

ХИМИЯ

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

О МЕЖФАЗНОМ НАТЯЖЕНИИ СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА НА ГРАНИЦЕ
СО ШЛАКАМИ

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

С помощью методики, описанной в предыдущем сообщении⁽¹⁾, был проведен ряд измерений межфазного натяжения.

В первой серии опытов изучалось влияние замены в шлаке кремнекислоты на глинозем. Для этой цели применялся чугун, содержащий 3,45% С, 2,21% Si, 0,64% Mn, 0,263% Р и 0,105% S, и шлаки №№ 1, 2 и 3, состав которых указан в табл. 1.

Предварительное измерение поверхностного натяжения чугуна на границе с газом дало 1022 эрг / см². Температура в опытах составляла 1420°. Полученные результаты для капель весом 6,5 и 13 г представлены на рис. 1, из которого видно, что замена SiO₂ на Al₂O₃ ведет к существенному повышению межфазного натяжения.

Аналогичное влияние Al₂O₃ было обнаружено и при изучении поверхностного натяжения расплавов на границе с воздухом⁽²⁾.

Во второй серии опытов исследовалось влияние замены окиси кальция на кремнекислоту. Металлической фазой служил синтетический сплав из железа и углерода, содержащий 4,6% С и 0,4% Si. Его поверхностное натяжение на границе с газом равнялось 675 эрг / см². Использовались шлаки четырех составов, а именно, №№ 4, 5, 6 и 7. Температура в опытах изменялась от 1460 до 1550°. Результаты измерений показаны на рис. 1, из которого следует, что замена CaO на SiO₂ мало сказывается на величине межфазного натяжения, обусловливая лишь слабое понижение его.

Подобное же влияние SiO₂ на поверхностное натяжение на границе с воздухом было констатировано как для расплавленных стекол⁽²⁾, так и для основных шлаков⁽³⁾.

В третьей серии опытов окись кальция заменялась окисью натрия. Здесь применялся тот же железо-углеродистый сплав, что и в предыдущей серии. Вторая фаза готовилась смешением в разных пропорциях шлаков №№ 5 и 8. В последнем (№ 8) отношение молярных долей Al₂O₃ к SiO₂ такое же, как и в первом (№ 5), но CaO заменен равным молярным количеством Na₂O.

Таблица 1

Составы шлаков, применявшихся при измерении межфазного натяжения

№№	Содержание в вес. %			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
1	47	44	9	—
2	47	39	14	—
3	47	3	50	—
4	44	30	26	—
5	39	35	26	—
6	16	58	26	—
7	27	47	26	—
8	—	34,6	25	40,4

Температура в опытах составляла в среднем 1460° . Полученные данные приведены на рис. 1, который показывает, что замена CaO на Na_2O сильно снижает межфазное натяжение. Аналогичное уменьшение поверхностного натяжения на границе с воздухом наблюдалось и для расплавленных стекол (2).

Таким образом, исследованные здесь вещества изменяют межфазное натяжение на границе чугун—шлак в том же направлении, что и поверхностное натяжение расплавов на границе с газом. Подобный параллелизм имеет место и для ряда водных растворов (4).

Далее, правило Антонова в этих случаях неприменимо. Как видно из табл. 2, в которой значения межфазного натяжения взяты из наших данных, а поверхностное натяжение шлаков на границе с воздухом рассчитано по таблицам Лионна (5), обе величины близки друг к другу, а сумма их значительно превышает поверхностное натяжение металла на границе с газом ($675 \text{ эрг}/\text{см}^2$).

Наконец, как и следовало ожидать, межфазное натяжение меньше поверхностного для соответствующих металлических сплавов. Однако для некоторых шлаков (№№ 5 и 7) эти величины мало отличаются ($\sigma_{\text{м.-ш.}} = 600 \text{ эрг}/\text{см}^2$, $\sigma_{\text{м.-г.}} = 675 \text{ эрг}/\text{см}^2$). Аналогичные результаты для других систем были получены А. А. Леонтьевой (6) по способу застывших капель.

Рис. 1. Влияние составов шлака и металла на межфазное натяжение. Составы фаз: 1 — вес. % Al_2O_3 в шлаке ($\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 100\%$, $\text{CaO} = 47\%$); 2 — вес. % CaO в шлаке ($\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 100\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 26\%$); 3 — мол. % Na_2O в шлаке ($\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} = 100\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 26\%$, $\text{SiO}_2 = 35\%$); 4 — вес. % Si в металле ($\text{Fe} + \text{C} + \text{Si} = 100\%$)

для некоторых шлаков (№№ 5 и 7) одна от другой ($\sigma_{\text{м.-ш.}} = 600 \text{ эрг}/\text{см}^2$, $\sigma_{\text{м.-г.}} = 675 \text{ эрг}/\text{см}^2$). Аналогичные результаты для других систем были получены А. А. Леонтьевой (6) по способу застывших капель.

В четвертой серии опытов изучалось влияние концентрации кремния, растворенного в железе, на межфазное натяжение. Металлические сплавы содержали 0,4; 8,0; 20; 40 и 56% Si и, соответственно, 4,8; 2,8; 2,6; 0,2 и 0,15% C. Синтетический шлак имел следующий состав: 48% SiO_2 , 26% CaO и 26% Al_2O_3 . Температура в опытах изменялась от 1420 до 1510° . Как видно из рис. 1, с ростом содержания кремния в металле межфазное натяжение сильно уменьшается.

Поскольку полученные здесь закономерности имеют полуколичественный характер, ограничимся лишь качественным обсуждением их, исходя из ионной теории шлаков.

Согласно высказанным ранее взглядам (7), катионы и анионы шлака, имеющие большое отношение заряда к радиусу, будут прочнее удерживать друг друга и вытеснять ионы со слабыми полями в поверхностный слой. Этим, повидимому, объясняется тот экспериментально

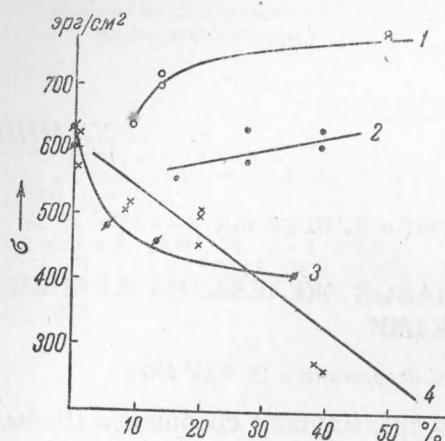


Таблица 2

Сопоставление межфазного натяжения чугун—шлак $\sigma_{\text{м.-ш.}}$ с поверхностным шлак—воздух $\sigma_{\text{ш.-г.}}$ при 1450° для металла, содержащего 4,6% C и от 0,2 до 0,4% Si

Состав шлака в %				$\sigma_{\text{ш.-г.}}$ эрг/см²	$\sigma_{\text{м.-ш.}}$ эрг/см²
CaO	Na_2O	IO_3	Al_2O_3		
25,6	5,4	40	29	448	480
16,0	14	39	31	415	460
—	38	36	26	395	407

установленный факт ⁽²⁾, что поверхностное натяжение расплавленных стекол понижается при замене «сильного» (в электростатическом смысле) катиона на «слабый».

Отмеченный нами параллелизм в изменении поверхностного и межфазного натяжений с составом шлака может быть разъяснен с этой точки зрения следующим образом.

При замене CaO на SiO₂ в шлаке повышается концентрация комплексов типа Si_xO_y^{z-}, имеющих меньшее отношение заряда к «радиусу». Связь их с расплавом ослаблена, они вытесняются в поверхностный слой и поверхностное натяжение шлака на границе с воздухом понижается. При рассмотрении межфазного натяжения необходимо учесть значительное взаимодействие атомов железа и углерода металлической фазы с кислородом и кремнием шлака.

Обогащение граничного слоя шлака сложными анионами Si_xO_y^{z-} увеличивает в нем концентрацию атомов кремния и кислорода. Это усиливает, благодаря указанному взаимодействию, связь поверхностных частиц металла со шлаком, что приводит к уменьшению межфазного натяжения.

Поскольку, однако, кислород простых анионов (с ненасыщенными валентностями) может прочнее связаться с C и Fe, постольку укрупнение анионов должно способствовать повышению межфазного натяжения. Оба эти обстоятельства приводят к тому, что замена CaO на SiO₂ оказывает меньшее влияние на межфазное натяжение, чем на поверхностное.

Замена SiO₂ на Al₂O₃ разукрупняет комплексы расплава, так как связь кислородных ионов с алюминием менее прочна, чем с кремнием. Содержание SiO₂ в поверхностном слое шлака понижается как вследствие уменьшения размеров комплексных анионов (что способствует более равномерному распределению их между объемом и поверхностью), так и благодаря замещению части атомов кремния в тетраэдрических группах на атомы алюминия. В силу этого поверхностное натяжение расплава повышается.

С другой стороны, взаимодействие металла с граничным слоем шлака падает, так как концентрация кислорода и кремния в нем уменьшается, а алюминий шлака дает менее прочные связи с атомами углерода и железа. Поэтому введение Al₂O₃ повышает также и межфазное натяжение, причем в большей мере, чем CaO.

При замене CaO на Na₂O электростатически более слабые катионы натрия хотя и способствуют частичному разукрупнению анионов, но, повидимому, в значительной степени сами вытесняются в поверхностный слой расплава, что приводит к падению поверхностного натяжения.

При этом в слое шлака, граничащем с металлом, концентрация кремния и кислорода понижается сравнительно мало, однако в нем появляется дополнительное количество менее сложных анионов, кислород которых прочнее связывается (ненасыщенными валентностями) с атомами C и Fe. Введение Na₂O приводит поэтому к уменьшению межфазного натяжения.

Наконец, сильное понижение межфазного натяжения с ростом концентрации Si в металлической фазе может быть пояснено тем, что связь атомов кислорода с кремнием прочнее, чем с железом. Введение Si в металл усиливает его взаимодействие со шлаком и вызывает падение межфазного натяжения.

В граничном слое возникают при этом два типа связей: кремне-кислородные (Si_m—O_w) и кремневые (Si_m—Si_w). Первые из них существуют также и в шлаковой фазе, а второе — в металлической. Таким образом, в пограничном слое происходит своеобразное «выравнивание»

связей, имеющих место в обеих фазах, что обусловливает значительное понижение межфазного напряжения. С этим обстоятельством, повидимому, связана большая устойчивость эмульсий кремния в жидким SiO_2 и образование шлаков, богатых SiO ⁽⁸⁾.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступило
15 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. И. Попель, О. А. Есин и П. В. Гельд, ДАН, **74**, № 5 (1950). ² С. Вавосок, Journ. Am. Cer. Soc., **23**, 12 (1940). ³ П. П. Козакевич и А. Ф. Кононенко, ЖФХ, **14**, 1118 (1940). ⁴ А. Н. Фрумкин, Ergebnisse d. exakt. Naturwissenschaft., **7**, 235 (1928). ⁵ К. Люп, Journ. Am. Cer. Soc., **27**, 186 (1944). ⁶ А. А. Леонтьева, ЖФХ, **19**, 388 (1945); Колл. журн., **11**, 176 (1949). ⁷ О. А. Есин, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 561 (1948). ⁸ П. В. Гельд и О. А. Есин, ДАН, **70**, 473 (1950).