

ВЛИЯНИЕ БАРИЯ НА КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СТАЛИ X18H10T С ОКСИДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

И.Ю. Пашкеев, Г.Г. Михайлов

Применение коррозионностойких сталей в качестве связки в производстве металлокерамических композиционных материалов с участием жидкой металлической фазы, удаление неметаллических включений различного происхождения из расплава стали, ликвидация поверхностных дефектов слитка, образующихся из оксидно-нитридных пленок при разливе коррозионностойкой стали, связаны с межфазным взаимодействием металлического расплава и контактирующих с ним твердых оксидов.

Исследованию поверхностных свойств металлических и оксидных расплавов и их межфазному взаимодействию посвящено большое количество работ, результаты которых в настоящее время систематизированы в обзорных публикациях и справочных изданиях [1-10]. Не приводя в статье детальный анализ, со ссылкой на многочисленные оригинальные работы, влияния основных и примесных компонентов коррозионностойкой стали на ее поверхностные свойства отметим, что никель и титан в пределах концентраций, соответствующих марке X18H10T, не изменяют поверхностные свойства стали. Из легирующих элементов наиболее сильно проявляется влияние хрома [5, 11]. Раскислители кремний и марганец при концентрациях до 1 % слабо изменяют поверхностное натяжение, которое меняется в пределах 1710...1650 мН/м. Влияние серы и кислорода проявляется наиболее сильно, но эти вредные примеси подлежат удалению. Для раскисления стали также применяются сплавы, содержащие кальций, для которого температура кипения соответствует 1484...1495 °С. При температуре жидкой стали кальций интенсивно испаряется, и при растворимости в железе порядка 10^{-2} мас.% [12] влияние кальция на поверхностные свойства железа не установлено. Интерес к влиянию бария на поверхностные свойства стали X18H10T объясняется тем обстоятельством, что в практике сталеплавильного производства начали применять ферросилиций и силикокальций, содержащие барий. Температура плавления бария низкая - 710...729 °С, данные о температуре кипения имеют значительный разброс 1624...1680 °С, но они показывают, что барий не достигает температуры кипения при разливе стали. Барий в железе не растворяется [13] и, введенный в сталь при разливе, концентрируется на межфазных поверхностях. При малой величине поверхностного натяжения 330 мН/м и температурном коэффициенте $d\sigma/dt = -0,095$, концентрируясь в поверхностном слое, барий должен изменять поверхностное натяжение стали и одновременно создавать высокий

восстановительный потенциал поверхности. Работа адгезии стали к стенкам изложницы, определяемая двумя параметрами - поверхностным натяжением стали и контактным взаимодействием со стенками изложницы, вычисляется по уравнению Юнга:

$$w_{\alpha} = \sigma(1 + \cos\theta), \quad (1)$$

где w_{α} - работа адгезии; σ - поверхностное натяжение; θ - краевой угол смачивания.

Форма поверхности стали в изложнице определяется значениями σ и $\cos\theta$. Вогнутый мениск поверхности поднимающегося при разливе металла препятствует привариванию к стенкам изложницы образующихся оксидных пленок и возникновению заворотов. Опыты по снижению поверхностных дефектов слитка за счет образования вогнутого мениска известны, но положительный эффект в них достигается путем вращения цилиндрической изложницы при заливке металла. В связи с этим представляет интерес действие на жидкую сталь новых типов раскислителей, содержащих барий, не только по прямому своему назначению, но и влиянию их на межфазное взаимодействие стали с оксидными материалами.

Поверхностное натяжение расплавов стали исследовали методом большой капли, формируемой в корундовых чашечках со сферическим углублением, а краевой угол смачивания определяли методом неподвижной капли, формирующейся на плоской подложке из оксидных материалов. Поверхностное натяжение расплава вычисляли по величине капиллярной постоянной и плотности расплава:

$$\sigma = a^2 \rho g, \quad (2)$$

где a - капиллярная постоянная; ρ - плотность расплава.

Методика эксперимента, обработка результатов и аппаратное оформление были аналогичными изложенным в работе [3]. Для исследования зависимости поверхностного натяжения стали от величины присадки бария готовили образцы цилиндрической формы из одной партии металла следующего состава: 0,08 % С, 17,86 % Cr, 9,94 % Ni, 0,92 % Ti, 0,76 % Mn, 0,54 % Si, 0,016 % S, 0,0035 % O. В образцах одинаковой массы делали углубления ($\varnothing 3$ мм, $h = 1$ мм), в которые помещали навеску ферросиликобария (65 % Si, 23 % Ba) в виде кусочков. Принятая техника эксперимента исключает стекание расплава ферросиликобария, образующегося раньше расплава стали, с твердой поверхности образца. Расплавление образцов про-

водили в атмосфере гелия при избыточном давлении 0,2...0,3·10⁵ Па, предварительно дважды откачивали и промывали установку гелием. Результаты измерений поверхностного натяжения стали при 1600 °С приведены к влиянию чистого бария на рис. 1 и в табл. 1.

Сравнение добавок бария и кремния на поверхностное натяжение стали можно провести, сопоставляя величины $d\sigma/dc$, рис. 2. Влияние кремния на поверхностное натяжение стали построено по данным работ [14, 16], а бария - по результатам наших исследований. Очевидно, что при раскислении силикобарием изменение поверхностного натяжения стали определяется практически полностью количеством введенного бария. Не обнаружено изменения эффекта влияния бария на поверхностные свойства стали при введении силикокальция, содержащего барий, вместо силикобария.

Для определения влияния добавок бария на смачивание Al₂O₃ и SiO₂ расплавом стали применяли подложки из поликора и кварца. Результаты исследований представлены в табл. 2, 3 и на рис. 3.

Значение поверхностного натяжения стали X18H10T исследуемого состава, полученное экспериментально, (среднее из трех измерений

$\sigma = 1400$ мДж/м²) сравнивали с расчетным. Для расчета поверхностного натяжения воспользовались формулой [2]:

$$\sigma = \sigma_{Fe} - 2000 \lg \sum_{i=1}^k F_i x_i, \quad (3)$$

где F_i - параметр, характеризующий капиллярную активность легирующей добавки; $\sigma_{Fe} = 1800$ мДж/м²; x_i - молярная доля компонента в расплаве.

Значения параметра капиллярной активности компонентов стали для 1600 °С приведены ниже [2]:

Элемент	Fe	C	Si	Mn	Ni	Cr	Ti
F_i	1	2	2,2	5,0	1,4	2,5	0,12

Элемент	V	Mo	P	S	O	N
F_i	0,6	0,45	1,5	500	1000	150

Поверхностное натяжение стали X18H10T ($\sigma_{ст} = 1396$ мДж/м²), вычисленное по формуле (3) практически совпадает с экспериментальным. По формуле (3) и экспериментальным результатам, табл. 1, определено значение $F_{Ba} = 1000$, которое равно параметру капиллярной активности кислорода. Оценку значения параметра капиллярной активности для бария можно провести следующим образом [2-4]:

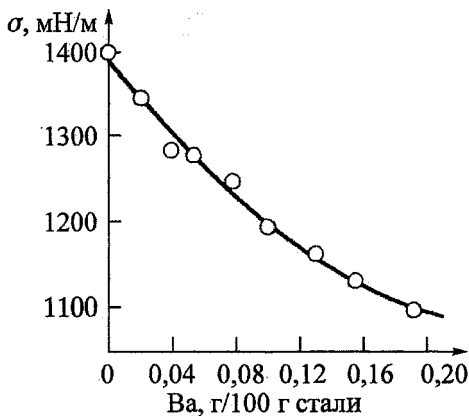


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения стали X18H10T для добавок бария при 1600 °С

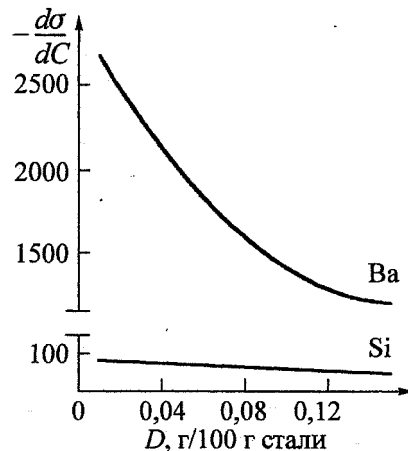


Рис. 2. Влияние добавок бария и кремния на поверхностное натяжение стали X18H10T при 1600 °С

Таблица 1
Зависимость поверхностного натяжения стали X18H10T от добавок бария (г/100 г стали) при 1600 °С

Добавка бария, г/100 г стали	0	0,020	0,039	0,053	0,078	0,100	0,130	0,155	0,192
σ , мН/м	1400	1345	1282	1276	1245	1192	1160	1128	1094

Таблица 2
Изменение краевого угла смачивания для пары «поликор – сталь X18H10T» от добавок бария (г/100 г стали) при 1600 °С

Добавка бария, г/100 г стали	0	0,020	0,039	0,053	0,078
$\cos \theta$	-0,3746	-0,2419	-0,1908	-0,1737	-0,1045
Добавка бария, г/100 г стали	0,100	0,130	0,155	0,193	0,239
$\cos \theta$	-0,07	-0,035	0,035	0,175	0,0872

Таблица 3

Изменение краевого угла смачивания для пары «SiO₂ – сталь X18H10T» от добавок бария (г/100 г стали) при 1600 °С

Добавка бария, г/100 г стали	0	0,019	0,035	0,072	0,094	0,122
cos θ	-0,242	-0,070	0,225	0,375	0,342	0,391
Добавка бария, г/100 г стали	0,175	0,210	0,280	0,306	0,342	0,395
cos θ	0,485	0,454	0,515	0,530	0,560	0,588

$$F_i = \exp \left[\frac{(\sigma_{\text{Fe}} - \sigma_i) \omega_{\text{Fe}}}{RT} \right], \quad (4)$$

где σ_{Fe} и σ_i – поверхностное натяжение железа и добавляемого компонента, ω_{Fe} – поверхностная мольная площадь железа, R – универсальная газовая постоянная.

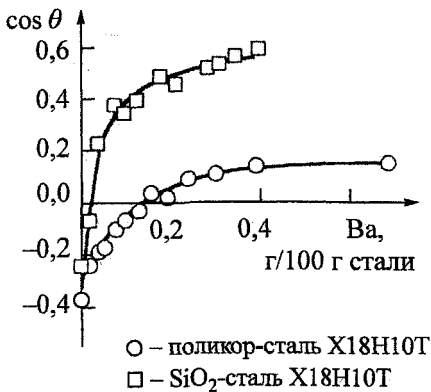


Рис. 3. Зависимость краевого угла смачивания для различных контактных пар от добавок бария при 1600 °С

С принятыми значениями $\sigma_{\text{Fe}} = 1800$ мН/м, $\sigma_{\text{Ba}} = 330$ мН/м, $\omega_{\text{Fe}} = 3,4 \cdot 10^4$ м² [2] расчетная величина $F_{\text{Ba}} = 900$ для 1873 К близка значению, найденному по экспериментальным результатам. При сравнительной оценке экспериментально найденного и расчетного параметра капиллярной активности следует отдавать предпочтение экспериментальному, так как формула (4) не учитывает влияние других компонентов на капиллярную активность в многокомпонентных расплавах. Поверхностная концентрация бария определялась из соотношения:

$$x_{\text{Ba}}^w = \frac{x_i F_i}{\sum_{i=1}^k x_i F_i}$$

и составляет 20,0 % при введении бария в расплав из расчета 0,1 г/100 г стали. Для сравнения определена поверхностная концентрация других раскислителей $x_{\text{Si}}^w = 1,2$ % и $x_{\text{Mn}}^w = 2,2$ %.

Экспериментальное сравнение эффекта смачивания различных оксидных материалов сталью X18H10T с постоянной добавкой бария 0,1 г/100 г стали показало, что шлаки металлургических производств и алюмосиликатные керамические материалы, основные компоненты которых представ-

ляют Al₂O₃ и SiO₂, занимают промежуточное положение между чистыми Al₂O₃ и SiO₂.

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

1. Барий обладает сильными поверхностно-активными свойствами наряду с раскислительной способностью и при его добавке в жидкую сталь во время разливки способен защитить поверхность разливаемой стали от взаимодействия с воздухом, а также усилить капиллярную пропитку алюмосиликатов коррозионностойкой сталью.

2. Определен параметр капиллярной активности бария, $F_{\text{Ba}} = 1000$.

3. Определена минимальная добавка бария в сталь, обеспечивающая условие смачивания ($\cos \theta \leq \pi/2$), для Al₂O₃ и SiO₂ – 0,12 и 0,03 г/100 г стали, соответственно.

Литература

- Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гос. изд-во технико-теоретической лит., 1957. – 491 с.
- Попель СИ. Физико-химические свойства жидких металлов, сплавов и других расплавов, принимающих участие в металлургических процессах; методы исследования, поверхностные свойства// Теория металлургических процессов: Сб./Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. – М., 1971. – 132 с.
- Попель СИ. Поверхностные явления в высокотемпературных процессах// Теория металлургических процессов: Сб.: Т. 4/Итоги науки и техники ВИНТИ АН СССР. – М, 1978. – С. 100–200.
- Попель СИ. Поверхностные явления в расплавах. – М.: Металлургия, 1994. – 432 с.
- Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов: Справочник. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
- Ниженко В.И., Флока Л.И. Плотность и свободная поверхностная энергия жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 486 с.
- Физическая химия неорганических материалов: В 3 т./Под общ. ред. В.Н. Еременко - Т. 2: Поверхностное натяжение и термодинамика металлургических расплавов/ В.Н. Еременко, М.И. Иванов, Г.М. Лукашенко и др. - Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
- Якобашвили СБ. Поверхностные свойства сварочных флюсов и шлаков - Киев: Техика, 1970. – 208 с.

9. Атлас шлаков/ Пер. с нем.; Под ред. И. С. Куликова - М.: Металлургия, 1985.- 208 с.

10. Андронов В.А., Чекин Б.В., Нестеренко С.В. Жидкие металлы и шлаки: Справочник. - М.: Металлургия, 1977. — 128 с.

11. Пашкеев И.Ю., Гнездилова И.Е. Поверхностные свойства феррохрома, легированного титаном//Физико-химические основы металлургических процессов: Сб. ~ Челябинск: ЧПИ, 1987. - С. 12-15.

12. Мияшита И., Нишикава К, Немто Х. Со-держание кальция и кислорода в железе в процессе раскисления кальцием// Взаимодействие газов с металлами: Сб. -М.: Наука, 1973. - С. 50-59.

13. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Справ, изд./

Пер. с англ. - М.: Металлургия, 1985. -184 с.

14. Царевский Б.В., Попель СИ. Адгезия жидкого железа и ферросплавов к твердым окислам// В кн.: Физико-химические основы производства стали. - М.: Изд. АН СССР, 1961. С. 97-105.

15. Царевский Б.В., Попель СИ. Влияние легирующих элементов на поверхностные свойства железа. — М.: Изд. вузов. Черная металлургия, 1960.-№12.-С. 12-16.

16. Царевский Б.В., Попель СИ. Адгезия бинарных расплавов на основе железа к твердой окиси алюминия// В кн.: Поверхностные явления в металлах и сплавах порошковой металлургии. -Киев: Изд. АН УССР, 1961. - С. 146-154.