

## ГЕЛЕВОЕ ЛИТЬЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены результаты анализа последних исследований зарубежных ученых по разработке технологий гелевого литья для выявления общего состояния и уровня исследований в рассматриваемой области.

**Ключевые слова:** гелевое литье, керамические изделия, суспензия, дисперсионная система, оксидная керамика, пластификаторы, связующие, гелеобразователь, диспергатор, выгорающие добавки, реологические свойства, прочность.

Гелевое литье является перспективным методом получения керамических материалов. Области их применения охватывают такие важнейшие направления прикладного характера, как создание и разработка катализаторов, фильтров, мембран, производство микросхем и многослойных конденсаторов, и могут быть распространены на самый широкий круг научно-производственных задач. Реальные перспективы использования рассматриваемого класса материалов связаны с медицинской отраслью, например производство имплантатов и ортопедических компонентов эндопротезов, замена костной ткани (биокерамика) и т.д.

Современные исследования отечественных и зарубежных ученых по разработке керамических материалов методом гелевого литья носят весьма ограниченный и преимущественно технологический характер, при этом практически отсутствуют работы, в которых рассматриваются физические основы процессов осаждения дисперсной фазы при гелеобразовании. В данной работе приведены результаты анализа последних исследований зарубежных ученых по разработке технологий гелевого литья для выявления общего состояния и уровня исследований в рассматриваемой области.

Гелевое литье представляет собой процесс формирования керамических материалов, основанный на получении керамической суспензии смешиванием порошка с золем растворимого полимера с последующим формованием заготовки и затвердеванием полученной суспензии при гелеобразовании.

Процесс включает получение дисперсной системы из керамического порошка в растворе полимера и литье этой суспензии в непористые формы. Вследствие гелеобразования керамические частицы захватываются в жесткую и однородную полимерную сеть. После образования геля полуфабрикаты могут быть легко извлечены из формы, а затем высушены в контролируемых условиях с дальнейшим спеканием [1].

Исходными материалами для подготовки керамических суспензий являются порошки. В работе [1] в качестве исходного материала использовали керамический порошок  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,7 %) со средним размером частиц примерно 2,9 мкм и значительным разбросом размеров частиц. В работе [2] исходным материалом являлся порошок диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный оксидом иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (3 мол. %), который находился в тетрагональной модификации и состоял из полых сфер размером 0,33–1,0 мкм. Средний диаметр частиц порошка составлял 0,6 мкм. Для изготовления биокерамики предварительно получали порошок гидроксиапатита – химический и кристаллохимический аналог минерального вещества, содержащегося в кости человека [4].

Керамические порошки состоят, как правило, из высокодисперсных частиц, являются низкотекучими, обладают низкой пластичностью. При формировании из них заготовок возникает потребность в применении пластификаторов и связующих веществ, обычно органической природы.

В качестве пластификаторов в многокомпонентном связующем наиболее часто используются органические вещества: поливиниловый спирт, полиэтилен, карбоксиметилцеллюлоза, лигносульфонаты и др.

В качестве связующего вещества возможно использование полисахаридов, которые желатинизируются при охлаждении. Их способность к образованию прочного, жесткого геля в течение очень короткого времени оказалась весьма привлекательна для гелевого литья. В качестве желатинизирующей добавки широко используется агар. В работе [2] в качестве гелеобразователя использовали два вида агара: агар марки Fluka 05040 и Сигма-Aldrich 07049.

Для получения пористых материалов используются выгорающие добавки, например частицы полиэтилена сферической формы и размером 125–300 мкм. Суспензии с большой вязкостью не являются подходящими для гелевого литья, так как неспособны эффективно заполнить литниковую форму, в результате чего свойства полученных формовок будут неудовлетворительны. Для повышения дисперсности и стабильности керамических порошков в суспензии добавляются диспергаторы, снижающие вязкость и напряжение сдвига. В качестве диспергаторов использовался Lорон890 – натриевая соль полиакриловой кислоты (рН 8,0–9,0) [3], SA и SN [1], Dolapix PC 33 (1,22 %) [2].

Общая схема гелевого литья представлена на рисунке. Приготовление суспензии – один из наиболее важных этапов процесса гелевого литья. В предварительно приготовленный раствор мономера или полимера (дисперсионная среда) вводят керамический порошок (дисперсная фаза) и различные добавки, улучшающие реологические свойства суспензии или адгезию к поверхности, такие как диспергатор, пластификатор, связующее вещество и вспомогательное средство для спекания (каолин,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) для получения суспензии с содержанием твердых примесей более 50 об. % После шаро-

вого размалывания в течение 10–24 ч суспензия вакуумируется (вакуум 0,02 атм.) для удаления пузырьков воздуха, захваченных керамической суспензией, после этого суспензия готова к литью [1].

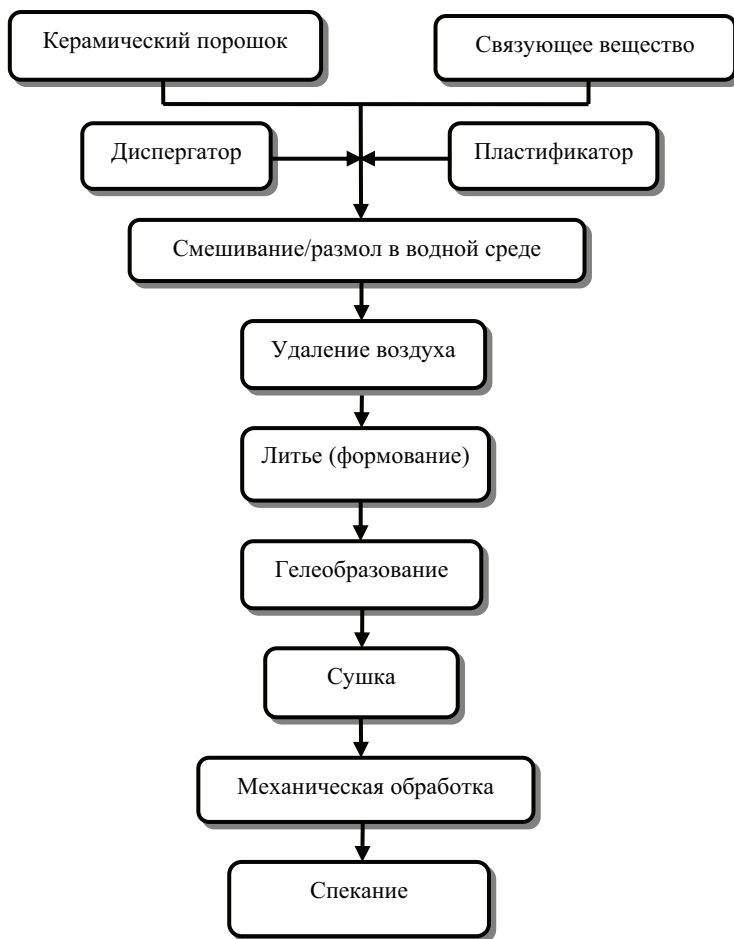


Рис. Общая схема процесса гелевого литья

Суспензии заливаются в формы из оргстекла при температуре 50–60 °С. После этого формы помещаются в водяную баню при 60 °С на 30 мин для получения геле-системы [3].

Чтобы избежать растрескивания и неоднородности образцов, заготовки должны быть тщательно высушены. Сушка проводится по следующей технологии: первоначально все заготовки медленно высушиваются при комнатной температуре в контролируемой влажной атмосфере, после извлечения из формы сушка завершается в статической воздушной среде [1].

Для придания заготовке заданной формы и размеров осуществляется механическая обработка (отрезка, сверление, фрезерование).

Спекание заготовок может производиться при различных температурных режимах. Например, в работе [3] полуфабрикаты нагревались до 600 °С при скорости нагрева 1,0 °С / мин, чтобы сжечь мономеры и другие выгорающие добавки, после чего спекались без давления при 1250 °С в течение 2 ч для уплотнения. Другой вариант спекания включал в себя следующие этапы: нагрев до 1150 °С со скоростью 2 °С мин<sup>-1</sup>, затем до 1550 °С со скоростью 0,5 °С мин<sup>-1</sup> и стабилизацию в течение 2 ч [2].

Относительная плотность спеченного образца из порошка  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляла 97,7 % [2]. При использовании в качестве исходного материала порошка гидроксипатита относительная плотность спеченного образца составляла 96,7 %, средний размер зерна 2,13 мкм, прочность при изгибе 84,6 ± 12,6 МПа, модуль упругости 138 ± 7 ГПа и твердость 4,44 ± 0,35 ГПа [3].

Образцы, полученные из порошка диоксида циркония ZrO<sub>2</sub>, стабилизированного оксидом иттрия Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, испытывали на одноосное сжатие и четырехточечный изгиб. Для плотных образцов (относительная плотность 96,0 ± 1,7 %) прочность на сжатие составляла 2 ГПа, прочность на изгиб 413 ± 110 МПа, модуль упругости при изгибе 170 ± 6 ГПа. Для пористых образцов (относительная плотность 49,3 ± 0,8 %) были получены следующие результаты: прочность на сжатие 38,3 ± 9,4 МПа, модуль упругости на сжатие 10,7 ± 3,5 ГПа, прочность на изгиб 12 ± 5 МПа, модуль упругости при изгибе 13 ± 8 ГПа [1].

У процесса гелевого литья есть много преимуществ, таких как мгновенное затвердевание, возможность получения изделий сложной формы и высококачественных керамических тонколистовых материалов, однородная микроструктура заготовок. Меняя концентрацию исходных материалов, можно получать образцы различной плотности от 49,2 ± 1,5 до 96,0 ± 1,7 [2]. Таким образом, гелевым литьем можно успешно получать как плотные, так и пористые керамические изделия.

### **Список литературы:**

1. Huang Yong, Xing Jun-hui, Xie Zhi-peng. Study of gel-tape-casting process of ceramic materials // Materials science & engineering. – 2002. –Vol. 323, № 1–2. – P. 336–341.
2. Mechanical properties of cellular ceramics by gel-casting: Characterization and modeling / C. Bartuli [et al.] // Materials science & engineering. – 2009. – Vol. 29, № 14. – P. 198–203.
3. Aqueous gel-casting of hydroxyapatite / Biqin Chen [et al.] // Materials science & engineering. – 2006. –Vol. 435–436, № 5. – P. 198–203.

Получено 13.01.2011