

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

К. П. АЗАРОВ*

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВОВ
С ТВЕРДОЙ ФАЗОЙ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 9 XII 1950)

Во многих случаях силикатной технологии процесс взаимодействия образующихся промежуточных расплавов с твердой фазой не достигает равновесия и приостанавливается на определенной ступени, соответствующей заданным свойствам изделия. Развитие этого процесса связано, в частности, со способностью расплава смачивать твердую фазу.

В настоящей работе изучено влияние добавок к стеклу на способность образующегося при нагревании расплава взаимодействовать с твердой фазой.

Предварительно сплавленное легкоплавкое стекло (теоретический состав: кремнезем 60,40, глинозем 2,18, окись натрия 23,78, фтористый кальций 13,64 %) было измельчено и рассеяно на ситах для получения определенной фракции (0,064—0,081 мм). Порошок стекла был затем смешан с исследуемой добавкой, количество которой соответствовало однократному грамм-атомному количеству вводимого с добавкой катиона или аниона (из расчета 0,03 г-атома на 100 г стекла).

Таким образом, при плавлении смеси стекла с добавкой между зернами стекла имело место образование пленок расплава, богатых вводимым катионом или анионом. В качестве твердой фазы для большинства опытов была применена окись железа, а в одной серии опытов для выявления влияния природы твердой фазы — также окись кальция, глинозем и кремнезем. Эти окислы были предварительно измельчены до прохождения через сито 3600 отв/см².

Способность расплава взаимодействовать с твердой фазой изучена методом определения глубины проникновения расплава в твердую фазу и методом определения краевого угла смачивания и я расплавом твердой фазы. Для определения глубины проникновения расплава в твердую фазу в вертикально установленный отрезок фарфоровой трубки был запрессован порошок окиси железа, на который затем помещена таблетка, отпрессованная из смеси стекла с добавкой. Катионы I группы были добавлены в виде углекислых солей, а катионы II группы — в виде окислов. После нагревания в печи до 950° и охлаждения образцы были распилены по вертикальному сечению для приготовления анишлифов. Глубина проникновения (зона окиси железа, смоченной и частично разъеденной расплавом) определялась под микроскопом с помощью окулярной шкалы при увеличении в 64 раза.

Для определения краевого угла смачивания таблетки, отформованные из смеси стекла с исследуемой добавкой, были установлены на

* В выполнении опытов участвовали З. И. Симилейская и Г. В. Бердова.

плитки, отпрессованные из порошка соответствующего окисла, нагреты до 930° со скоростью подъема температуры 3° в минуту и охлаждены. С помощью репродукционно-увеличительного прибора РУ1 теневое изображение капли, полученной на плитке, проектировалось на экран для замера краевого угла смачивания.

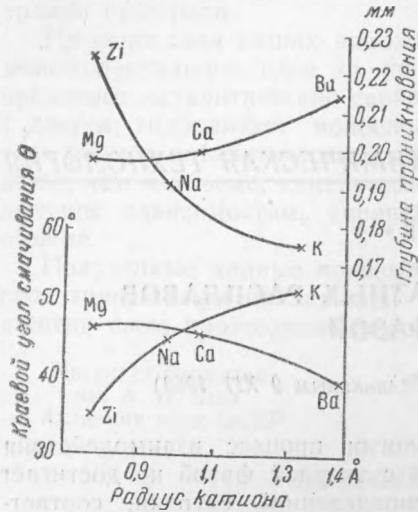


Рис. 1

нием радиуса катионов II группы увеличивается глубина проникновения и соответственно уменьшается краевой угол смачивания, т. е. улучшается смачивание (рис. 1).

Согласованность данных о глубине проникновения и краевом угле смачивания указывает на то, что процесс взаимодействия расплава с окисью железа в значительной мере контролируется способностью расплава смачивать окись.

Сравнение действия катионов, имеющих структуру инертных газов, и катионов с незавершенным электронным остовом. Для сравнения с предыдущими было определено действие одинаковых количеств катионов, имеющих электронную конфигурацию неблагородных газов Cu^{1+} , Ag^{1+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} . Каждый из этих катионов был сравнен с соответствующим катионом со структурой благородных газов, имеющим приблизительно равный ионный радиус.

Как видно из диаграммы рис. 2, катионы с незавершенным электронным остовом стимулируют смачивание и взаимодействие расплава с окисью железа энергичнее, чем соответствующие им по ионному радиусу катионы со структурой инертных газов.

Сравнение действия анионов. Для сравнения были применены добавки окислов, сульфидов и селенидов меди, кадмия и никеля в количествах, соответствующих 0,03 г-атома аниона добавки на 100 г стекла. Оказалось, что с увеличением радиуса аниона при одном и том же катионе значительно улучшается смачивание окиси железа (см. рис. 3).

Сравнение различных твердых фаз. Для выявления вли-

яния добавок катионов, имеющих структуру инертных газов. В результате сопоставления данных, полученных при определениях глубины проникновения расплава в твердую фазу (окись железа) и краевого угла смачивания последней, оказалось, что: а) с увеличением радиуса катионов I группы уменьшается глубина проникновения и соответственно увеличивается краевой угол смачивания расплавом окиси железа, т. е. ухудшается смачивание (см. рис. 1); б) с увеличением радиуса катионов II группы улучшается глубина проникновения и соответственно уменьшается краевой угол смачивания, т. е. улучшается смачивание (см. рис. 1).

Влияние добавок катионов, имеющих структуру инертных газов. В результате сопоставления данных, полученных при определениях глубины проникновения расплава в твердую фазу (окись железа) и краевого угла смачивания последней, оказалось, что: а) с увеличением радиуса катионов I группы уменьшается глубина проникновения и соответственно увеличивается краевой угол смачивания расплавом окиси железа, т. е. ухудшается смачивание (см. рис. 1); б) с увеличением радиуса катионов II группы улучшается глубина проникновения и соответственно уменьшается краевой угол смачивания, т. е. улучшается смачивание (см. рис. 1).

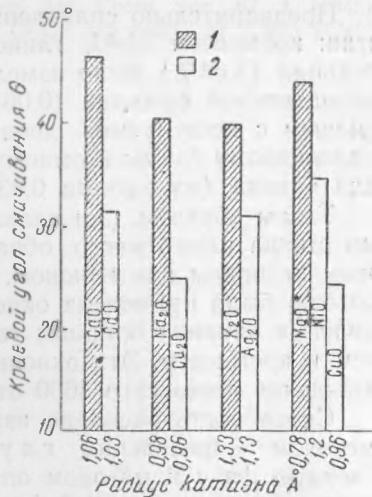


Рис. 2. 1 — катионы со структурой инертных газов, 2 — катионы с незаконченным электронным остовом

яния химической природы твердой фазы по предыдущему были определены краевые углы смачивания окиси кальция, глинозема, кремнезема и окиси железа при добавках к упомянутому выше стеклу по 0,4 вес. % молибденового ангидрида и сульфида железа. Эти поверхностно-активные добавки в случае кремнезема и окиси железа в качестве твердых фаз улучшили, а в случае окиси кальция и глинозема ухудшили смачивание (см. рис. 4).

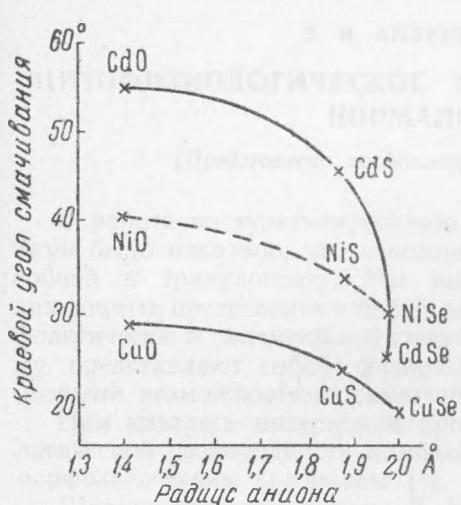


Рис. 3

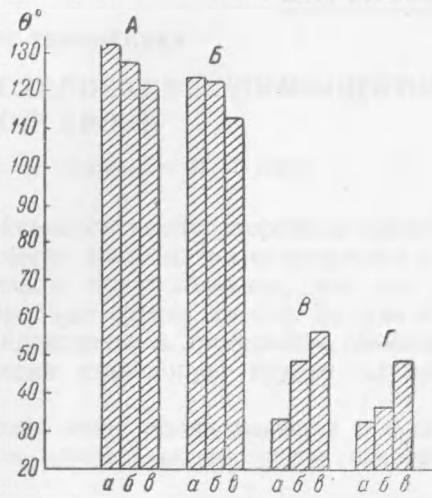


Рис. 4. А — твердая фаза CaO, Б — твердая фаза Al₂O₃, В — твердая фаза Fe₂O₃, Г — твердая фаза SiO₂, а — с добавкой MoO₃, б — с добавкой FeS, в — без добавок

Стекло, не содержащее добавок, различно смачивает перечисленные твердые фазы.

Описанные опыты показали, что: а) для примененных твердой и жидкими фаз способность расплава смачивать и взаимодействовать с твердой фазой возможно отрегулировать в широких пределах, применяя небольшие добавки поверхностно-активных веществ; б) влияние одних и тех же добавок к расплаву на способность последнего смачивать и взаимодействовать с твердой фазой зависит от химических свойств расплава и твердой фазы.

Пользуюсь случаем выразить благодарность чл.-корр. АН СССР П. П. Будникову, чл.-корр. АН УССР А. С. Бережному и проф. И. Ф. Пономареву за ценные советы при выполнении настоящей работы.

Новочеркасский политехнический институт
им. Серго Орджоникидзе

Поступило
29 XI 1950