

ХИМИЯ

С. И. ПОПЕЛЬ, О. А. ЕСИН и П. В. ГЕЛЬД

**К МЕТОДИКЕ ИЗМЕРЕНИЯ МЕЖФАЗНОГО НАТЯЖЕНИЯ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 26 VIII 1950)

Изучение межфазного натяжения позволяет выяснить отдельные особенности молекулярного строения жидкого металла и шлака⁽¹⁾. Без этого нельзя правильно понять ряд процессов, имеющих место при производстве чугуна и стали, при их разливке и кристаллизации, а также при сварке черных металлов.

Несмотря на большое значение межфазного натяжения для пирометаллургии, работы, посвященные его измерению, в литературе отсутствуют. Имеется лишь небольшое число исследований по поверхностному натяжению на границах черный металл — газ^(2,3) и расплавленный шлак — газ⁽⁴⁾.

Отклонения от правила Антонова, констатированные, в частности, А. А. Леонтьевой⁽⁵⁾ для сравнительно близких по структуре систем, не позволяют безоговорочно рассчитать межфазное натяжение из измерений поверхностных натяжений стали и шлака на границе с воздухом. В связи с этим становится особо необходимой разработка методики его определения.

Для высокотемпературных измерений статические методы удобнее динамических и дают лучше согласующиеся результаты. Однако ряд их (метод максимального давления, капиллярного поднятия, взвешивания и счета капель, отрыва кольца или рамки) требует либо совершенного смачивания, либо капилляров круглого сечения с постоянным и точно известным диаметром.

Наиболее подходящим для измерения межфазного натяжения расплавов, обладающих высокой химической активностью или большой вязкостью, является метод лежащей капли; смачиваемость подкладки здесь не влияет на измерения, в силу чего он оказывается менее чувствительным к химическому воздействию тигля с жидкими фазами.

Проведенное нами изучение жидких и застывших капель черного металла в шлаке показало, что при охлаждении происходит не только изменение размеров, но значительно искажается их форма. Поэтому определение межфазного натяжения по параметрам холодных капель не точно и не позволяет правильно оценить его температурный коэффициент.

В связи с этим для измерения межфазного натяжения нами использовалась рентгеносъемка жидких капель⁽⁵⁾.

Опыты проводились в криптоловой печи (см. рис. 1), снабженной приспособлением для подъема и поворота тигля и имеющей сквозной канал для просвечивания. Для обеспечения герметичности канал закрывался снаружи пластинками из слюды. Подставка для тигля изготавливалась из корунда и лежала на центрированном стальном стержне. Для уменьшения нагревания рентгеновской трубы и кассеты применялись теплоизоляционные экраны. Кроме того, защитный свинцовый

экран ограничивал пучок рентгеновских лучей в соответствии с размерами окна. Температура расплава измерялась отградуированным оптическим пирометром.

В большинстве опытов металлической фазой являлся либо чугун, либо ферросилиций, а шлак состоял из CaO , Al_2O_3 и SiO_2 . Графитовые тигли имели внутренний диаметр 40 мм и толщину стенок 4 мм.

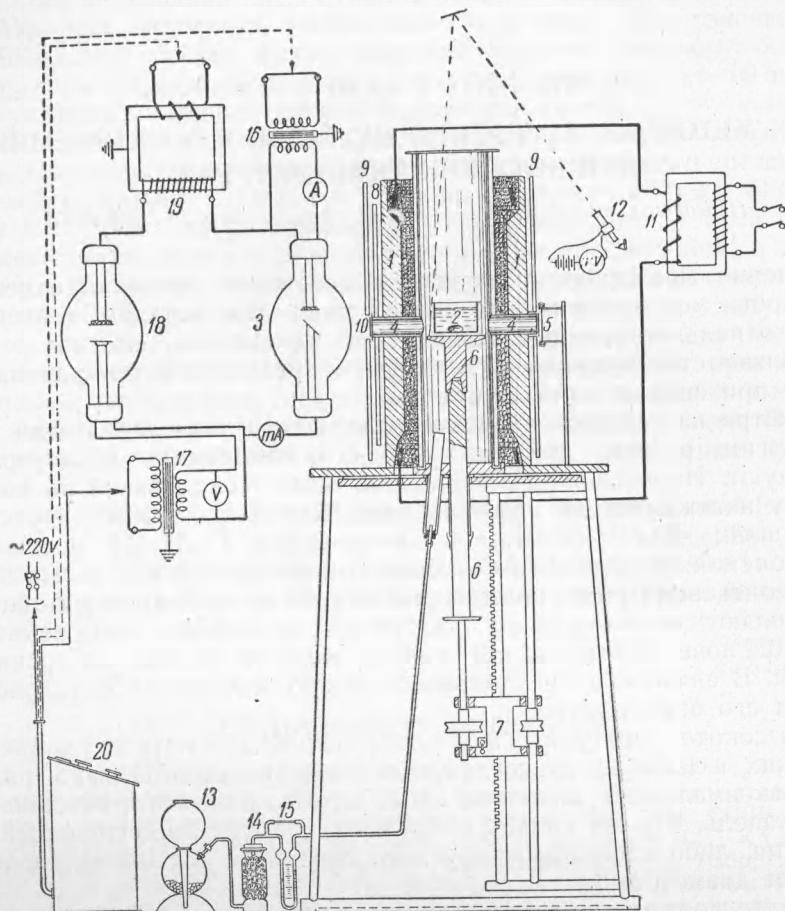


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — криотолевая печь, 2 — тигель с расплавами, 3 — рентгеновская трубка, 4 — окно для просвечивания, 5 — кассета с пленкой и усиливающими экранами, 6 — подставка под тигель, 7 — механизм подъема и поворота тигля, 8 — защитный свинцовый экран, 9 — теплозоляционный экран, 10 — слюда, герметически закрывающая стверстие, 11 — силовой трансформатор для питания печи, 12 — оптический пирометр, 13 — аппарат для получения H_2 , 14 — осушительная колонка с CaCl_2 , 15 — реостат для измерения скорости газа, 16 — трансформатор накала трубы, 17 — трансформатор накала кенотрона, 18 — кенотрон, 19 — высоковольтный трансформатор на 110 кв, 20 — пульт управления рентгеновской установкой

Согласно литературным данным, наиболее часто использовались капли диаметром от 6 до 50 мм, в зависимости от величины поверхностного натяжения и плотности жидкости. Поскольку разность плотностей чугуна и шлака составляет около $3 \text{ г}/\text{см}^3$, а межфазное натяжение не превосходит поверхностного для стали, казалось целесообразным применять капли диаметром 15—25 мм.

Просвечивание осуществлялось рентгеновской установкой на 110 кв, источником лучей в которой служила трубка типа ТВ 200 завода

«Светлана». Тень капли на фотографической пленке превосходила в 1,55 раза ее натуральную величину. Затем фотографии увеличивались с помощью эпидиоскопа в 14 раз и на полученном изображении определялись размеры капли.

Размеры одной и той же капли при повторном ее фотографировании в двух взаимно перпендикулярных направлениях отличались не более, чем на 1,5%. Капли, которые не обнаруживали после застывания заметного искажения формы, фотографировались и в холодном состоянии, чтобы сравнить их размеры с размерами при жидким состоянии.

Испытание установки показало, что экспозиция в 5—10 мин. при напряжении на трубке в 90 кв и использовании усиливающих экранов вполне достаточна для получения отчетливого изображения капли при просвечивании расплавов плотностью 3—4 г/см³ при толщине слоя 40—50 мм (см. рис. 2).

Для проверки избранной методики были сфотографированы капли перегнанной ртути на границе с воздухом и водой при комнатной температуре, а также капли расплавленной электролитной меди и чугуна (состава 3,45% С; 2,21% Si; 0,64% Mn; 0,263% P; 0,105% S) в атмосфере криптоловой печи с дополнительной подачей водорода при температурах 1300—1400°.

Вычисления поверхностного натяжения по найденным размерам капель были произведены по формуле:

$$\delta = \frac{1}{2} (\rho_m - \rho_w) gh^2. \quad (1)$$

Здесь h — высота капли от вершины до экватора, g — ускорение силы тяжести, ρ_m и ρ_w — плотности металла и окружающей среды.

Результаты растворов приведены в табл. 1, где указаны также значения σ , найденные другими методами.

Таблица 1

Сравнение значений σ , вычисленных из размеров капель по различным уравнениям, с опытными данными других исследователей

Уравнение	$\sigma, \text{ эрг/см}^2$ для системы			
	ртуть — воздух 20°	ртуть — вода 20°	медь — газ 130°	чугун — газ 140°
Фергюссона (6)	487	—	1664	1850
Устингтена (7)	498	490	2080	2500
Пиртера (8)	401	340	1150	1520
Зауэрвальда (9)	423	384	1210	1610
Уравнение (1)	423	384	1000	1022
Определенные другими авторами	485 ⁽¹²⁾	374 ⁽¹⁰⁾	1160 ⁽⁹⁾	950—1100 ⁽⁹⁾

Из табл. 1 видно, что приближенная формула (1) дает несколько заниженные величины σ , но в общем более близкие к полученным другими методами, чем остальные уравнения.

Чтобы избежать ошибочных выводов о влиянии условий на направление изменения σ , в опытах изучались капли одинакового объема. Параллельные измерения высоты таких капель расходились не более, чем на 2,5%.

Для иллюстрации того, насколько отличаются размеры одной капли жидким и твердом состояниях, в табл. 2 приведены некоторые из

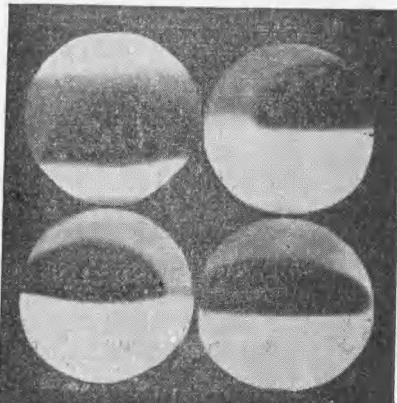


Рис. 2. Капли металла в шлаке

полученных нами результатов. Из застывших капель выбирались лишь те, у которых отсутствовали заметные искажения формы.

Таблица 2

Размеры жидких и твердых капель и рассчитанные по ним межфазные напряжения

№ п.п.	Составы фаз			Т-ра опыта	Высота капли h в мм		Расхождение h в %	σ , эрг/см ² по размерам		
	Железо с содержанием	Шлак			при 20°	при т-ре опыта		тв-рдых капель	жидких капель	
		CaO, %	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %						
1	3,45% С, 2,21% Si, 0,64% Mn, 0,263% P и 0,105% S	47	44	9	1410	6,40	5,98	6,7	820	
2	То же	47	39	14	1420	7,07	6,50	9,2	945	
3	»	47	3	50	1400	7,40	7,21	2,8	945	
4	4,6% С и 0,4% Si	39	35	26	1460	6,00	5,77	3,5	685	
5	2,6% С и 20% Si	27	47	26	1530	5,45	6,05	-10	525	
									453	

Таблица показывает, что высота холодной капли может быть на 10% больше или меньше, чем у жидкой. Поэтому метод застывших капель может привести к неправильным заключениям о влиянии компонентов на межфазное напряжение.

Ориентировочные значения последнего рассчитаны по уравнению (1). Для твердых капель брались плотности фаз при 20°. Для жидких металлов 1 и 4 они взяты из литературных данных (11), а для 5 вычислялись в предположении, что его относительное расширение то же, что у 10% ферросилиция. Плотности жидких шлаков весьма ориентировочно оценивались по значениям для чистых окислов при 20°, используя правило смешения.

При указанном способе расчета расхождения в величинах межфазных напряжений, найденных по размерам твердых и жидких капель, составляют от 14 до 32%. Они уменьшаются до 6—20%, если для обоих видов измерений использовать одинаковые значения плотностей, принятые для жидких фаз.

Таким образом, описанная установка и методика позволяют измерять межфазное напряжение жидкостей, имеющих различные плотности. Данный способ особенно удобен при изучении поверхностных свойств расплавов, обладающих такой химической активностью, при которой применение других методов сопряжено с большими трудностями. Он пригоден также для жидкостей с высокой вязкостью. При уточнении расчетного уравнения и при наличии данных по плотностям расплавов результаты, полученные этим методом, должны не слишком отличаться от действительных.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
25 IV 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Есин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 561 (1948). ² И. А. Андреев, Тр. ЦНИИ, № 2/3, 5 (1945). ³ Б. В. Старк и С. И. Филиппов, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 413 (1949). ⁴ П. П. Козакевич и А. Ф. Кононенко, ЖФХ, 14, 1118 (1940). ⁵ А. А. Леонтьева, ЖФХ, 19, 388 (1945); Колл. журн., 11, 176 (1949). ⁶ A. Fergusson, Phil. Mag., 25, 507 (1913). ⁷ В. К. Семенченко и Н. Л. Покровский, Усп. хим., 6, 777 (1937). ⁸ A. Porter, Phil. Mag., 21, 703 (1936). ⁹ F. Sauergwald et al., Zs. anorg. Chem., 154, 79 (1921); 181, 353 (1929). ¹⁰ Н. Вескерт, Handb. d. experiment. Physik, 6, 1928. ¹¹ А. Меллог, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 14, p. 2, 1934. ¹² Н. К. Адам, Физика и химия поверхности, М.—Л., 1947.