

УДК 332.23

РОЛЬ ДОБАВОК В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛАСТИЧНОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ МАССЫ (КОАГУЛЯЦИОННО-ТИКСОТРОПНОЙ СТРУКТУРЫ)

С.Ж. Жекишева

Показано влияние минеральных добавок на коагуляционно-тиксотропную структуру и технологические свойства фарфоровой массы.

Ключевые слова: состав; структура; добавки; смачиваемость; коагуляция; поверхностное натяжение.

К одному из наиболее эффективных способов модифицирования структуры, а следовательно, и регулирования свойств керамического материала относится введение в его состав ряда добавок.

Первая стадия процесса изготовления фарфора – это образование коагуляционно-тиксотропной структуры (КТС). На этой стадии исходные компоненты подвергаются мокрому помолу в шаровых мельницах до заданной дисперсности. В образующуюся в ходе процесса дисперсную систему вводят добавки, которые в зависимости от растворимости в дисперсионной среде делят на нерастворимые, трудно- и легкорастворимые. Естественно, что легкорастворимые добавки обеспечивают полную смешиваемость с основными компонентами на молекулярном уровне, что сопровождается последующим значительным снижением температуры спекания фарфоровых масс.

При использовании нерастворимых минеральных добавок необходимо учитывать следующие факторы: минеральную форму (размолоспособность, способность к механоактивации с другими компонентами массы и т. д.), исходный размер частиц, степень равномерности распределения добавки по объему фарфоровой массы и др.

Исследования, выполненные с помощью электронного зондирования образцов фарфора с добавками оксидов кальция и магния, показали, что при введении их в состав масс в виде стеатита, тремолита или диопсида без предварительного измельчения до размера частиц не более 10 мкм они плохо диспергируются в процессе помола, и в массе остаются зерна размером до 100–150 мкм, которые не растворяются в алюмосиликатном расплаве при обжиге. Такие добавки не оказывают положительного влияния на снижение температуры спекания фарфора и его свойства.

Минеральные добавки – электролиты, растворимые в дисперсионной среде, могут оказывать пептизирующее (например, боратный мел) или коагулирующее действие на фарфоровую суспензию. Согласно закону Шульце – Гарди, коагулирующий эффект электролита зависит от заряда иона и его концентрации: с увеличением заряда иона требуется меньшая концентрация добавки. Для процесса пептизации справедлива обратная закономерность. Поэтому даже небольшое растворение кальций-магнийсодержащей добавки в дисперсионной среде способствует коагуляции фарфоровой суспензии, а введение боратного мела, содержащего примеси соли натрия, – ее пептизации.

При выборе добавок для использования на этой стадии технологического процесса изготовления фарфоровых изделий необходимо обеспечить полное диспергирование вводимого дополнительного компонента. Если это условие не реализовано, т. е. осуществлено лишь неполное диспергирование, то, несмотря на высокую кажущуюся плотность материала сформованного изделия, спекание в области агрегирования частиц происходит стремительно, что приводит к аномальному росту зерен и образованию участков с неоднородной структурой.

Для получения основных представлений о явлениях когезии и диспергирования частиц в жидкости приведем некоторые сведения о проявлении сил взаимодействия между частицами, а также о смачиваемости твердых частиц жидкостью.

Взаимодействие между частицами, обусловленное силами Ван-дер-Ваальса, и смачиваемость. Обычно в системе, состоящей из множества частиц, агрегированное состояние энергетически более низкое, чем диспергированное, и поэтому оно более стабильно. Вследствие этого

частицы часто коагулируют. Стремление к коагуляции обусловлено значительной поверхностной энергией каждой отдельной частицы.

Однако если частицы сгруппировались, и пара частиц соприкасается друг с другом, то, естественно, поверхностная энергия высвобождается, и состояние системы становится более стабильным. Степень развития этого явления возрастает с уменьшением размера частиц. Так, между агрегированными частицами микроскопических размеров действуют силы притяжения, аналогичные силам межмолекулярного взаимодействия, называемыми силами Ван-дер-Ваальса (V_A). Если обозначить расстояние между центрами взаимодействующих частиц R , радиус частиц r , то V_A можно рассчитать по формуле

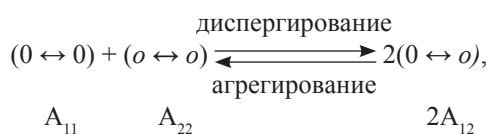
$$V_A = -A/6 \left\{ 2r^2 / (R^2 - 2r^2) + 2r^2 / R^2 + \ln(1 - 4r^2 / R^2) \right\}, (1)$$

где A – коэффициент сил притяжения, определяемый сочетанием веществ и называемый константой Гамакера (автора данной теории). Константу Гамакера, равную общей сумме сил взаимодействия Ван-дер-Ваальса между однородными и разнородными частицами, определяют по формуле

$$A = A_{11} + A_{22} - 2A_{12},$$

где A_{11} – константа Гамакера, отражающая взаимодействие между молекулами твердого тела; A_{22} – то же между молекулами жидкости; A_{12} – то же между молекулами жидкости и твердого тела.

Как видно из уравнения (1), данные в скобках являются функцией размера частиц и расстояния между ними. Если обозначить молекулу твердого тела символом 0 , молекулу жидкости – o , то процесс диспергирования агрегированных твердых частиц в жидкости можно описать следующим образом:



Для уменьшения сил притяжения между молекулами необходимо уменьшить A_{11} и A_{22} и увеличить A_{12} . Иными словами, это означает уменьшение сил притяжения между молекулами одинакового вида и увеличение сил притяжения между молекулами различных видов. Такое условие отвечает вполне удовлетворительному смачиванию.

С другой стороны, термодинамически смачивание твердого тела жидкостью выражается с помощью угла смачивания и коэффициента растекания. Если на поверхность твердого тела нанесена капля жидкости, то в такой системе присутствуют

три различных поверхности раздела фаз: между твердым телом и газом, жидкостью и газом и, наконец, между жидкостью и твердым телом. Поверхностное натяжение на границе раздела этих фаз обозначим $\sigma_{тг}$, $\sigma_{жг}$ и $\sigma_{тж}$ соответственно. Линия пересечения всех трех поверхностей раздела фаз называется линией смачивания. Замкнутая линия смачивания образует периметр смачивания. Угол θ между поверхностями жидкость – газ и твердое тело – жидкость называется углом смачивания.

Рассматривая силы поверхностного натяжения как силы, приложенные перпендикулярно единице длины периметра смачивания и действующие по касательной к соответствующим поверхностям (рисунок 1), можно записать условие равновесия этих сил, выражаемое уравнением Юнга:

$$\sigma_{тг} = \sigma_{тж} + \sigma_{жг} \cos \theta$$

$$\text{или} \quad \cos \theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тж}) / \sigma_{жг}.$$

В зависимости от значения равновесного краевого угла смачивания различают следующие случаи:

- 1) краевой угол острый: $\theta < 90^\circ$, т. е. $\cos \theta > 0$; при этом говорят о смачивании (или ограниченном смачивании) поверхности жидкостью;
- 2) краевой угол тупой: $\theta > 90^\circ$, $\cos \theta < 0$; тогда говорят о несмачивании (или плохом смачивании) поверхности жидкостью;
- 3) равновесный угол не устанавливается, и капля растекается в тонкую пленку. В этом случае говорят о полном смачивании (или растекании).

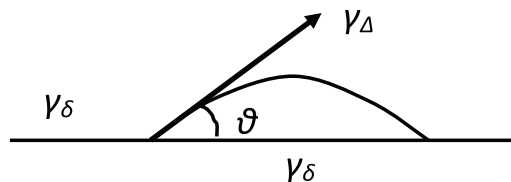


Рисунок 1 – Схема действия сил на каплю жидкости, находящуюся в состоянии равновесия на поверхности твердого тела

В соответствии с уравнением Юнга смачиванию отвечает условие $\sigma_{тг} > \sigma_{тж}$, несмачиванию – $\sigma_{тг} < \sigma_{тж}$, растеканию – $\sigma_{тг} < \sigma_{тж} + \sigma_{жг}$. При исключительно хорошей смачиваемости жидкость не может находиться в состоянии покоя, а сразу же растекается по поверхности твердого тела. Тогда в качестве показателя смачиваемости используют коэффициент растекания, определяемый по формуле

$$W_p = \sigma_{тг} - \sigma_{тж} - \sigma_{жг}.$$

Хорошее смачивание и растекание возможны при большой работе адгезии (когда молекулярная природа жидкости и твердого тела близки) и при

низкой работе когезии (когда поверхностное натяжение жидкости мало). Иными словами, уменьшая $\sigma_{тж}$, можно улучшить смачиваемость, что будет соответствовать увеличению константы Гамакера A_{12} . Подобно тому, как величины поверхностного натяжения $\sigma_{тг}$ и $\sigma_{жг}$ служат показателями свойств, отражающих действие сил притяжения между одинаковыми молекулами в макроскопических размерах, константы Гамакера A_{11} и A_{22} относятся к показателям свойств, отражающих действие тех же сил в микроскопических размерах.

Таким образом, изучение влияния добавок на начальных стадиях технологического процесса изготовления керамических изделий способствует оптимизации технологических режимов изготовления с целью создания инновационных технологий, обеспечивающих возможность получения конкурентоспособных керамических изделий.

Список использованных источников

- Августиник А.И.* Керамика / А.И. Августиник. Л.: Стройиздат, 1975.
- Вакалова Т.В.* Глины, особенности структуры и методы исследования / Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас, В.И. Верещагин и др. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2002.
- Верещагин В.И.* Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений / В.И. Верещагин, В.В. Козик, В.И. Сырякин. Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 1998.
- Масленникова Г.Н.* Керамические материалы / Г.Н. Масленникова, А.Р. Мамаладзе, С. Мидзута и др. М.: Стройиздат, 1991.
- Пыжова А.П.* Дефекты тонкокерамических изделий / А.П. Пыжова, В.В. Коробкина, В.С. Косов. М.: Легкопромбытиздат, 1993.
- Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. М.: Химия, 1988.
- Югай Н.С.* Методика изучения и оценки качества фарфора с помощью автоматических анализаторов изображения / Н.С. Югай, В.М. Логинов, Т.Л. Неклюдова. М.: ВИМС, 1993.