследование процессов спекания и физико-механических свойств материалов, полученных с применением предложенной технологии.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00471).*

#### Список литературы

1. Dana K., Sinhamahapatra S., Tripathi H.S., Ghosh A. Refractories of Alumina-Silica System // Trans. Ind. Ceram. Soc. – 2014. – Vol. 73. – No. 1. – P. 1–13.
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. – No. 5. – P. 5673–5682.
3. Ordoñez E., Neves Monteiro S., Colorado H.A. Valorization of a hazardous waste with 3D-printing: Combination of kaolin clay and electric arc furnace dust from the steel making industry // Mat. & Des. – 2022. – Vol. 217. – P. 110617.
4. 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. – No. 17. – P. 27254–27261.
5. Yu Z., Yang D., Wang R. et al. Investigation on properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$  complex shaped refractory fabricated by layered extrusion forming // Ceram. Int. – 2020. – Vol. 46. – No. 11. – P. 18985–18993.
6. Sharafiev S.M., Kazmina O.V., Gubanov A.V. et al. Influence of Refractory Fillers on the Properties of Ceramics Based on Highly Concentrated Silica Glass Suspensions // Glass Ceram. – 2024. – Vol. 81. – No. 1–2. – P. 17–23.
7. Шарафеев Ш.М., Казьмина О.В., Губанов А.В. и др. Реологические характеристики высококонцентрированных суспензий на основе кварцевого стекла для 3D-печати огнеупорных изделий // Новые огнеупоры. – 2023. – № 11. – С. 25–30.
8. 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. – No. 16. – P. 18–33.