

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. ЕСИН, Ю. П. НИКИТИН и С. И. ПОПЕЛЬ

**ЭЛЕКТРОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ
ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 10 I 1952)

Как известно, расплавленные шлаки являются электролитами ⁽¹⁾. На границе раздела их с жидкими сплавами железа с углеродом и кремнием имеет место скачок электрического потенциала ⁽²⁾. В связи с этим следует ожидать, что наложение внешнего электрического поля может привести при подходящих условиях к изменению межфазного натяжения. Для экспериментального подтверждения существования здесь электрокапиллярных явлений была избрана простейшая пирометаллургическая система. Электролитом в ней служил силикат состава: 71,5% SiO_2 , 14,6% Na_2O , 8,3% CaO и 5,6% Al_2O_3 , а металлической фазой — железоуглеродистые сплавы, содержащие 2,5, 3 и 4% С.

От капиллярного электрометра, обычно применяемого в таких исследованиях ^(3,4), пока пришлось отказаться. На недостаточную точность этого метода при работе с расплавленными солями, т. е. при температурах, не превосходящих 1050° , указывал С. В. Карпачев ⁽⁴⁾. В металлургических системах, где температуры обычно выше 1300° , взаимодействие между материалами резко усиливается, что крайне затрудняет подбор капилляров, достаточно стойких против разъедания. В этих условиях наиболее подходящим, несмотря на его специфические недостатки ⁽⁵⁾, является метод лежащей капли, дополненный нами рентгеносъемкой последней в жидком состоянии ⁽⁶⁾.

Примененный в настоящей работе прибор схематически изображен на рис. 1. Одним из электродов служила большая графитовая трубка А, геометрическая поверхность которой, контактирующая со шлаком, составляла около 70 см^2 . Вследствие пористости графита истинная поверхность была, вероятно, значительно больше. Это позволяло в первом приближении считать электрод почти неполяризующимся. В трубку А плотно вмазывалось толстое шамотовое дно В, имеющее сквозное вертикальное отверстие диаметром в 4—5 мм. Оно закрывалось снизу графитовым стержнем Г, к которому присоединялся второй полюс батареи.

Металл определенного состава заполнял отверстие в дне и образовывал каплю Д диаметром около 14—16 мм. Ее поверхность, соприкасающаяся со шлаком, была 3,5—4 см^2 , т. е. существенно меньше, чем у графитовой трубки А. В связи с этим допускалось, что приложенное напряжение, за вычетом омических потерь в электролите, расходовалось в основном лишь на увеличение потенциала капли.

Достаточная удаленность нижнего графитового стержня Г от шлака (60—80 мм) исключала возможность прохождения тока помимо капли. Предварительными измерениями было установлено, что применявшийся

силикат пропитывал дно за время опыта, т. е. за 30—50 мин., не более, чем на 4 мм.

Поскольку поверхность капли была не слишком мала, а поляризующий ток — значительным (что является существенным недостатком метода ⁽⁵⁾), постольку необходимо было считаться с падением напряжения в электролите. Чтобы оценить последнее и вычесть из всего напряжения, подаваемого на ячейку, измерялось сопротивление электролита R . При этом капля металла заменялась на выступающий из дна графитовый стержень приблизительно тех же размеров и формы. Величина R оказалась равной 1,6 ома.

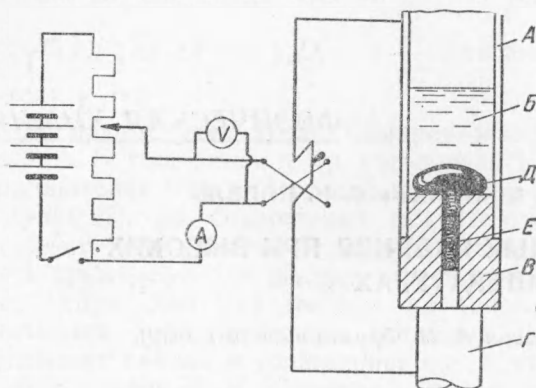


Рис. 1. Схема прибора и электрической цепи. А — графитовая трубка, Б — жидкий шлак, В — шамотовое дно, Г — графитовый стержень, Д — капля металла, Е — цилиндрок жидкого металла того же состава, что и капля

в максимуме электрокапиллярной кривой они составляли от 3,2 до 80 ма/см², в наших же измерениях их величина не превышала 50 ма/см².

Опыты проводились при температуре, колеблющейся в пределах 1320—1380°. Напряжение на ячейку подавалось от батареи с помощью обычной потенциометрической схемы (см. рис. 1). Сила тока в цепи измерялась миллиамперметром, а разность потенциалов — вольтметром. В остальном методика была аналогичной ранее описанной ⁽⁶⁾, за исключением расчета межфазного натяжения. Последнее вычислялось из размеров капли (h и b) путем графического интегрирования ⁽⁷⁾.

Полученные результаты представлены в виде кривых на рис. 2. На оси абсцисс отложена разность электродных потенциалов φ (т. е. напряжение ячейки за вычетом омического падения его в электролите), а на оси ординат — межфазное натяжение σ . Кроме того, внизу приведена кривая для силы поляризующего тока I . Последний остается сравнительно небольшим в интервале φ от +0,7 до -0,5 в. За этими пределами I возрастает настолько сильно, что, несмотря на увеличение общего напряжения, значения σ и φ остаются практически постоянными. Повидимому, внутри указанного интервала φ имеет место заряд ионов, концентрация которых достаточно мала (например, Fe^{2+}), в то время как за этими пределами в электродных процессах принимают участие преимущественно вещества, содержащиеся в большом количестве в системе (например, Si, O и т. п.).

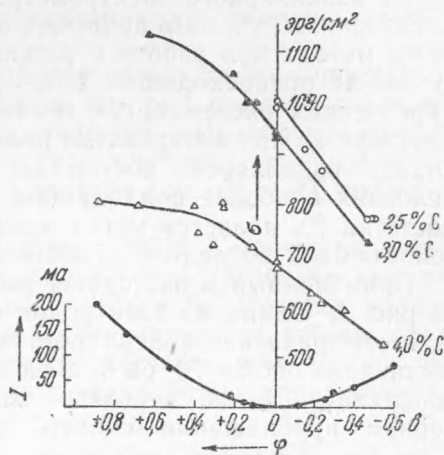


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения σ на границе Fe, C — шлак от скачка потенциала φ , а также кривая для силы поляризующего тока I

Кривые рис. 2, а также рис. 3 иллюстрируют закономерное понижение межфазного натяжения при изменении φ в сторону электроотрицательных значений. Такой ход кривых не является следствием побочных процессов; например, его нельзя рассматривать как результат науглероживания сплава нижним графитовым стержнем или дополнительного расширения столбика металла от нагревания поляризующим током. Действительно, химическим анализом было установлено, что содержание углерода в металле изменялось за время опыта незначительно. Далее, накопление его приводило бы к тому, что всякое последующее значение σ было бы всегда меньше предыдущего, поскольку С поверхностно активен в данной системе (7). Этого, однако, не наблюдалось. Напротив, попеременное повышение и понижение φ вызывало соответствующее увеличение или уменьшение σ . Наконец, технически более трудные опыты с одной каплей, без металлического столбика, дали примерно те же значения σ .

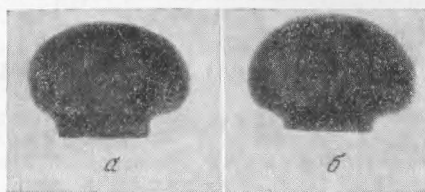


Рис. 3. Фотографии капли металла в шлаке при различной поляризации: а — при $\varphi = 0$, б — при $\varphi = -0,48$ в

Следовательно, нанесенные на рис. 2 линии нужно рассматривать как катодные ветви электрокапиллярных кривых. Меньшее влияние на σ анодной поляризации, чем катодной, позволяет предполагать большую поверхностную активность ионов Na^+ , чем сложных кремнекислородных комплексов ($\text{Si}_x \text{O}_y^{z-}$). Это согласуется с нашими предыдущими опытами (6), в которых было показано, что σ уменьшается сильнее от добавки Na_2O , чем от SiO_2 .

Кроме того, из сопоставления приведенных кривых видно, что они становятся более пологими с ростом концентрации с углерода. Так, плотность заряда E , определенная из соотношения $\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi} = -E$, в интервале от 0 до $-0,2$ в составляет для сплава с 2,5% С примерно $50 \cdot 10^{-6}$ кул/см², а для 4% С — $30 \cdot 10^{-6}$ кул/см².

Другими словами, если $c_2 > c_1$, то

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{c_1} > \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \varphi}\right)_{c_2}.$$

Отсюда следует, что

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varphi \partial c} < 0.$$

Имея в виду соотношение $\partial \sigma / \partial \mu = -\Gamma$, находим:

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varphi \partial c} = \frac{\partial}{\partial \varphi} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial c} \right) = \frac{\partial \mu}{\partial c} \left(-\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} \right).$$

Но химический потенциал μ компонента раствора увеличивается с ростом c , т. е. $\partial \mu / \partial c > 0$, поэтому

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \varphi} > 0.$$

Иначе говоря, адсорбция углерода, подобно Тl в Hg (8), падает при изменении потенциала капли в сторону электроотрицательных значений. Это означает, что положительный заряд двойного слоя, расположенный в шлаке, выталкивает из прилегающей к нему поверхности металла сильнее катионы углерода, нежели железа. Сказанное

находится в соответствии с фактом перемещения углерода к катоду при прохождении через чугуны постоянного тока ⁽⁹⁾.

Таким образом, можно считать экспериментально установленным, что внешнее электрическое поле заметно меняет межфазное натяжение пирометаллургических расплавов.

Примененная для этой цели методика удобна для изучения электрокапиллярных явлений при высоких температурах в системах, где использование электрометра затруднено большой химической активностью веществ.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
10 I 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, Свердловск, 1946.
² О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1234 (1951).
³ А. Н. Фрумкин, Электрокапиллярные явления и электродные потенциалы, Одесса, 1919. ⁴ С. В. Карпачев и сотр., ЖФХ, 7, 754 (1936); 10, 739 (1937); 13, 1831 (1939); 18, 47 (1944); 22, 521 (1948); 23, 953 (1949). ⁵ M. G. Gouy, Ann. de Phys., 6, 5 (1916). ⁶ С. И. Попель, О. А. Есин и П. В. Гельд, ДАН, 74, 1097 (1950); 75, 227 (1950). ⁷ С. И. Попель, О. А. Есин и Ю. П. Никитин, ДАН, 83, № 2 (1952). ⁸ А. Н. Фрумкин, Ergebn. d. exakt. Naturwiss., 7, 235 (1928).
В. М. Гутерман, Изв. сектора физ.-хим. анализа, 15, 452 (1949).