

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. П. АЗАРОВ

**СМАЧИВАНИЕ ТВЕРДЫХ ФАЗ СИЛИКАТНЫМИ РАСПЛАВАМИ**

*(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 XI 1951)*

В предыдущих сообщениях (1, 2) было показано, что влияние поверхностно-активных добавок на смачивание зависит от состава твердой фазы. Этот факт указывает на необходимость изучения керамических процессов с точки зрения смачивания в связи с химической природой взаимодействующих фаз.

Для выявления роли твердой фазы в процессе ее смачивания расплавами было подвергнуто изучению\*: а) смачивание различных твердых фаз расплавами одинакового состава; б) смачивание различных твердых фаз расплавами, к которым были добавлены одинаковые грамм-атомные количества катионов I и II групп; в) смачивание разных твердых фаз расплавами, к которым были добавлены одинаковые грамм-атомные количества анионов и г) смачивание окислов металлов VIII группы различной степени окисления расплавами, не содержащими добавок.

Предварительно сплавленное легкоплавкое стекло состава (в вес. %): кремнезем 60,40, глинозем 2,18, окись натрия 23,78, фтористый кальций 13,64 было измельчено и отсеяно для получения фракции, соответствующей размеру частиц 64—81  $\mu$ . Порошок стекла без добавок или смешанный с добавками, содержащими те или иные катионы или анионы, после слабого увлажнения был отпрессован в виде цилиндрических образцов диаметром и высотой по 9 мм. Катионы были введены окислами или карбонатами в количествах, соответствующих 0,009 г-ат. исследуемого катиона на 100 г порошка стекла.

Ввиду трудности получения плотных твердых фаз порошки изучаемых твердых веществ были измельчены до получения фракции, проходящей через сито 3600 отв/см<sup>2</sup>, и при давлении 200 кг/см<sup>2</sup> отпрессованы в виде таблеток диаметром 28 мм и высотой 3 мм. Образцы стекла, установленные на таблетки твердой фазы, были загружены в печь и нагреты до 950° со скоростью подъема температуры 3° в минуту. При конечной температуре образцы были выдержаны в течение 10 мин. и затем быстро охлаждены. Продолжительность выдержки, необходимой для стабилизации капли (преодоление сил вязкости, предупреждение впитывания), была определена предварительными опытами. Для измерения краевого угла смачивания с помощью репродукционно-увеличительного прибора РУИ теневое изображение капли расплава проектировалось на бумажный экран, где контур капли обводился карандашом для последующего замера краевого угла.

При нагревании проб стекла добавки взаимодействовали с первыми порциями жидкой фазы, образующейся между зернами стекла в начале плавления. Состав промежуточного расплава, богатого введенной до-

\* В выполнении экспериментальной части участвовала Г. В. Бердова.

бавкой, непрерывно изменялся по мере нагрева. Этот процесс, не достигающий равновесия, аналогичен тем процессам, которые протекают при формировании керамического черепка, эмалевого покрытия на металле и т. д.

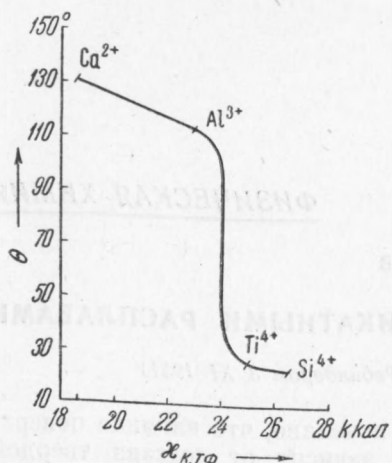


Рис. 1.  $\theta$  — краевой угол смачивания,  $x_{к.т.ф}$  — кристаллохимическая электроотрицательность Капустинского катиона твердой фазы

#### А. Смачивание различных твердых веществ расплавами, не содержащими добавок

Было определено смачивание расплавами прессованных порошков окиси кальция, глинозема, двуокиси титана и кремнезема (кварца).

Рис. 1 показывает, что:

1. Смачивание упомянутым расплавом улучшается по мере увеличения кристаллохимической электроотрицательности Капустинского (<sup>3</sup>) катиона твердой фазы.

2. Область между  $Al^{3+}$  (слабо основной амфотерный окисел) и  $Ti^{4+}$  (слабокислый амфотерный окисел) отражает перелом, связанный с переходом от основных к кислым твердым фазам.

#### Б. Влияние добавок катионов на смачивание расплавами различных твердых фаз

Порошки стекла были предварительно смешаны с окислами или карбонатами металлов I и II групп. В качестве твердых фаз были применены: кремнезем (кварц), двуокись титана, окись железа, окись хрома, глинозем и окись кальция.

Результаты опытов (см. рис. 2) приводят к следующим выводам:

3. На кислых твердых веществах (кремнезем, двуокись титана, окись железа и окись хрома) обнаружено значительно лучшее смачивание данным расплавом (малый краевой угол смачивания), чем на основных (окись кальция, глинозем).

4. Для принятого состава расплава смачивание в общем улучшается по мере повышения кислотности твердой фазы и ухудшается с повышением основности последней.

5. Направление экстремумов кривых изменения краевого угла смачивания противоположно по знаку для кислых и основных твердых веществ.

6. Для твердых фаз, состоящих из амфотерных окислов, экстремумы выражены слабо: для глинозема — соответственно слабо основным его свойствам, для двуокиси титана — соответственно слабокислым свойствам.

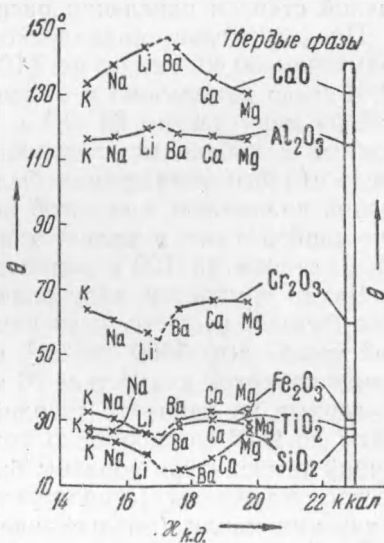


Рис. 2.  $\theta$  — краевой угол смачивания,  $\theta_1$  — краевой угол смачивания расплавом, не содержащим добавок,  $x_{к.т.ф}$  — кристаллохимическая электроотрицательность Капустинского катиона добавки

7. С увеличением ионного радиуса и уменьшением электроотрицательности катионов I группы, добавляемых к расплаву, ухудшается смачивание кислых твердых фаз и улучшается смачивание основных.

8. С увеличением ионного радиуса и уменьшением электроотрицательности добавляемых к расплаву катионов II группы улучшается смачивание кислых твердых фаз и ухудшается для основных.

В связи с полученными данными о влиянии добавок катионов I и II групп на смачивание расплавами кислых и основных твердых веществ следует заметить, что: а) по данным П. Ф. Антипина и др. (4), поверхностное натяжение расплавленных хлоридов металлов I группы уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона, а для хлоридов металлов II группы — с уменьшением ионного радиуса катиона; б) по данным того же автора, эквивалентная электропроводность расплавленных хлоридов уменьшается с возрастанием ионного радиуса металлов I группы или с уменьшением ионного радиуса металлов II группы; в) по данным Штегмайера и Дитцеля (5), основность стекол с низким содержанием щелочей уменьшается с увеличением ионного радиуса щелочного катиона, а при высоких содержаниях щелочей в стекле, наоборот, увеличивается.

### В. Влияние добавок анионов на смачивание расплавами различных твердых фаз

К порошку стекла были добавлены окись, сульфид и селенид кадмия в количествах, соответствующих 0,009 г-ат. аниона на 100 г стекла. Определение краевого угла

смачивания образующимися расплавами твердых фаз: кремнезема (кварца), окиси железа, глинозема и окиси кальция показало, что:

9. С увеличением радиуса добавляемого аниона улучшается смачивание кислых твердых фаз (кремнезем, окись железа) и ухудшается смачивание основных (окись кальция, глинозем).

10. С повышением электроотрицательности аниона добавки ухудшается смачивание кислых твердых фаз (кремнезема, окиси железа) и улучшается смачивание основных твердых фаз (окиси кальция, глинозема) (см. рис. 3, а).

11. По мере возрастания электроотрицательности катиона твердой фазы улучшается смачивание расплавами, содержащими анионы (см. рис. 3, б).

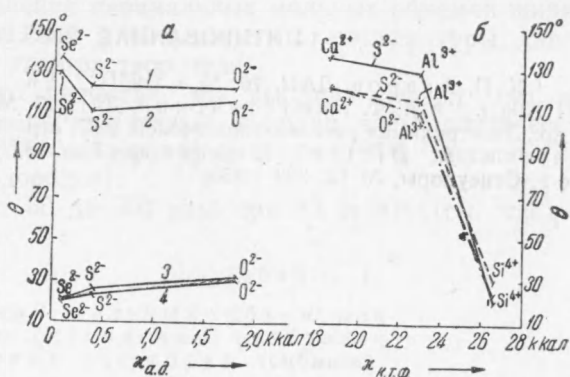


Рис. 3.  $\theta$  — краевой угол смачивания,  $x_{a.d.}$  — кристаллохимическая электроотрицательность Капустинского аниона добавки,  $x_{k.t.f.}$  — кристаллохимическая отрицательность Капустинского катиона твердой фазы. 1 — CaO (твердая фаза), 2 —  $Al_2O_3$  (твердая фаза), 3 —  $Fe_2O_3$  (твердая фаза), 4 —  $SiO_2$  (твердая фаза)

### Г. Смачивание расплавами, не содержащими добавок, окислов металлов VIII группы различной степени окисления

Для выявления влияния степени окисления твердой фазы были отпрессованы по предыдущему таблетки из порошков закиси, закиси-окиси

и окиси железа, закиси и окиси никеля, а также для сравнения кремнезема (кварца) и окиси кальция. Наряду с этим было проведено в тех же условиях определение краевого угла смачивания пластинок металлического никеля и жароупорной стали. Так как опыты были проведены в окислительной атмосфере, в случае металлических пластинок фактически имело место смачивание окалины, а не чистой металлической поверхности.

Эти опыты приводят к следующим выводам (см. рис. 4):

12. По мере повышения степени окисления железа смачивание расплавом окислов железа ухудшается, что находится в согласии с полученными ранее (6) выводами.

13. В противоположность предыдущему, окись никеля смачивается расплавом лучше, чем закись, что, по видимому, следует объяснить своеобразием этого окисла.

Пользуюсь случаем, выразить благодарность акад. П. А. Ребиндеру, чл.-корр. АН СССР А. Ф. Капустинскому и чл.-корр. АН УССР А. С. Бережному за ценные советы при выполнении работы.

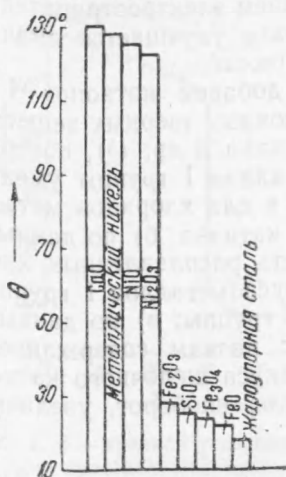


Рис. 4.

Новочеркасский политехнический институт  
им. Серго Орджоникидзе

Поступило  
1 XI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. П. Азаров, ДАН, 76, № 4 (1951). <sup>2</sup> К. П. Азаров, Огнеупоры, № 4, 171 (1951). <sup>3</sup> А. Ф. Капустинский, ДАН, 67, № 3 (1949). <sup>4</sup> П. Ф. Антипин и др., Электрохимия расплавленных солей, 1937, стр. 64, 65, 236, 334—338. <sup>5</sup> I. W. Stegmaier и A. Dietzel, Glastechnische Ber., 18, No. 11, 297 (1940). <sup>6</sup> К. П. Азаров, Огнеупоры, № 12, 399 (1950).