

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 <sup>(1)</sup>, 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/см<sup>2</sup>. Температура в опытах составляла 1420°. Полученные результаты для капель весом 6,5 и 13 г представлены на рис. 1, из которого видно, что замена SiO<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ведет к существенному повышению межфазного натяжения.

Аналогичное влияние Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было обнаружено и при изучении поверхностного натяжения расплавов на границе с воздухом <sup>(2)</sup>.

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/см<sup>2</sup>. 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 SiO<sub>2</sub> мало сказывается на величине межфазного натяжения, обуславливая лишь слабое понижение его.

Подобное же влияние SiO<sub>2</sub> на поверхностное натяжение на границе с воздухом было констатировано как для расплавленных стекол <sup>(2)</sup>, так и для основных шлаков <sup>(3)</sup>.

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) отношении молярных долей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> к SiO<sub>2</sub> такое же, как и в первом (№ 5), но CaO заменен равным молярным количеством Na<sub>2</sub>O.

Таблица 1

Составы шлаков, применявшихся при измерении межфазного натяжения

№№	Содержание в вес. %			
	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> 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  $1460^{\circ}$ . Полученные данные приведены на рис. 1, который показывает, что замена  $\text{CaO}$  на  $\text{Na}_2\text{O}$  сильно снижает межфазное натяжение. Аналогичное уменьшение поверхностного натяжения на границе с воздухом наблюдалось и для расплавленных стекол <sup>(2)</sup>.

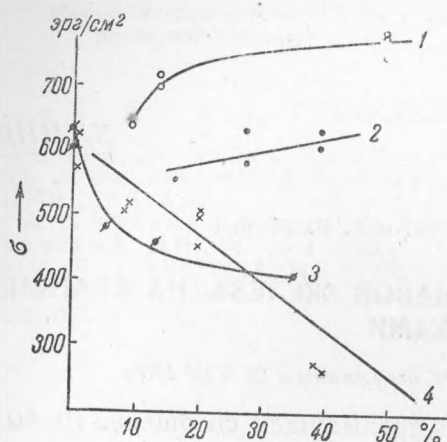


Рис. 1. Влияние составов шлака и металла на межфазное натяжение. Составы фаз: 1 — вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шлаке ( $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 100\%$ ,  $\text{CaO} = 47\%$ ); 2 — вес. %  $\text{CaO}$  в шлаке ( $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 100\%$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

для некоторых шлаков ( $\text{N}_2\text{N}_2$  5 и 7) эти величины мало отличаются одна от другой ( $\sigma_{\text{м.-ш.}} = 600$  эрг/см<sup>2</sup>,  $\sigma_{\text{м.-г.}} = 675$  эрг/см<sup>2</sup>). Аналогичные результаты для других систем были получены А. А. Леонтьевой <sup>(6)</sup> 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%  $\text{Si}$  и, соответственно, 4,8; 2,8; 2,6; 0,2 и 0,15%  $\text{C}$ . Синтетический шлак имел следующий состав: 48%  $\text{SiO}_2$ , 26%  $\text{CaO}$  и 26%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Температура в опытах изменялась от  $1420$  до  $1510^{\circ}$ . 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 <sup>(7)</sup>, 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

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

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 Лиона <sup>(5)</sup>, обе величины близки друг к другу, а сумма их значительно превышает поверхностное натяжение металла на границе с газом ( $675$  эрг/см<sup>2</sup>).

Наконец, как и следовало ожидать, межфазное натяжение меньше поверхностного для соответствующих металлических сплавов. Однако

Таблица 2

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

Состав шлака в %				$\sigma_{\text{ш.-г.}}$ эрг/см <sup>2</sup>	$\sigma_{\text{м.-ш.}}$ эрг/см <sup>2</sup>
$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{IO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$		
25,6	5,4	40	29	448	480
16,0	14	39	31	415	460
—	38	36	26	395	407

установленный факт <sup>(2)</sup>, 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  $\text{CaO}$  на  $\text{SiO}_2$  в шлаке повышается концентрация комплексов типа  $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ , 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  $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$  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  $\text{C}$  и  $\text{Fe}$ , постольку укрупнение анионов должно способствовать повышению межфазного натяжения. Оба эти обстоятельства пригодят к тому, что замена  $\text{CaO}$  на  $\text{SiO}_2$  оказывает меньшее влияние на межфазное натяжение, чем на поверхностное.

Замена  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  разукрупняет комплексы расплава, так как связь кислородных ионов с алюминием менее прочна, чем с кремнием. Содержание  $\text{SiO}_2$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышает также и межфазное натяжение, причем в большей мере, чем  $\text{CaO}$ .

При замене  $\text{CaO}$  на  $\text{Na}_2\text{O}$  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  $\text{C}$  и  $\text{Fe}$ . Введение  $\text{Na}_2\text{O}$  приводит поэтому к уменьшению межфазного натяжения.

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

В граничном слое возникают при этом два типа связей: кремнекислородные ( $\text{Si}_m - \text{O}_m$ ) и кремневые ( $\text{Si}_m - \text{Si}_m$ ). 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 обуславливает значительное понижение межфазного натяжения. С этим обстоятельством, видимо, связана большая устойчивость эмульсий кремния в жидком  $\text{SiO}_2$  и образование шлаков, богатых  $\text{SiO}$  <sup>(8)</sup>.

Уральский политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Свердловск

Поступило  
15 VII 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. И. Попель, О. А. Есин и П. В. Гельд, ДАН, 74, № 5 (1950). <sup>2</sup> С. Ваб-  
сосс, Journ. Am. Cer. Soc., 23, 12 (1940). <sup>3</sup> П. П. Козакевич и А. Ф. Коно-  
ненко, ЖФХ, 14, 1118 (1940). <sup>4</sup> А. Н. Фрумкин, Ergebnisse d. exakt. Naturwis-  
sensch., 7, 235 (1928). <sup>5</sup> K. Lyon, Journ. Am. Cer. Soc., 27, 186 (1944).  
<sup>6</sup> А. А. Леонтьева, ЖФХ, 19, 388 (1945); Колл. журн., 11, 176 (1949). <sup>7</sup> О. А. Есин,  
Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 561 (1948). <sup>8</sup> П. В. Гельд и О. А. Есин, ДАН, 70,  
473 (1950).