

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Э. А. ХВАСС

ОБ АКТИВАТОРАХ СЦЕПЛЕНИЯ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 3 VI 1949)

Под сцеплением обычно понимают явление, возникающее при соприкосновении двух сред. Эти среды могут представлять собой как однородные, так и разнородные материалы, находящиеся в одинаковых или разных фазах.

Если защитный материал наносится с целью достижения временного эффекта, то желательно, чтобы сила сцепления не была очень велика. Наоборот, сила сцепления должна быть максимальной, если слой защитного материала должен нести длительную нагрузку в тяжелых физико-химических условиях.

Несмотря на широкое применение в технике и в науке, силы сцепления весьма мало изучены и вследствие этого в настоящее время отсутствует достаточное количество материала для какого-либо обобщения.

Мы ограничили свое исследование сцепления наблюдениями над процессом (грунтование), который протекает при нанесении при высокой температуре боросиликатного расплава (грунта) на твердый черный металл. Многолетний опыт указывает на усиление силы сцепления при добавлении к расплаву окислов кобальта и никеля. Такое исследование должно представлять интерес для ряда отраслей промышленности: электроламповой, термической обработки металлов, электросварочной, эмалировочной и др.

При проведении опытов по изучению сцепления мы исходили из применяемого на заводах грунта, состав которого приведен в табл. 1.

Таблица 1

Шихта	Вес в г	Окислы	%
Песок	74,4	SiO ₂	48,3
Бура кристаллическая	117,8	B ₂ O ₃	10,3
Сода кальцинированная	80,6	Al ₂ O ₃	11,3
Кремнефтористый натрий	9,3	K ₂ O	5,0
Плавниковый шпат	23,3	Na ₂ O	16,5
Полевой шпат (уральский)	179,9	CaF ₂	5,4
		CaO	0,5
		Na ₂ SiF ₆	2,2
		Fe ₂ O ₃	0,5

Шихта с активаторами сцепления сплавлялась в газовом горне в шамотных тиглях при температурах 1000—1100°. Расплавленный грунт выливался в холодную воду и размалывался в фарфоровой лаборатор-

ной шаровой мельнице, куда добавлялось 7% глины, 0,7% буры, 45% воды от веса гранулята. Помол производился до тонкости: остаток на сите 600 отв/см² 2—3%.

Металлические пластинки, применявшиеся нами, представляли двойное декапированное железо. Было выбрано два типа образцов: а — для исследования металлографическим путем и для испытания силы сцепления и б — для исследования механической прочности.

Образцы а имели размер 0,8 × 30 × 50 мм. Образцы б имели размер 0,8 × 50 мм (диаметр).

Методика нанесения грунта

До покрывания грунтом металл прокаливался при 700—750°, травился в разбавленной серной кислоте (1 : 10), промывался горячей водой, а затем разбавленным раствором соды (1%). Нанесение грунта происходило окунанием в шликер, после чего производилась сушка при 100—110°. Обжиг образцов происходил при температурах 950—1000° при экспозициях от 5 до 30 мин.; температура контролировалась Pt/PtRh термопарой.

Для уяснения проблемы сцепления мы подвергли изучению вещества промежуточного слоя, образующиеся при употреблении целого ряда окислов тяжелых металлов. Изучение веществ, образующихся в промежуточном слое, происходило в трех направлениях: а) механические испытания, б) металлографический анализ, в) химический анализ.

Для оценки величины сцепления мы подвергли каждый образец параллельно:

а) испытанию на удар с помощью аппарата, применяемого для исследования механической прочности пленки лакокрасочных покрытий;

б) характерные образцы — металлографическому исследованию;

в) образцы, которые были подвергнуты механическим испытаниям и металлографическим исследованиям, дополнительно подвергались частичному химическому анализу, который по причинам, излагаемым ниже, должен был выяснить содержание в снятом грунте следующих компонентов: а) свободных металлов в массе грунта, б) свободной закиси железа в массе грунта, в) окислов других металлов (Ni, Co и пр.) в массе грунта, г) металлов, могущих выделиться на поверхности железа.

Боросиликатный расплав подвергался рядом исследователей рентгеновскому, петрографическому и химическому анализу, которые позволили установить, какие фазы образуются при разных концентрациях активаторов сцепления в температурах. При этом было установлено влияние атмосферы на силу сцепления, в частности отмечено, что при отсутствии кислорода в атмосфере печи сцепление не возникает.

Изучение диаграммы равновесия системы железо — кислород позволило сделать заключение о наличии соединения закиси железа, по составу, примерно отвечающему FeO.

Изучение содержащихся в промежуточном слое грунт — металл пузырьков газов микроспектральным методом показало, что газы в основном представляют собой водород, окись углерода и углеводороды и, следовательно, обладают восстановительным характером. Данное обстоятельство доказывает возможность образования низших степеней окисления железа, несмотря на наличие окислительной атмосферы печи.

Электроннографические анализы промежуточного слоя показали, что окисление железной основы происходит преимущественно вследствие распада легко восстанавливаемых составных частей грунта.

Описанная технология грунтования позволяет считать, что между компонентами металл — грунт возможны как восстановительные, так и окислительные реакции, происходящие одновременно на разных участках.

Произведенное нами исследование 10 различных активаторов сцепления позволило дать сравнительную характеристику их. Анализы промежуточного слоя указывают на присутствие металлического железа, процентное содержание которого не зависит ни от добавленных активаторов сцепления, ни от времени обжига. Повидимому, в данном случае мельчайшие частицы железа оторвались от поверхности металла и расплылись в массе расплава.

Во всех образцах обнаружены следы никеля, которые были найдены независимо от того, какой активатор сцепления был добавлен; очевидно, что следы никеля перешли в расплав из железной основы одновременно с частицами железа, которое содержало первоначально следы никеля.

В тех случаях, когда в качестве активатора сцепления применялась закись меди, в расплаве обнаруживалась металлическая медь, которая, очевидно, образовалась в результате воздействия на расплав восстановительных газов. Во всех остальных случаях действие восстановительных газов оказалось недостаточным для перехода окисла в металл.

Свободная закись железа была обнаружена во всех образцах. Однако зависимость количества ее от времени обжига или от состава добавленного активатора сцепления установить не удалось.

Из данных табл. 2 можно сделать вывод, что общее количество закиси железа является функцией двух величин: времени обжига и свойств добавленного активатора сцепления. Увеличение времени обжига явно увеличивает содержание окисла железа. Так, у закиси кобальта удлинение времени обжига в 6 раз приводит к увеличению количества окисла железа в 5,7 раз; у окиси вольфрама — в 1,4 раза; у двуокиси марганца — в 1,38 раза. Чем больше продолжительность обжига, тем большее количество окисла железа мы находим в расплаве.

С другой стороны, различные добавляемые активаторы сцепления вызывают разное увеличение содержания окисла железа (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Активаторы сцепления	Содержание окисла железа при обжиге в течение		Отношение содержания окисла железа при обжиге $\frac{30 \text{ мин.}}{5 \text{ мин.}}$
	5 мин.	30 мин.	
Закись кобальта	9,72	57,35	5,89
Закись никеля	8,96	34,45	3,84
Окись молибдена	5,98	28,02	4,68
Трехокись сурьмы	4,07	15,62	3,84
Окись вольфрама	3,78	5,38	1,42
Двуокись циркония	4,26	7,35	1,73
Двуокись церия	5,82	10,86	1,87
Окись хрома	6,43	12,62	1,97
Двуокись марганца	5,80	8,02	1,38
Закись меди	6,52	7,57	1,16

Итоги наших исследований силы сцепления, создаваемой разными активаторами, сведены нами в табл. 3.

Исследованные нами активаторы расположены в табл. 3 в последовательности, отвечающей уменьшению силы сцепления. Мы видим, что цифры, характеризующие силу сцепления, для кобальта и никеля соответствуют заводскому опыту. Некоторой неожиданностью является малая величина силы сцепления у марганца, который издавна находит широкое применение в производстве грунта. Хорошую характеристику имеют молибден и сурьма, из которых последняя уже давно нашла применение, а молибден в качестве активатора сцепления мало известен.

Таблица 3*

Активатор сцепления		Радиус иона для к. ч. 6		Энергия ионизации в вольт.	Теплота сублимации в вольт.	Сила сцеплен. по методу удара в см	Общее колич. FeO в % при 5-мин. обжиге
ион	тип	в Å	в отн. к радиусу иона кислорода				
Co ⁺²	s ² p ⁶ d ⁷	0,82	0,62	25,0	4,54	12	9,72
Ni ⁺²	s ² p ⁶ d ⁸	0,78	0,59	25,8	4,38	9	8,96
Mo ⁺⁴	s ² p ⁶ d ²	0,68	0,51	91	6,78	6	5,98
Sb ⁺³	s ² p ⁶ d ²	0,90	0,68	50	2,34	7	4,07
W ⁺⁴	s ² p ⁶ d ²	0,68	0,51	90	8,80	3	3,78
Zr ⁺⁴	s ² p ⁶ d ²	0,87	0,66	82	—	3	4,26
Ce ⁺⁴	s ² p ⁶ d ⁶	1,02	0,77	92	—	3	5,82
Cr ⁺³	s ² p ⁶ d ³	0,64	0,49	(54)	3,60	3	6,43
Mn ⁺⁴	s ² p ⁶ d ³	0,52	0,39	(107)	3,03	1	5,80
Cu ⁺²	s ² p ⁶ d ¹⁰	0,96	0,77	7,69	3,30	2	6,52
Fe ⁺²	s ² p ⁶ d ⁶	0,83	0,63	24,3	4,66	—	—

* Гр. 2 по 6—по (4). гр. 7,8—по результатам наших опытов.

Высокий показатель силы сцепления для кобальта и никеля обуславливается сходством типа их ионов: на внешних оболочках числа электронов у всех 3 элементов мало отличаются друг от друга. У прочих элементов электронные структуры резко отличаются от электронной структуры железа. Так же близки между собой значения величины радиусов для железа, с одной стороны, и для кобальта и никеля, с другой. Расхождение составляет не более 1—6% для этих элементов. Радиусы ионов других элементов отличаются в пределах 18—23%.

Близкое значение показывают также величины отношения радиуса иона элемента к величине радиуса иона кислорода для никеля, кобальта и железа, равно как величины энергии ионизации и теплоты сублимации активаторов сцепления и окисла железа.

Как видно из табл. 3, чем выше качество активатора, тем больше образуется окислов железа.

Итак, мы приходим к выводу, что наилучшими активаторами сцепления являются те, у которых физико-химические характеристики близки к соответственным величинам для железа.

Московский инженерно-экономический институт им. Серго Орджоникидзе

Поступило
3 VI 1949