

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. В. СОЛОМИН

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРИ ВЫДЕЛЕНИИ НОВОЙ ФАЗЫ
НА ПРИМЕРАХ СИЛИКАТНОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 12 II 1948)

В различных отраслях технологии силикатов существенную роль играют случаи выделения новой фазы — кристаллизация расплавов, образование эмульсий и выделение газовых пузырьков. При этом весьма важно обладать возможностью регулировать не только количество выделяющейся новой фазы, но также соотношение между числом центров новообразований и их размерами.

Условием выделения новой фазы в системе является, помимо соблюдения определенных термодинамических условий, преодоление сил поверхностной энергии, стремящихся сократить поверхность раздела фаз и достигающих огромных величин, тем больших, чем меньше радиусы кривизны поверхностей раздела фаз, или чем меньше размеры новообразований. Поэтому, несмотря на пересыщение среды, для образования участка новой фазы необходимо, чтобы благодаря флуктуациям произошло скрепление достаточно большого числа элементарных частиц вещества новообразования. Но уже выделившийся участок новой фазы начинает быстро расти, особенно быстро до того момента, когда пересыщение практически исчезает. Весьма ясно это видно на примере распределения размеров пузырьков в стеклах: даже в обычные микроскопы легко заметить отсутствие пузырьков, диаметры которых меньше некоторой определенной величины.

Скорость роста новообразований находится в прямой зависимости от скорости диффузии вещества новой фазы в окружающей ее среде (здесь имеются в виду главным образом двух- и поликомпонентные системы). Но чем больше скорость диффузии и возможность роста новообразований, тем меньше вероятность образования новых центров новой фазы вследствие продолжающегося действия сил поверхностной энергии. Поэтому отношение размеров новообразований к числу последних в единице объема находится в прямой зависимости от скорости диффузии, а следовательно, в прямой зависимости от температуры и в обратной зависимости от вязкости среды.

В случае кристаллизации расплавов подобная зависимость была отмечена Г. Тамманом ⁽¹⁾, в случае образования коллоидов, в частности при окрашивании стекла в красный цвет золотом (получение «золотого рубина»), Р. Жигмонди ⁽²⁾, а при получении фторсодержащих молочных стекол — И. И. Китайгородским и С. М. Куровской ⁽³⁾. В последнем примере мы имеем дело с образованием эмульсии, процесс кристаллизации которой является вторичным и необязательным ⁽⁴⁾. Последнее ясно видно на снимках, сделанных при увеличении в 3000 раз, хотя авторы не подчеркнули этого обстоятельства, и многие продол-

жают считать кристаллизацию основной причиной помутнения в молочных стеклах (5). Отмеченная особенность распределения размеров новообразований имеет большое значение в процессе осветления расплавленного стекла (освобождении его от пузырьков газов): необходимо стремиться к тому, чтобы число пузырьков в единице объема было наименьшим, а их средний размер наибольшим. Это условие, согласно сказанному выше, может быть достигнуто только при минимальной возможной вязкости расплава.

Наконец, важная роль поверхностной энергии проявляется в процессе перераспределения размеров новообразований, начинающемся непосредственно после момента выделения новой фазы, если, как это обычно бывает, число участков новой фазы больше единицы. Этот процесс заключается в том, что при посредстве диффузии новообразования меньших размеров должны уменьшаться вплоть до полного исчезновения, а участки больших размеров — увеличиваться. Такое перераспределение происходит как до достижения фазового равновесия (в количественном смысле), так и после этого момента. Оно может идти при постоянной температуре. Примером подобного явления в силикатной технологии может служить, повидимому, процесс муллитизации керамических материалов. До недавнего времени считалось, что этот процесс состоит в увеличении общего количества муллита, особенно при температурах, превышающих 1400° С (6).

Такой вывод основывался на наблюдающемся росте кристаллов муллита и увеличении количества нерастворимого в плавиковой кислоте остатка. Между тем, тщательно проведенное Джеем рентгенографическое исследование показало, что максимальное количество муллита в черепке образуется при 1100—1200°, а дальнейшее повышение температуры должно вызывать уменьшение содержания муллита (7). Казалось, что это противоречит предыдущему. Однако нам пришлось указать на то, что никакого противоречия здесь нет (8). Рост более крупных кристаллов муллита при повышении температуры сверх 1200°, очевидно, идет одновременно с уменьшением общего его содержания за счет исчезновения наиболее мелких кристаллов, подобно тому, что происходит при собирательной рекристаллизации металлов. Что же касается несоответствия с данными фтористо-водородного метода, то на несовершенство последнего для определения количества муллита указывал еще Г. Зальманг (9). Применение этого метода можно было допустить,

Таблица 1

Число и диаметры пузырьков в кварцевом стекле до и после обработки на кислородной горелке

До обработки			После обработки		
общее число измеренных пузырьков	число пузырьков в 1 мм ²	средний диаметр в мм	общее число измеренных пузырьков	число пузырьков в 1 мм ²	средний диаметр в мм
51	16,3	0,0308	11	4,3	0,0500
42	12,5	0,0236	18	7,3	0,0320
39	12,8	0,0316	22	8,0	0,0426
—	—	—	25	10,1	0,0408
Среднее	13,9	0,0287		7,4	0,0414

с оговоркой, только для определения состава муллита, но и с этой целью Д. С. Белянкин применил другой метод и получил более точные результаты (10).

Подобным же образом должно идти перераспределение размеров новообразований и в эмульсиях и в системах жидкость — газ, как, например, перераспределение размеров газовых пузырьков в размягченном кварцевом стекле, что было обнаружено нами после его обработки на кислородной горелке при температуре около 1650° (11). При этом под микроскопом мы подсчитывали число и измеряли размеры пузырьков в необработанном и обработанном стекле.

Выход пузырьков из кварцевого стекла или их слияние исключались вследствие высокой вязкости расплава (12). Тем не менее наблюдались качественные и количественные изменения. Результаты опытов даны в табл. 1.

Табл. 1 ясно показывает, что в результате тепловой обработки число пузырьков в единице объема уменьшается за счет исчезновения наиболее мелких из них, а средний диаметр пузырьков увеличивается.

Весьма вероятно, что повышение пластичности глиняного теста и керамических масс в процессе вылеживания является преимущественно следствием подобного рода перераспределения объемов газовых включений, связанного с уменьшением суммарной поверхности раздела жидкой и газовой фаз. Это предположение подкрепляется фактом повышения пластичности керамических масс в результате вакуумной обработки.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт стекла

Поступило
7 II 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Тамман, Стеклообразное состояние, 1935. ² R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena, 1905. ³ И. И. Китайгородский, Крашение и глушение стекла, 1934, стр. 245. ⁴ Н. В. Соломин, Физические свойства стекла, Технология стекла, под ред. И. И. Китайгородского, 1939, 1, 151. ⁵ В. В. Варгин, Производство цветного стекла, 1940, стр. 194—204. ⁶ В. Эйтель, Физическая химия силикатов, пер. под ред. и с доп. Д. С. Белянкина, 1936, стр. 495. ⁷ A. Jau, Trans. Brit. Ceram. Soc., 455 (1939). ⁸ Н. В. Соломин, Диссертация, ВИМС, 1947. ⁹ Г. Зальманг, Физические и химические основы керамики, пер. под ред. и с доп. Д. С. Белянкина, 1935, стр. 100. ¹⁰ Д. С. Белянкин, ДАН, 279 (А, 1928). ¹¹ Н. В. Соломин, Диссертация МХТИ им. Менделеева, 1940. ¹² Н. В. Соломин, ЖФХ, 14, 235 (1940).