

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 рентгеноъемка 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 заклеивался снаружи пластинками из слюды. Подставка для тигля изготовлялась из корунда и покоилась на центрированном стальном стержне. Для уменьшения нагревания рентгеновской трубки 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.

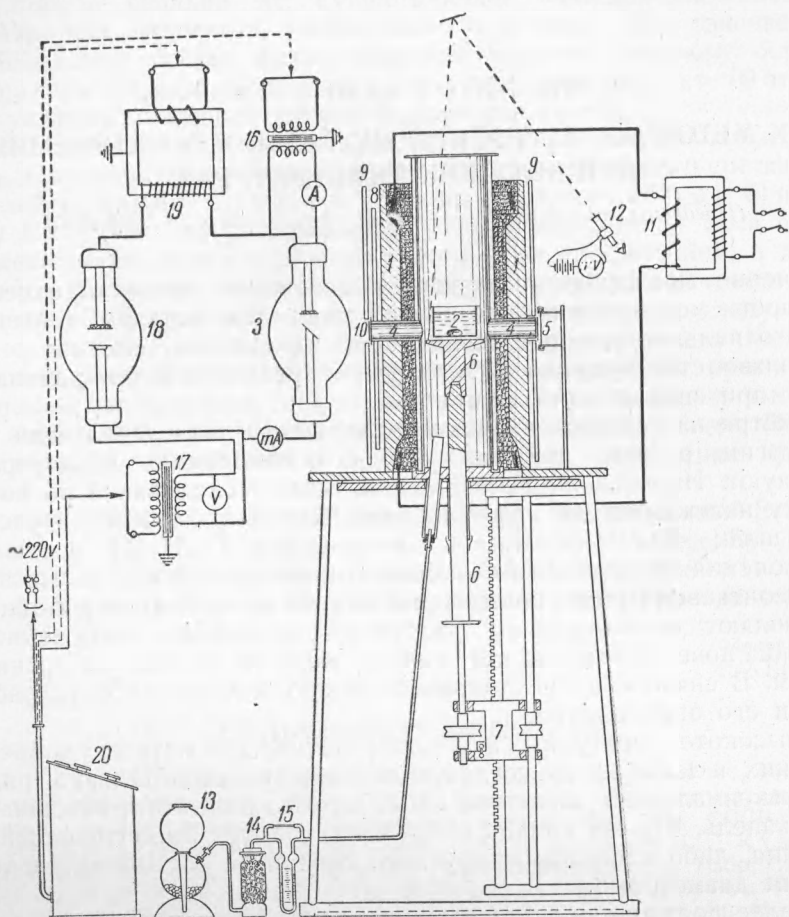


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 — кристаллическая печь, 2 — тигель с расплавами, 3 — рентгеновская трубка, 4 — окно для просвечивания, 5 — кассета с пленкой и усиливающими экранами, 6 — подставка под тигель, 7 — механизм подъема и поворота тигля, 8 — защитный свинцовый экран, 9 — теплоизоляционный экран, 10 — слюда, герметически закрывающая отверстие, 11 — силовой трансформатор для питания печи, 12 — оптический пирометр, 13 — аппарат для получения H_2 , 14 — осушительная колесика с CaCl_2 , 15 — ресметр для измерения скорости газа, 16 — трансформатор накала трубки, 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 г/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 жидком 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% C; 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:

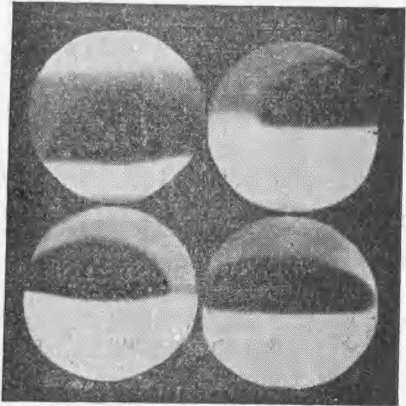


Рис. 2. Капли металла в шлаке

$$\delta = 1/2 (\rho_m - \rho_w) g h^2. \tag{1}$$

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

У р а в н е н и е	σ , эрг/см ² для системы			
	ртуть — воздух 20°	ртуть — вода 20°	медь — газ 1300°	чугун — газ 1400°
Фергюссона (6)	487	—	1664	1850
Уэстингтона (7)	498	490	2080	2500
Пиртнера (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 жидком и твердом состояниях, в табл. 2 приведены некоторые из

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 натяжения

№ 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		твердых 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	635
2	То же	47	39	14	1420	7,07	6,50	9,2	945	715
3	» »	47	3	50	1400	7,40	7,21	2,8	945	780
4	4,6% С и 0,4% Si . .	39	35	26	1460	6,00	5,77	3,5	685	600
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 натяжение.

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 натяжений, 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 натяжение 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. Sauerwald et al., Zs. anorg. Chem., 154, 79 (1921); 181, 353 (1929). ¹⁰ Н. Веккер, Handb. d. experiment. Physik, 6, 1928. ¹¹ A. Mellor, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 14, p. 2, 1934. ¹² Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, М.—Л., 1947.