EXPERIMENTÁLNÍ SLEDOVÁNÍ ADHEZE NEKOVOVÝCH PRÁŠKŮ KE SKLU

PAVEL HRMA, RUDOLF PÁV

Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT 166 28 Praha 6, Suchbátarova 5

Došlo 18. 6. 1974

Byly měřeny minimální teploty adheze T_a různých práškových materiálů vůči jednomu typu skloviny v závislosti na době styku t. Naměřená závislost vyhovuje rovnici

$$1/T_a = A + (1/B) \ln t,$$

kde A a B jsou konstanty. Konstanta B prakticky nezávisí na druhu prášku, kdežto konstanta A závisí na složení prášku, jeho zrnitosti a dalších faktorech.

ÚVOD

Adheze různých, zvláště kovových kompaktních nebo porézních materiálů ke sklu je předmětem mnoha studií, neboť jde o problém důležitý při tvarování skla, kdy tuhnoucí sklo přichází do styku s pevnými povrchy, např. se stěnami sklářských forem. Adhezi práškových materiálů ke sklu zatím pozornost věnována nebyla, avšak i tento případ se vyskytuje při některých tvarovacích postupech. Příkladem takového postupu je zakulacování skleněných tělísek vlivem kapilárních sil v prostředí práškového materiálu [1]. Aby povrch zakulacených tělísek byl kvalitní, nesmí během zakulacování dojít k adhezi částic práškového lože k povrchu skla, tj. minimální teplota adheze použitého prášku musí být vyšší než teplota zakulacování.

Jak plyne z kinetických úvah [2], má závislost minimální teploty adheze na době styku skla s povrchem pevného materiálu tvar:

$$1/T_a = A + (1/B) \ln t \tag{1}$$

neboli

$$B/T_a = \ln (t/t_\infty), \tag{2}$$

kde T_a je minimální teplota adheze, t je doba styku, A a B jsou konstanty a adhezní konstanta

$$t_\infty = e^{-AB} \tag{3}$$

je minimální doba styku nutná k vytvoření adhezní vazby při $T_a \to \infty$. Součin konstanty B a univerzální plynové konstanty R

$$E = RB \tag{4}$$

se nazývá aktivační energie adhezního procesu.

Aproximujeme-li závislost viskozity na teplotě rovnicí

$$\mu = Z_\mu e^{B_\mu/T}, \tag{5}$$

kde Z_μ a B_μ jsou konstanty ($B_\mu = E_\mu/R$), máme pro maximální viskozitu adheze vztah:

$$\mu_a = Kt^{B_\mu/B}, \tag{6}$$

kde konstanta

$$K = Z_\mu \, e^{AB_\mu}. \tag{7}$$

Vznik adhezní vazby si můžeme představit jako sled dvou procesů. Nejdříve se viskózním tokem skla vytvoří styčný povrch (sklo pronikne do povrchových nerovností adherentu) a posléze na takto vzniklém styčném povrchu se vytvoří vlastní adhezní vazba. Na vzniku adhezní vazby se může zúčastnit jednak povrchová reakce a jednak vzájemná difúze obou stýkajících se prostředí.

Jestliže rychlost narůstání styčného povrchu je malá ve srovnání s rychlostí vznikání adhezní vazby, můžeme viskózní tok skla považovat za řídicí děj a konstanta B v rovnicích (1), (2) a (6) je rovna B_μ. Speciálně pro maximální viskozitu adheze platí:

$$\mu_a = Kt. \tag{6'}$$

Je-li řídicím dějem vznik adhezní vazby, pak B je rovna buď $B_k = E_k/R$ nebo $B_D = E_D/R$, kde E_k je aktivační energie povrchové reakce a E_D je aktivační energie difúze, podle toho, kterým z obou procesů se adhezní vazba uskutečňuje. V případě, že rychlost vzniku adhezní vazby povrchovou reakcí 1. řádu je srovnatelná s rychlostí narůstání styčného povrchu viskózním tokem, pak

$$B = \frac{1}{2}(B_k + B_\mu). \tag{8}$$

V případě, že místo povrchové reakce se uplatňuje vzájemná difúze, pak při současném řízení viskózním tokem neplatí lineární vztah (1) mezi $1/T_a$ a $\ln t$.

Konstanty A a t_0 závisí na více faktorech, mezi nimi na druhu řídicího děje, složení adherentu a geometrickém charakteru jeho povrchu. U práškových materiálů můžeme očekávat, že konstanta A bude záviset na velikosti a tvaru zrn a na jakosti jejich povrchu (tj. na způsobu jejich přípravy, např. mletím, vysrážením z roztoku apod.). Při řízení viskózním tokem by konstanta A měla záviset na síle, jakou jsou oba povrchy k sobě přitlačovány, kdežto při řízení povrchovou reakcí nebo vzájemnou difúzí by se mělo více uplatnit složení obou stýkajících se materiálů.

Tato práce se zabývá měřením minimální teploty adheze různých nekovových práškových materiálů vůči jednomu typu skloviny v závislosti na době styku. V dalších oddílech článku jsou definovány použité suroviny, popsáno měřicí zařízení a postup měření a uvedeny výsledky. Diskuse je zaměřena na porovnání nalezených výsledků s výsledky Smrčka [3], [4], [5], který pracoval s celistvými pevnými materiály, a na úvahy o druhu řídicího děje a možnost použití daného práškového materiálu jako lože pro kulacení skleněných tělísek.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Zařízení a suroviny

K měření minimální teploty adheze byla použita horizontální spádová trubková pec (délka 380 mm, světlost 40 mm) s kantalovým vinutím. Teplota byla regulována padáčkovým regulátorem a platinový regulační termočlánek

byl umístěn u vinutí pece. Paralelně s regulátorem byl připojen posuvný odpor, který zamezoval poklesu proudu na nulu při rozpojení obvodu regulátorem. Teplotní gradient byl změřen platinovým termočlánkem na rozhraní skla a prášku a během celé provedené série měření byl konstantní. Získaný kalibrační graf byl použit k vyhodnocení minimální teploty adheze.

Pro adhezní zkoušky byla použita křištálová sklovina o těchto podílech jednotlivých složek (ve váh. %) : 73,00 SiO_2, 4,74 Na_2O, 11,96 K_2O, 3,50 CaO, 6,40 PbO, 0,21 As_2O_3 a 0,20 F. Littletonův bod měknutí T_L tohoto skla byl 690 °C a Lillieův bod tečení T_{FP} byl 928 °C. Povrchové napětí při 900 °C bylo vypočteno z Dietzelových faktorů a činilo 281 g/s^2.

Tabulka I

Složení práškových materiálů

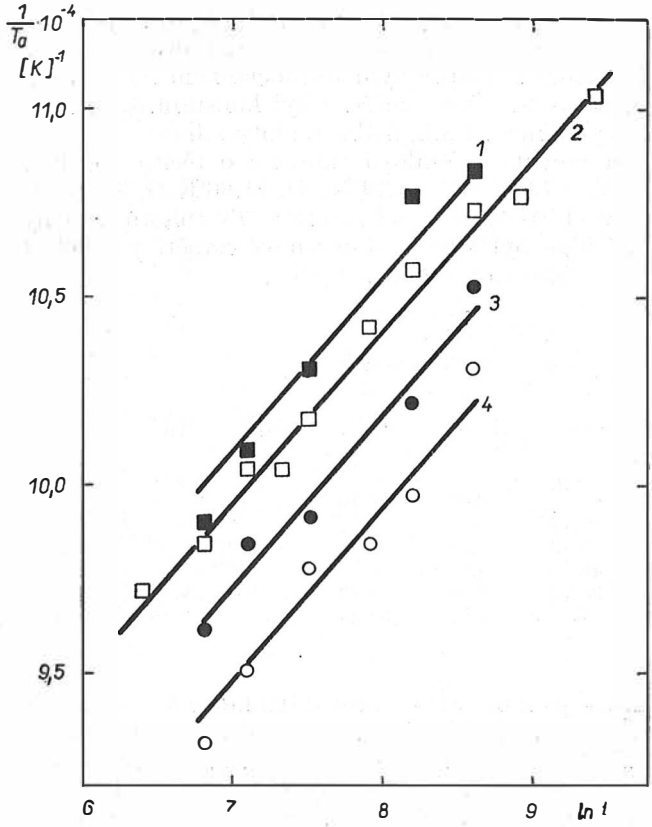
	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Z. ž.
Písek	99,89	—	—	0,01	0,10	stopy		—
Dolomit	0,21	31,08	20,77	—	0,17	—	—	45,46
Vápenec	0,77	55,28	0,42	0,06	—	—	—	43,35
Magnezit	0,72	0,28	46,36	0,92	—	—	—	51,35
Mastek	61,52	0,56	30,10	0,86	0,83	1,28	0,40	5,20
Kaolín	49,17	1,12	1,20	1,39	34,23	0,35	0,38	12,14

Jako adherentu bylo použito jednak čistých preparátů korundu, sráženého ZrO_2, MgO a grafitu, jednak surovin, jejichž složení je uvedeno v tab. I. Písek byl použit jednak v přirozeném stavu, jednak po rozsítování na frakce o velikosti zrn 0,06—0,12 mm, 0,10—0,20 mm, 0,50—0,60 mm a 0,80—1,00 mm. Velikost zrn dolomitu, magnezitu, vápence a korundu byla v rozmezí 0,06 až 0,12 mm a velikost zrn grafitu 0,12—0,40 mm. Této omezené zrnitosti bylo dosaženo odsítováním podílů hrubších a jemnějších, než je uvedený rozsah. Dolomit byl použit též v původní polydisperzi obsahující 19,4 váh. % zrn pod 0,06 mm a 37,7 váh. % zrn nad 0,12 mm. Z jemných materiálů (velikost zrn pod 0,06 mm) byl použit mastek, MgO, ZrO_2 a kaolín. Specifický povrch měřený pomocí adsorpce dusíku činil u těchto materiálů (v m^2/g): mastek 3,46, kaolín 9,95, MgO 11,43 a ZrO_2 24,19. U hrubozrnných látek byl specifický povrch menší než 1 m^2/g.

Postup měření

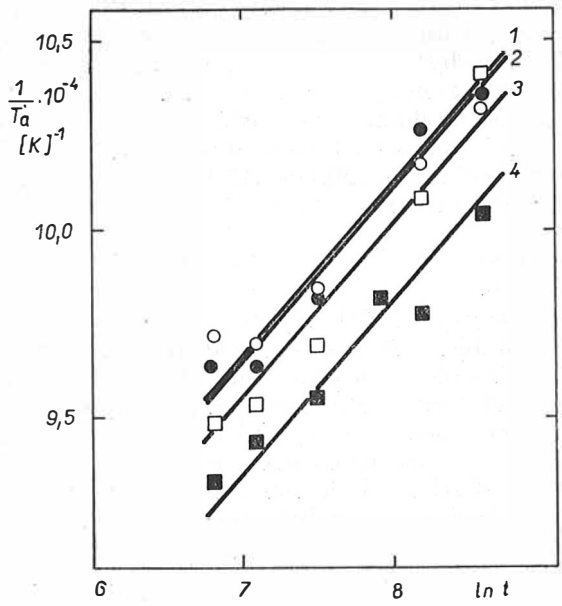
Destičky skla o rozměrech 25 × 95 × cca 4 mm byly dodány ze skláren n. p. Jablonecká bižuterie, závod Desná. Část jich byla zabroušena a vyleštěna na jedné ploše, část na obou; část jich vybroušena nebyla a nesla stopy rastru lisovací formy. Pro hrubozrnné materiály byly použity převážně destičky bez povrchové úpravy; destičky se zabroušenými povrchy byly vyhrazeny především pro jemnozrnné materiály.

Na destičku byla nanesena souvislá cca 2 mm silná vrstva prášku a na keramické podložce byla destička zasunuta do teplotního spádu gradientové pece (cca 600—800 °C). U každého prášku byla provedena minimálně čtyři měření při různých dobách styku. Teplotní gradient na destičce se ustálil

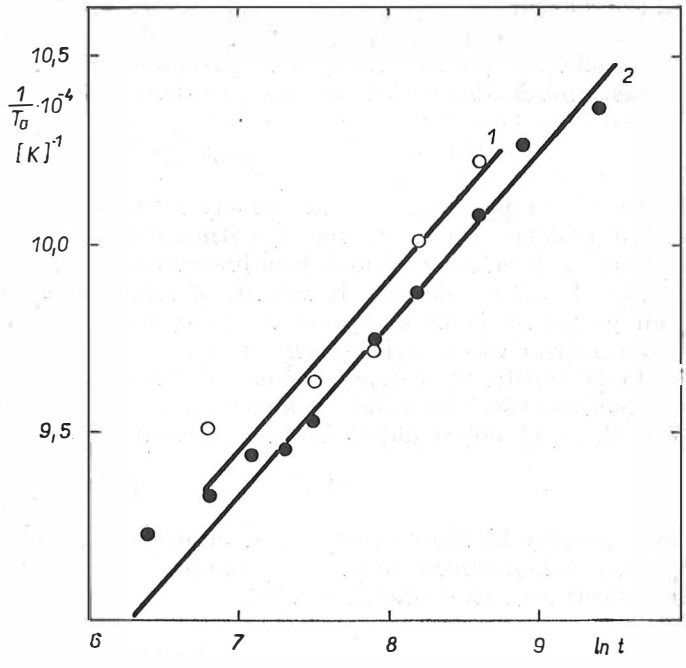


Obr. 1. Závislost převrácené hodnoty minimální teploty adheze na přirozeném logaritmu doby styku měřené v s.

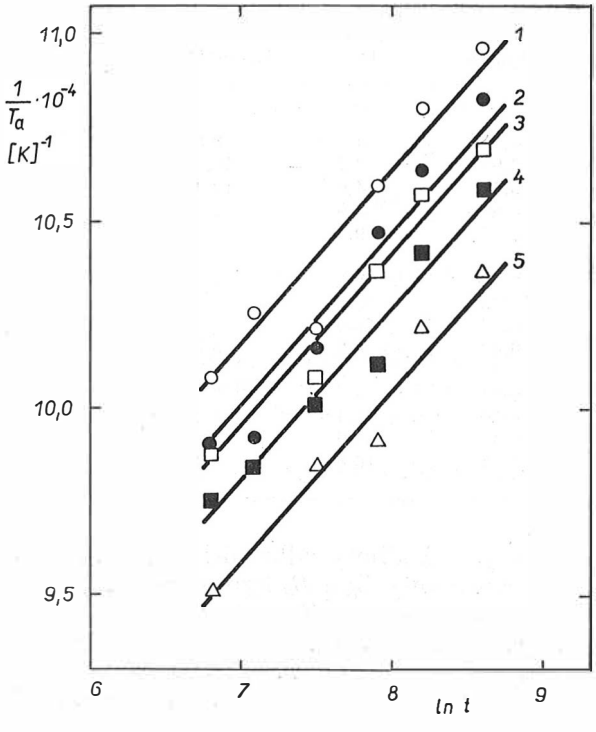
a)
1(■) — *korund*,
2(□) — *písek-polydisperze*,
3(●) — ZrO_2,
4(○) — *grafit;*



b)
1(○) — MgO,
2(●) — *vápenec*,
3(□) — *magnezit*,
4(■) — *mastek;*



c)
1(○) — dolomit 0,06—0,12 mm,
2(●) — dolomit-polydisperze;



d)
písek 1(○) — 0,06—0,12 mm,
2(●) — 0,10—0,20 mm,
3(□) — pod 0,06 mm, (získaný rozemletím a odsítováním),
4(■) — 0,50—0,60 mm,
5(△) — 0,80—1,00 mm.

během 15 min. Po vyjmutí z pece a vychlazení v chladicí peci po dobu 20 min. při 550—600 °C byl nepřilepený prášek odstraněn a destička omyta vodou. Ze vzdálenosti počátku nalepování prášku od studeného konce destičky byla zjištěna minimální teplota adheze pro daný čas.

Výsledky

Na obr. 1 jsou graficky znázorněny závislosti převrácených hodnot minimální teploty adheze T_a na logaritmu doby styku t různých práškových materiálů. Všechny závislosti jsou lineární a lze z nich proto vyhodnotit konstanty A a B rovnice (1). Konstanta B prakticky nezávisí na druhu prášku. Její průměrná hodnota vypočtená jako převrácená hodnota váženého průměru směrnic všech závislostí činí $\bar{B} = 2{,}17 \cdot 10^4\ \mathrm{deg}^{-1}$. V tab. II jsou uvedeny hodnoty konstanty $\bar{A}$ vypočtené metodou nejmenších čtverců za předpokladu, že směrnice všech závislostí je konstantní a rovná $1/\bar{B}$. Přímky získané tímto způsobem, tj. odpovídající lineární závislosti

$$1/T_a = \bar{A} + (1/\bar{B}) \ln t, \qquad (1')$$

byly použity ke korelaci experimentálních dat na obr. 1. Je zřejmé, že tyto přímky s konstantní směrnicí uspokojivě vystihují experimentálně zjištěné závislosti u všech druhů materiálů.

Tabulka II
Adhezní konstanty prášků

	$\bar{A} \cdot 10^4$ [deg^{-1}]	$t_\infty \cdot 10^7$ [S]	$K \cdot 10^{-2}$ [g cm^{-1}s^{-1}]
Písek			
polydisperze	6,72	4,5	8,5
0,06—0,12 mm	6,94	2,7	16,4
0,10—0,20 mm	6,78	4,0	10,2
0,50—0,60 mm	6,58	5,9	5,1
0,80—1,00 mm	6,37	9,8	3,0
Dolomit			
polydisperze	6,10	18,2	1,4
0,06—0,12 mm	6,22	13,5	1,9
Magnezit	6,32	11,0	2,6
Vápenec	6,42	8,9	3,5
Korund	6,86	3,3	12,9
Grafit	6,24	13,5	2,1
ZrO_2	6,50	7,4	4,4
MgO	6,43	8,9	3,6
Mastek	6,11	16,6	1,4

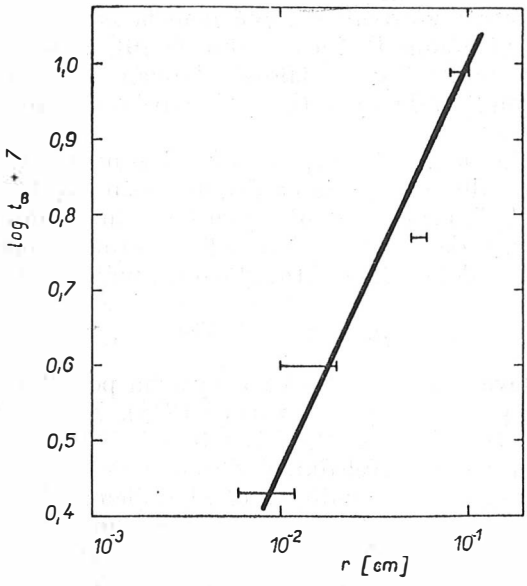
V dalších dvou sloupcích tabulky jsou hodnoty adhezních konstant $t_\infty = \exp(-\bar{A}\bar{B})$ a $K = Z \exp(\bar{A}\bar{B}_\mu)$. Konstanty Z_μ a B_μ byly vypočteny z viskozitních bodů T_L a T_{FP} a činí $Z_\mu = 1{,}89 \cdot 10^{-6}$ a $B_\mu = 2{,}97 \cdot 10^4$.

Jednotlivé materiály se lišily nejen hodnotami konstant A, t_∞ a K, ale též kvalitou povrchu, na kterém došlo k adhezi. Hrubozrnnější materiály tvořily po adhezi na sklo drsný a neprůhledný povrch, kdežto většina jemnozrnných

materiálů (MgO, mastek, kaolín) tvořila povrch jemný a pouze slabě matný. Pouze ZrO_2 tvořil povrch drsný a neprůhledný jako materiály hrubozrnné.

Nejnižší T_a (při dané době styku) ze všech materiálů měl korund, nejvyšší dolomit. Oba materiály jsou hrubozrnné; zrnitost tedy není dominantním faktorem. Vliv zrnitosti na velikost konstanty t_∞ byl sledován u různých frakcí písku. Z obr. 2 je vidět, že s rostoucí velikostí zrn t_∞ stoupá.

Zajímavé je srovnání magnezitu a MgO. Třebaže je magnezit při teplotách, při nichž dochází k adhezi, již rozložen, konstanty A, t_∞ a K u magnezitu a MgO jsou rozdílné a vzhled přilepené vrstvy se též značně liší.



Obr. 2. Závislost t_∞ na velikosti zrn písku.

Grafit, který se od všech ostatních materiálů liší tím, že není sklem smáčen, se při adhezi ke sklu nechová odlišně.

Byly provedeny též zkoušky se směsí dolomitu a kaolínu. Ukázalo se, že příměs kaolínu nemá žádný zjistitelný vliv na T_a, avšak již malá příměs kaolínu mění charakter přilepené vrstvy; kdežto čistý dolomit tvoří po adhezi drsný a neprůhledný povrch, po přídavku kaolínu vzniká povrch jemný a pouze matný.

Kaolín a magnezit způsobovaly vrásnění povrchu skla. Jestliže byl použit kaolín vlhký, vrásnění se značně zintenzívnilo.

DISKUSE

Adhezi skla s různými pevnými látkami je věnována rozsáhlá řada studií zabývajících se touto problematikou v souvislosti se smaltováním a s vytvářením skleněných výrobků pomocí forem. Zde se podrobněji zmíníme pouze

o pracích Smrčka [3], [4], [5] zabývajících se minimální teplotou adheze skla vůči různým kovovým i nekovovým materiálům.

Podle Smrčka lze tyto materiály rozdělit do tří skupin:

1. kovové materiály a slinuté nekovové hmoty,
2. nekovové látky s otevřenými póry, které snadno uvolňují prachová zrna a
3. nekovové látky, které se při styku se sklem rozkládají nebo reagují s okolní atmosférou za vzniku plynů.

Minimální teplota adheze těchto materiálů ke sklu je v každé skupině zhruba stejná; nejnižší je v první skupině, nejvyšší ve třetí. Použití mazadel vedlo u kovových materiálů ke zvýšení T_a následkem uvolňování plynů oxidací mazadla. Povrchová oxidace kovů neměla na T_a vliv. Tento výsledek je v souhlase se zjištěním Paska a Fulratha [6], že styk kovu se sklem je v atmosféře obsahující kyslík zprostředkován alespoň monomolekulární vrstvou oxidu. Tím lze také vysvětlit, že kovové a slinuté nekovové materiály jsou v téže skupině.

Drsnost povrchu snižovala T_a, ale výsledek nebyl statisticky průkazný. Minimální teplota adheze závisela na druhu použitého skla, avšak maximální viskozita adheze byla při dané době styku konstantní. Povrchové napětí skla nemělo na T_a vliv. U daného skla klesala T_a s rostoucím normálovým napětím na styčné ploše a s dobou kontaktu. Pro maximální viskozitu adheze uvádí Smrček vztah:

$$\mu_a = 9{,}0 \cdot 10^3 N^{0{,}81} t^{1{,}10},$$

kde N je normálové napětí působící na styčném povrchu (hodnota konstant byla přepočtena pro veličiny v soustavě CGS). Porovnáme-li tento vztah s rovnicemi (6) a (7), vidíme, že $B_\mu/B = 1{,}10$ a $K = 9{,}0 \cdot 10^3 N^{0{,}81}$.

Vraťme se nyní k našim výsledkům. Z toho, že vliv použitého prášku nemá prokazatelný vliv na B, lze usoudit, že převládajícím řídicím dějem adhezního procesu je viskózní tok skla. V případě, že by řídicím dějem byla povrchová reakce nebo vzájemná difúze, závisela by hodnota B na druhu práškového materiálu. Poněvadž však B není rovna B_μ, nýbrž je asi o 1/3 nižší, nejde pravděpodobně o čisté řízení viskózním tokem a průběh děje ovlivňují ještě jiné procesy. Podle vztahu (8) je B za předpokladu povrchové reakce 1. řádu rovna aritmetickému průměru B_k a B_μ. Přepíšeme-li rovnici (8) pro průměrné hodnoty konstant, tj. $\bar{B} = \frac{1}{2}(\bar{B}_k + B_\mu)$, pak po dosazení za $\bar{B}$ a B_μ vychází pro $\bar{B}_k$ hodnota $1{,}37 \cdot 10^4\ \mathrm{deg}^{-1}$, což odpovídá střední aktivační energii $\bar{E}_k = 2{,}7 \cdot 10^4$ cal/mol.

Pro maximální viskozitu adheze dostáváme vztah

$$\mu_a = K t^{1{,}37}.$$

Jak je vidět z tab. II, K se pro všechny zkoumané materiály pohybuje v mezích 10^2 — 10^3. Odhadneme-li tlak, kterým působila váha prášku na povrch skla, na 10^2 — 10^3 g/cm s^2, pak podle Smrčka by K měla být řádu 10^6 (v jednotkách CGS). Tento rozdíl je možné vysvětlit rozdílným způsobem měření počátku adheze; maximální viskozita adheze byla při téže době styku u Smrčka o 3 — 5 řádů vyšší než maximální viskozita adheze, kterou jsme zjistili u práškových materiálů.

Nyní ještě věnujeme několik poznámek aplikaci práškových materiálů jakožto lože při zakulacování skleněných tělísek. Pro relaxační dobu zakulacování platí vztah odvozený v práci [7]:

$$t_r = \mu X/a\sigma, \tag{9}$$

kde X je charakteristický délkový rozměr tělíska, σ je povrchové napětí a a je konstanta závislá pouze na tvaru tělíska. Optimální doba zakulacování

$$t_K = \lambda t_r, \tag{10}$$

kde λ je empiricky stanovená konstanta.

Aby nedošlo k adhezi prášku na zakulacovaná tělíska, musí být minimální doba styku t_a, nutná k vytvoření adhezní vazby při teplotě zakulacování, větší než doba zakulacování, tj. musí být splněna nerovnost

$$t_a > t_K, \tag{11}$$

kde vzhledem k (2)

$$t_a = t_\infty \, e^{B/T}, \tag{12}$$

a vzhledem k (9), (10) a (5)

$$t_K = (\lambda X Z_\mu / a\sigma) \, e^{B_\mu/T}. \tag{13}$$

Dosadíme-li (12) a (13) do (11), dostaneme nerovnost:

$$\frac{\lambda X Z_\mu}{a\sigma t_\infty} e^{(B_\mu - B)/T} < 1. \tag{14}$$

Z nerovnosti (14) plynou tyto důsledky:

1. Je-li dána velikost tělísek X a teplota zakulacování T, lze jako lože použít každého prášku, jehož t_∞ splňuje nerovnost

$$t_\infty > \frac{\lambda X Z_\mu}{a\sigma} e^{(B_\mu - B)/T} \tag{15}$$

neboli, jak plyne též z rovnice (2) a nerovnosti (11)

$$t_\infty > t_K \, e^{-B/T}. \tag{16}$$

2. Je-li zadána teplota zakulacování T, pak v daném prášku lze zakulacovat pouze taková tělíska, pro jejichž charakteristickou velikost platí

$$X < X_c, \tag{17}$$

kde kritická velikost X_c je dána vztahem

$$X_c = \frac{a\sigma t_\infty}{\lambda Z_\mu} e^{(B - B_\mu)/T}. \tag{18}$$

Současně platí, jak plyne z rovnic (12), (13) a (18),

$$t_a/t_K = X_c/X, \tag{19}$$

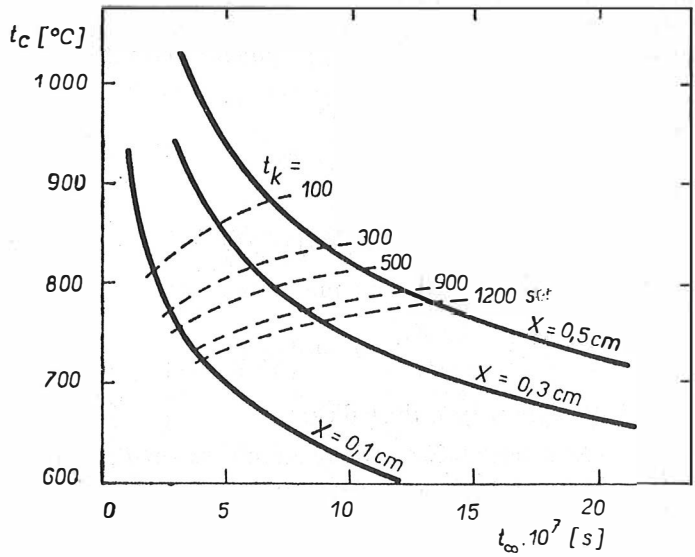
odkud je zřejmé, že nerovnost (11) je splněna tehdy a jen tehdy, je-li splněna nerovnost (17).

3. Je-li dána charakteristická velikost tělíska X, pak pro daný prášek, za předpokladu, že $B \neq B_\mu$, existuje kritická teplota T_c definovaná vztahem

$$T_c = \frac{B - B_\mu}{\ln \frac{\lambda X Z_\mu}{a \sigma t_\infty}}. \tag{20}$$

Použijeme-li této definice, získáme vydělením vztahů (12) a (13) rovnici:

$$t_K/t_a = e^{(B-B_\mu)(1/T_c - 1/T)}. \tag{21}$$



Obr. 3. Kritická teplota zakulacování T_c v závislosti na adhezní konstantě prášku t_∞ a velikosti tělíska X. Čárkovaně jsou vyneseny křivky konstantních hodnot optimální doby zakulacování t_K.

Z rovnice (21) plyne, že nerovnost (11) je splněna tehdy a jen tehdy, jestliže platí:

$$(B - B_\mu)(1/T_c - 1/T) < 0 \tag{22}$$

neboli

$$\text{buď } B > B_\mu \text{ a současně } T < T_c, \tag{23a}$$

$$\text{nebo } B < B_\mu \text{ a současně } T > T_c. \tag{23b}$$

Jinými slovy: klesá-li optimální teplota zakulacování t_K s teplotou pomaleji než minimální doba adheze $t_a (B > B_\mu)$, pak, nemá-li při zakulacování dojít k adhezi zrn práškového lože ke skleněným tělískům, nesmí teplota zakulacování překročit kritickou teplotu T_c, definovanou vztahem (20), a naopak, klesá-li t_K s teplotou rychleji než t_a $(B < B_\mu)$, pak teplota zakulacování musí být vyšší než T_c.

Kritické teplotě (20) odpovídá vzhledem k (5) kritická viskozita

$$\mu_c = Z_\mu \left(\frac{\lambda X Z_\mu}{a \sigma t_\infty} \right)^{B_\mu/(B-B_\mu)} . \tag{24}$$

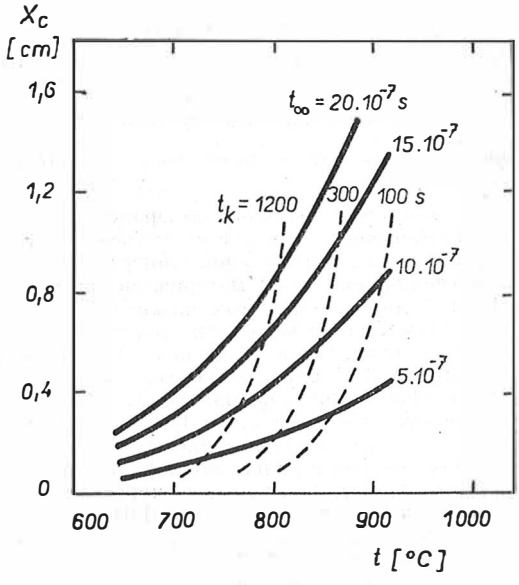
Pro t_K/t_a plyne z (12), (13) a (5)

$$t_K/t_a = (\mu_c/\mu)^{(B-B_\mu)/B_\mu}, \tag{25}$$

takže nerovnost (11) je splněna tehdy a jen tehdy, když

buď $B > B_\mu$ a současně $\mu < \mu_c$ (26a)

nebo $B < B_\mu$ a současně $\mu > \mu_c$. (26b)



Obr. 4. Kritická velikost tělíska X_c v závislosti na teplotě zakulacování T a adhezní konstantě prášku t_∞. Čárkovaně jsou vyneseny křivky konstantních hodnot optimální doby zakulacování t_K.

Příklad. Budeme předpokládat, že zakulacujeme skleněná tělíska zhotovená ze skloviny, kterou jsme použili pro studium adheze. Kritická teplota T_c vypočtená ze vztahu (20) je pro tuto sklovinu v závislosti na t_∞ a X vynesena na obr. 3 a kritická velikost tělíska X_c vypočtená ze vztahu (18) je v závislosti na T a t_∞ vynesena na obr. 4. Čárkovaně jsou vyneseny křivky konstantní optimální doby zakulacování, t_K = konst., vypočtené ze vztahu (13). Do uvedených vztahů byly dosazeny tyto hodnoty konstant: $a = 10$ a $\lambda = 2$. V daném případě je $B < B_\mu$ a T_c je tedy dolní kritická teplota.

Z obr. 3 můžeme např. vyčíst, že má-li zakulacení tělíska proběhnout během 15 min, pak tělíska o velikosti $X = 0{,}1$ cm mohou být zakulacována v jakémkoliv prášku, jehož $t_\infty > 4 \cdot 10^{-7}$ s, kdežto tělíska o velikosti $X = 0{,}5$ cm mohou být zakulacována jen v prášku, jehož $t_\infty > 13 \cdot 10^{-7}$ s. Z obr. 4 např.

vidíme, že v prášku, jehož $t_\infty = 10 \cdot 10^{-7}$, nemůžeme zakulacovat tělíska větší než 0,4 cm, jestliže nemá být překročena teplota, při níž hrozí tělískům viskózní deformace.

Literatura

[1] Morávek J., Hrma P.: Silikáty *18,* 257 (1974).
[2] Hrma P.: nepublikovaná práce.
[3] Smrček A.: Silikáty *11,* 67 (1967).
[4] Smrček A.: Silikáty *11,* 339 (1967).
[5] Smrček A.: Silikáty *11,* 345 (1967).
[6] Pask J. A., Fulrath R. M.: J. Am. Cer. Soc. *45,* 592, 1962.
[7] Hrma P.: Silikáty *18,* 239 (1974).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ К СТЕКЛУ

Павел Грма, Рудольф Пав

Общая лаборатория химии и технологии силикатов ЧСАН и ХТИ, Прага

Если поверхность стекла при более высокой температуре, при которой стекло размягчается, имеется в соприкосновении с поверхностью твердого материала, то начиная с определенной температуры, так наз. минимальной температуры адгезии T_a, происходит прилипание и адгезия поверхностей обоих материалов. Минимальная температура адгезии измерялась у разных порошкообразных материалов, отличающихся друг от друга размером зерна, сродством к стеклу и другими свойствами. Стеклянная пластинка со сплошным слоем порошка поместили в зону спекания градиентовой печи, где ее определенное время экспонировали. T_a определялась на основании расстояния предела адгезии от конца пластинки. Измеренная зависимость T_a от времени соприкосновения порошка со стеклом t соответствует с уравнением $1/T_a = A + (1/B) \ln t$, где A и B — константы; B практически не зависит от вида порошка, в то время как A зависит от состава порошка, его крупности зерна и дальнейших факторов. Наиболее низкое A из исследуемых порошков имел доломит. Большинство порошков образует после прилипания к стеклу шероховатую поверхность; только MgO, тальк и каолин образуют тонкую, слабо матовую поверхность. Тонкая, слабо матовая поверхность образуется также в случае доломита с примесью каолина.

Из того, что B не зависит от вида порошка, можно выводить, что преобладающим управляющим процессом прилипания является вискозный поток стекла. Приводимый вывод находится в хорошем соответствии с результатами Смрчека [3], [4], [5], который исследовал T_a у разнообразных сплошных поверхностей.

Из результатов приводимой работы следует, что при закруглении стеклянного тела в порошковой постели необходимо для предотвращения адгезии порошка к поверхности стекла учитывать следующее: 1. константа прилипания порошка $t_\infty = \text{экс.}\ (-AB)$ не должна быть меньше определенной предельной величины, зависящей от размера частиц и температуры закругления, 2. для каждой температуры закругления и каждого порошка имеется определенная максимальная величина размера частиц, которую следует соблюдать и 3. для каждого размера частиц и порошка имеется определенная нижняя или верхняя предельная температура закругления.

Рис. 1. Зависимость обратной величины минимальной температуры прилипания от натурального логарифма времени соприкосновения в сек.:
a) 1 (■) *— корунд, 2* (□) *— песок — полидисперсия, 3* (●) *— ZrO_2, 4* (○) *— графит;*
b) 1 (○) *— MgO, 2* (●) *— известняк, 3* (□) *— магнезит, 4* (■) *— тальк;*
c) 1 (○) *— доломит 0,06 мм, 2* (●) *— доломит-полидисперсия;*
d) песок 1 (○) *— 0,06—0,12 мм, 2* (●) *— 0,10—0,20 мм, 3* (□) *— ниже 0,06 (получено измельчением и через сито), 4* (■) *— 0,50—0,60 мм, 5* (△) *— 0,80—1,00 мм.*

Рис. 2. Зависимость T_∞ от крупности зерен песка.
Рис. 3. Критическая температура закругления T_c в зависимости от константы прилипания порошка k_∞ и размера частицы X; — — — кривые постоянных величин оптимального времени закругления t_K.
Рис. 4. Критический размер частицы X_c в зависимости от температуры закругления T и константы прилипания порошка t_∞; — — — кривые постоянных величин оптимального времени закругления t_K.

EXPERIMENTAL STUDY OF ADHESION BETWEEN NON-METAL POWDERS AND GLASS

Pavel Hrma, Rudolf Páv

Joint Laboratory for Chemistry and Technology of Silicates, Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology, Prague

If at glass softening temperature a glass surface is in contact with the surface of a solid, then from a certain temperature upwards, the so-called minimum adhesion temperature T_a, both materials become mutually adhered. The minimum adhesion temperature was measured for various powdered materials differing in grain size, affinity to glass and other properties. A glass plate coated with a continuous powder layer was placed in a gradient furnace and heated for a certain period of time. T_a was determined from the distance of the adhesion boundary to the plate end. The relation between T_a and the time t of contact between the powder and glass complies with equation $1/T_a = A + (1/B) \ln t$, where A and B are constants; B is virtually independent of the type of powder, while A depends on powder composition, its grain size and other factors. Among the powders followed the lowest A was exhibited by dolomite. Most of the powders produced a rough surface on the glass, with the exception of MgO, talc and kaolin which made a fine slightly mat surface. The same effect resulted from dolomite containing an admixture of kaolin.

The fact that B is independent of the powder type allows to assume that viscous flow of glass in the controlling factor of the process. This conclusion is in agreement with the studies by Smrček [3], [4], [5] who followed the T_a on both metallic and non-metallic surfaces.

The results of the present study imply that the following factors should be taken into account when adhesion of a powder to a glass surface is to be prevented: 1. the adhesion constant $t_\infty = \exp(AB)$ should not be smaller than a certain limit value depending on particle size and rounding temperature, 2. for each rounding temperature and each powder there exists a certain maximum particle size which should not be exceeded, and 3. for each particle size and each powder there exists a certain bottom or top limit rounding temperature.

Fig. 1. Inverse value of minimum adhesion temperature vs. natural logarithm of the time of contact in seconds.
a — 1 (■) — corundum, 2 (□) sand — polydispersion, 3 (●) — ZrO_2, 4 (○) — graphite;
b — 1(○) — MgO, 2 (●) — limestone, 3 (□) — magnesite, 4 (■) — talc;
c — 1(○) — dolomite 0.066 — 0.12 mm, 2(●) — dolomite — polydispersion;
d — 1(○) — sand 0.06 — 0.12 mm, 2(●) — 0.10 — 0.20 mm, 3(□) — below 0.06 mm (obtained by grinding and screening), 4(■) — 0.50—0.60 mm, 5(△) 0.80—1.00 mm.
Fig. 2. t_∞ vs. sand grain size.
Fig. 3. Critical rounding temperature T_c in terms of powder adhesion contant t_∞ and particle size X. The curves of constant values of optimum rounding temperature are plotted in dashed lines.
Fig. 4. Critical particle size X_c vs. rounding temperature T and adhesion constant t_∞ of the powder. The curves of constant values of optimum rounding temperature are plotted in dashed lines.