

УДК 621.762

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2022.6/31>**Жданюк Н.В.**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**Щербань В.О.**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

## ГЕЛЕВЕ ЛИТТЯ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

У статті досліджені фізико-хімічні властивості керамічного матеріалу отриманого методом гелевого лиття. Даний метод формування вивчався з погляду можливості його практичної реалізації, а також з урахуванням обмежень, що можуть виникати при експлуатації виробів. Дослідження підтвердили можливість формування керамічних виробів методом гелевого лиття на основі каоліну Глуховецького родовища з використанням гелеутворювача агару. Цінність методу гелевого лиття полягає у можливості отримання виробів будь-якої геометричної форми. У дослідженні були отримані зразки із суспензії співвідношенням твердої фази до рідкої від 0,3 до 1,8. Зразки із співвідношенням твердої до рідкої фази менше 0,35 мали рідку консистенцію і отримані зразки мали незадовільні механічні та фізико-хімічні властивості. При співвідношенні твердої і рідкої фази вище 1,5 керамічна маса втрачала текучість, що не дало можливості сформувати зразки. Застосування дефлокулянту дозволило отримати зразки з вищим вмістом каоліну. У роботі досліджено повітряну, вогневу та загальні усадки керамічних виробів. Для зразків з вищою концентрацією каоліну у глинистій суспензії характерна нижче значення усадки. Загальна усадка виробів виготовлених із додаванням триполіфосфату натрію ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) знизилася на 2-3% у порівнянні з відповідними зразками без використання електроліту. З метою оцінки механічних властивостей керамічних зразків було досліджено їх міцність на вигин. Отримані зразки характеризуються високими механічними властивостями. Міцність на вигин зразків лежала у діапазоні 4,7÷9,5 МПа. Встановлено, що міцність керамічних зразків зростала із збільшенням концентрації каоліну у глинистій дисперсії та підвищенням вмісту дефлокулянта. Дослідження показало, що всі зразки мали задовільні значення водопоглинення (5-10%). З підвищенням вмісту твердої фази у глинистій дисперсії та підвищенням вмісту дефлокулянта у дисперсії водопоглинення зразків зменшувалися. Дослідження лугостійкості керамічних матеріалів показало, що вона не перевищує 51%. Кераміку даного складу недоцільно використовувати в лужних середовищах.

**Ключові слова:** гелеве лиття, дисперсна система, гелеутворювач, усадка, міцність, водопоглинення, водостійкість, хімічна стійкість.

**Постановка проблеми.** Гелеве лиття є одним із перспективних методів формування керамічних матеріалів. Цей метод представляє собою лиття в непористу форму суміші глинистої суспензії і гелеутворювача. Полімеризація такої системи приводить до утворення тривимірного гелю, який утримує керамічні частинки. Таким чином, досягається однорідність керамічних матеріалів, що дозволяє використовувати гелеве лиття для формування нанокompatитних матеріалів, прозорої кераміки та інших мікроструктурних матеріалів [1].

Перші системи гелевого лиття базувалися на використанні акриламід (АМ). Недоліком даної розробки було те, що АМ мав високий ступінь нейротоксичності [2]. Враховуючи, що метод гелевого лиття є унікальним та дає можливість

виготовляти керамічні вироби будь-якої форми та однорідної структури, виникла необхідність пошуку альтернативних малотоксичних або нетоксичних гелеутворювачів.

Також важливим завданням дослідження є можливість виготовлення методом гелевого лиття керамічних виробів на основі місцевої сировини – каоліну Глуховецького родовища та дослідження їх властивостей.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Метод гелевого лиття було розроблено в Національній лабораторії Oak Ridge National Laboratory (ORNL), США, у 1990-х роках [3]. Перші дослідження базувалися на використанні системи акриламід (АМ) – N,N-метиленабісакриламід (МВАМ), де АМ використовується як основний мономер, а МВАМ як зшиваючий. Але широке застосування

було не можливе через високу токсичність полімерної складової.

Інтерес до даного методу гелевого лиття з роками посилювався завдяки його суттєвим перевагам. Даний метод дозволяє отримувати як високощільні матеріали, так і пористі. Також, метод гелевого лиття можливо виготовити вироби з високими механічними властивостями. Так, високі показники міцності на вигин зразків у необробленому стані, дозволяє застосовувати до них додаткову механічну обробку [4]. Простота впровадження методу дозволяє використовувати його для масового виробництва керамічних виробів. Цінність методу також полягає в тому, що низький вміст органіки та легке її видалення під час випалу дозволяє не застосовувати спеціальний етап вигорання. Ефективність цієї техніки формування також актуальна для отримання дуже щільного, тонкого та однорідного продукту [5]. Крім того, зовсім недавно цей метод був успішно поєднаний зі стереолітографією для виготовлення складної форми компонентів, що відкриває цікаві нові розробки у формуванні [6].

Дослідження можливості використання менш токсичних полімерних складових привело до використання систем на основі АМ та 2-гідроксіетилметакрилату (ГЕМА) [7] та ГЕМА з полівініловим піроліденом [8]. Недоліком таких систем є те, що ГЕМА здатен утворювати гелі на водній основі лише на дуже високих рівнях концентрації (8–40 об.%), збільшуючи вартість і час переробки, що суттєво обмежує її промислове використання [9].

Зовсім недавно був запатентований водорозчинний співполімер, що складається з ізобутилену та малеїнового ангідриду, ISOBAM®. Він утворює тіла з однорідною мікроструктурою при високому вмісті твердої фази (до 80 об.%) і низькому вмісті органічних включень в (вміст <1 мас.% по відношенню до керамічного порошку) та забезпечує низьку усадку керамічних виробів та відсутність тріщин [10]. Гелеве лиття з використанням ISOBAM® продемонструвало свою ефективність у процесах виготовлення прозорої кераміки. Крім того, позитивною стороною даного матеріалу є те, що він водорозчинний та малотоксичний. Цей продукт одночасно виконує роль гелеутворювача і диспергатора та утворює твердий каркас у керамічній суспензії при дуже низькій концентрації і при кімнатній температурі. У роботі [11] досліджено вплив рН та електролітів на гелеутворення з використанням ISOBAM®, досліджено дзета-потенціал та криві в'язкості. Отри-

мані матеріали містили високий відсоток твердої фази, вміст гелеутворювача у дисперсії складав 0,1–0,7 мас.%. Однак поведінка дисперсії та гелеутворення із використанням ISOBAM® ще не достатньо вивчена.

Для зниження експлуатаційних ризиків і забруднення навколишнього середовища були випробувані біополімери та природні полімери [12]. До останньої групи належать глобулярні білки, агар і агароза, желатин, карагенан, хітозан і альгінат натрію. Використання біополімерів та природних полімерів підтвердило можливість їх використання в якості гелеутворювача та гарантуючи екологічність процесу. У даній роботі отримано керамічні матеріали методом гелевого лиття на основі місцевої сировини і нетоксичного гелеутворювача агара та вивчено їх властивості.

**Постановка завдання.** Мета роботи – методом гелевого лиття отримати керамічні матеріали на основі каоліну з використанням гелеутворювача агару та дослідити їх властивості.

Для досягнення мети необхідно виконати наступні завдання:

1. Отримати керамічні вироби методом гелевого лиття на основі каоліну.
2. Вивчити вплив вмісту каоліну, гелеутворювача та дефлокулянта на формувальні властивості глинистої суспензії.
3. Визначити вплив вмісту каоліну, гелеутворювача та дефлокулянта на та механічні та фізико-хімічні властивості керамічних зразків.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Вихідним матеріалом для приготування керамічних суспензій використовували каолін Глухівського родовища (фракція 0,1–0,2 мм). Каолін – це гірська порода, глиниста частина якої представлена переважно каолінітом, вміст якого для родовищ України складає 55...60% маси породи. Хімічна формула мінералу –  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ . В якості гелеутворювача використано агар (05040 FLUKA), в якості дефлокулянта – триполіфосфат натрію (Klebrig).

Для приготування розчину агару відповідну наважку додавали невеликими порціями до визначеного об'єму дистильованої води при енергійному перемішуванні. Одержану суміш нагрівали на водяній бані при постійному перемішуванні до повного розчинення частинок агару.

Для приготування глинистої суспензії брали наважку каоліну, поміщали в склянку та добавляли відповідну кількість розчину агару та триполіфосфату натрію. Співвідношення твердої фази до рідкої (т/р) у зразках складало від 0,3 до 1,8.

Одержані суспензії ретельно перемішували на магнітній мішалці до повної гомогенізації. Для проведення гелеутворення суспензію витримували на водяній бані протягом 1 год. за температури 60°C та відливали у силіконові форми розміром 75x30x8 мм. Зразки були висушені на повітрі та відпалені за температури 1200°C протягом 1 години.

Розрахунок повітряної ( $Y_n$ ), вогневої ( $Y_v$ ) та загальної ( $Y_s$ ) усадок зразків визначали за формулами:

$$Y_n = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \cdot 100\% ,$$

$$Y_v = \frac{V_2 - V_3}{V_1} \cdot 100\% ,$$

$$Y_s = \frac{V_1 - V_3}{V_1} \cdot 100\% ,$$

де  $V_1$  – об'єм свіжосформованого зразка;  $V_2$  – об'єм зразка після сушіння,  $V_3$  – об'єм зразка після відпалу.

Границю міцності на вигин визначали за допомогою апарату Biegefestigkeitsprüfer 401 (ФНР). Відстань між опорами складала 25 мм. Зразки матеріалів мали прямокутний перерізу. Розрахунок міцності визначали за формулою:

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot \sigma^2} ,$$

де  $P$  – руйнівне навантаження, Н;  $L$  – відстань між опорами, м;  $b$  – ширина зразка, м;  $\sigma$  – товщина зразка, м.

У роботі також було досліджено водопоглинення зразків. Отримані керамічні вироби занурювали у посудину з водою і витримували протягом 2 годин. Водопоглинення зразка ( $W_i$ ) розраховували за формулою:

$$W_i = \frac{m_B - m_c}{m_c} \cdot 100\% ,$$

де  $m_c$  – маса висушеного зразка,  $m_B$  – маса зразка після витримки у відповідно, г.

Випробування зразків на водостійкість проводили у конічній колбі з водяним холодильником і затвором. Для визначення водостійкості використовували фракцію  $\alpha < 0,315$  мм. Частки пилу видаляли шестиразовою декантацією етиловим спиртом. Маса наважки складала 2 г, а об'єм дистильованої води – 50 см<sup>3</sup>. Нагрівання проводили протягом 1 години за температури 98°C. Водостійкість кераміки ( $X_A$ ) виражали витратою 0,01 н. розчину соляної кислоти, см<sup>3</sup>/г і обчислювали за формулою:

$$X_A = \frac{V - V_T}{m}$$

де  $V$  – об'єм 0,01 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування 25 см<sup>3</sup> контрольного розчину, см<sup>3</sup>;  $V_T$  – об'єми 0,01 н. розчину соляної кислоти, витраченої на титрування 25 см<sup>3</sup> аналізованого розчину, см<sup>3</sup>;  $m$  – маса наважки подрібненого керамічного зразка, г.

Лугостійкість зразків оцінювали по втраті маси. Експерименти проводилися на зразках з вмістом твердої фази у дисперсії 50%. Витримка зразків відбувалася у розчині W(NaOH)=35% при температурі 95-98 °C протягом 1 години. Маса зразків складала 1,5 г, а маса розчину NaOH – 100 г. Розрахунок лугостійкості проводиться за формулою:

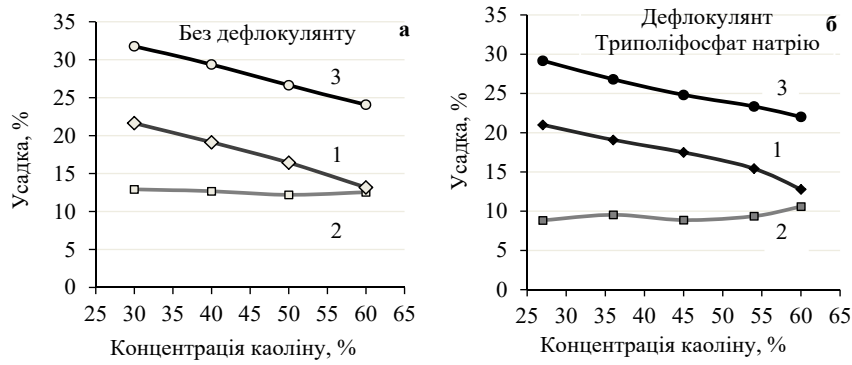
$$X_B = \frac{m - m_1}{m_1} \cdot 100\%$$

де  $m$ ,  $m_1$  – маса наважки проби відповідно до й після випробування, м.

**Виклад основного матеріалу.** Для дослідження були приготовані глинисті суспензії із співвідношенням твердої фази до рідкої від 0,3 до 1,8. Виявилось, що зразки із співвідношенням т/р менше 0,35 мали рідку консистенцію і отримати зразки із задовільними властивостями не вдалося. При співвідношенні т/р фази вище 1,5 керамічна маса втрачала текучість та не вдавалося сформувати зразок. Застосування Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> в якості розріджувача дозволило с зразки з вищою концентрацією каоліну.

Особливістю глиняних мас є те, що при взаємодії з водою вони мають здатність набухати. При висушуванні керамічних мас з поверхні, а потім і з глибших шарів глиняних виробів починає видалятися волога. Зміна розмірів керамічних виробів при їх висушуванні відбувається в результаті зближення глинистих часток під дією капілярного та осмотичного тисків, а також сил міжмолекулярного тяжіння, які виникають при випаровуванні розташованих між ними водних прошарків. Подальше видалення вологи, при досягненні вологості 8–13%, відбувається за рахунок випаровування вологи з пор капілярів. Найбільш інтенсивно зменшуються розміри зразків на першому етапі сушки. По мірі підвищення температури випалу пористість зменшується, маса стає щільніше і, досягнувши максимальної щільності, перетворюється в каменеподібну речовину. При випалі керамічних виробів відбуваються складні хімічні та фізичні процеси.

Зразки з вищою концентрацією каоліну у глинистій суспензії показали меншу загальну усадку (рис. 1, а). Також, на усадку зразків впливає додавання де флокулянтів (рис. 1, б), що дозволяє збільшити текучість глинистої маси та зменшити

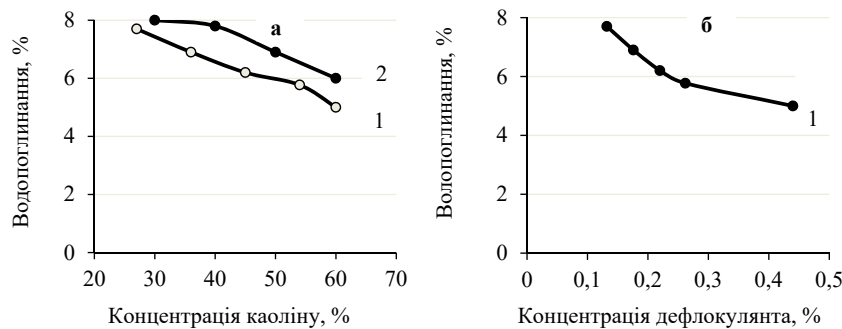
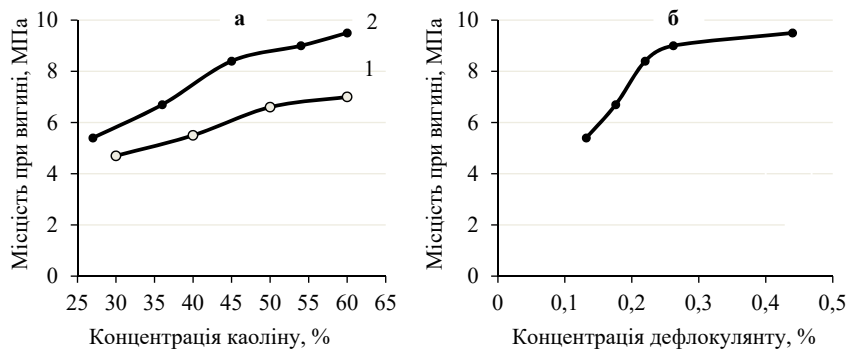


кількість пор у матеріалі. Загальна усадка виробів виготовлених з використанням  $\text{Na}_5\text{P}_8\text{O}_{10}$  знизилася на 2–3% у порівнянні з відповідними зразками без використання дефлокулянту.

З метою визначення міцності зразків у процесі експлуатації було вивчено міцність на вигин. В результаті досліджень встановлено, що зразки мають міцність на вигин 4,7–9,5 МПа. Встановлено, що міцність зразків зростала із збільшенням співвідношення т/р фази у глинис-

тій суспензії, що можна пояснити підвищенням щільності матеріалу (рис. 2, а). З підвищенням вмісту дефлокулянта міцність зразків зростала (рис. 2, б).

Дослідження показало, що всі зразки мали задовільні значення водопоглинення. З підвищенням вмісту твердої фази у глинистій дисперсії водопоглинення зменшувалося, що можна пояснити збільшенням щільності матеріалу та зменшенням кількості пор (рис. 3, а). З підвищенням





вмісту дефлокулянта у дисперсії водопоглинення зразків зменшувалося (рис. 3, б).

Дослідження водостійкості зразків підтвердило, що для всіх зразків характерні високі значення (97,3–99,2%) водостійкості. Вивчення лугостійкості отриманих матеріалів показало, що для обраних зразків із співвідношенням т/р фази рівні 1, лугостійкість не перевищувала 51%.

Такі результати можна пояснити рядом факторів: фазового складу, пористості, густини матеріалу, вмісту в масі глинозему. З отриманих результатів можна зробити висновок, що кераміку даного складу недоцільно використовувати в лужних середовищах.

Аналіз результатів досліджень впливу концентрації агару на міцність зразків та водопоглинення представлені на рис. 4.

**Висновки.** В результаті досліджень отримано керамічні вироби методом гелевого лиття з використанням каоліну Глуховецького родовища та агару. Керамічні вироби з високими формувальними та експлуатаційними властивостями отримано із гли-

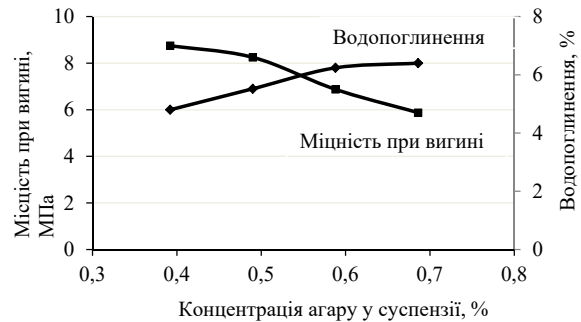


Рис. 4. Залежність властивостей керамічних зразків від концентрації агару

нистих суспензій із співвідношенням твердої і рідкої фаз 0,35÷1,5. Процеси гелеутворення відбулися при вмісті у суспензії 0,4% агару. З підвищенням концентрації каоліну у суспензії збільшилася міцність зразків на вигин, підвищилася водостійкість та знизилася водопоглинення. Використання дефлокулянту триполіфосфату натрію  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  покращило формувальні властивості глинистої суспензії та понизило усадку зразків.

#### Список літератури:

1. Yang J., Yu J., Huang Y. Recent developments in gelcasting of ceramics. J. Eur. Ceram. Soc. 2011. Vol. 31. P. 2569–2591. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.12.035> 41
2. Ganesh I. Hydrolysis-Induced Aqueous Gelcasting: The Latest Concept for Net-Shape Consolidation of Ceramics—A Review. Mater. Manuf. Processes. 2012. Vol. 27. P. 233–241. <https://doi.org/10.1080/10426914.2011.585494>
3. Omatete O.O., Janney M.A., Nunn S.D. Gelcasting: from laboratory development to industrial production. J. Eur. Ceram. Soc. 1997. Vol. 17. P. 407–413. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00147-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00147-1)
4. Kaşgöz A., Özbaş Z., Kaşgöz H., Aydın I. Effects of monomer composition on the mechanical and machinability properties of gel-cast alumina green compacts. J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. P. 3547–3552. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.013>
5. Zhang H., Wang H, Gu H, Zong X., Tu B., Xu P., Wang B., Wang W., Liu S., Fu Z. Preparation of transparent  $\text{MgO} \cdot 1.8\text{Al}_2\text{O}_3$  spinel ceramics by aqueous gelcasting, presintering and hot isostatic pressing. J. Eur. Ceram. Soc. 2008. Vol. 38. P. 4057–4063. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.057>
6. Cai K., Huang Y., Yang J.L. Alumina gelcasting by using HEMA system. J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. P. 1089–1093. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.04.024> 46
7. Cai K., Huang Y., Yang J.L. A Synergistic Low-Toxicity Gelcasting System by Using HEMA and PVP. J. Am. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88. P. 3332–3337. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00602.x>
8. Zhang Y., Cheng Y.-B. Use of HEMA in Gelcasting of Ceramics: A Case Study on Fused Silica. J. Am. Ceram. Soc. 2006. Vol. 89. P. 2933–2935. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01152.x>
9. Moorehead C.A., Blair V.L., Adams J.W. Characterization of novel gel-casting system to make complex-shaped aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Parts. U.S. Army Research Laboratory ARL-TR7620 (march 2016).
10. Shimai S., Yang Y., Wang S., Kamiya H. Spontaneous gelcasting of translucent alumina ceramics, Opt. Mater. Express. 2013. Vol. 3. P. 1000–1006. <https://doi.org/10.1364/OME.3.001000>
11. Lu Y., Gan K., Huo W., Lv L., Liu J., Zhang X., Yan S., Yang J.L., Dispersion and gelation behavior of alumina suspensions with Isobam, Ceram. Int. 2018. Vol. P. 11357–11363. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.03.185>
12. Plucknett K.P., Munro C.D. Bio-polymer based gel casting of ferroelectric ceramics, Adv. Eng. Mater. 2014. Vol. 16. P. 684–698. <https://doi.org/10.1002/adem.201400084>

#### Zhdaniuk N.V., Shcherban V.O. GELCASTING OF CERAMICS

*The article examines the physical and chemical properties of the ceramic material obtained by the gel casting method. This method of formation was studied from the point of view of the possibility of its practical implementation, as well as taking into account the limitations that may arise during the operation of the*

*products. Research has confirmed the possibility of forming ceramic products by the method of gel casting on the basis of kaolin from the Hlukhovetsky deposit using agar gelling agent. The value of the gel casting method lies in the possibility of obtaining products of any geometric shape. In the study, samples were obtained from a suspension with a ratio of solid phase to liquid from 0.3 to 1.8. Samples with a ratio of solid to liquid phase less than 0.35 had a liquid consistency and the obtained samples had unsatisfactory mechanical and physicochemical properties. When the ratio of the solid and liquid phases was above 1.5, the ceramic mass lost its fluidity, which made it impossible to form samples. The use of defloculant made it possible to obtain samples with a higher kaolin content. Air, fire and general shrinkage of ceramic products were investigated in the work. For samples with a higher concentration of kaolin in the clay suspension, a lower value of shrinkage is characteristic. The total shrinkage of products made with the addition of sodium tripolyphosphate ( $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) decreased by 2-3% compared to the corresponding samples without the use of an electrolyte. In order to evaluate the mechanical properties of ceramic samples, their bending strength was investigated. The obtained samples are characterized by high mechanical properties. The bending strength of the samples was in the range of 4.7÷9.5 MPa. It was established that the strength of ceramic samples increased with an increase in the concentration of kaolin in the clay dispersion and an increase in the defloculant content. The study showed that all samples had satisfactory values of water absorption (5-10%). With an increase in the solid phase content in the clay dispersion and an increase in the defloculant content in the dispersion, the water absorption of the samples decreased. A study of alkali resistance of ceramic materials showed that it does not exceed 51%. Ceramics of this composition should not be used in alkaline environments.*

**Key words:** *gelcasting, dispersed system, gelling agent, shrinkage, strength, water absorption, water resistance, chemical resistance.*