

В.В., Гусакова Л.Г., Климов В.В. Кинетика начальной стадии спекания керамики цирконата-титаната свинца. — "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", 12, 1976, № 11, 1995—1999. 8. Верба Л.И., Дегтярева Э.В., Квасман Н.М. Спекание перовскита CaTiO_3 в процессе синтеза. — "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", 11, 1975, № 9, 1622—1625. 9. Богородицкий Н.П., Фридберг И.Д. Высокочастотные диэлектрики. М., 1948. 10. Мамыкин П.С., Стрелов И.К. Технология огнеупоров. М., 1970. 11. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М., 1969. 12. Скана-ви Г.И. Диэлектрические поляризация и потери в стеклах и керамических материалах с высокой диэлектрической проницаемостью. М.—Л., 1952.

УДК 666.293.5

М.Т. Мельник, канд.техн.наук,
Л.Г. Ходский, канд.техн.наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СУСПЕНДИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА БЕЗГЛИНИСТЫХ ЭМАЛЕВЫХ ШЛИКЕРОВ

В связи с тем, что глины, применяемые в качестве суспендирующих добавок в эмалевых шликерах, ухудшают качество получаемых покрытий, в ряде стран осуществляются исследования, направленные на изыскание заменителей глины 1—4. Тем не менее имеющиеся в литературе сведения по этому вопросу весьма ограничены [4].

Целью настоящей работы явилось изыскание мельничных добавок, способных заменить глину в эмалевых шликерах, изучение их влияния на реологические и другие свойства безглинистых шликеров.

В качестве суспендирующих добавок (объектов исследования), вводимых в шликеры некоторых эмалей (ЛК-1, Т-1, 54, 13—111 и др.), использовались кремневая кислота, алюмогель, поливиниловый спирт, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), крахмал, полиакриламид (ПАА).

Изучались реологические свойства безглинистых шликеров по методу НПИ [5] (скорость истечения, густота, кроющая способность, предельное напряжение сдвига) в зависимости от их состава, а также механизм взаимодействия некоторых ПАВ с частицами эмалевой фритты в этих шликерах.

Установлено, что зависимости (рис. 1--2) скорости истечения (W) от нагрузки (F) являются прямолинейными и отсекают на оси абсцисс отрезки, пропорциональные динамическому предельному напряжению сдвига. Следовательно, исследуемые шликеры являются структурированными, упруго-вязкими пластичными системами и подчиняются уравнению Шведова--Бингама [5].

$$\zeta = \theta_c + \eta \frac{dW}{dz},$$

где ζ -- напряжение сдвига, θ_c -- статическое предельное напряжение при сдвиге; $\frac{dW}{dz}$ -- градиент скорости сдвига;

η -- вязкость среды; z -- радиус трубки.

Изменяя состав шликерной суспензии (количество фритты и мельничных добавок), можно управлять свойствами шликеров. Так, величина предельного напряжения сдвига изученных безглинистых шликеров в зависимости от их состава изменяется в пределах 0,012--0,032 Н, кроющая способность 0,01--0,055 кг/м², густота 0,002--0,006 м, подвижность ($\text{tg}\alpha$) 0,4--3,4. Аналогичные параметры содержащих глину шликеров, находятся в тех же пределах [5].

Увеличение концентрации эмалевой фритты в безглинистых шликерных суспензиях приводит к усилению структурированной системы, что согласуется с представлениями [6]. Наиболее отчетливо это можно проследить на примере шликера, содержащего в качестве суспендирующей добавки раствор ПАА (см. рис. 1). Структурирование 0,3% раствора ПАА без фритты весьма слабо выражено (предельное напряжение сдвига -- 0,1Г, подвижность высокая -- 0,9). С введением эмалевой фритты в этот раствор предельное напряжение сдвига увеличивается и изменяется в зависимости от концентрации ПАА в пределах 0,5--2,2Г, а подвижность падает до 0,1. Это можно объяснить исходя из предположения, что частицы фритты становятся дополнительными узлами существующей в растворе структурной сетки. Реологические свойства эмалевых шликеров (см. рис. 2) зависят также от концентрации и вида суспендирующих и электролитических добавок.

Представляло значительный интерес изучение знака и величины электрокинетического потенциала (ζ -потенциала) частиц фритты и изменение этих величин при введении суспенди-

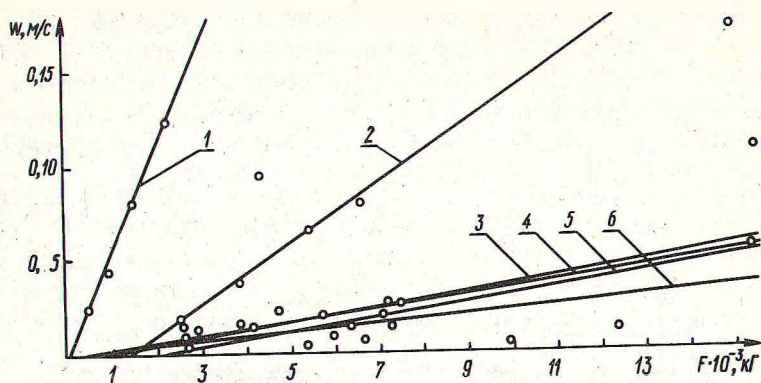


Рис. 1. Зависимость скорости истечения (w) от нагрузки (F) эмалевых шликеров с различными концентрациями ПАА и электролитами (на 100 вес.ч. фритты Т-1): 1 — 0,3% ПАА/ (без фритты); 2 — 5% глины; 3 — 0,15% ПАА; 4 — 0,8% ПАА, NH_4OH ; 5 — 0,15% ПАА, K_2CO_3 ; 6 — 0,3% ПАА.

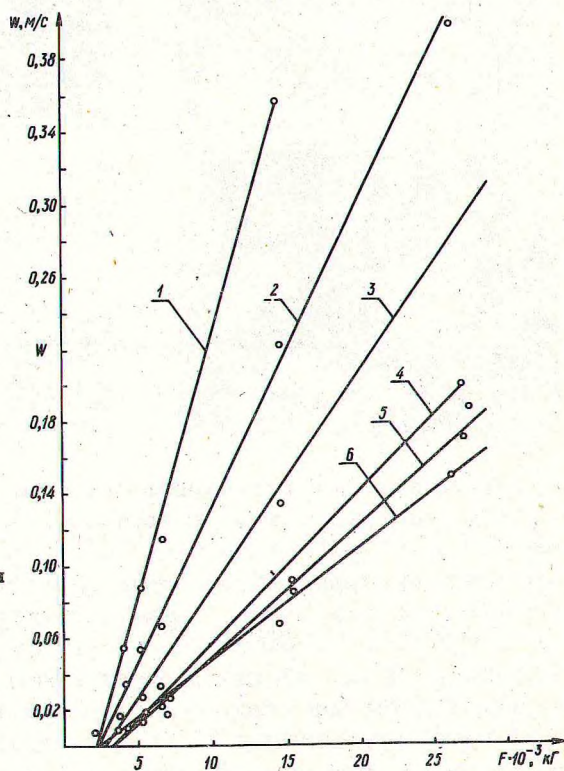


Рис. 2. Зависимость скорости истечения от нагрузки эмалевых шликеров с различными суспендирующими добавками (на 100 вес. ч. фритты Т-1): 1 — 5% глины; 2 — 0,5 крахмала; 3 — 0,3 ПАА, NaCl ; 4 — 0,5 ПАА, 20% SiO_2 , NaCl ; 5 — 0,15 ПАА, 20% SiO_2 ; 6 — 0,15 ПАА.

рующих добавок. Исследования, проведенные с помощью электрофоретического метода [7] показали, что ξ -потенциал частиц фритты Т-1, 54, 579, 13--111 в дистиллированной воде изменяется в пределах 0,004--0,14 В. Суспендирующие добавки (ПАА, КМЦ и др.) и электролиты (KCl , NH_4Cl) способствуют снижению абсолютной величины ξ -потенциала частиц фритты вплоть до нулевого значения. При этом седиментационная устойчивость шликера сохраняется, так как исчезновение ξ -потенциала означает не снятие зарядов с поверхности частицы фритты, а лишь их компенсацию зарядами электролитов противоположного знака.

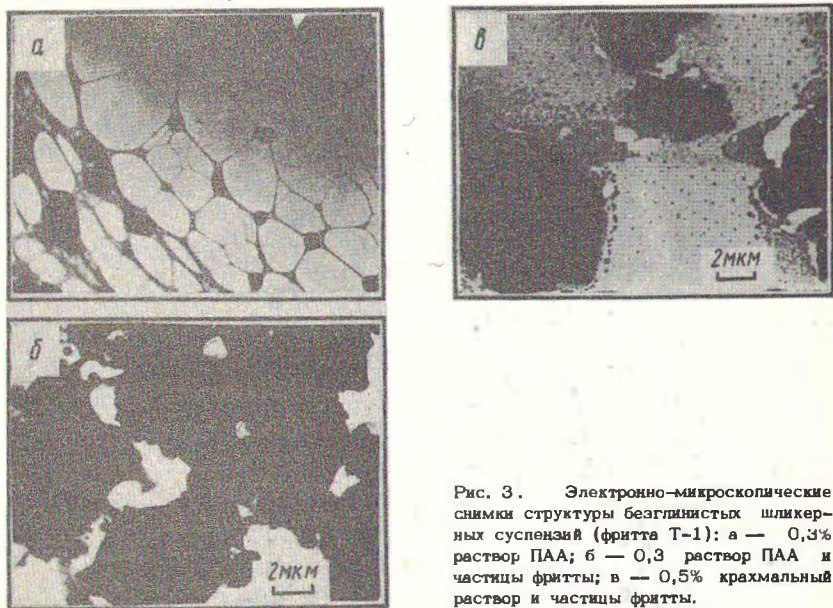


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки структуры безглинистых шликерных суспензий (фритта Т-1): а — 0,3% раствор ПАА; б — 0,3% раствор ПАА и частицы фритты; в — 0,5% крахмальный раствор и частицы фритты.

Изучение механизма взаимодействия полиакриламида с частицами эмалевой фритты с помощью электронной микроскопии показало, что водный раствор ПАА (концентрация 0,3--0,05%) образует пространственную сетчатую структуру, состоящую из центров стяжения и нитеобразных связей между ними (рис. 3, а). Внесенные в раствор ПАА частицы фритты вызывают разрыв связей и способствуют образованию локализованных глобулярных форм макромолекул полимера. Если у частиц фритты суммарный отрицательный заряд, то вследствие их неправильной формы и под влиянием катионов, внесенных электролитами, отдельные их участки имеют более низкий заряд. На этих "ак-

тивных" участках под влиянием электростатических сил и закрепляется полиакриламид. Усиленная в результате этого структура системы ограничивает движение частиц и способствует повышению их седиментационной устойчивости (3,б).

Структура шликера на основе крахмального клейстера имеет иной вид (3,в). В этом случае наблюдается обволакивание эмалевых частиц крахмалом, который, адсорбируясь, образует оболочку, являющуюся как бы структурно-механическим барьером, препятствующим слипанию частиц.

Следовательно, для улучшения седиментационной устойчивости суспензии электрические факторы, по-видимому, не всегда играют решающую роль. Согласно [6], для стабилизации грубых суспензий, каковыми являются эмалевые шликеры, желательно применять вещества, образующие на поверхности частиц либо прочный адсорбционный слой, либо достаточно устойчивую структуру дисперсионной среды.

Вывод. Установлено, что путем введения в качестве суспендирующих добавок полиакриламида, крахмала, поливинилового спирта и других веществ можно получить эмалевые шликеры с хорошими реологическими показателями.

Л и т е р а т у р а

1. Патент ГДР, кл. 48с, 5(00)с23 / №60677, 1967. 2. Патент США, кл. 117—129, № 3278332, 1963. 3. Эйдук Ю.Я. и др. Исследования в области электроосаждения стеклоэмалей. — "Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла", Тез. докл. республ. совещ. Рига, 1973, 91. 4. Певзнер Б.З. Влияние суспендирующих добавок на свойства эмалевых покрытий. — "Стекло и керамика", 1973, № 9, 16—17. 5. Эмалирование металлических изделий. Под ред. В.В. Варгина. М., 1972, 71, 435. 6. Ребиндер П.П., Таубман А.Б. Замечание к вопросу об агрегативной устойчивости дисперсных систем. — Коллоидный журнал, т. 23, 1961. 359. 7. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной химии. М., 1961, 88.