

SECTION 9. Chemistry and chemical technology.

Derjabin Vladimir Andreevich

Professor, Doctor of Technical Sciences,
Head of the Department "Technology of glass"
Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

Tochilova Irina Sergeevna

master of chemical engineering, graduate student
Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

**STUDY OF CAPILLARY-CRYSTALLIZATION INTERACTIONS
DURING DRYING ENAMEL SLIP**

Daylight drying the slurry from the system of solid components (the frit particles, quartz sand) are connected to liquid layers accompanied by changes in the structure of the suspension. The work on model systems measured capillary force of the crystallization of interaction through the liquid layer of enamel slip and its leachate. It is shown that after the evaporation of the liquid crystalline aggregates are formed, anchoring the solid particles, and found a different behavior of the particles with the composition of liquid contact.

Keywords: slip enamel, enamel frit particles, capillary interaction, crystallization interaction.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНО-КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ПРОЦЕССЕ СУШКИ ЭМАЛЕВОГО
ШЛИКЕРА**

Переход при сушке от шликера к системе из твердых компонентов (частиц фритты, кварцевого песка), соединенных жидкими прослойками сопровождается изменением структуры суспензии. В работе на модельных системах измерены силы капиллярно-кристаллизационного взаимодействия через жидкие прослойки эмалевого шликера и его фильтра. Показано, что после испарения жидкости формируются кристаллические сростки, закрепляющие твердые частицы, а также обнаружено различное поведение частиц при изменении состава контактной жидкости.

Ключевые слова: эмалевый шликер, частицы эмалевой фритты, капиллярное взаимодействие, кристаллизационное взаимодействие.

При подготовке шихты для варки стекла и эмалевых фритт особое значение придается получению однородной смеси сырьевых компонентов. На это направлено диспергирование материалов, создание условий для предотвращения разделения подготовленной шихты из-за разной плотности сырьевых компонентов (сегрегация). Для предотвращения такого разделения используют разные приемы: увлажнение материала, окомкование. Первый способ является наиболее распространенным. При попадании капелек воды между твердыми частицами шихты, формируются капиллярно-водные прослойки, вызывающие притяжение частиц. Силы капиллярного притяжения проявляются при небольшом содержании влаги в шихте. Возникающие при малом содержании влаги между твердыми частицами водные мениски вызывают капиллярное притяжение и сближение частиц. Следовательно, шихта становится более связанной и более связанной и при полном испарении влаги - однородной. Физическая влага повышает ее теплопроводность и снижает унос пылевидных частиц. Так как роль капиллярных сил в процессах подготовки стекольной и эмалевой шихт существенна, возникает необходимость их изучения [1, с.104].

Данная работа посвящена изучению капиллярно-кристаллизационного взаимодействия частиц в процессах сушки эмалевого шликера. Для изучения сил сцепления использовали модель капиллярного контакта «шарообразная частица – жидкая прослойка – плоская подложка». Эта модель наиболее хорошо описывает капиллярные контакты, возникающие в реальных дисперсных системах [1, с. 105].

Экспериментально изучили капиллярно-кристаллизационную прочность трех видов шликера и их фильтратов. Применительно к эмалевому шликеру подобные исследования производятся впервые.

В процессе сушки шликера испаряется свободная вода между твердыми частицами. По мере испарения воды концентрация солей увеличивается. При удалении воды твердые частицы и частицы глины сближаются, что выражается в усадке и образования воздушных пустот.

Из-за уменьшения объема жидкости появляются изолированные капиллярные прослойки между частицами. Возникающие на контактах твердых частиц вогнутые капиллярные перешейки вызывают сближение твердых поверхностей. При сушке твердые частицы стягиваются капиллярными мостиками друг с другом и с поверхностью изделия, и формируется бисквит. На стадии свободного капиллярного сцепления отдельных частиц силы притяжения могут вносить вклад в перестройку структуры суспензии. До момента образования кристаллических сростков возможна переориентация и сближение твердых составляющих маловодной суспензии. Чем больше сила капиллярного притяжения, тем вероятнее локальное уплотнение и переориентация твердых частиц.

Отмеченные выше закономерности поведения капиллярно-дисперсной системы стали целью наших исследований. В ходе опытов стеклянная частица контактировала с жидкой фазой с момента нанесения капельки на нее. На протяжении всего эксперимента проходило постоянное испарение воды из жидкой фазы. Можно выделить 4 характерных этапа экспериментального определения капиллярно-кристаллизационной прочности. Они схематически изображены (рис.1).

Этап I – начало опыта. Капелька исследуемой жидкости нанесена на верхнюю стеклянную шарообразную частицу. Модельная частица отведена от плоской нижней подложки.

Этап II – Плоская подложка с помощью микровинта подводится к стеклянной частице. Капелька исследуемой жидкости образует мениск между шариком и подложкой. Это положение присутствует как при сведении, так и при разведении стеклянной частицы и подложки.

Этап III – Плоская подложка соприкасается со стеклянной сферической частицей.

Этап IV – Стеклянная частица отведена от плоской подложки, при этом капельки испытуемой жидкости находятся как на стеклянной частице, так и на плоской подложке.

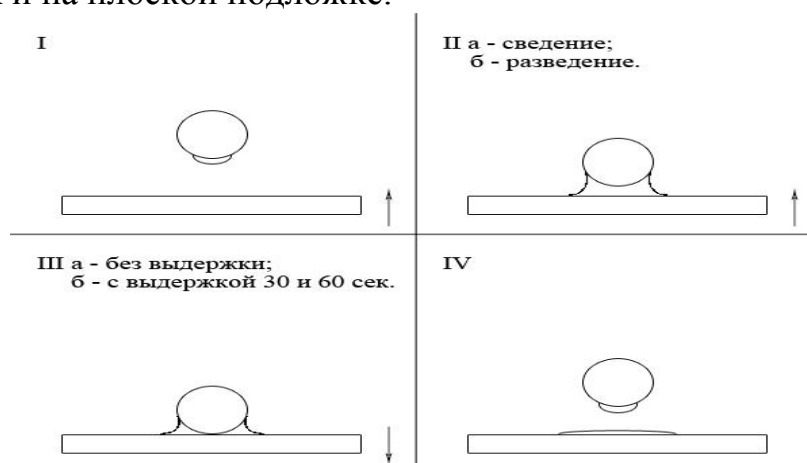


Рисунок 1 - Схемы расположения модельных частиц на разных стадиях проведения экспериментов

В качестве капиллярной жидкости использовали различные составы эмалевых шликеров и их фильтратов.

Для наружного шликера и «комби» - грунта характерны следующие компоненты: фритта (3 марки), мелкодисперсный пылевидный кварцевый песок, глина и нитрит натрия.

Шликер покровной эмали содержит фритту, глину, мочевины.

Предварительно были проведены опыты, где в качестве капиллярной прослойки использовалась дистиллированная вода. Изучили зависимость капиллярной силы с изменением объема жидкой прослойки. При увеличении объема жидкой фазы капиллярная сила сцепления

уменьшается. Следовательно при выдержки когда объем жидкости будет уменьшаться из-за испарения капиллярная сила должна возрасть [2, с. 7].

При переходе к изучению сил притяжения капиллярной прослойки шликера и его водной составляющей получили иные результаты. Рассмотрим наиболее характерные особенности притяжения частиц через фильтраты различных шликеров.

Характерная особенность сцепления частиц через фильтрат шликера покровной эмали - постоянство полученных значений. Постоянство силы можно объяснить тем, что с уменьшением времени выдержки уменьшается объем жидкой прослойки, но при этом концентрация солей увеличивается. Первый фактор должен вызывать рост капиллярной силы, но этот эффект компенсируется уменьшением поверхностного натяжения за счет увеличения поверхностно активных частиц (рис.2).

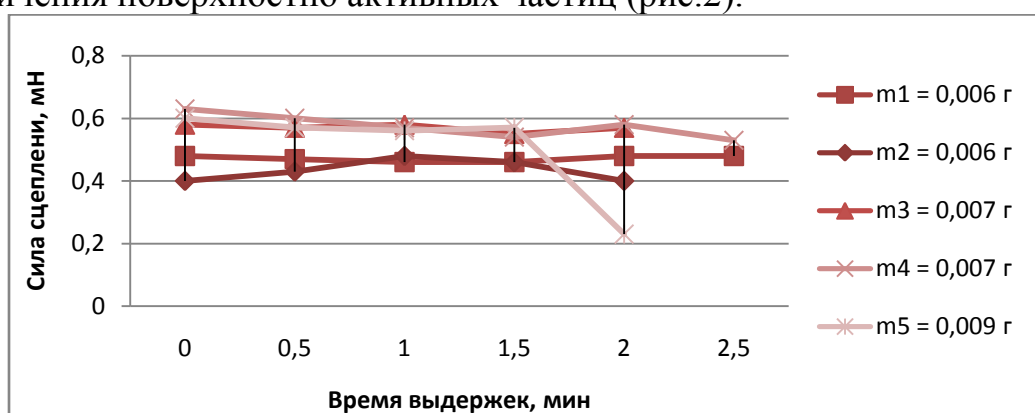


Рисунок 2 - Изменение со временем силы сцепления модельных частиц (в качестве капиллярной прослойки использована водная составляющая шликера покровной эмали)

Для фильтрата шликера наружного грунта удалось зафиксировать спонтанное увеличение силы сцепления, вызванное образованием сростков кристаллов и сцеплением частиц высушенной глиной (рис.3).

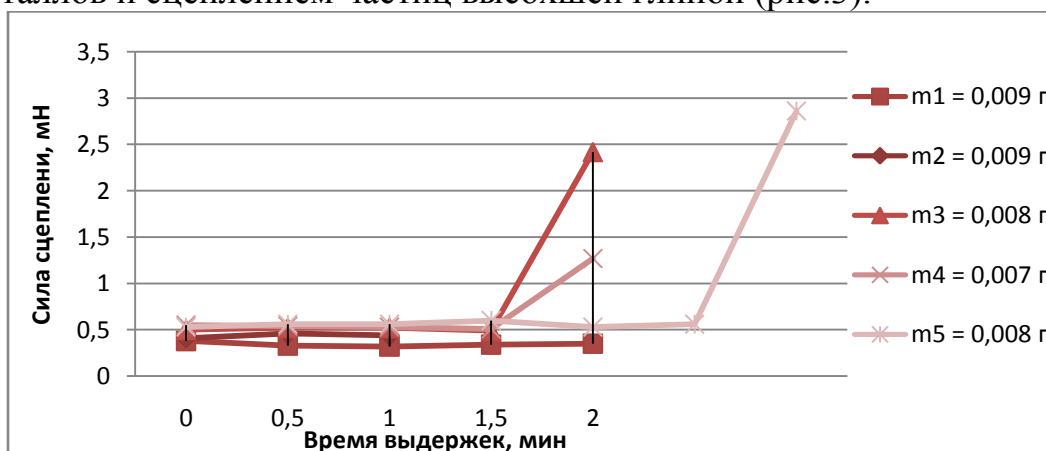


Рисунок 3 - Изменение со временем силы сцепления модельных частиц (в качестве капиллярной прослойки использована водная составляющая шликера наружного грунта)

Для фильтрата «комби»-грунта удалось провести большое количество измерений. Подобный эффект оказался не характерным для фильтрата комби-грунта, где удалось провести большее количество измерений (рис.4).

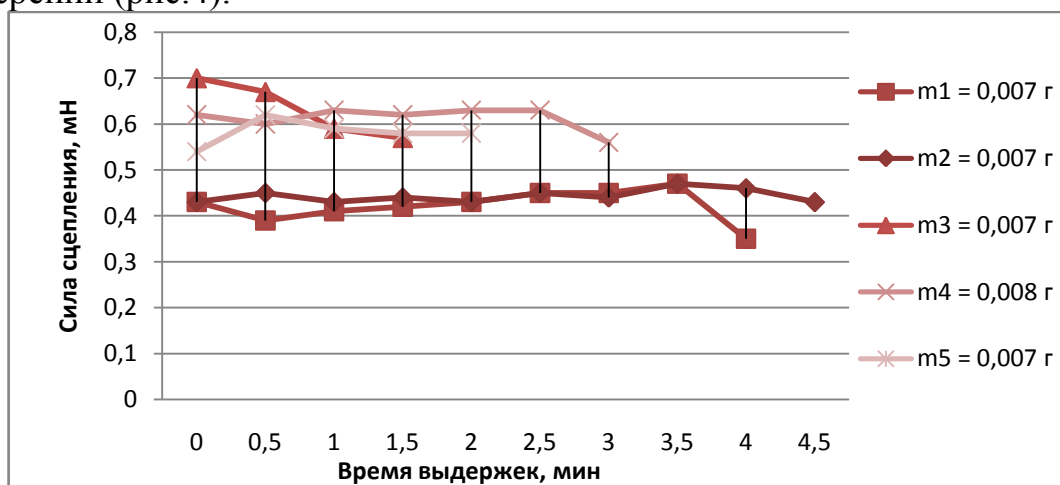


Рисунок 4 - Изменение со временем силы сцепления модельных частиц (в качестве капиллярной прослойки использована водная составляющая шликера «комби»-грунта)

Последующие опыты проводились с использованием шликеров различного состава. Оказалось, что в этих случаях сила сцепления превышает силу, которую удавалось зафиксировать для фильтратов. Это связано с увеличением вязкости капиллярной жидкости и ее массы. Для шликера покровной эмали характерно быстрое образование твердых перешейков и как следствие прилипание к подложке. Это связано с тем, что количество жидкой фазы невелико (не более 40 процентов) и процесс испарения из мелкой капельки протекает быстрее. Так в интервале времени одна минута наблюдались случаи, когда удалось зафиксировать только одну точку (рис.5).

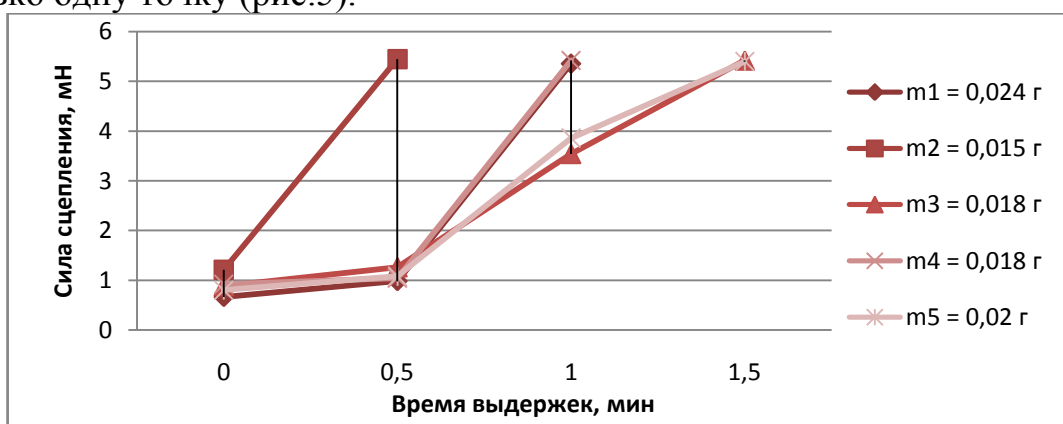


Рисунок 5 - Изменение со временем силы сцепления модельных частиц (в качестве капиллярной прослойки использован шликер покровной эмали)

Для наружного грунта время выдержки увеличивается по сравнению с покровной эмалью, что связано, по-видимому, с более низкой вязкостью. В тоже время наблюдались случаи, когда стеклянный шарик не удавалось оторвать от стеклянной подложки в связи с ограниченным пределом измерения торсионных весов, силы сцепления оказывались очень высокими. Максимальная сила сцепления зафиксированная торсионными весами 5,28 мН.

При исследовании «комби» - грунта количество измерений значительно увеличилось, так как вязкость здесь еще меньше. Важно отметить, что в этой серии опытов чаще всего шарик не отрывался от стеклянной пластинки и именно для шликера наружного грунта чаще всего сила сцепления была максимальной и превышала предел измерения весов. Максимальная зафиксированная сила равна 5,54 мН.

По результатам выше проведенных исследований следует отметить, что в шликере наружного грунта наблюдается замедленное формирование капиллярно-кристаллизационного контакта. У покровного шликера и комби-грунта даже при выдержки в 30 секунд встречаются кривые мгновенного нарастания прочности при первом и втором контакте. У наружного шликера даже при третьем прочность нарастает в замедленном режиме.

Выводы:

1. При сушке шликера испарение жидкости формирует капиллярно-кристаллизационную прочность контактов твердых частиц.

2. Природа капиллярной жидкости определяет характер капиллярно-кристаллизационного контакта. В частности, для дистиллированной воды наблюдается только капиллярное притяжение частиц. При использовании фильтратов шликера отмечено капиллярно-кристаллизационное взаимодействие. Для контактной жидкости из шликеров комби-грунта, покровной и наружной эмали характерно более прочное соединение частиц.

3. Время сохранения капиллярного контакта частиц пропорционально массе капельной жидкости.

Литература:

1. Дерябин В.А., Парамонова О.Л., Точилова И.С. Исследование процессов формирования эмалевого покрытия на стадии сушки шликера // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы докл. XIV Всерос. Конф. им. проф. Л.П. Кулева (Томск, 13-16 мая 2013 г.). - Т. 1. - Томск, 2013. - С. 104-106.

2. Дерябин В.А., Фарафонтова Е.П., Малыгина О.Л. Капиллярное противодействие сегрегации частиц в процессах подготовки стекольной шихты // Стекло и керамика. - 2006. - №1. - С. 7-9.