

УДК 666.29.022
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ БЕЗГЛИНИСТЫХ
СТЕКЛОЭМАЛЕВЫХ ШЛИКЕРОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА
ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

д.т.н., проф. В.И. Большаков, к.т.н., доц. Ю.Л. Савин, д.т.н., проф. А.П. Приходько, д.т.н., проф. Л.С. Савин, к.т.н., доц. А.В. Дзюбан, ас. Т.В. Спильник, студ. Е.Ю. Савин, студ. Е.Б. Залогина.

ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры»

Постановка проблемы. В настоящее время в связи с необходимостью получения шликеров с заданными рабочими свойствами и с острым дефицитом некоторых ранее широко используемых в эмалировочной промышленности глин, месторождения которых практически выработаны, изыскание новых суспендирующих материалов для получения устойчивых эмалевых суспензий является весьма актуальной проблемой. Кроме того, не изучены структурно-механические и технологические свойства шликеров на основе галогенсодержащих фритт и ПАВ (поверхностно-активных веществ). Задача исследований. Исходя из этого, задачей настоящего исследования явилась разработка научно-методического подхода и технологии приготовления эмалевого шликера без глины и электролитов на основе применения ПАВ, попутных продуктов цветной металлургии и нового подкласса грунтовых стеклоэмалей, в качестве защитных покрытий на изделиях стального субстрата [1].

При разработке безглинистых композиций эмалевых шликеров особое значение имеет решение проблемы стабилизации агрегативно-кинетической устойчивости твердой фазы в дисперсионной среде.

Решение проблемы. Одним из путей повышения седиментационной устойчивости частиц эмали в воде является применение добавок ПАВ. В связи с этим представляло интерес установление взаимосвязи свойств растворов ПАВ с их способностью повышать устойчивость частиц стеклоэмали в воде и разработка физико-химических основ выбора ПАВ для этих целей.

При анализе действия ПАВ, эффективно повышающих устойчивость частиц эмали в воде, установлено, что они являются мицеллообразующими соединениями. Это способствует формированию в растворе асимметричных агрегатов (крупных надмицеллярных структур). Загустевание растворов связано с явлением вязкой эластичности. При этом существующие в системе стержнеобразные мицеллы, в результате взаимодействия между ними приводят к образованию структурной сетки, которая обуславливает рост вязкости. Упруговязкие свойства коррелируют с размерами палочкообразных агрегатов. При определенной критической концентрации мицеллообразования ($ККМ_2$) существующие в растворе ПАВ сферические мицеллы переходят в анизодиаметрические агрегаты. Именно в области концентраций ПАВ, близких к $ККМ_2$ и выше, водные растворы ПАВ обладают способностью удерживать частицы эмали в воде. Замечено, что чем больше длина

палочкообразных мицелл, тем выше величина эффекта повышения устойчивости частиц эмали в воде. Таким образом, исследования по влиянию различных факторов на величину KKM_2 дают возможность целенаправленно вести поиск ПАВ, повышающих устойчивость частиц эмали в воде. Наиболее эффективно понижают величину KKM_2 ПАВ, содержащие протоно-донорные ароматические спирты и амины. Находясь в мицелле, эти соединения образуют водородные связи с анионами ПАВ, выступающими в случае катионных ПАВ в роли протоионов. В результате этого происходит втягивание их из диффузной части двойного электрокинетического слоя в плотную часть, приводящее к уменьшению электростатического отталкивания полярных групп молекул ПАВ и к асимметризации мицелл. Несферические мицеллы в данном случае образуются при суммарной концентрации ПАВ и добавке полимеров в несколько сотых долей процента. Экспериментальное обоснование такого ряда добавки состоит в установленной закономерности снижения скорости оседания частиц хлорсодержащей фритты с 5,4 до 4,6 мм/с в присутствии добавок солей карбоновых кислот.

В растворах длинноцепочечных солей насыщенных карбоновых кислот существует две точки Крафта. Более нижняя из них является температурой перехода системы из гелеобразного состояния в так называемое квазитвердообразное, в котором существуют крупные анизодиаметрические мицеллярные структуры. Верхняя точка Крафта соответствует переходу квазитвердообразного состояния в обычный мицеллярный раствор.

Таким образом, применяя установленные закономерности изменения KKM_2 в результате воздействия различных факторов, можно целенаправленно производить выбор ПАВ, повышающих седиментационную устойчивость частиц эмали в воде[2,4].

Изучение седиментационной устойчивости частиц эмалевых фритт в системе вода-фритта-ПАВ выявило, что соли карбоновых кислот по увеличению ее располагаются в ряд: стеарат калия - палмитат натрия - пентадеканат натрия.

При введении в суспензии ПАВ и полимеров на поверхности частичек галогенсодержащих фритт образуется соответствующий адсорбционный слой, что обуславливает повышение седиментационной устойчивости. Это явление подобно коллоидной защите. Для характеристики защитного действия различных ПАВ применительно к изучаемым системам предложено "антиседиментационное число". Под этим числом подразумевается количество мг ПАВ, которое необходимо добавить к 100 мл суспензии эмалевая фритта - вода для того, чтобы предотвратить оседание частичек фритт ($r = 7,1 \cdot 10^{-5}$ м) в течение 60 сек. Экспериментальные данные приведены в табл.2.

Антиседиментационное число (мг ПАВ на 100 мл суспензии)
для различных эмалевых фритт

Защитное ПАВ	Ф р и т т а		
	многокальциевая	многоборная	Хлорсодержащая
1	2	3	4
Цетилпиридиний хлорид (ЦПХ)	0,02	0,025	0,035
Цетилпиридиний иодид	0,015	0,043	0,052
Полиакриламид	0,05	0,057	0,064
Метаупон	0,07	0,078	0,027
ЦПХ + α -нафтол	0,01+0,05	0,017+0,05	0,021+0,05

Полученные таким образом антиседиментационные числа важны для прогнозирования величин скорости оседания частиц эмалей и получения безглинистого эмалевого шликера. Обнаружено также, что раствор метаупона с 8 мас.% Na_2CO_3 , имея линейную структуру, эффективно снижает скорость оседания частиц эмали в воде, изменяет геометрические размеры образующихся ассоциатов. Добавление электролитов с различной степенью гидратации аниона вызывает изменение степени гидратации ПАВ, что в конечном итоге снижает скорость оседания частичек эмали в воде и повышает агрегативную устойчивость твердой фазы в растворах.

При изучении влияния строения четвертичных аммониевых солей на их способность снижать скорость оседания частиц эмали в воде найдено, что системы, в которых формируются мицеллы несферической формы, обладают способностью к повышенной седиментационной устойчивости твердой фазы в воде.

Таким образом, было выяснено, что на снижение скорости оседания частиц эмали в растворе влияет строение солей (катионных ПАВ с определенной гидрофильной группой в мицелле), степень их диссоциации, которая, в свою очередь, определяется дипольным моментом молекул ПАВ[2].

Особенно эффективными добавками, снижающими скорость оседания частиц эмали в воде, являются системы "катионное ПАВ плюс α -нафтол", а также композиции, содержащие шликерообразователь. Анализируя графические зависимости свойств изучаемых эмалевых композиций с использованием попутных продуктов цветной металлургии, можно сделать

вывод, что введение в состав шликеров указанной добавки обеспечивает их рабочие параметры. При этом предельное статическое напряжение сдвига находится в пределах от 7,5 до 12,1 н/м², а динамическая вязкость изменяется от 0,75 до 1,75 н·с/м². Построение коагуляционного каркаса проявляется в увеличении вязкости композиций с 1,02 до 1,72 н·с/м², снижении водоотдачи с 1,5 до 9,0 см³/мин.

Выводы. Таким образом, исследование структурно-механических свойств дисперсий позволяет разработать составы шликеров на основе еще не используемых в эмальпроизводстве попутных продуктов цветной металлургии. Это создает условия для изготовления безглинистых эмалевых шликеров с одновременной утилизацией отходов титано-магниевого производства. Сравнительное исследование структурно-механических и реологических свойств эмалевых суспензий на николаевской глине и попутных продуктах цветной металлургии позволило установить, что в этих водных дисперсиях в результате сцепления частиц по наименее гидрофильным контактам "угол-угол", "угол-ребро" образуются прочные пространственные сетки. При этом дисперсионная среда легко вытесняется из зазора между ближайшими частицами, а силы молекулярного взаимодействия оказываются небольшими. Благоприятными условиями для этого являются также высокоразвитая удельная поверхность (350-390 м²/г), высокая гидрофильность (108,7 Дж/г), а также вытянутая форма частиц твердой фазы. Все эти факторы обеспечивают высокую стабильность и агрегативную устойчивость дисперсий при оптимальной концентрации полифункциональной добавки [4].

В конечном итоге разработана технология изготовления стальных изделий со стекловидным защитным покрытием.

Использованная литература

1. Петцольд А. Эмаль. М: Металлургиздат, 1958.
2. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Абрамзон А.А., Богаров В.В., Гаевой Г.М. и др.; под ред. А. А. Абрамзона и Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979.
3. Орлов Е.И. Глазури, эмали и керамические краски. Харьков.: Изд-во «Космос», 1925.
4. Савин Л.С. и др. Эмалирование: фритта, шликер, подготовка поверхности металла, охрана окружающей среды: монография / Л.С. Савин, А.Н. Пшинько, Ю.Л. Савин, А.П. Приходько, С.И. Федоркин, Б.Г. Ключко. – Д.: Изд-во Днепропетров. нац. ун-та железн. трансп. им. акад.В.Лазаряна, 2008. – 336с.