

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Т.А. Дурина

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Учебное пособие

Пенза 2009

Дурина Т.А. Физико-химические основы литейного производства: Учеб. пособие. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2009. - 138 с.

Приведены и изложены физико-химические основы процессов, протекающих в литейной форме при ее изготовлении, в металлических расплавах при плавке и взаимодействии металла с формой.

Учебное пособие подготовлено на кафедре «Сварочное, литейное производство и материаловедение» Пензенского государственного университета и в Научно-исследовательском институте плавки литейных сплавов при ПензГУ. Оно может быть использовано при подготовке инженеров по специальности «Машины и технология литейного производства»

Рецензенты:

А.С. Белоусов, главный металлург ОАО «Пензадизельмаш».

1. ВВЕДЕНИЕ

Учебная дисциплина «Физико-химические основы литейного производства» как профилирующая для студентов-литейщиков будущих инженеров-механиков сложилась в 70-х годах усилиями ученых МВТУ им. Н. Э. Баумана. Выдающийся вклад принадлежит профессорам В. В. Фролову - известному химику и В. А. Васильеву - литейщику, автору этого учебника, разработавшему многие приложения физической химии для литейной технологии.

Физическая химия - наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики. Понятие «Физическая химия» предложил М. В. Ломоносов. В 1752-1753 гг. он сформулировал предмет и задачи этой науки и установил один из основных ее законов - закон сохранения массы веществ при их химических превращениях.

Ученые выделили физическую химию в самостоятельную отрасль химии лишь к концу XIX в. В настоящее время физическая химия служит теоретической основой неорганической, органической, аналитической химии, а также многих технологий. Так, физическая химия наряду с теорией формирования отливки является теоретической основой литейной технологии.

Главные разделы физической химии - химическая термодинамика и химическая кинетика.

В настоящее время известны 54 способа литья и несколько сот их разновидностей. По различным оценкам, число внешних параметров, влияющих на качество отливки, колеблется от 2000 до 3000. Естественно, что невозможно все это рассмотреть с точки зрения одной науки. Однако большинство явлений, лежащих в основе многих литейных процессов, могут быть поняты с помощью законов физической химии.

Мы изучим проблемы физической химии: химическое равновесие,

включая теорию фазовых переходов; связь свойств тела с его структурой и химическим составом; поверхностные явления; скорость химических реакций.

В исследованиях в области физической химии опираются на учение о строении атомов и молекул, статистическую механику и термодинамику. По определению А. Эйнштейна, термодинамика единственная общая физическая теория, которая в рамках применимости своих основных положений никогда не будет опровергнута. Это связано с тем, что понятия и законы термодинамики являются записью и классификацией опыта.

Поясним это утверждение. Термодинамика устанавливает универсальные соотношения (относящиеся к статистической физике) между макроскопически измеримыми величинами, например в уравнении Клаузиуса-Клапейрона

$$\left. \frac{dS}{dV} \right|_T = \left. \frac{dP}{dT} \right|_V$$

Входящие в него величины T , P , V макроскопически измеримы. Энтропия S , хотя в настоящее время не поддается прямому измерению, но по соотношению $dS = \delta Q$ легко может быть вычислена через макроскопически измеримые величины. Подобное утверждение относится и к производным более высокого порядка. Универсальность выводов заключается в том, что при изменении состояния системы будут меняться ее температура, давление, объем, однако соотношение (В.1) не изменится.

И все же уравнения классической термодинамики не являются универсальным в полном смысле этого слова, что связано, прежде всего, с историческим путем ее развития. Тепло- и электротехника, а также термодинамика развивались практически параллельно, иногда пересекаясь и часто входя в противоборство.

В 1822 г. Ж. Б. Ж. Фурье представил во Французскую академию наук рабату «Аналитическая теория тепла», где наряду с теплородом фигурировало понятие времени. В 1825 г. Н. Л. С. Карно опубликовал свой

труд «Размышление о движущей силе огня». Лишь два гада спустя Ж. В. Панселе ввел понятие «рабата». В 1827 г. Г. С. Ом Открыл связь между силой тока в проводнике и разностью напряжений на его концах. В обиходе закрепились термины «так», «сопротивление», «проводимость», при эта м (исключая Фурье) мала внимания уделялась понятию времени.

Клапейран Б. П. Э. в 1834 г. установил взаимосвязь между температурой и давлением при фазовых превращениях веществ; Р. Ю. Э. Клаузиус в 1850 г. утучнил эту взаимосвязь.

Вновь понятие времени была возвращена в термодинамику в 1855 г. А. Фиком, когда он описал закон диффузии. Далее «время» В термодинамике опять исчезает.

В 1869 г. Ф. Массье ввел понятие «характеристическая функция», В 1875 г. Д. У. Гиббс опубликовал рабату «О равновесии гетерогенных систем», а в 1882 г. Г. Л. Ф. Гельмгальц ввел понятие «свободная энергия». Эта позволила П. Дюгему в 1886 г. установить основные закономерности бинарных гетерогенных систем. Но только в 1887 г. М. Планк ввел понятие «Обратимые и необратимые процессы». Р 1909 г. К. Каратеодори впервые дал аксиоматическое описание термодинамики.

В это время тепло- и электротехника развились в самостоятельные науки. В них решался широкий круг практических задач с использованием понятия времени.

Лишь в 1931 г. Л. Онзагер ввел в уравнения термодинамики параметр времени, открыв тем самым навое направление - неравновесную термодинамику.

В нашей стране в создании школы термодинамики участвовали Л. И. Се-дов, К. П. Гуров, Д. Н. Зубаревский, Р. Л. Стратанович, В. Эбелинг, В. И. Татарский, А. И. Вейник, Ю. Л. Климонтович И др.

2. ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ДИСЦИПЛИНЫ

Целью дисциплины ФХОЛП является приобретение основ знаний по физической химии и применение этих знаний к процессам, происходящим при приготовлении формовочных и стержневых смесей, при плавке и заливке металла в форму, при взаимодействии металла с формой, а также при затвердевании и кристаллизации металла в литейной форме.

Основные задачи изучения дисциплины:

1. Применение законов термодинамики для объяснения некоторых литейных процессов;
2. изучение идеальных, реальных и коллоидных растворов;
3. изучение поверхностных явлений и кинетики металлургических реакций;
4. Приобретение навыков практических расчетов физико-химических параметров литейных процессов;
5. ознакомление с техникой высокотемпературного металлургического эксперимента.

3. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термодинамика – наука о законах теплового движения и его превращениях в другие виды движения. Изучает направления и пределы самопроизвольного течения процессов. Позволяет установить связь между величинами, определяющими равновесие систем, опираясь на общие эмпирические законы – начала термодинамики.

Химическая термодинамика – самостоятельная часть общей науки об изменениях и переходах энергии. Посвящена изучению термодинамических свойств различных веществ в зависимости от состава, строения и условий существования. Это химические реакции, фазовые переходы, поверхностные явления и т.д.

Физическая химия – наука, объясняющая химические явления и устанавливающая их закономерности на основе общих принципов физики (выделена в самостоятельную науку в конце XIXв).

Термодинамическая система – часть пространства, физически или мысленно ограниченная от других его частей. (Далее будем называть ее просто – система).

Изолированная система – которая не может обмениваться энергией (веществом, излучением, теплотой и т.д.) с окружающей средой.

Открытая система – которая может обмениваться энергией с окружающей средой.

Однородная система – если ее физико-химические свойства постоянны по объему. Если это условие не выполняется, система называется *неоднородной*.

Гомогенная система – не имеющая в себе внутренних поверхностей раздела. Система, имеющая внутренние поверхности раздела, называется *гетерогенной*.

Фаза – гомогенная часть гетерогенной системы, отделенная от других ее частей физической поверхностью раздела. В условиях действия внешних полей (гравитационного, магнитного, температурного и т.д.) фаза может обладать микронееоднородностью, но обязательно должна быть гомогенной.

Компоненты – химически индивидуальные вещества, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз, т.е. гомогенных частей системы.

Число независимых компонентов равно общему числу компонентов системы минус число возможных реакций между ними. (Далее при описании системы, под *числом компонентов* системы будем понимать *число независимых компонентов*).

Термодинамические параметры – термодинамические признаки, характеризующие систему и ее отношение к окружающей среде. *Внутренние* параметры определяются совокупным движением и распределением в

пространстве входящих в систему частиц объектов. Поскольку само пространственное расположение входящих в систему частиц зависит от положения внешних тел, то, следовательно, внутренние параметры определяются положением и движением этих частиц и значение внешних параметров.

Состояние системы определяется совокупностью независимых термодинамических параметров. Состояние называют *стационарным*, если с течением времени термодинамические параметры не изменяются. Если с течением не изменяются и внешние параметры, то стационарное состояние называется *равновесным*.

Термодинамический процесс связан с изменением хотя бы одного из параметров системы. (Далее будет показано, что изменить только один из параметров системы невозможно).

Энергия – общая мера различных форм движения.

Внутренняя энергия – функция состояния системы, представляющая сумму всех видов энергии, за исключением энергии положения и кинетической энергии системы в целом. При взаимодействии системы с окружающей средой происходит обмен энергией. При этом возможны два способа передачи энергии. 1. *Способ* передачи энергии с изменением внешних параметров системы называется *работой* (A). 2. *Способ* передачи энергии без изменения внешних параметров называется *теплотой* (Q), а сам процесс передачи – *теплопередачей*. *Количество энергии*, переданное системой с изменением внешних параметров, также называется *работой* (A) (но не количеством работы), а *количество энергии*, переданное без изменения внешних параметров, – *количеством теплоты* (Q).

Экстенсивный параметр – параметр состояния системы, зависящий от объема массы, числа частиц системы (обобщенная координата, обладает свойством аддитивности). Если параметр состояния не зависит от объема, массы или числа частиц системы (обобщенная сила свойствами аддитивности не обладает), он называется *интенсивным*.

Величина называется

- экстенсивной, если ее значение складывается из значений для подсистем (например, объём, вес);
- интенсивной, если ее значение не зависит от размера системы (например, температура, давление).

От некоторых экстенсивных величин образуются производные величины:

- *удельная* величина — это величина, делённая на массу (например, удельный объём);
- *молярная* величина — это величина, делённая на количество вещества (например, молярный объём).

Некоторые физические величины, такие как момент импульса, площадь, сила, длина, время, не относятся ни к экстенсивным, ни к интенсивным.

Функция состояния системы – термодинамическая функция, которая однозначно определяет состояние системы при заданных внешних и внутренних условиях.

Таким образом, *физико-химическую систему* можно определить как многофазную многокомпонентную среду, распределённую в пространстве и переменную во времени, в каждой точке гомогенности и на границе раздела ее фаз происходит перенос вещества, энергии или импульса.

4. ПОСТУЛАТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Всякая изолированная система с течением времени приходит в состояние равновесия и никогда самостоятельно выйти из него не может. Этот постулат ограничивает использование законов термодинамики для очень малого числа частиц и для очень большого ($n \geq 10^{40}$), где возможны значительные флуктуации.

n – число переменных параметров (факторов); число форм движения.

Равновесные внутренние параметры системы являются функцией внешних параметров. Этот постулат позволяет установить однозначное соответствие различных систем, не проводя исследования термодинамических циклов.

Некоторые общие положения

1. Термодинамические заряды и потенциалы системы. В 1930 г. Л. Онзагер доказал, что между независимыми потоками системы j_i (поток экстенсивной величины во времени, $dq/d\tau$, где q – заряд; τ – время) и независимыми термодинамическими силами X_j существует однозначная взаимосвязь

$$J_i = \sum_{j=1}^m L_{ij} X_j, \quad (1.1)$$

Где m – число форм движения в системе (механическая, химическая, тепловая и т.д.);

L_{ij} – коэффициент пропорциональности.

2. Обобщенные координаты. Физическая химия и химическая термодинамика по своей сущности являются математическими науками. В них все вычисления проводятся в абстрактной сфере математических величин. Физический мир переводится на язык математических соотношений и этот перевод совершается при помощи координат. Действительно, не существует тепловой, механической и многих других форм энергии. Есть лишь одна энергия. Однако для удобства описания сложных (реальных) систем принято «делить» энергию в соответствии с «различными формами» движения материи. И для каждой формы движения устанавливают определенные соотношения между параметрами системы. В этом случае естественно принять, что координаты системы устанавливают связь между точками некоторого гиперпространства (многомерного пространства с

координатами q_i) и числами. После установления этого соответствия можно оперировать алгебраическими величинами. При этом лучше даже «забыть» об их физическом смысле. После необходимых математических вычислений абстрактные числа нужно перевести в реальные физические величины.

В химической термодинамике в качестве координат удобно выбрать экстенсивные q параметры. О системе, для описания которой необходимо знать n экстенсивных параметров, говорят, что она обладает n формами движения, а сами параметры $q_1, q_2, \dots, q_n$ требуется лишь, лишь, чтобы они полностью определяли состояние системы.

Обобщенные координаты, с качественной и количественной сторон характеризующими формы движения материи, будем называть зарядами системы (энтропия, объем $F_1 dq_1$, поверхность, электрический заряд и т.д.) и обозначать их символами q .

3. Обобщенная силовая функция. Пусть на каждую частичку системы действует сила F (тепловая, химическая, механическая и т.д.) В случае обобщения координат изменение полной работы всех сил

$$dW = F_1 dq_1 + \dots + F_n dq_n \quad (1.2)$$

W - силовая функция, Дж.

Правила выбора зарядов и потенциалов системы:

- 1) зарядом системы может служить только экстенсивная величина;
- 2) заряд с качественной и количественной сторон характеризует форму движения материи;
- 3) сопряженные с зарядом потенциалы с количественной стороны характеризуют форму движения материи;
- 4) произведение заряда на сопряженный потенциал должно иметь размерность энергии;
- 5) изменение внутренней энергии системы равно сумме произведений потенциалов на изменение сопряженного заряда.

Заряды потенциалы системы обладают специфическими свойствами, которые можно определить следующим образом:

- 1) всякий процесс однозначно характеризуется изменением зарядов q_i и сопряженных с ним потенциалов в системе;
- 2) заряды в системе могут самопроизвольно перемещаться в направлении убывания сопряженного с ними потенциала. При этом перемещение зарядов определяет распределение потенциалов в системе;
- 3) заряды в системе самопроизвольно не уничтожаются и не возникают.

4. Выбор силовой функции для описания состояния системы при заданных условиях эксперимента. Рассмотрим систему с двумя формами движения – тепловой и механической, и на ее примере выведем алгоритм записи уравнения состояния системы. В общем случае

$$dU = \sum_{i=1}^2 P_i dq_i = TdS - PdV ,$$

т.е. внутренняя энергия используется для описания системы в том и только в том случае, если в качестве предикторов (т.е. независимых параметров) выбраны экстенсивные параметры – заряды системы. Это не всегда удобно для описания системы (при заданных условия эксперимента). Часто предиктором удобно выбрать давление, (а не объем системы) или температуру (а не энтропию), которые легко замерить и регулировать. В этих условиях для описания состояния системы пользоваться внутренней энергией нельзя. Необходимо выбрать новую силовую функцию. Это делается с помощью преобразования Лежандра.

Для того чтобы поменять в уравнении силовой функции местами зависимую переменную и предиктор, надо из обеих частей уравнения вычесть по полному дифференциалу от произведения соответствующих заряда и потенциала.

Для двух форм движения – тепловой и механической – возможны различные их сочетания (таблица 1)

Таблица 1

Выбор силовой функции

Предикторы		Силовая функция		
1	2	Обозначение	Дифференциальная форма записи (уравнение состояния)	Энергия
S	V	U	$dU=TdS-PdV$	Внутренняя
S	P	$H=U+PV$	$dH=TdS+VdP$	Энтальпия
T	V	$F=U-TS$	$dF=-SdT-PdV$	Гельмгольца
T	P	$G=H-TS=F+PV=V+PV-TS$	$dG=-SdT+VdP$	Гиббса

В общем случае можно составить $n_i / C_r^n = (r_i)^2$ комбинаций из числа n переменных факторов и r предикторов ($n=2r$).

Таким образом, каждая из силовых функций, может быть применима для описания состояния системы при строго определенных предикторах.

5. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон (первое начало) термодинамики - это, фактически, закон сохранения энергии. Он утверждает, что **энергия изолированной системы постоянна. В неизолированной системе энергия может изменяться за счет: а) совершения работы над окружающей средой; б) теплообмена с окружающей средой.**

На рис..1 условно изображены энергетические потоки между выделенной термодинамической системой и окружающими телами. Величина $Q > 0$, если тепловой поток направлен в сторону термодинамической системы. Величина $A > 0$, если система совершает положительную работу над окружающими телами.

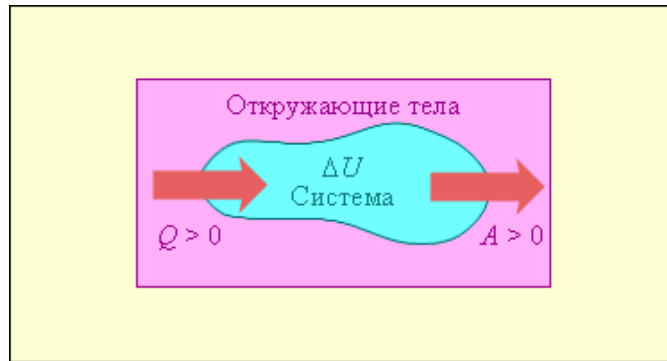


Рисунок 1.

Обмен энергией между термодинамической системой и окружающими телами в результате теплообмена и совершаемой работы.

Если система обменивается теплом с окружающими телами и совершает работу (положительную или отрицательную), то изменяется состояние системы, то есть изменяются ее макроскопические параметры (температура, давление, объем). Так как **внутренняя энергия** U однозначно определяется макроскопическими параметрами, характеризующими состояние системы, то отсюда следует, что процессы теплообмена и совершения работы сопровождаются изменением ΔU внутренней энергии системы.

Первый закон термодинамики является обобщением закона сохранения и превращения энергии для термодинамической системы. Он формулируется следующим образом:

Изменение ΔU внутренней энергии неизолированной термодинамической системы равно разности между количеством

теплоты Q , переданной системе, и работой A , совершенной системой над внешними телами.

$$\Delta U = Q - A.$$

Соотношение, выражающее первый закон термодинамики, часто записывают в другой форме:

$$Q = \Delta U + A.$$

Количество теплоты, полученное системой, идет на изменение ее внутренней энергии и совершение работы над внешними телами.

Первый закон термодинамики является обобщением опытных фактов.

Согласно этому закону, энергия не может быть создана или уничтожена; она передается от одной системы к другой и превращается из одной формы в другую. Важным следствием первого закона термодинамики является утверждение о невозможности создания машины, способной совершать полезную работу без потребления энергии извне и без каких-либо изменений внутри самой машины. Такая гипотетическая машина получила название вечного двигателя (**perpetuum mobile**) **первого рода**. Многочисленные попытки создать такую машину неизменно заканчивались провалом. Любая машина может совершать положительную работу A над внешними телами только за счет получения некоторого количества теплоты Q от окружающих тел или уменьшения ΔU своей внутренней энергии.

Применим первый закон термодинамики к изопроцессам в газах.

1. В **изохорном процессе** ($V = \text{const}$) газ работы не совершает, $A = 0$.

Следовательно,

$$Q = \Delta U = U(T_2) - U(T_1).$$

2. Здесь $U(T_1)$ и $U(T_2)$ – внутренние энергии газа в начальном и конечном состояниях. Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры (закон Джоуля). При изохорном нагревании тепло поглощается газом ($Q > 0$), и его внутренняя энергия увеличивается. При охлаждении тепло отдается внешним телам ($Q < 0$).

3. В изобарном процессе ($p = \text{const}$) работа, совершаемая газом, выражается соотношением

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V.$$

4. Первый закон термодинамики для изобарного процесса дает:

$$Q = U(T_2) - U(T_1) + p(V_2 - V_1) = \Delta U + p\Delta V.$$

5. При изобарном расширении $Q > 0$ – тепло поглощается газом, и газ совершает положительную работу. При изобарном сжатии $Q < 0$ – тепло отдается внешним телам. В этом случае $A < 0$. Температура газа при изобарном сжатии уменьшается, $T_2 < T_1$; внутренняя энергия убывает, $\Delta U < 0$.

6. В **изотермическом процессе** температура газа не изменяется, следовательно, не изменяется и внутренняя энергия газа, $\Delta U = 0$.

Первый закон термодинамики для изотермического процесса выражается соотношением

$$Q = A.$$

Количество теплоты Q , полученной газом в процессе изотермического расширения, превращается в работу над внешними телами. При изотермическом сжатии работа внешних сил, произведенная над газом, превращается в тепло, которое передается окружающим телам.

Наряду с изохорным, изобарным и изотермическим процессами в термодинамике часто рассматриваются процессы, протекающие в отсутствие теплообмена с окружающими телами. Сосуды с теплонепроницаемыми стенками называются **адиабатическими оболочками**, а процессы расширения или сжатия газа в таких сосудах называются **адиабатическими**. В **адиабатическом процессе** $Q = 0$; поэтому первый закон термодинамики принимает вид

$$A = -\Delta U,$$

то есть газ совершает работу за счет убыли его внутренней энергии.

На плоскости (p , V) процесс адиабатического расширения (или сжатия) газа изображается кривой, которая называется **адиабатой**. При адиабатическом расширении газ совершает положительную работу ($A > 0$); поэтому его внутренняя энергия уменьшается ($\Delta U < 0$). Это приводит к понижению температуры газа. Вследствие этого давление газа при адиабатическом расширении убывает быстрее, чем при изотермическом расширении (рис. 2).

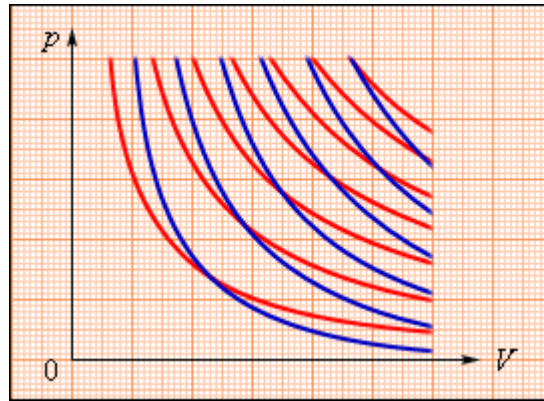


Рисунок 2.

Семейства изотерм (красные кривые) и адиабат (синие кривые) идеального газа.

В термодинамике выводится уравнение адиабатического процесса для идеального газа. В координатах (p, V) это уравнение имеет вид

$$pV^\gamma = \text{const.}$$

Это соотношение называют **уравнением Пуассона**. Здесь $\gamma = C_p / C_v$ – показатель адиабаты, C_p и C_v – теплоемкости газа в процессах с постоянным давлением и с постоянным объемом (см. §3.10). Для одноатомного газа

$$\gamma = \frac{5}{3} = 1,67; \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,4; \quad \gamma = 1,33.$$

для двухатомного для многоатомного

Работа газа в адиабатическом процессе просто выражается через температуры T_1 и T_2 начального и конечного состояний:

$$A = C_v(T_2 - T_1).$$

Адиабатический процесс также можно отнести к изопроцессам. В термодинамике важную роль играет физическая величина, которая называется **энтропией** (см. §3.12). Изменение энтропии в каком-либо квазистатическом процессе равно **приведенному теплу** $\Delta Q / T$, полученному

системой. Поскольку на любом участке адиабатического процесса $\Delta Q = 0$, энтропия в этом процессе остается неизменной.

Адиабатический процесс (так же, как и другие изопроцессы) является процессом квазистатическим. Все промежуточные состояния газа в этом процессе близки к состояниям термодинамического равновесия (см. §3.3). Любая точка на адиабате описывает равновесное состояние.

Не всякий процесс, проведенный в адиабатической оболочке, то есть без теплообмена с окружающими телами, удовлетворяет этому условию.

Примером неквазистатического процесса, в котором промежуточные состояния неравновесны, может служить расширение **газа в пустоту**. На рис. 3.9.3 изображена жесткая адиабатическая оболочка, состоящая из двух сообщающихся сосудов, разделенных ventилем К. В первоначальном состоянии газ заполняет один из сосудов, а в другом сосуде – вакуум. После открытия ventиля газ расширяется, заполняет оба сосуда, и устанавливается новое равновесное состояние. В этом процессе $Q = 0$, т.к. нет теплообмена с окружающими телами, и $A = 0$, т.к. оболочка недеформируема. Из первого закона термодинамики следует: $\Delta U = 0$, то есть внутренняя энергия газа осталась неизменной. Так как внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, температуры газа в начальном и конечном состояниях одинаковы – точки на плоскости (p, V) , изображающие эти состояния, лежат **на одной изотерме**. Все промежуточные состояния газа неравновесны, и их нельзя изобразить на диаграмме.

Расширение газа в пустоту – пример **необратимого процесса**. Его нельзя провести в противоположном направлении.

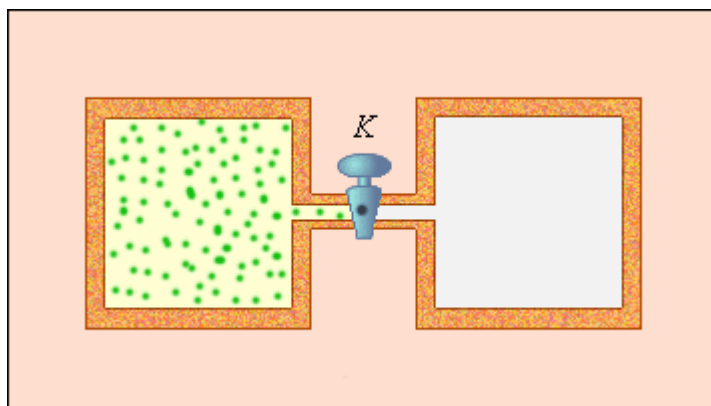


Рисунок 3.

Расширение газа в пустоту.

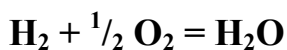
6. ПРИЛОЖЕНИЯ ПЕРВОГО НАЧАЛА ТЕРМОДИНАМИКИ К ХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССАМ

Закон Гесса

Как известно, большинство химических реакций сопровождаются выделением (экзотермические реакции) либо поглощением (эндотермические реакции) теплоты. Первое начало термодинамики дает возможность рассчитать тепловой эффект химической реакции при различных условиях её проведения.

Тепловой эффект химической реакции – количество теплоты, выделившейся либо поглотившейся в ходе реакции. Тепловой эффект относят, как правило, к одному молю прореагировавшего исходного вещества, стехиометрический коэффициент перед которым максимален.

Например, реакцию окисления водорода в химической термодинамике записывают в виде:



и тепловой эффект рассчитывают на 1 моль водорода.

Чтобы тепловой эффект являлся величиной, зависящей только от характера протекающей химической реакции, необходимо соблюдение следующих условий:

1. Реакция протекает при постоянном объеме или давлении.
2. В системе не совершается никакой работы, кроме возможной при $P = \text{const}$ работы расширения.
3. Температура продуктов реакции равна температуре исходных веществ.

Тепловые эффекты, сопровождающие протекание химических реакций, являются предметом одного из разделов химической термодинамики – *термохимии*. Определим некоторые понятия термохимии.

Теплота образования вещества – тепловой эффект реакции образования 1 моля сложного вещества из простых. Теплоты образования простых веществ принимаются равными нулю.

Теплота сгорания вещества – тепловой эффект реакции окисления 1 моля вещества в избытке кислорода до высших устойчивых оксидов.

Теплота растворения – тепловой эффект процесса растворения 1 моля вещества в бесконечно большом количестве растворителя. Теплота растворения складывается из двух составляющих: теплоты разрушения кристаллической решетки (для твердого вещества) и теплоты сольватации:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{кр.реш.}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Поскольку $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ всегда положительно (на разрушение кристаллической решетки необходимо затратить энергию), а $\Delta H_{\text{сольв}}$ всегда отрицательно, знак $\Delta H_{\text{раств}}$ определяется соотношением абсолютных величин $\Delta H_{\text{кр.реш}}$ и $\Delta H_{\text{сольв}}$:

$$\Delta H_{\text{раств}} = |\Delta H_{\text{кр.реш.}} - |\Delta H_{\text{сольв}}|$$

Поскольку полнота сольватации частиц растворённого вещества зависит от концентрации раствора, выделяют несколько видов теплот растворения.

Интегральная теплота растворения ΔH_m – количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при растворении 1 моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы получился раствор концентрации m . Интегральные теплоты растворения при бесконечном разбавлении ($m \rightarrow 0$) и насыщении ($m = S$) получили особые названия: первая теплота растворения ΔH_0 и полная теплота растворения ΔH_S соответственно. При добавлении вещества к собственному раствору выделяется или поглощается *промежуточная теплота растворения* $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ (m_1 – начальная, m_2 – конечная концентрация раствора).

Добавление растворителя к соответствующим растворам конечной концентрации также сопровождается тепловым эффектом.

Интегральная теплота разведения ΔH_m° – тепловой эффект разбавления раствора, содержащего 1 моль растворённого вещества при концентрации m , до бесконечного разведения ($m = 0$).

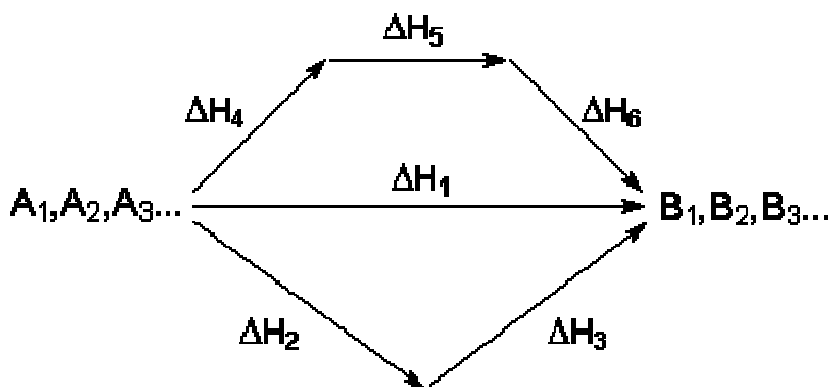
Промежуточная теплота разведения $\Delta H_{m_1}^{m_2}$ – тепловой эффект разбавления раствора, содержащего 1 моль вещества, от концентрации m_1 до концентрации m_2 ($m_2 < m_1$).

Основным законом термохимии является закон Гесса, являющийся частным случаем первого начала термодинамики:

Тепловой эффект химической реакции, проводимой в изобарно-изотермических или изохорно-изотермических условиях, зависит только от вида и состояния исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути её протекания.

Выше было показано, что изменение энтальпии ΔH (тепловой эффект изобарного процесса Q_p) и изменение внутренней энергии ΔU (тепловой эффект изохорного процесса Q_v) не зависят от пути, по которому система переходит из начального состояния в конечное.

Рассмотрим некоторый обобщенный химический процесс превращения исходных веществ $A_1, A_2, A_3 \dots$ в продукты реакции $B_1, B_2, B_3 \dots$, который может быть осуществлен различными путями в одну или несколько стадий:



Согласно закону Гесса, тепловые эффекты всех этих реакций связаны следующим соотношением:

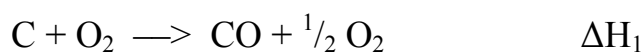
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Практическое значение закона Гесса состоит в том, что он позволяет рассчитывать тепловые эффекты химических процессов. В

термохимических расчетах обычно используют ряд *следствий из закона Гесса*:

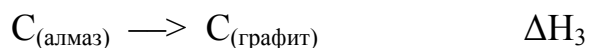
1. Тепловой эффект прямой реакции равен по величине и противоположен по знаку тепловому эффекту обратной реакции (т.н. закон Лавуазье – Лапласа).

2. Для двух реакций, имеющих одинаковые исходные, но разные конечные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.



$$\Delta H_3 = \Delta H_2 - \Delta H_1$$

3. Для двух реакций, имеющих одинаковые конечные, но разные исходные состояния, разность тепловых эффектов представляет собой тепловой эффект перехода из одного исходного состояния в другое.



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 \quad (31)$$

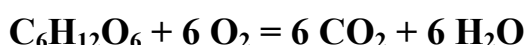
4. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх}}$$

5. Тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

$$\Delta H = \sum (\nu_i \Delta H_{\text{гор}})_{\text{исх}} - \sum (\nu_i \Delta H_{\text{гор}})_{\text{прод}}$$

В качестве примера рассмотрим расчет теплового эффекта реакции окисления одного моля глюкозы (теплоты образования кислорода по определению равны нулю):



$$\Delta H = [6\Delta H_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) + 6\Delta H_{\text{обр}}(\text{CO}_2)] - [\Delta H_{\text{обр}}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)]$$

Величины тепловых эффектов химических реакций зависят от условий, в которых проводятся реакции. Поэтому табличные значения теплот различных процессов принято относить к стандартному состоянию – температуре 298 К и давлению 101325 Па (760 мм рт. ст.; 1 атм.); величины тепловых эффектов при данных условиях называют стандартными тепловыми эффектами – ΔH°_{298} , ΔU°_{298}

7. ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Закон Кирхгофа

В общем случае тепловой эффект химической реакции зависит от температуры и давления, при которых проводится реакция. Влиянием давления на тепловой эффект химической реакции обычно пренебрегают; влияние температуры на величину теплового эффекта описывается формулой Кирхгофа. Имея в виду в первую очередь зависимость $H = f(T)$, рассмотрим изменение энтальпии в ходе некоторой реакции

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \dots$$

Каждому из участников реакции присуще определённое молярное значение энтальпии $\underline{H}_i$, суммирующееся из молярной внутренней энергии $\underline{U}_i$ и произведения давления на молярный объём $P\underline{V}_i$. Тогда тепловой эффект реакции можно представить в виде алгебраической суммы:

$$\Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх}} = \nu'_1 \underline{H}'_1 + \nu'_2 \underline{H}'_2 + \dots - \nu_1 \underline{H}_1 - \nu_2 \underline{H}_2 - \dots$$

Для нахождения зависимости $H = f(T)$ продифференцируем уравнение (34) по температуре при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_P = \nu'_1 \left(\frac{\partial \underline{H}'_1}{\partial T} \right)_P + \nu'_2 \left(\frac{\partial \underline{H}'_2}{\partial T} \right)_P + \dots - \nu_1 \left(\frac{\partial \underline{H}_1}{\partial T} \right)_P - \nu_2 \left(\frac{\partial \underline{H}_2}{\partial T} \right)_P - \dots$$

Производная молярной энтальпии вещества по температуре при $P = \text{const}$ представляет собой молярную теплоёмкость этого вещества при постоянном давлении:

$$C_{P,i} = \left(\frac{\partial \underline{H}_i}{\partial T} \right)_P$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right)_P = \nu'_1 C'_{P,1} + \nu'_2 C'_{P,2} + \dots - \nu_1 C_{P,1} - \nu_2 C_{P,2} - \dots = \Delta C_P$$

Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции равен изменению теплоемкости системы в ходе реакции.

Разделив переменные в уравнении и проинтегрировав его, получаем:

$$\Delta H_T = \int \Delta C_p dT + \Delta H_J$$

Здесь ΔH_J – постоянная интегрирования. При определённом интегрировании от T_1 до T_2 получим:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Если считать ΔC_p не зависящим от температуры, уравнение преобразуется к виду:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$$

Поскольку обычно известны табличные значения стандартных тепловых эффектов ΔH°_{298} , преобразуем выражение:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_p (T - 298)$$

Для более точных расчётов необходимо учитывать зависимость молярных теплоёмкостей от температуры. Поскольку теория теплоёмкости до настоящего времени окончательно не разработана, для описания температурной зависимости теплоёмкостей веществ используются эмпирические формулы, представляющие теплоёмкости в виде степенного ряда:

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + \dots$$

$$\Delta C_p = \Delta A + \Delta B \cdot T + \Delta C \cdot T^2 + \dots$$

С учётом зависимости $C_p = f(T)$

$$\Delta H_T = \Delta H_J + \Delta A \cdot T + \frac{1}{2} \Delta B \cdot T^2 + \frac{1}{3} \Delta C \cdot T^3 + \dots$$

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta A(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} \Delta B(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3} \Delta C(T_2^3 - T_1^3) + \dots$$

8. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхностные явления - совокупность явлений обусловленных тем, что силы взаимодействия между частицами, составляющими тело, не скомпенсированы на его поверхности.

К поверхностным явлениям относятся: поверхностное натяжение, капиллярные явления, поверхностная активность, смачивание, адсорбция, адгезия и др.

Адгезия

Adhesion

От лат. Adhaesio - прилипание

Адгезия - способность сцепления между приведенными в контакт поверхностями двух разнородных тел.

Адгезия возникает как результат действия межмолекулярных сил или сил химического взаимодействия.

Адгезия измеряется силой отрыва единицы площади контакта.

Адсорбция

Adsorption

От лат. Ad - на + Sorbeo - поглощаю

Адсорбция - явление поглощение газов и паров, а также растворенных веществ поверхностным слоем (пористых) тел (адсорбентов).

Капилляр

От лат. Capilaris - волосной

Капилляр - в физике - трубка с узким внутренним каналом.

Капиллярные явления

Капиллярные явления - явления, вызываемые влиянием сил межмолекулярного взаимодействия на равновесие и движение:

- свободной поверхности жидкости;
- поверхности раздела несмешивающихся жидкостей; и
- границ жидкостей с твердыми телами.

Капля

Капля - небольшой объем жидкости, ограниченный в состоянии равновесия поверхностью вращения. Форма капли определяется действием сил поверхностного натяжения и внешних сил.

Капли образуются при стекании жидкости с края поверхности или из малых отверстий, а также при конденсации пара на твердой несмачиваемой поверхности на центрах конденсации.

Когезия

Cohesion

Когезия - сцепление между находящимися в контакте поверхностями двух однородных по составу тел.

Коэффициент поверхностного натяжения

Коэффициент поверхностного натяжения - работа, необходимая для изотермического увеличения площади поверхности жидкости на 1 кв.м.

Коэффициент поверхностного натяжения:

- уменьшается с повышением температуры;
- равен нулю в критической точке;
- зависит от наличия примесей в жидкости.

Краевой угол

Краевой угол - угол между поверхностью твердого тела и мениском в точках их пересечения.

Краевой угол характеризует степень смачивания твердого тела жидкостью.

Мениск

Мениск - часть поверхности жидкости у границы раздела жидкости и твердого тела.

Если жидкость смачивает твердое тело, то вогнутый мениск характеризуется острым краевым углом.

Если жидкость не смачивает твердое тело, то выпуклый мениск характеризуется тупым краевым углом.

Опыт Плато

Опыт Плато - опыт, демонстрирующий шарообразную форму, находящуюся во взвешенном состоянии в другой жидкости. Шарообразная форма обусловлена действием на капля сил поверхностного натяжения.

Радиометрический эффект

Радиометрический эффект - эффект возникновения силы, действующей на пластинку, помещенную в разреженный газ, при освещении одной из ее поверхностей.

Радиометрический эффект объясняется ударами молекул газа о поверхности пластинки, причем молекулы, отражающиеся от нагретой стороны, имеют более высокую среднюю кинетическую энергию.

Сверхтекучесть

Сверхтекучесть - явление снижения до нуля вязкости гелия при температуре ниже 2.17 К. В состоянии сверхтекучести гелий свободно протекает через очень узкие капилляры.

Сила поверхностного натяжения

Сила поверхностного натяжения - сила, обусловленная взаимным притяжением молекул жидкости, направленная по касательной к ее

поверхности. Действие сил поверхностного натяжения приводит к тому, что жидкость в равновесии имеет минимально возможную площадь поверхности. При контакте жидкости с другими телами жидкость имеет поверхность, соответствующую минимуму ее поверхностной энергии.

Скин-эффект

Скин-эффект - неоднородное распределение переменного тока и связанного с ним электромагнитного поля по сечению проводника.

При достаточно высоких частотах ток течет в основном в тонком поверхностном слое проводника (в скин-слое) и практически отсутствует в глубине.

Смачивание

Смачивание - явление, возникающее при взаимодействии жидкости с поверхностью твердого тела при их контакте, обусловленное силами притяжения и отталкивания молекул жидкости и твердого тела. При смачивании наблюдается искривление свободной поверхности жидкости вблизи стенки сосуда. Степень искривления свободной поверхности характеризуется краевым углом.

Виды адсорбции, ее количественные характеристики, теории адсорбции. Химическая адсорбция. Адсорбция электролитов.

До сих пор мы рассматривали равновесие гетерогенных систем без учета того, что частицы на поверхности раздела фаз обладают избыточной энергией по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы. При больших объемах влиянием энергии можно пренебречь, т.к. объем фазы растет пропорционально кубу, а поверхность – пропорционально квадрату ее размера. Но если фаза находится в мелкодисперсном, раздробленном состоянии, обладает развитой поверхностью, то пренебрежение

поверхностными эффектами приведет к существенным ошибкам.

Наибольшее значение имеют поверхностные эффекты при фазовых переходах (спекание, кристаллизация, адсорбция и т.д.)

Тела с большой поверхностью способны поглощать различные газы и их смеси. Поглощение вещества может происходить не только из газовой смеси, но и из растворов.

Явление поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми или жидкими телами называют сорбцией. Различают: **абсорбцию** – объемное поглощение жидкостью или твердым телом; **хемосорбцию** - поглощение с образованием химического соединения; **капиллярную конденсацию** – образование жидкой фазы в порах и капиллярах поглотителя; **адсорбцию**. В общем случае это процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между объемом и границей раздела фаз. Подразумевается многокомпонентная многофазовая система. Для однокомпонентной однофазной системы характерна **автоадсорбция**. Обязательное условие в общем случае наличие границы раздела фаз.

Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называют **десорбцией**.

Виды адсорбции:

- 1) Адсорбция на границе твердое тело – газ,
- 2) Адсорбция на границе раствор – газ,
- 3) Адсорбция на границе твердое тело – раствор,
- 4) Адсорбция на границе твердое тело – твердое тело – не изучается.

В адсорбции участвуют:

- 1) Адсорбат – вещество, которое перераспределяется (переходящий компонент, обычно в газообразном или жидком состоянии).
 - 2) Адсорбент – фаза, на которой происходит адсорбция.
- Т.о., адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента.

Количественные характеристики адсорбции:

α – поверхностная концентрация [моль/м²]

A – емкость монослоя [моль/л]

Γ – Гиббсова адсорбция [моль/м²] (только для адсорбции раствор – газ)

Молекулы адсорбата адсорбируются на активных центрах адсорбента:

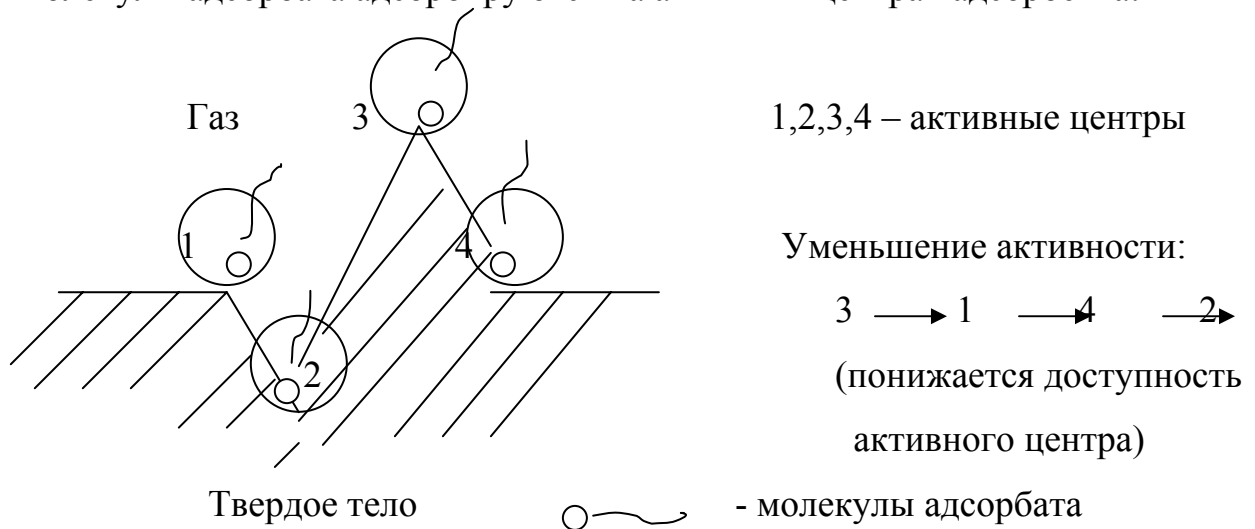


Рисунок 4.

Природа адсорбционных сил.

Адсорбционные силы

Физические

Химические

Силы Ван-дер-Ваальса:

1) дисперсионные (до 100% в неполярных сист.)

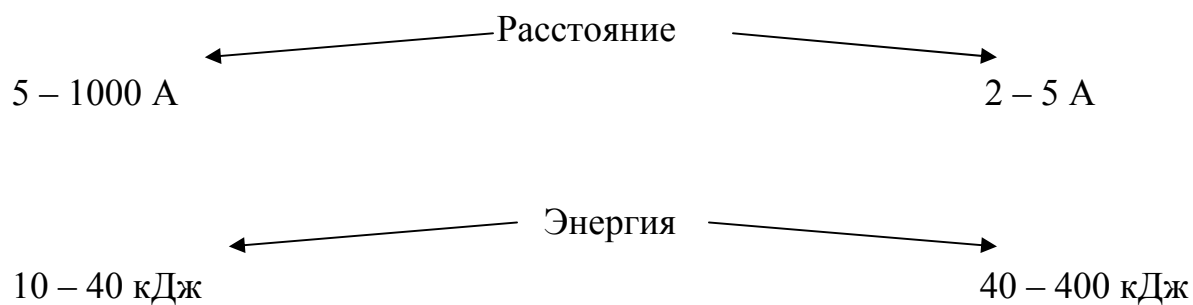
2) индукционные (до 50%)

3) ориентационные (не более 5%)

1) ионные

2) ковалентные

3) координационные



Коллоидные системы классифицируются:

- 1) по размеру частиц,
- 2) по агрегатному состоянию,
- 3) по взаимодействию фаз,
- 4) по взаимодействию фазы со средой,
- 5) по стерическому фактору.

Коллоидные системы обладают следующими свойствами:

- 1) гетерогенность и высокодисперсность,
- 2) опалесценция (светорассеяние),
- 3) осмотическое давление,
- 4) электрофорез и электроосмос,
- 5) агрегативная и седиментационная устойчивость.

Влияние температуры на адсорбцию.

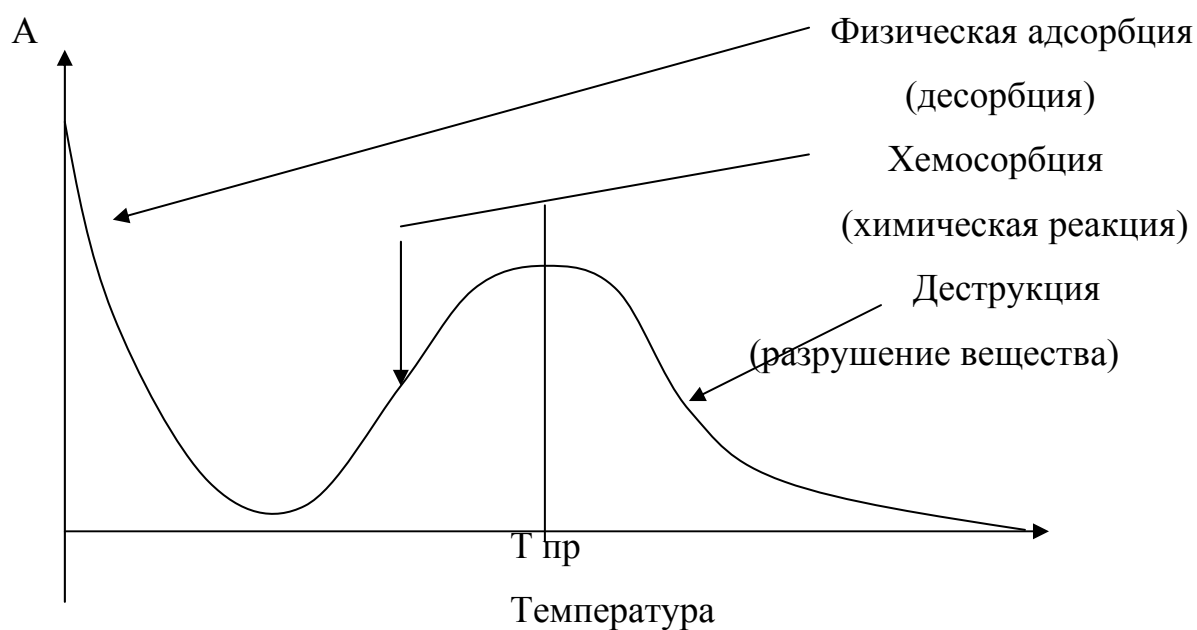


Рисунок 5.

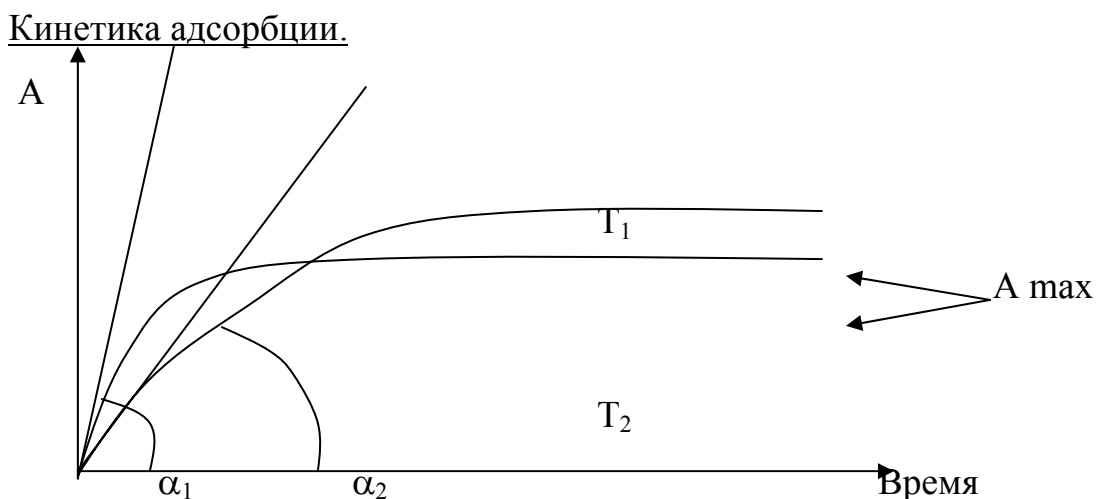


Рисунок 6.

$T_2 > T_1$, $K_2 > K_1$, $\operatorname{tg} \alpha_1 = K_1$, $\operatorname{tg} \alpha_2 = K_2$, $A_{\max 1} > A_{\max 2}$ Тангенс угла наклона касательной определяет константу скорости адсорбции.

Теории адсорбции.

Теория Ленгмюра (теория мономолекулярной адсорбции):

- 1) Адсорбция локализована и вызвана силами, близкими к химическим.
- 2) Адсорбция молекул адсорбтива происходит на активных центрах.
- 3) Время пребывания адсорбированной молекулы на активном центре ограничено и в результате десорбции/адсорбции ее место занимает другая молекула.
- 4) Не учитываются силы взаимодействия между соседними адсорбированными молекулами.
- 5) Адсорбционные силы не зависят от температуры, а количество адсорбированного вещества с ростом температуры уменьшается в результате десорбции.
- 6) Активные центры энергетически эквивалентны.

Теория Поляни (теория полимолекулярной адсорбции):

- 1) Адсорбция обусловлена физическими силами (дальнодействующими).
- 2) На поверхности адсорбента нет активных центров, а молекулы удерживаются вблизи поверхности силовым полем.
- 3) Адсорбционные силы действуют на значительном расстоянии, поэтому на поверхности адсорбента существует некоторый адсорбционный объем, по толщине больший, чем размер отдельной молекулы.
- 4) Действие адсорбционных сил по мере удаления от адсорбента уменьшается, а на некотором расстоянии прекращается.

Теория БЭТ (Брунауэр, Эммет, Теллер) (полимолекулярная теория):

- 1) На поверхности существуют эквивалентные активные центры, удерживающие адсорбированные молекулы.
- 2) Взаимодействие между соседними адсорбированными молекулами пренебрежимо мало.
- 3) Молекулы первого слоя служат активным центром для последующих слоев и возникают полислои адсорбата.
- 4) Молекулы во втором и последующих слоях имеют такую же сумму статических состояний, как и в жидком состоянии.

9. РАСТВОРЫ. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ.

Все металлы и сплавы, применяемые в литейном производстве являются растворами. Растворы существенным образом влияют на полноту протекания реакций и могут вызвать изменение направления реакции.

Растворами называются однофазные системы переменного состава образованные не менее чем двумя независимыми компонентами, которые не имеют раздела фаз переменного состава.

Растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми.

Растворы подразделяются:

- 1) На концентрированные или насыщенные, в которых растворимые в-ва близки к насыщению.
- 2) Разбавленные – это те, в которых концентрация растворенного компонента не превышает одного атомного процента.
- 3) Идеальные – растворы, в которых частицы между собой не взаимодействуют.
- 4) Регулярные р-ры, которые при образовании не дают теплового эффекта.
- 5) Коллоидные растворы – в которых граница раздела фаз между растворенным в-вом и растворителем нечеткая, как правило, это растворы II фазы не превышают 0,03 мм.

Коллоидные системы (коллоиды, от греч. *kólla* — клей и *éidos* — вид) — дисперсные системы, промежуточные между истинными растворами и грубодисперсными системами — взвесьями и эмульсиями.

Размеры коллоидных частиц варьируются в пределах от 10^{-7} до 10^{-5} см. В свободнодисперсных коллоидных системах (дымы, золи) частицы не выпадают в осадок.

Коллоиды представляют собой дисперсные гетерогенные системы, различающиеся по агрегатному состоянию фаз и размерам частиц.

Т.К., обязательным признаком коллоидной системы является гетерогенность, то она состоит как минимум из двух фаз: 1) сплошной непрерывной (дисперсионная среда); 2) раздробленной и распределенной в первой (дисперсная фаза)

Размеры коллоидных частиц влияют на физико-химические свойства систем. Так прочность сплавов зависит от размеров кристаллов: свойства

глин (например, пластичность) зависят в большей степени от дисперсности частиц.

При движении коллоидная частица проходит большой путь, перемещаясь в определенном направлении на малое расстояние.

Строение коллоидных частиц

Коллоидная частица несет электрический заряд, обусловленный наличием двойного электрического слоя из ионов на поверхности частицы. Этот слой образуется при: 1) избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе; 2) ионизации поверхностных молекул веществ.

Рассмотрим ионизацию поверхностных молекул на примере водного золя диоксида кремния. Молекулы SiO_2 , находящиеся на поверхности коллоидных частиц, взаимодействуют с дисперсионной средой и образуют кремнекислоту, способную ионизироваться:



При этом ионы SiO_4^{4-} остаются на поверхности частиц, сообщая им отрицательный заряд, а ионы водорода находятся в растворе рассмотрим рис.7.

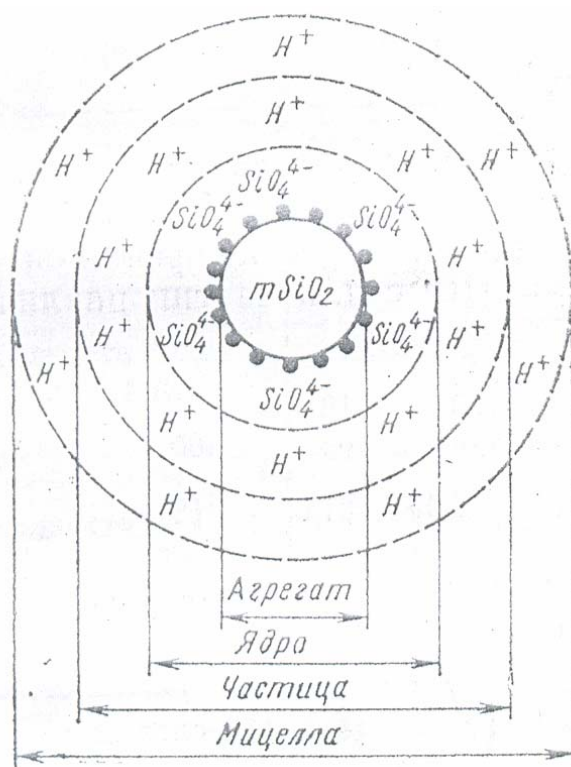
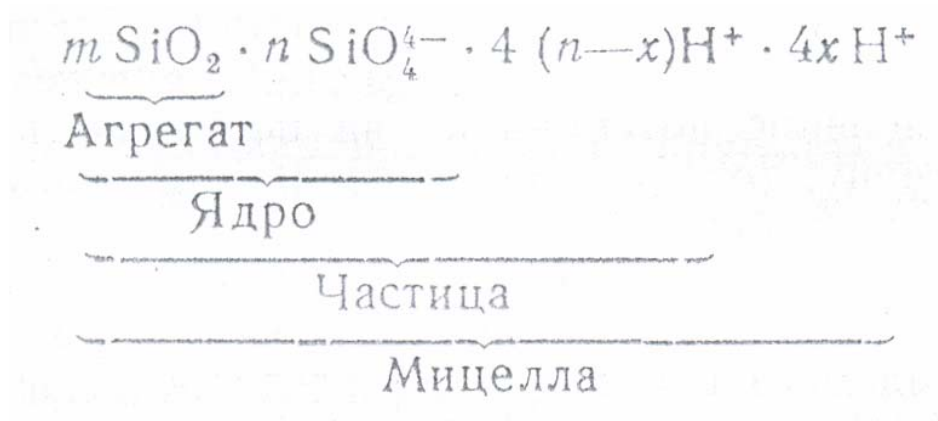


Рисунок 7. Строение мицеллы SiO_2

Всю электронную систему частиц с двойным электрическим слоем называют *мицеллой*. Внутреннюю часть, состоящую из m молекул основного вещества, называют *агрегатом*. Агрегат окружен потенциалопределяющими ионами, образующими вместе с агрегатом *ядро*. Потенциалопределяющими могут служить ионы вещества, способные достраивать кристаллическую решетку или адсорбирующиеся преимущественно на поверхности частиц. В непосредственной близости от ядра (в адсорбционном слое) находится часть противоионов, прочно связанная с ядром электростатическими и адсорбционными силами. В электрическом поле противоионы движутся вместе с ядром и совместно с ним образуют частицу. В отличие от электронейтральной мицеллы частица всегда имеет заряд (в данном случае отрицательный). Строение мицеллы SiO_2 можно также представить в виде формулы



(обычно $m \gg n$).

Строение двойного электрического слоя.

Двойной электрический слой, два весьма близких друг к другу слоя электрических зарядов разного знака, но с одинаковой поверхностной плотностью, возникающие на границе раздела двух фаз. Двойной электрический слой в целом электронейтрален. При пересечении Двойной электрический слой электрический потенциал изменяется скачком. Двойной электрический слой на поверхности металла возникает из-за того, что электроны металла несколько выходят за пределы решётки, образованной положительными ионами. Скачок потенциала в таком Двойной электрический слой является составной частью работы выхода электрона из металла.

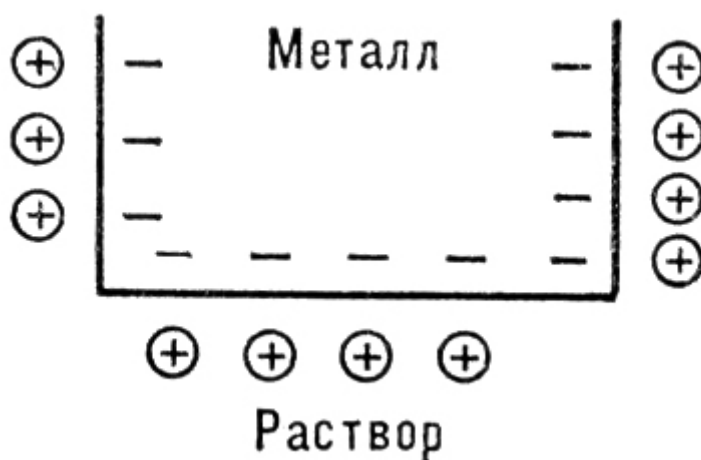


Рисунок 8. Двойной электрический слой.

Для электрохимии большое значение имеет Двойной электрический слой на границе раздела металл — электролит. При погружении металла в раствор, содержащий ионы этого металла, образуется специфический для границы электрод — раствор ионный Двойной электрический слой дополнительно к Д.э.с., существовавшему на поверхности металла до погружения, и Двойной электрический слой, возникающему в результате ориентации полярных молекул [растворителя](http://65/642.htm) (например, воды) у поверхности металла. Так, при погружении серебряной пластинки в раствор KNO_3 , содержащий очень мало AgNO_3 , ионы Ag^+ переходят из металла в раствор, избыточные электроны в металле заряжают его поверхность отрицательно и притягивают из раствора ионы K^+ , образующие у поверхности вторую (положительную) обкладку Двойной электрический слой (см. **рис.**). Возникающий скачок потенциала приостанавливает дальнейший переход ионов Ag^+ , и наступает равновесие электрода с раствором. Если концентрация AgNO_3 в растворе велика, то, наоборот, ионы Ag^+ из раствора переходят в металл, его поверхность заряжается положительно и притягивает из раствора ионы NO_3^- . Существует промежуточная концентрация ионов металла, при которой поверхность металла не заряжается; соответствующий потенциал электрода называется потенциалом нулевого заряда, или нулевой точкой. Важное понятие о нулевой точке как величине, характерной для данного электрода, введено в электрохимию советским учёным А. Н. Фрумкиным.

На ионы в Двойной электрический слой действуют одновременно электростатические силы и силы теплового движения. В результате взаимно противоположного влияния этих сил лишь часть ионов остаётся непосредственно вблизи поверхности электрода (плотная часть Двойной электрический слой, или слой Гельмгольца), а остальные распределяются диффузно в растворе на некотором расстоянии от электрода (диффузный Двойной электрический слой, или слой Гуи). Степень диффузности

увеличивается с ростом температуры, а также при уменьшении концентрации раствора электролита и при уменьшении заряда электрода. Средняя толщина плотной части Двойной электрический слой порядка радиуса иона (несколько Å), поэтому Двойной электрический слой обладает высокой электрической ёмкостью ($\sim 10^{-5}$ ф/см²) и внутри него действует сильное электрическое поле ($\sim 10^6$ в/см).

Строение Двойной электрический слой оказывает большое влияние на электрические свойства межфазных границ и на протекающие на них процессы — прежде всего, на механизм и кинетику электрохимических реакций, на электрокинетические явления, на устойчивость коллоидных систем и т. п. Для исследования Двойной электрический слой используются методы измерения поверхностного натяжения и ёмкости, адсорбционные измерения и др.

Первый слой(или несколько первых слоев) притягиваются к стенке под действием электростатических и адсорбционных сил и образуют плоский конденсатор рис.9.

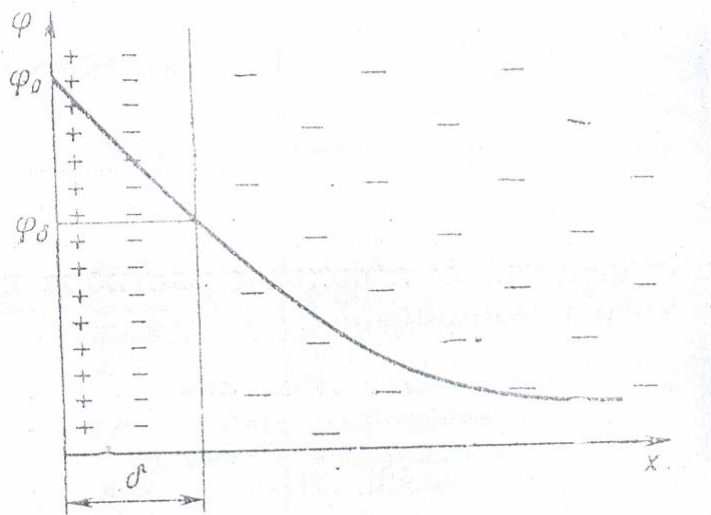


Рисунок 9. Образование двойного электрического слоя по Штерну.

В адсорбционном слое наблюдается резкое падение потенциала $\Delta\varphi$. На расстоянии δ от поверхности частицы

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi_\delta, \text{ где}$$

φ_0 - потенциал между дисперсной фазой и дисперсионной средой (раствором); φ_δ - потенциал диффузионной зоны. Остальные противоионы в результате теплового движения образуют диффузионный слой, в котором они распределяются по экспоненциальному закону. С увеличением концентрации электролита оба слоя будут сжиматься, увеличивая напряженность E электрического поля на поверхности частиц, а при разбавлении – расширяться. Природа противоионов оказывает сильное влияние на распределение ионов в двойном электрическом слое. Если ионы имеют разную валентность, то толщина двойного электрического слоя определяется валентностью ионов. Чем больше валентность ионов, тем тоньше двойной слой. Чем больше порядковый номер элемента, тем больше его дипольный момент и тем меньше его гидратация. Оба фактора вызывают уменьшение толщины двойного электрического слоя, т.к. дают возможность ионам электролита оказаться ближе к поверхности коллоидной частицы.

Электрофорез и электроосмос.

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

(от электро... и греч. phoresis — несение, перенесение) (катафорез), движение *частиц*, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой или *газообразной среде*, под действием внешнего *электрического* поля.

ЭЛЕКТРООСМОС

(от электро... и греч. osmos — толкание, давление) (электроэндоосмос), движение *жидкости* через капилляры или поры *диафрагмы* под действием внешнего *электрического* поля.

Частица мицеллы имеет электростатический заряд, зависящий от знака потенциалоопределяющих ионов. В электрическом поле частица начинает двигаться в направлении, противоположном движению частиц противоионов, находящихся в диффузионном слое (*электрофорез*). Если принять распределение потенциала на поверхности коллоидной частицы по Штерну, то удаление частицы противоионов из диффузионного слоя будет сообщать частице заряд ξ (кси).

При фиксированном положении коллоидных частиц происходит движение части противоионов диффузионного слоя, что вызывает перемещение жидкости в коллоидном растворе с помощью электростатических сил. Это явление получило название *электроосмос*.

Скорость перемещения жидкости:

$$u = \frac{\xi_{\varepsilon} \Delta E}{4\eta\pi l \cdot 300^2},$$

где ε - диэлектрическая проницаемость вещества между обкладками конденсатора;

l – расстояние между проводниками, подводщими разность электрических потенциалов;

ΔE - разность электрических потенциалов;

η - вязкость раствора.

Электрофорез позволяет опытным путем найти значение заряда ξ (потенциал поверхности) коллоидных частиц. Обычно $\xi = 30 \dots 100 \text{ мВ}$.

Электрофорез находит применение при окраске металлических деталей, обезвоживании пористых материалов, изготовлении металлических оболочек форм литья по выплавляемым моделям.

10. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ. ВИДЫ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

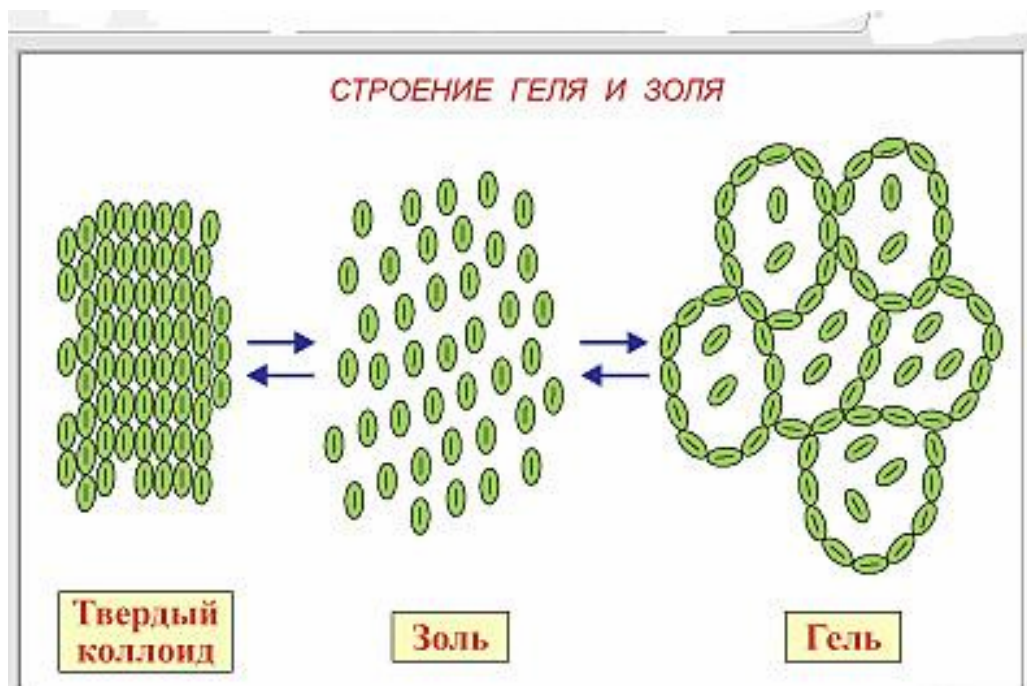


Рисунок 10. Строение геля и золя

Коллоидные системы обладают различной агрегативной устойчивостью. Некоторые системы существуют короткое время (жидкоподвижные смеси), другие – годы (пенополистеролы). Неустойчивость коллоидных систем может проявиться у зольей либо в виде укрупнения (роста) частиц в результате протекания собирательной рекристаллизации, либо в виде соединения частиц и образования конгломерата.

Устойчивость коллоидных систем с жидкой дисперсионной средой объясняется образованием на поверхности частиц достаточно развитых сольватных слоев из молекул этой среды.

Сольватация (от лат. solvo — растворяю) - взаимодействие молекул растворителя с молекулами (ионами) растворенного вещества.

Образующиеся в результате сольватации молекулярные комплексы

называются сольватами. Сольватация в водных растворах называется гидратацией.

По Ребиндеру, устойчивость гидрозоля SiO_2 и гидрооксидов некоторых многовалентных металлов (например, Fe_2O_3) может быть объяснена сольватацией.

Молекулы стабилизатора образуют пространственные жесткие структуры, которые заполнены межмиллярной жидкостью. Подобные структуры называют *гелями* или *студнями*. Коллоидные системы могут быть устойчивыми вследствие образования структуры при достаточно больших концентрациях стабилизатора, когда на межфазной поверхности появляются компактные, хорошо сольватируемые гелеобразные слои, обладающие высокой прочностью.

Стабилизирующими свойствами обладают адсорбционные слои: ориентированных поверхностно-активных молекул, образующих кристаллоподобные структуры;

коллоидные, являющиеся пленочными (двухмерными) студнями (т.е. лиогелями, сольватированными дисперсионной средой и переходящими в межмиллярную жидкость). К таким веществам относят: мыла в гидрозолях, смолы, мыла многовалентных металлов, липоиды (в олезолях).

В противоположность стабилизации разрушение (коагуляция) коллоидных систем, это связано с разрежением коллоидных частиц и уменьшением потенциала на их поверхности, а также сжатием двойного электрического слоя. Уменьшение этого слоя вызывает ослабление электростатических сил отталкивания между частицами. В результате столкновения частицы соединяются и выпадают в осадок.

Виды коллоидных растворов.

Суспензии, эмульсии, пены.

Суспензии. Взвеси твердого вещества в жидкости. К ним относятся глины, жидкоподвижные смеси, формовочные краски.

Частицы суспензий обладают сравнительно большим размером.

Как правило, на поверхности частицы суспензии находится двойной электрический слой, или сольватная оболочка. Электрический потенциал (20...80мВ) частиц может быть определен с помощью электрофореза или электроосмоса. Суспензии под влиянием электролитов коагулируют.

Эмульсии. Условия получения эмульсий и суспензий сходны.

Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть нерастворимы или слаборастворимы друг в друге. В системе должен присутствовать стабилизатор (эмульгатор).

Эмульсии бывают: первого рода (прямые), т.е. неполярная или слабополярная жидкость в полярной (м/в); второго рода, т.е. полярная жидкость в неполярной (в/м). Также различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии.

Эмульсии неустойчивы из-за избытка поверхностной энергии. Неустойчивость эмульсии характеризуется либо продолжительностью существования отдельных капелек в контакте друг с другом, либо скоростью расслаивания.

На агрегативную устойчивость сильнее всего влияют природа и количество содержащегося в системе эмульгатора. Гидрофильные эмульгаторы способствуют образованию эмульсий первого рода (типа м/в), гидрофобные эмульгаторы – эмульсий второго рода (типа в/м).

АПрочная пленка эмульгатора способствует снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз до нескольких десятков мДж/м².

В качестве эмульгаторов можно применять: высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (мыла); неионогенные ПАВ; порошки (глину, гидрат оксида железа, сажу и др.)

Пены. Типичные пены представляют собой грубые, высоконцентрированные дисперсии газа в жидкости в присутствии стабилизатора (пенообразователя). Прочность и продолжительность существования пены зависят от свойств пленочного каркаса. А эти свойства

зависят от природы и количества присутствующего в системе пенообразователя.

К типичным стабилизаторам водных пен относятся такие ПАВ, как спирты, жирные кислоты и мыла, белки. Характерно, что эти же в-ва обуславливают устойчивость эмульсий углеводов в воде.

Агрегативная устойчивость пены определяется продолжительностью существования отдельного пузырька на поверхности жидкости, граничащей с газовой фазой. При хранении пена рано или поздно разрушается, т.к. пузырьки не только лопаются, но и изменяют свою форму: маленькие уменьшаются, а крупные увеличиваются.

Это явление заключается в адсорбции высокомолекулярного вещества частицами гидрофобного, в результате чего последние окружаются гидратными оболочками, способствующими агрегативной устойчивости коллоидной системы. Характерной особенностью всех коллоидных растворов является то, что под влиянием часто ничтожных причин (например, как уже упоминалось, прибавления незначительного количества электролитов, нагревания, механической обработки, света, а иногда самопроизвольно без каких-либо видимых причин) коллоидные растворы подвергаются разрушению. При этом происходит самопроизвольное укрупнение частиц дисперсной фазы (старение коллоидов), что приводит к седиментации. Золь сильно мутнеет, превращается в суспензию и спустя короткое время выделяет осадок — коагулят. Иногда при коагуляции жидкие золи застывают, превращаясь в прозрачные, более или менее прочные студни — гели. В коллоидных растворах гидрофильных золь растворение происходит при непосредственном соприкосновении частиц препарата с водой. Для некоторых коллоидных препаратов этот процесс ускоряется при растирании с частью растворителя (например, колларголом, ихтиолом). Для уменьшения длительности набухания некоторые коллоидные вещества (протаргол) насыпают тонким слоем на поверхность растворителя. Если

коллоидный препарат прописан в растворе вместе с электролитом, то в первую очередь растворяют коллоидное вещество, а затем добавляют электролит, лучше в виде водного раствора. При обратном порядке действий растворение будет протекать дольше. Фильтрация коллоидных растворов через обычную фильтровальную бумагу не производят, так как последняя адсорбирует коллоидные частицы. Сам процесс фильтрации обуславливает длительный контакт фильтрующего материала с раствором, что также приводит к адсорбции веществ. Помимо этого, иногда фильтровальная бумага содержит примеси солей железа, кальция, магния и других веществ, обладающих коагулирующим действием. В связи с этим коллоидные растворы следует процеживать только при крайней необходимости и только через ватный тампон, марлю или стеклянные фильтры № 1 или 2 (что более предпочтительно). Высокая лабильность и сложность приготовления коллоидных растворов чрезвычайно ограничивают возможности их применения в качестве лекарственных препаратов.

В настоящее время практическое применение находят лишь некоторые препараты защищенных коллоидов, обладающих обратимостью и спонтанностью растворения и относительной (как правило, невысокой) устойчивостью, а также некоторые коллоидные электролиты.

11. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика.

Химическая кинетика наука о скоростях химических реакций. Скорости определенных химических реакций могут сильно отличаться друг от друга. Скорость противопригарных добавок в песчаной форме измеряется секундами, скорость твердения ЖСС – минутами, а скорость гелеобразования гидролизованного раствора этилсиликата при $pH < 7$ – часами.

Количественно скорость химических реакций принято характеризовать изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени, т.к. скорость химических реакций при постоянных внешних условиях изменяется во времени.

Скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

$$\vec{V} = K'_v C_A^a C_B^b \dots = K'_v \prod_{i=1}^n C_j^{v_i} \text{ нач};$$

$$\vec{V} = K''_v C_C^c C_D^d \dots = K''_v \prod_{i=1}^n C_j^{v_i} \text{ кон};$$

Где K'_v, K''_v - константы скорости реакции.

$$K_v = K'_v / K''_v = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = \frac{\prod_{i=1}^n C_j^{v_i} \text{ кон}}{\prod_{i=1}^n C_j^{v_i} \text{ нач}},$$

n – порядок реакции;

v – стехиометрический коэффициент Х.Р.;

i – подстрочный индекс для обозначения растворителя;

j – надстрочный индекс для обозначения растворенного вещества;

C_A, C_B – концентрации.

Алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов определяет порядок реакции.

Практически порядки молекулярных реакций выражаются небольшими числами (1,2,3), т.к. вероятность одновременного столкновения большого числа частиц очень мала.

По числу частиц, фактически участвующих при химических взаимодействиях, различают реакции первого, второго, третьего порядков.

В действительности, реакции третьего порядка встречаются очень редко, а реакции более высоких порядков не наблюдаются.

К реакциям первого порядка относятся реакции разложения молекул с участием только одного вещества.

Чтобы сравнивать скорости реакций первого порядка вводят понятие периода полупревращения (период полураспада) – время, в течение которого исходная концентрация уменьшается вдвое.

Время полураспада обратно пропорционально константе скорости реакции первого порядка.

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right),$$

τ – время;

a – исходная концентрация;

x – количество вещества прореагировавшего за время τ .

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность обратной величины от времени (с^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1} и т.д.).

Величину обратную этой константе, называют продолжительностью жизни отдельной частицы.

Реакции второго порядка. В этих реакциях принимают участие одновременно две молекулы (атома, иона).

Скорость их пропорциональна произведению концентраций двух реагирующих веществ, или в особом случае квадрату концентрации одного из реагирующих веществ.

$$K = \frac{1}{t(a+b)} \ln \left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right),$$

Где a и b начальная концентрация двух веществ(в грамм-эквиваленте);

x – концентрация одного из продуктов реакции;

$C_1=a-x$; $C_2=b-x$ – концентрации двух реагирующих веществ.

Существенное различие между реакциями первого и второго порядков состоит в том, что в первом константа скорости не зависит от единицы измерения концентрации, во втором константа равновесия зависит от такого выбора.

Период полупревращения реакции второго полрядка зависит от концентрации одного из компонентов и от соотношения концентрации исходных компонентов.

Реакции третьего порядка. Требуют одновременного столкновения трех частиц с определенным соотношением энергий. Вероятность такого соударения мала, известно лишь немного реакций третьего порядка. (Например, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$).

Если реакции требуется одновременное столкновение трех частиц, она осуществляется через ряд последовательных реакций первого или второго порядков.

$$K = \frac{1}{\tau(a-x)(b-x)(c-x)} \ln \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \left(\frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right],$$

τ – время;

a, b, c – начальные количества трех веществ;

x – концентрация одного из продуктов реакции.

Также существуют реакции нулевого порядка. В них скорость не зависит от концентрации реагирующих компонентов. (например, поглощение света в фотохимических реакциях; некоторые поверхностные реакции, когда концентрация автоматически поддерживается на уровне насыщения.)

Методы определения порядка реакции.

Проведение реакции в условиях, когда концентрация одного из реагентов много меньше концентрации другого (других) и скорость реакции зависит от концентрации только этого реагента, используется для определения частных порядков реакции – это т.н. метод избыточных концентраций или метод изолирования Оствальда. Порядок реакции по данному веществу определяется одним из перечисленных ниже методов.

Графический метод заключается в построении графика зависимости концентрации реагента от времени в различных координатах. Для различных частных порядков эти зависимости имеют следующий вид:

Порядок реакции	Зависимость концентрации от времени
1	$\ln C = \ln C_0 - k\tau$
2	$\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{C_0}$
3	$\frac{1}{C^2} = k\tau + \frac{1}{C_0^2}$

Если построить графики этих зависимостей на основании опытных данных, то лишь одна из них будет являться прямой линией. Если, например, график, построенный по опытным данным, оказался прямолинейным к координатам $\ln C = f(t)$, то частный порядок реакции по данному веществу равен единице.

Метод подбора кинетического уравнения заключается в подстановке экспериментальных данных изучения зависимости концентрации вещества от времени в кинетические уравнения различных порядков. Подставляя в приведённые в таблице уравнения значения концентрации реагента в разные моменты времени, вычисляют значения константы скорости. Частный порядок реакции по данному веществу равен порядку того кинетического уравнения, для которого величина константы скорости остаётся постоянной во времени.

Порядок реакции	Выражение для константы скорости
1	$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$

2	$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$
3	$k = \frac{1}{\tau} \frac{C_0^2 - C^2}{2C_0^2 C^2}$

Метод определения времени полупревращения заключается в определении $t_{1/2}$ для нескольких начальных концентраций. Как видно из приведённых в таблице уравнений, для реакции первого порядка время полупревращения не зависит от C_0 , для реакции второго порядка – обратно пропорционально C_0 , и для реакции третьего порядка – обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

Порядок реакции	Выражение для периода полупревращения
1	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
2	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{C_0}$
3	$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{3}{2C_0^2}$

По характеру зависимости $t_{1/2}$ от C_0 нетрудно сделать вывод о порядке реакции по данному веществу. Данный метод, в отличие от описанных выше, применим и для определения дробных порядков.

Диффузионные процессы в литейном производстве.

Физико-химические процессы в литейной форме, как правило, многостадийны и протекают на границе раздела металл-форма(шлака)-газовая фаза.

Реакции в литейной форме чаще всего лимитируются процессами массопередачи как внешними, так и внутренними.

При участии окисления поверхностного слоя отливки в литейной форме под внешней массопередачей понимают подвод кислорода, диоксида углерода и других окислителей к поверхности отливки со стороны формы (стержня), а под внутренней – распределение кислорода по сечению оксидного слоя.

На скорость массопередачи существенное влияние оказывают геометрические характеристики литейных систем, что существенно усложняет их исследование.

Кинетические характеристики процесса можно достаточно точно определить в лабораториях, но использование этих данных в промышленных условиях, может привести к отрицательным результатам, т.к. полученная информация имеет ограниченный характер. Поэтому исследование процессов в литейной форме решают с помощью методов теории подобия и критериальных уравнений.

Самопроизвольное выравнивание концентрации – диффузия – вызывается блужданием диффундирующих частиц. Механизм этих блужданий разнообразен.

ДИФФУЗИЯ (от лат. diffusio - распространение, растекание, рассеивание), перенос частиц разной природы, обусловленный хаотич. тепловым движением молекул (атомов) в одно-или многокомпонентных газовых либо конденсир. средах. Такой перенос осуществляется при наличии градиента концентрации частиц или при его отсутствии; в последнем случае процесс наз. самодиффузией (см. ниже). Различают Д. коллоидных частиц (т. наз. броуновская Д.), в твердых телах, молекулярную, нейтронов, носителей

заряда в полупроводниках и др.; о переносе частиц в движущейся с определенной скоростью среде (конвективная Д.) см. Массообмен. Переноса процессы, о Д. частиц в турбулентных потоках см. Турбулентная диффузия. Все указанные виды Д. описываются одними и теми же феноменологич. соотношениями.

Различают молекулярную диффузию, конвективную диффузию.

Молекулярная диффузия – самопроизвольное выравнивание за счет молекул.

В литейной форме молекулярная диффузия встречается крайне редко. В основном она отягощена внешними потоками, определяющими конвективную диффузию.

Эффективный путь диффузии можно вычислить по уравнению

$$\Delta \approx D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{x/\nu},$$

x – расстояние от точки набегания потока на тело;

ν – **скорость потока**;

ν – **кинематическая вязкость**, $\nu = \eta/\rho$, равная отношению η - динамической вязкости к ρ - плотности набегающего потока.

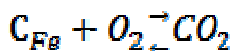
Δ - путь диффузии, т.е. эффективное расстояние, на котором совершается перепад концентраций от c_0 до 0. При расчете предполагается, что на расстоянии Δ концентрация падает линейно.

Сопротивление диффузии происходит в ламинарном слое. В теории конвективной диффузии различают два пограничных слоя. В теории конвективной диффузии различают два пограничных слоя – гидродинамический Δ_r и диффузионный Δ_d ($\Delta_r < \Delta_d$). Для расплавов металлов $\Delta_d \approx 5...20\%$ от Δ_r . Для газов $\Delta_r = \Delta_d$.

Для изучения гетерогенных процессов в большинстве случаев толщина диффузионного слоя неизвестна.

В литейной практике часты случаи диффузии вещества к поверхности, на которой это вещество вступает в реакцию. Примером наложения

диффузионного и химического потоков служит процесс обезуглероживания чугуна в газовой среде литейной формы. Углерод диффундирует к поверхности отливки, где происходит реакция.



Для малых времен можно принять концентрацию углерода в объеме отливки постоянной C_0 . Будем считать процесс стационарным. Концентрация углерода составляет C_x . Эта величина постоянна в течение всего процесса, т.е. его убыль за счет реакции, компенсируется диффузией из внутренних слоев отливки.

12. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ.

Общая теория прочности.

Свойства формовочной смеси зависят как от физико-механических и химических свойств (химический, минералогический и гранулометрический составы, размер свободной поверхности, значение поверхностной энергии и т.д.), так и от технологии ее приготовления и способа уплотнения.

Механические свойства влияют на прочность связи отдельных частиц смеси, отсюда площадь контакта между частицами различна. Число частиц при изготовлении одного стержня массой 3 кг достигает $10^8 \dots 10^{12}$. В системах с таким количеством частиц действует закон больших чисел.

ЗАКОН БОЛЬШИХ ЧИСЕЛ

принцип, согласно которому количественные закономерности, присущие массовым общественным явлениям, наиболее явным образом проявляются при достаточно большом числе наблюдений. Единичные явления в большей степени подвержены воздействию случайных и несущественных факторов, чем их масса в целом. При большом числе наблюдений случайные отклонения погашаются.

Этот закон позволяет оперировать понятиями: «средняя прочность формовочных смесей (или, просто, «прочность формовочных смесей»), «средняя газопроницаемость» («газопроницаемость»), «средний размер поверхности зерна» и т.д.

Чтобы понять, как влияет исходный состав формовочной смеси и технология ее приготовления на конечные физико-механические свойства, рассмотрим механизм образования формовочных смесей.

Гранулометрический состав одна из основных характеристик формовочных песков. От него во многом зависят газопроницаемость смесей, их способность к спеканию и прочностные свойства.

Основная масса формовочных песков и глин образовалась в результате дробления крупных массивных пород под воздействием температурных напряжений, влаги ветра и механического перетирания при движении частиц относительно друг друга.

По правилу Колмагорова, при механическом дроблении плотность распределения $P(x)$ частиц по их размеру подчиняется нормальному логарифмическому закону:

$$f(x) = \frac{1}{\beta x \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\beta^2} \right],$$

при $x > 0, -\infty < \mu < \infty, \beta > 0$;

0 в остальных случаях,

где $x = \exp(\mu + \sigma^2 / 2)$ - математическое ожидание,

μ, σ - параметры распределения:

$\mu = \ln(x_{0,5})$ - медиана (делит площадь под кривой распределения на две равные части);

σ - среднее квадратическое отклонение.

β - параметр, который равен двум пятым разности натуральных логарифмов размеров песчинок. Эти размеры соответствуют 0,9 и 0,1 (90% и 10%)

$$\beta = \frac{2}{5} \ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right), x_1 \text{ при } F(x)=0,9; x_2 \text{ при } F(x)=0,1;$$

$F(x)$ – доля песчинок с размерами от 0 до x пропорциональна накопленной сумме, выраженной в долях процентах:

$$F(x) = \frac{1}{\beta \sqrt{2\pi}} \int_0^x \frac{1}{x} \exp \left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\beta^2} \right] dx.$$

Расчет параметров удобно вести на вероятностной бумаге, где отложены по оси абсцисс – размер частиц (по логарифмической шкале), по оси ординат – накопленная сумма.

Связующие. Частицы исходных формовочных песков или молотых огнеупоров практически не образуют механически устойчивых систем. Силы притяжения при размерах частиц менее 1 мкм начинают проявляться при возникновении двойного электрического слоя на поверхности частиц, Ван-дер-ваальсовых сил и адсорбционных сил.

Соединение разрозненных частиц формовочного материала в единую смесь осуществляется связующими. Для скрепления твердых частиц формовочной смеси необходимо, чтобы связующие находились в жидком или пластичном состоянии.

В литейном производстве в качестве связующих применяют вещества: жидкие при комнатной температуре; переходящие в жидкое состояние при растворении в растворителях (вода, ацетон и т.д.); расплавляющиеся и

приобретающие свойства жидкости при нагреве (формальдегид, бакелит и т.д.)

Т.о. процесс связывания частиц формовочной смеси можно рассматривать как скрепление твердых тел жидким веществом (возможно с последующим твердением) при определенных условиях. Прочность связывания зависит от соотношения сил когезии и адгезии и их абсолютных величин.

Адгезия (от лат. *adhaesio* — прилипание) в физике — сцепление поверхностей разнородных твёрдых и/или жидких тел. Адгезия обусловлена межмолекулярным взаимодействием (вандерваальсовым, полярным, иногда — образованием химических связей или взаимной диффузией) в поверхностном слое и характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей.

Когезия (от лат. *cohaesus* — связанный, сцепленный) — притяжение, взаимодействие между молекулами (атомами, ионами) в объеме данного тела. Когезия твердых тел значительно превышает когезию жидкостей, последняя в свою очередь выше когезии газов.

Если силы когезии превышают силы адгезии, то происходит отрыв пленки связующего от поверхности частиц смеси.

И наоборот, превышение сил адгезии вызывает разрушение формовочного материала по пленке связующего.

Если силы когезии и адгезии превышают силы внутреннего сцепления частиц огнеупора (песка), то разрушение формовочной смеси будет проходить по частицам смеси. Подобное явление можно наблюдать в случае применения жидкого стекла для кварца в качестве связующего.

Адгезия между твердым телом и связующим зависит от ряда причин:

1. Молекулярные силы, действующие между твердым телом и связующим (Ван-дер-ваальсовы силы).
2. Адсорбция связующего на поверхности твердого тела (создание «молекулярного припоя» из поверхностно-активных веществ на подложке).
3. Химические реакции между связующим и подложкой и образование химической связи.
4. Двойной электрический слой, образующийся на границе раздела фаз связующее-твердое тело.

Когезия связующего зависит только от поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой фазой.

Между разделом прочности при растяжении и работой сил когезии существует прямая зависимость: чем больше сила когезии, тем больше предел прочности при растяжении.

Оценка максимальной прочности смеси при растяжении.

Формовочную смесь можно рассматривать как механическую смесь частиц наполнителя, скрепленных между собой жидким и твердым связующим.

Максимальную прочность формовочных смесей при растяжении определяют энергиями разрушения и отрыва пленки связующего от поверхности зерен смеси.

Прочность смеси зависит от конфигурации частиц, и их взаимного расположения, толщины и равномерности нанесения пленки связующего на поверхности зерен, от давления, температуры, адгезионных и когезионных свойств пленки и многих др. факторов.

Чтобы оценить предельную прочность при статическом растяжении, нужно принять ряд допущений:

1. Преодоление сил когезии происходит путем разрушения пленки связующего по наименьшему сечению.

2. Преодоление сил адгезии происходит по поверхности зерен песка.
3. Все частицы смеси – шарообразной формы с идеально гладкой поверхностью и одинаковыми размерами.

Предел прочности смеси с учетом сил адгезии и когезии. Из анализа поверхности разрушения формовочных (стержневых) смесей видно, что разрушение смеси проходит как по поверхности раздела фаз, так и по самому связующему.

В случае применения связующего с большой когезионной прочностью, но с малой адгезией к поверхности частиц наполнителя смесь разрушается в результате отрыва пленки связующего и разрыва самой пленки.

Максимальную прочность подобных смесей можно определить из условий аддитивности действующих сил:

$$\sigma_0 = n \left[\Sigma' \sigma_{\text{ког}} + \Sigma'' \sigma_{\text{адг}} \right],$$

n – число контактов в единице сечения образца, перпендикулярном разрушающей силе.

Σ' - проекция площади единичного контакта, образованной при когезионном разрушении, на плоскость, нормальную разрушающей силе.

Σ'' - площадь сечения связующего материала, образованная в результате адгезионного разрушения материала.

Зависимость адгезионной и когезионной прочностей от относительной толщины связующего можно определить по уравнению

$$\sigma_{\text{ког}} / \sigma_{\text{адг}} = 0,0287 + 1,99 \delta/d,$$

δ – толщина пленки, d – диаметр зерна.

При малых толщинах связующего преобладает когезионное разрушение, которое с увеличением δ/d (отношения толщины пленки к диаметру зерна) переходит в адгезионно-когезионное.

Песчано-глинистые смеси.

Песчано-глинистые смеси, применяемые в литейном производстве, имеют различный состав и могут содержать до 10 компонентов. Основными их компонентами являются кварцевый песок и глина.

Химический состав глин и песков. Основным компонентом формовочных песков является кремнезем SiO_2 , имеющий кристаллические модификации.

Высокотемпературные модификации: α – кварц, α – кристобалит, α – тридимит.

Низкотемпературные модификации β – кварц, β – тридимит, β – кристобалит, γ – кварц, γ – тридимит, γ – кристобалит.

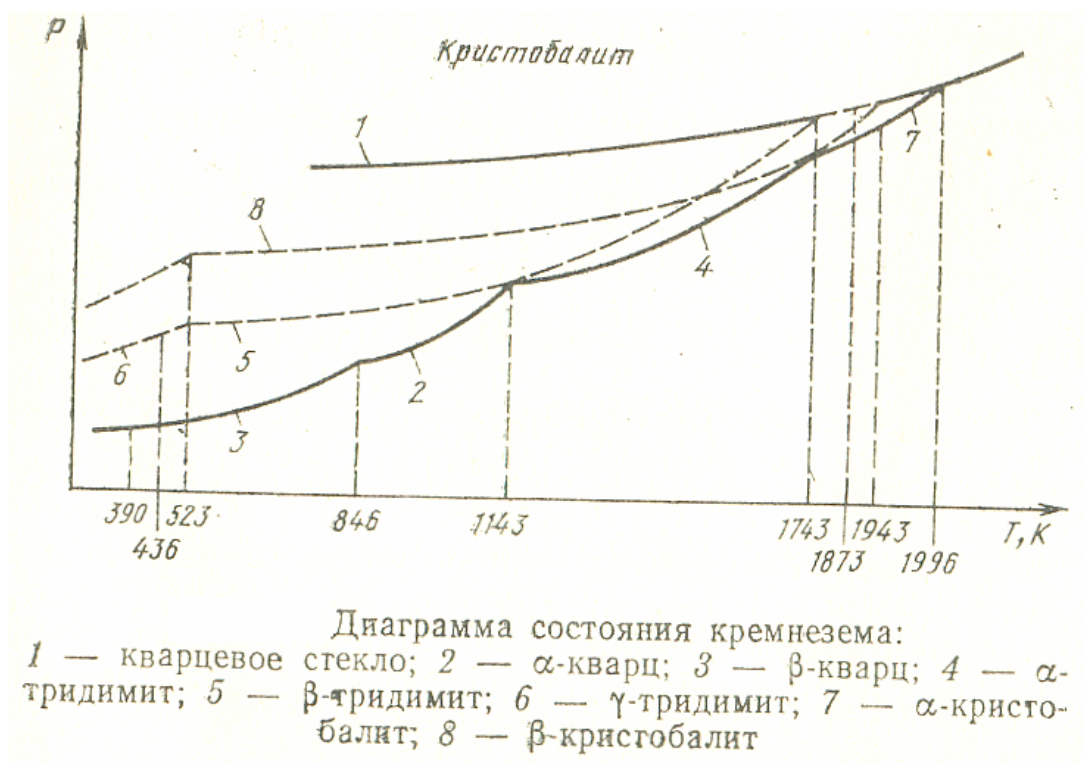


Рисунок 11.

В природе распространен кварц с плотностью 2500...2750 кг/м³, температурой плавления 1996...1953 К и твердостью 7 по шкале Мооса.

Цвет кварца зависит от примесей, содержащихся в объеме его зерен и на поверхности. Установлено, что поверхность кварца состоит из слоя высокорастворимого кремнезема, толщиной около 30 нм. В присутствии воды поверхностные слои частиц кремнезема способны образовывать силикагели.

Гидративные ионы на поверхности кремния способны вступать в ионный обмен с растворами электролитов с образованием оболочек, которые бывают четырех типов: с легко обменными ионами; с трудно обменными ионами; многослойные; с частино-обменными ионами.

В качестве основного связующего зерен кварцевого песка применяют глину. В отличие от песков глины обладают способностью образовывать с водой пластичную массу, которая после высыхания сохраняет приданную ей форму, а после обжига приобретает большую прочность.

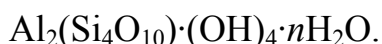
Многие глины обладают слоистой структурой. Она проявляется в правильном чередовании окта- и тетраэдрических слоев кристаллической решетки. Основу решетки составляют ионы кислорода с максимальным радиусом. Между ионами кислорода расположены ионы Si, Mg, Al и т.д., в результате чего возникает тетраэдрический слой. Ионы гидроксидов совместно с ионами кислорода тетраэдрического слоя образуют октаэдрический слой. Несколько чередующихся тетра- и октаэдрических слоев составляют замкнутый пакет. Характер чередования слоев и расстояние между ними определяют тип глины.

Наиболее распространенной глиной является каолинит – водный алюмосиликат $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Его плотность 2580...2600 кг/м³, температура плавления 2023...2060 К.

Каолинитовые глины мало склонны к ионному обмену с раствором электролита, т.к. тетра- и октаэдрические слои образуют замкнутый пакет, прочно удерживающий ионы Al^{3+} , Mg^{2+} и др.

Монтмориллонитовые глины обладают яркой выраженной способностью к адсорбции и обмену катионов. В монтмориллонитах пакет состоит из трех слоев: двух тетраэдрических и одного октаэдрического между ними. Внутри пакетов ионы связаны сильнее, чем между пакетами. В условиях адсорбции влага может проникнуть между пакетами, причем слои алюмосиликата могут быть разделены любым количеством воды.

Химическая формула монтмориллонита:



Кремний может быть заменен железом, цинком, литием, медью, магнием, кальцием и т.д. Общее количество примесей в монтмориллоните может оставлять около 1,5...3%. Плотность монтмориллонита 1800...2200 кг/м³, температура плавления 1520...1570 К.

На физико-химические свойства глин в значительной степени влияет замена части ионов кристаллической решетки (например, кремния кальцием, или магнием и т.д.) или адсорбирование посторонних примесей на поверхности частиц глины (пакетов).

Ионный обмен можно рассматривать как гетерогенную реакцию двойного обмена.

Ионный обмен протекает сравнительно медленно, его кинетика имеет диффузионный характер (коэффициент диффузии $\sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Скорость обмена при увеличении скорости обтекания раствором частиц глины возрастает, размеры частиц уменьшаются (увеличение поверхности).

Влажность глинистой составляющей сильно влияет на прочность смесей. В итоге от количества влаги в глинистой суспензии зависит адгезионная прочность смесей. В связи с тем, что влага распределяется как в самих частицах глины, так и в порах между ними, необходимое количество влаги зависит от пористости исходных частиц глины.

Недостаток влаги снижает адгезионную прочность глинистой суспензии, а излишек – ее когезионную прочность.

Максимальная прочность песчано-глинистых смесей определяется когезионной прочностью глины и численным значением адгезии глинистой оболочки к поверхности частиц кварца.

Прочность песчано-глинистых смесей может быть увеличена: обработкой поверхности зерен песка с целью удаления адгезионных пленок; определенным порядком загрузки компонентов смеси в бегуны; выбором оптимальной толщины глинистой оболочки на поверхности зерен; специальной обработкой глин растворами электролитов.

Чтобы повысить прочность придать определенные технологические свойства песчано-глинистым смесям, в них добавляют различные вещества, если это неорганические водные связующие типа 4ГУ, олифа и т.д., необходимо вместе с ними вводить ПАВ (например, мылонафт, сульфитно-спиртовую барду, «контакт Петрова».)

Нефтяные сульфокислоты – основа современных крупнотоннажных производств ПАВ. Ежедневно в быту и на производстве мы сталкиваемся с ними, иногда сами того не подозревая.

Не много в технике изобретений, носящих имя изобретателя. **«Контакт Петрова»** - одно из них. – Это одна из самых первых разновидностей ПАВ из сульфированных нефтяных кислот.

Мылонафт, техническая смесь натриевых солей нафтенных кислот, получаемая как отход при щелочной очистке керосиновых, газойлевых и соляровых дистиллятов нефти. М. — мазеобразный продукт от соломенно-жёлтого до тёмно-коричневого цвета с неприятным запахом; содержит не менее 43% нафтенатов (в пересчёте на кислоты), 9—15% неомыляемых веществ, 4—6% минеральных солей, а также воду.

Сульфитно-спиртовая барда, жидкий или твердый продукт, образующийся при упаривании сульфитного щелока, освобожденного от углеводов. Применяется для дубления кож, пластификации цемента, как связующее в производстве литейных форм, сырье при получении ванилина.

13. БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫЕ СМЕСИ. ЖИДКИЕ САМОТВЕРДЕЮЩИЕ СМЕСИ.

Быстротвердеющие жидкостекольные смеси.

Жидкое стекло является одним из распространенных связующих, применяемых в литейных цехах.

Жидкие стекла относят к системе щелочных силикатов, состоящих кремнекислородных комплексов, несущих отрицательный заряд, и катионов металлов. Наиболее распространены натриевые и калиевые силикаты, для них характерно наличие связи двух типов: ионно-ковалентной (связь $\text{Si} - \text{O}$) и ионной (связь $\text{Me} - \text{O}$).

При большом содержании щелочных оксидов силикаты состоят из слоистых радикалов $-\text{Si} - \text{O} - \text{Si} -$, сшитых катионами щелочного оксида. В этом случае свойства стекол определены ионной связью.

При малом содержании щелочных оксидов образуются каркасные (непрерывные) структуры, и свойства силикатов определяются ионно-ковалентной связью.

Своим названием жидкие стекла обязаны способности растворяться в воде. Они обладают свойствами коллоидных растворов (эффект Риндаля, электрофорез, диализ и т.д.) и получают длительным кипячением кварца в щелочи.

Жидкие стекла являются малоустойчивыми термодинамическими системами. Даже под действием угольной или уксусной кислоты, они разлагаются с выделением геля кремневой кислоты, обладающей вяжущими свойствами.

Большинство кислот энергично действуют с жидким стеклом, образуя хлопьевидный остаток – кремнегель. Твердение с индукционным периодом происходит только при большом разбавлении стекла (до плотности 1100) и при низкой концентрации кислот (10...20%), но гель образующийся при этом мало пригоден в качестве связующего.

Применение концентрированных растворов или сильных кислот приводят к тому, что выделяющиеся частицы кремнезема имеют не точечный контакт, а поверхностный. Образованная при этом система обладает большой механической прочностью и хрупкостью. Внешние механические воздействия на подобную структуру могут разрушить связи, которые не восстанавливаются.

Повысить прочность жидкостекольных смесей можно введением различных наполнителей, которые способствуют образованию коагуляционных структур и увеличивают число контактов в единице объема смеси.

Снизить прочность смеси до минимального значения можно введением стабилизаторов коллоидных частиц (обычно ПАВ).

Диаметр пор силикагелей зависит от условий его получения и составляет от 2 до 20 нм. Благодаря развитой поверхности гель кремневой кислоты может удерживать до 330 молекул воды на каждой молекуле. Как и всякий гель, силикагели способны к синерезису, т.е. к потере растворителя с уменьшением объема.

Резкое изменение объема в связи с обезвоживанием геля сопровождается возникновением внутренних напряжений, которые снижают общую прочность смеси.

Технологический режим приготовления жидкостекольной смеси может существенно влиять на ее механические свойства. Продолжительность перемешивания способствует, с одной стороны, более равномерному распределению жидкого стекла на поверхности зерен наполнителя, уменьшению толщины пленки связующего и увеличению прочности сырой смеси, а с другой – разрушению пленки связующего, ухудшению механических свойств смеси, особенно в сухом состоянии.

Порядок введения компонентов в смесь также влияет на ее механические свойства. Предварительное увлажнение наполнителя до

0,2...0,3% улучшает смачиваемость зерен наполнителя жидким стеклом и повышает прочность смеси на 20...30%

Обработка жидкостекольных смесей углеродистым газом. В качестве наполнителя смеси с натриевым жидким стеклом применяют кварцевый песок. Смеси готовят в Катковых бегунах, или смесителях. Отверждение смеси ведут углекислым газом, который продувают через форму или стержень с помощью различных приспособлений.

При продувке происходит образование угольной кислоты и связывание щелочи углекислым газом, что вызывает нейтрализацию щелочного раствора силиката натрия и создание геля кремневой кислоты, который является связующим материалом.

Между максимальной прочностью смеси на жидком стекле и временем продувки ее углекислым газом существует определенная зависимость.

Превышение времени продувки смеси углекислым газом сверх оптимального снижает механическую прочность смеси. Увеличение модуля жидкого стекла ведет к быстрому твердению смеси и к потере ее пластических свойств за короткий промежуток времени после ее изготовления.

Упрочнение жидкостекольных смесей дегидратацией.

ДЕГИДРАТАЦИЯ отщепление воды от химических соединений; реакция, обратная гидратации.

ГИДРАТАЦИЯ присоединение воды к веществу. Может протекать с разрушением молекул воды, например, при синтезе этанола гидратация этилена, или без их разрушения, например, при образовании кристаллогидратов. Обуславливает растворимость веществ в воде, электролитическую диссоциацию соединений с ионной связью.

Для придания прочности жидкостекольной смеси из нее нужно удалить влагу. Основное ее количество теряется в интервале температур 363...523К, а практически полная потеря влаги происходит при 866...916К. Влагу из смеси можно удалить не только нагревом, но и продувкой сухим воздухом, а также с помощью адсорбентов или вакуумной экстракции.

Интересно отметить, что прочность жидкостекольной смеси после удаления влаги значительно превышает прочность тех же смесей после отверждения их углекислым газом. Это связано с тем, что когезионная прочность силиката натрия выше прочности силикагеля кремневой кислоты, образующейся при продувке жидкого стекла углекислым газом.

Упрочнение жидкостекольных смесей сложными органическими эфирами.

В последнее время для отверждения жидкостекольных смесей стали применять сложные органические эфиры (СОЭ), что позволяет улучшить выбиваемость и регенерацию формовочных смесей. Дело в том, что при использовании диоксида углерода в качестве отвердителя жидкого стекла, отверждение происходит от слоя к слою, при этом вяжущие свойства жидкого стекла используются на 10%.

СОЭ вводят в формовочную смесь вместе с водным раствором жидкого стекла и тщательно перемешивают. Под действием воды СОЭ гидрализуется

В качестве СОЭ применяют моноацетин $C_3H_5(OH)_2 - OCOCH_3$, диацетин $C_3H_5(OH) - (OCOH_3)_2$, триацетин $(C_3H_5 - O - (OCOH_3)_2)$ и их смеси.

Жидкие самотвердеющие смеси

ЖСС сочетают в себе свойства жидкости, позволяющие получать формы и стержни свободной заливкой смеси, и способность самозатвердевать в заданное время на воздухе. Для этого пластически формовочные смеси переводят в жидкое состояние с помощью ПАВ в

высокими пенообразующими свойствами и относительно небольшой регулируемой устойчивостью пены.

Т.к. пены обладают нулевой газопроницаемостью, необходимо после затвердевания разрушить пену, чтобы образовалась система сообщающихся пор. Т.о. пена нужна лишь для обеспечения заливки ЖСС в опоку и стержневой ящик. Основным технологическим свойством ЖСС должна быть живучесть, характеризуемая устойчивостью пены, продолжительностью твердения для получения минимальной прочности, уровнем прочности и газопроницаемости.

В настоящее время около 90% литья осуществляется на смесях с жидким стеклом и двухкальцевым силикатом в качестве отвердителя. Значительную часть отливок изготавливают в ЖСС на основе сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) и соединений шестивалентного хрома.

14. СМЕСИ С ЭТИЛСИЛИКАТОМ. ТЕРМОАКТИВНЫЕ СМЕСИ. ХОЛОДОТВЕРДЕЮЩИЕ СМЕСИ

Смеси с этилсиликатом.

Для повышения точности и уменьшения шероховатости отливок применяют неразъемные формы с мелкодисперсным наполнителем. Между шероховатостью поверхностного слоя и зернистостью формовочного материала, существует прямая зависимость: чем мельче зерна формовочного материала, тем меньше шероховатость. Но применение мелкозернистых материалов ограничено в связи с их плохой газопроницаемостью, которая приводит к появлению дефектов (газовые раковины, подкорковая пористость и т.д.)

Для обеспечения необходимой прочности связующее мелкозернистого должно обладать адгезионной и когезионной прочностью. Подобному условию отвечают необратимо твердеющие связующие с параметрами кристаллической решетки, близкими к параметрам решетки формовочного материала.

Термодинамическая устойчивость водных растворов.

Этилсиликат представляет собой прозрачную, слегка окрашенную в желтый или бурый цвет жидкость с характерным запахом. По химическому составу он относится к эфирам ортокремневой кислоты, с температурой кипения 438,5 К. Впервые этилсиликат был получен в 1845г. В результате реакции между ортокремневой кислотой и этиловым спиртом (реакция этерификации). В настоящее время этилсиликат получают из четыреххлористого кремния. Эта реакция может быть представлена как сумма реакций этерификации и осаждения гидрата оксида кремния соляной кислотой.

Для получения этилсиликата из четыреххлористого кремния можно использовать спирт с различным содержанием воды. В соответствии с этим получают эфиры (полисилоксаны) различной сложности.

При использовании обезвоженного спирта этилсиликат содержит 70...80% моноэфира и 20...30% полиэфиров (полисилоксанов). Такой этилсиликат называется техническим и содержит 28...30% SiO_2 (в пересчете на диоксид кремния).

При использовании спирта-ректификата, содержащего 4% воды, увеличивается выход полисилоксанов. Этилсиликат в этом случае содержит 30...37% SiO_2 .

При использовании гидролизного спирта, содержащего 7...8% воды, еще больше увеличивается выход полисилоксанов, а этилсиликат содержит до 38...43% SiO_2 .

Сам по себе этилсиликат является плохим связующим. Для образования прочной массы, скрепляющей зерна наполнителя, этилсиликат необходимо перевести в коллоидное состояние с последующим превращением его в золь. Этот перевод осуществляется гидролизом, при котором этоксигруппы ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) частично или полностью заменяются гидроксильными группами ($-\text{OH}$).

По мере замещения этоксигрупп гидроксильными состав продуктов гидролиза приближается к составу ортокремневой кислоты.

Кремневые кислоты мало растворимы в воде. Их устойчивость зависит от рН среды. При рН=5...6 кремневые кислоты распадаются с образованием геля, переходящего в золь.

Одновременно с процессом гидролиза эфиров в растворе протекают процессы конденсации и полимеризации.

Из реакции гидролиза и полимеризации полисолаксонов следует, что сложные эфиры, образующиеся в паровом процессе получения этилсиликата с применением гидролизного спирта и спирта-ректификата, является продуктами полимеризации моноэфира. Т.о., количество воды, необходимое для гидролиза, рассчитывают по содержанию оставшегося мономера этилсиликата.

Выбор состава связующего раствора на этилсиликате.

Гель кремневой кислоты является связующим для кремнезема. Его связывающие свойства зависят от концентрации исходных растворов и скорости коагуляции. Экспериментально установлено, что концентрация кремнезема в растворе в пересчете на SiO_2 не должна превышать 18...20%. Поэтому для гидролиза применяется разбавленный раствор этилсиликата. В качестве растворителей применяют спирт, ацетон, эфиральдегидную фракцию и т.д.

Основное требование к растворителю, он должен растворять как этилсиликат, так и воду, а также должен смачивать материал модели. Оболочки максимальной прочности получаются в случае применения спирта в качестве растворителя

Термоактивные смеси.

Термоактивные связующие представляют собой неводные и водные органические материалы, способные под действием температуры изменять

физико-механические и физико-химические свойства. Их делят по характеру затвердевания:

1. обратимо твердеющие термореактивные связующие (канифоль, парафин и др.) они используются в качестве противопопригарных добавок, компонентов разделительных смесей и модельных паст;
2. необратимо твердеющие термореактивные связующие. К ним относятся насыщенные углеводороды (органические кислоты и их производные, углеводороды парафинового ряда и др.), ненасыщенные углеводороды (олефины, алкены, фенилы, фенилены, винилы и др.), а также различные масла. Их особенность – способность полимеризоваться при нагревании.

Полимеризация термоактивных связующих. Может происходить при участии кислорода и без него.

Например, олефины полимеризуются под действием тепла и при участии кислорода и напротив, кальциевая соль α,γ -диоксивалериановой кислоты полимеризуется без участия кислорода.

Некоторые связующие полимеризуются лишь при наличии определенных химических веществ, например, эпоксидные смолы.

При полной полимеризации углеводородов получают твердые нерастворимые смолы со значительной адгезионной прочностью. Процесс полимеризации является диффузионным, и для его протекания требуется определенное время, что удлиняет цикл изготовления литейной формы. Производительность изготовления форм и стержней из таких смесей можно увеличить, применяя частично полимеризованные связующие, например, пульвербакелит, МФФ, МФ-17, КВС и др.

Частично полимеризованные смолы смешивают с наполнителем и полностью полимеризуют при дополнительной тепловой обработке совместно с формовочной и стержневой смесью. Время дополнительной

термообработки зависит от вида связующего, температуры сушки и размеров формы или стержня, и составляет: 20...30с на мелких стержнях; 20..30мин (связующее КВС, температура сушки 452...473К) и 5...10ч – на крупных стержнях. Улучшение смачиваемости зерен наполнителя частично полимеризованными углеводородами достигается применением растворителей, большей частью органических.

Температура полимеризации также зависит от строения молекулы углеводорода.

Температура полимеризации термоактивных связующих, применяемых в литейном производстве, не должна превышать 473...523К. Этот предел определен из условий работоспособности конструкций.

Термическая деструкция может протекать по двум законам:

1-й – по закону случая; 2-й по закону цепного механизма.

Холоднотвердеющие смеси.

Холоднотвердеющие смеси (ХТС) позволяют получать форму и стержни без нагрева при выдержке на воздухе путем воздействия на отвердитель и связующее внешними твердым, жидким или газообразными компонентами. ХТС в отличие ЖСС имеют меньшую пористость, большую прочность, лучшую выбиваемость и легче поддаются регенерации.

В состав ХТС вводят наполнитель, связывающая композиция и специальные добавки. Связывающая композиция должны иметь два свойства: 1. затвердевать под действием отвердителя без нагревания; 2. иметь высокую адгезионную способность к наполнителю.

Компоненты связывающей композиции и их технологические назначения:

- 1) *связующее*. Является основой композиции. Затвердевая, оно как бы образует мостики связи между частицами наполнителя (связывающая композиция должна содержать жидкую

составляющую относительно низкой вязкости, чтобы обеспечивалась однородность распределения связующего по поверхности зерен наполнителя), упрочняя при этом формовочные и стержневые смеси;

- 2) *отвердители*. Вызывает твердение связующего, но сам не обладает вяжущими свойствами и не играет важной роли в затвердевании композиции. В тех случаях, когда отверждение имеет каталитический характер, отвердители называют катализатором;
- 3) *регуляторы скорости при отверждении*. Служат для управления процессом отверждения, как правило, химически активны к компонентам смеси;
- 4) *специальные добавки*. Их вводят в ХТС для: предотвращения поверхностных и газовых дефектов на отливках, пластификации смесей, улучшения их выбиваемости и т.д.

Иногда в ХТС связующее и отвердитель представляют собой один компонент. В этом случае его называют двухкомпонентным.

Связывающие композиция делят на два вида: неорганические и органические.

Неорганические связующие в состоянии отверждения могут рассматриваться как полимеры. Основными химическими связями в неорганических полимерах являются: между молекулами – полимерная; между цепями – электростатические силы взаимодействия, энергия, которая близка к ковалентной связи. Неорганические полимеры характеризуются упорядоченной кристаллической структурой, признаком этого являются высокие устойчивость к действию высоких температур и прочность.

Органические связующие. ХТС со смолами имеют своеобразный характер твердения, особенно при высоких скоростях, что связано с экзотермическим эффектом при отверждении смол с катализаторами. Кроме того, ХТС со смолами весьма подвержены эффекту разупрочнения при

длительном хранении. Однако низкая стоимость и недефицитность смол для ХТС, возможность легкого управления отверждением, легкая выбиваемость, возможность регенерации обеспечили их применение.

Смолы для ХТС бывают класса А, класса Б, класса В.

Свойства ХТС:

1. живучесть;
2. текучесть;
3. хрупкость;
4. гигроскопичность;
5. газопроницаемость;
6. газовыделение;
7. термостойкость

15. ВАКУУМНО-ПЛЕНОЧНАЯ ФОРМОВКА

Способ вакуумно-пленочной формовки был разработан в Японии в 1971г. С тех пор интенсивно развивается Его основной особенностью является использование сыпучего огнеупорного материала (наполнителя) без связующего.

(Процесс вакуум-пленочной формовки). Формовочный процесс, при котором песок держится в форме вакуумом. Половины формы охвачены тонким листовым пластиком, чтобы сохранить вакуум.

Качество поверхности, размерная точность отливок зависят от вида наполнителя, его гранулометрического состава, формы зерен, влажности, количества глинистой составляющей и т.д. При прочих равных условиях лучшие результаты получаются при использовании тощих песков с содержанием глинистой составляющей 1% и влажностью не менее 0,2%. Это необходимые условия для обеспечения требуемого перемещения зерен

наполнителя относительно друг друга при виброуплотнении и для достижения равномерной прочности по объему.

Возможность многократного использования наполнителя делает экономически обоснованным применение сравнительно дорогостоящих огнеупорных материалов.

Технологический режим изготовления формы.

Процесс изготовления литейной формы по V-процессу включает в себя ряд специфических операций, из них наиболее значимые виброуплотнение и вакуумирование.

Уплотняемость D_z сыпучих материалов характеризуется изменением пористости:

$$D_z = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$$

ε_0 - максимальная пористость сыпучего материала;

ε_∞ - пористость при предельном уплотнении.

Дифференциальное уравнение виброуплотнения имеет вид:

$$\frac{d\varepsilon}{dn} = \beta_z (\varepsilon - \varepsilon_\infty),$$

n – отношение ускорения колебаний к ускорению свободного падения (a/g);

β_z - коэффициент виброуплотняемости сыпучего материала:

$$\beta_z = -\operatorname{tg} \alpha_0 / (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$$

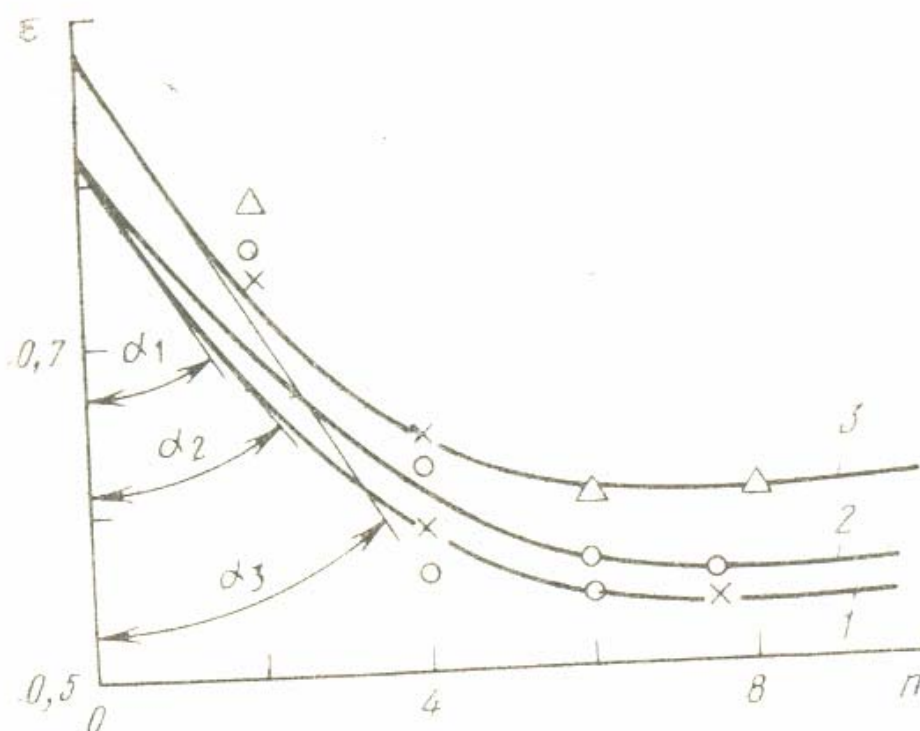
В результате $\varepsilon = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \exp(-\beta_z n)$.

Т.о., уплотняемость сыпучего материала описывается уравнением

$$D_z = 1 - \exp(-\beta_z n).$$

Коэффициент β_z определяется опытным путем по кривым виброуплотнения.

Численное значение относительного ускорения $n = A\omega^2/g$, где A – амплитуда; ω – угловая частота колебаний.



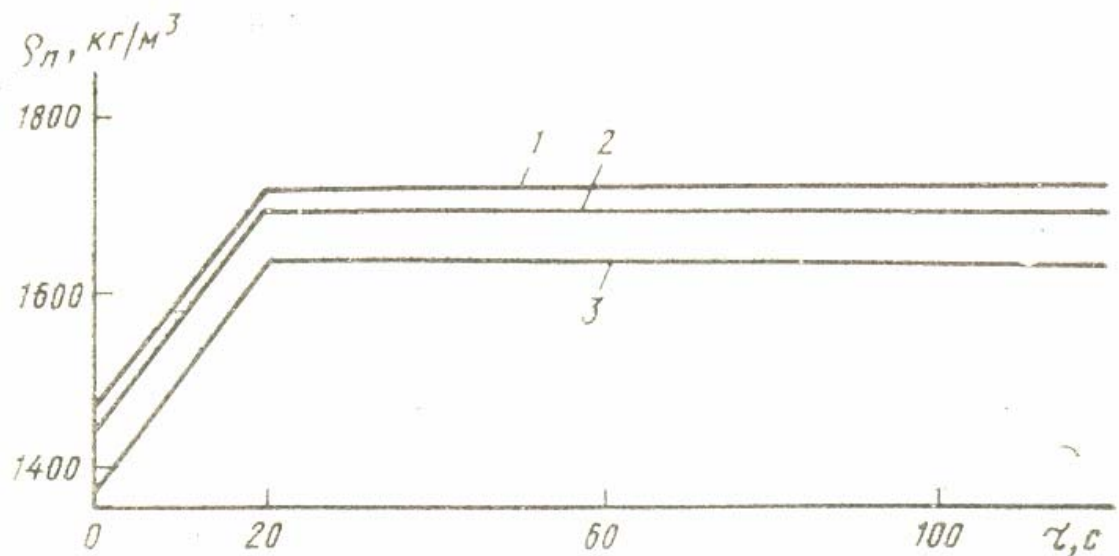
Виброуплотняемость кварцевых песков: 1—гусаровского; 2—ореховского; 3—часов-ярского; α_1 — α_2 — углы наклона кривой уплотнения при $n=0$

Рисунок 12.

Физические свойства сырых кварцевых песков

1. Удельная поверхность песков. Пески с повышенным количеством глины имеют большую удельную поверхность, т.е. они более склонны к адсорбции продуктов деструкции полимерной пленки. Для них требуется регенерация (очистка), т.к. накапливающиеся продукты деструкции изменяют механические и технологические свойства песка.

2. Газопроницаемость. Зависит газопроницаемость песков от объемной массы: для гусаровского песка $K=3275-1,75\rho$; для ореховского - $K=587-0,275\rho$; для часо-ярского песка $K=360-0,15\rho$ и т.д. (K – газопроницаемость песка, ρ – плотность песка, кг/м^3)
3. Скорость уплотнения. Как показали исследования, виброуплотнение с частотой 50 Гц в течение 20с обеспечивает получение максимальной плотности песка, ведет к перераспределению гранулометрическому составу смеси по высоте опоки, а крупные частицы опускаются вниз. В результате отмечается неоднородность напряжений по объему формы, что ведет к расслаиванию и обвалу форму при заполнении ее расплавом материала отливки.



Зависимость изменения объемной плотности следующих кварцевых песков от продолжительности их вибрации:
 1 — гусаровского 2 — ореховского; 3 — часо-ярского

Рисунок 13.

4. Угол внутреннего трения. Пески с остроугольной формой зерен имеют максимальное внутренне трение, что объясняет их плохую уплотняемость. Однако они лучше противостоят давлению и обеспечивают большую прочность формы.

Фильтрационные процессы в вакуумно- пленочной форме.

Механизм формирования прочности такой формы определяется во-первых фильтрационными процессами в объеме наполнителя между коллектором отсоса и местами разгерметизации формы на стадии заливки охлаждения.

Для расчетов процесса фильтрации газа в порах формы применяются законы Дарси и Лейбензона.

Разность давлений ΔP , возникающая при вакуумировании, фиксирует уплотнение наполнителя, чтобы предотвратить обрушение стенки (потолка) при извлечении модели, транспортировке, кантовке и.т.д., форма должна иметь достаточную манипуляторную прочность. Эта прочность зависит от размеров опок, например, для опок средних размеров до $600 \times 800 \text{ мм}$, манипуляторная прочность достигается при $\Delta P = 40 \text{ кПа}$. А для опок размером $1500 \times 1500 \times 400 \text{ мм}$ $\Delta P = 60 \text{ кПа}$

16. ГАЗОВЫЙ РЕЖИМ ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЫ

Газовый режим литейной формы.

Интенсивность газовыделения и состав выделяющихся газов влияют на образование таких дефектов, как пригар, подкорковая пористость, изменение химического состава поверхностного слоя отливок, особенно у высокотемпературных сплавов.

Органические компоненты формы под действием тепла отливки подвергаются окислению и термодеструкции. Выделяющиеся газы создают избыточное давление в зоне деструкции, что является движущей силой фильтрации газов в направлении, как во внешние слои формы, так и в расплав.

По мере прогрева все большее количество формовочной смеси вовлекается в этот процесс, что уменьшает максимальную температуру смеси

в зоне прогрева. Т.о., газовый режим литейной формы необходимо рассматривать совместно с тепловым режимом прогрева формы.

Температурное поле песчаных форм характеризуется многими особенностями. Главная: во влажной форме происходят испарение и фильтрация влаги, т.к. песчаная смесь представляет собой капиллярно-пористое тело; в неводных песчаных смесях – плавление и термодеструкция связующих компонентов (катализаторов, пластификаторов и др.), а также фильтрация парагаза. Эти процессы могут существенно повлиять на распределение температурного поля формы.

1. Расчет газового режима влажной формы.

Под действием тепла отливки влага испаряется, переносится совместно с продуктами деструкции и окисления органических компонентов формы в более холодные участки, конденсируется там, образуя слой с повышенной концентрацией.

Процесс испарения описывается химической реакцией n-го порядка:

$$dQ/d\tau = K_v(Q_0 - Q)^n,$$

где

$dQ/d\tau$ – текущее значение скорости газообразования, м³/с;

Q_0 – удельная максимальная газотворная способность формовочной смеси, м³/кг; численное значение можно выразить уравнением.

$$\ln Q_0 = b + cT,$$

где b, c – коэффициенты регрессии, T – температура, К.

Q – текущий объем выделившихся газов к моменту τ , м³/м²;

K_v – константа скорости газообразования (Размерность зависит от порядка реакции);

Величина $(Q_0 - Q)$ – удельный газотворный запас формовочной смеси при заданной температуре.

Порядок реакции:

$$n = d + eT + f/T,$$

где e, f - коэффициенты регрессии.

Константа скорости K_v зависит от температуры.

Эта зависимость определяется уравнением Аррениуса:

$$K_v = K_{v_0} \exp(-\Delta E / RT),$$

Подставляя температуру, как функцию расстояния от поверхности отливки и времени $T(x, \tau)$ уравнение (1) с учетом уравнений (2)...(4) можно представить как

$$v_z(x, \tau) = \frac{dQ}{d\tau} = K_{v_0} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT(x, \tau)}\right) \times \\ \times \exp(b + cT(x, \tau) - Q)^{(d + eT(x, \tau) + f/T(x, \tau))}.$$

Начальные и граничные условия для решения уравнения определяют из допущений: в момент $\tau_{нг}$ (время начала газовыделения в некотором слое формы, отстоящем на расстоянии $x_{нг}$) объем выделившихся газов равен нулю, т.е.

$$\left. \begin{aligned} \tau &= \tau_{нг} \\ Q_0 &= 0 \end{aligned} \right|_{x=x_{нг}}$$

При этом температура в рассматриваемом слое формы равна температуре начала газовыделения $T_{нг}$, определяемой для каждой формовочной смеси экспериментально.

Момент начала газоотделения $\tau_{нг}$ в слое отстоящем от поверхности отливки на расстоянии $x_{нг}$, определяется из условия:

$$\tau_{нг} = f / (x_{нг}).$$

Решая уравнение (5) относительно Q , получаем выражение, описывающее зависимость удельного газовыделения от времени охлаждения отливки и положения рассматриваемого слоя :

$$Q = Q(x, \tau).$$

Дифференцируя это выражение по τ , получаем зависимость для определения удельной скорости газоотделения:

$$v_z(x, \tau) = \frac{d}{d\tau} Q(x, \tau).$$

Пренебрегая сжимаемостью газового потока и учитывая принцип неразрывности, можно записать

$$\omega_z(x, \tau) = \int_0^x v_z(x, \tau) dx,$$

где $\omega_z(x, \tau)$ - удельный газовый поток, приходящийся на единицу рабочей поверхности формы в сечении x , в рассматриваемое время τ .

Зная удельные скорости газовыделения, можно определить давление в форме в произвольный момент из условия:

$$v_\phi = \frac{K}{\eta} \frac{\Delta P}{l} = 1,037 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\Delta P}{l},$$

где K - коэффициент проницаемости, м^2 ;

η - динамическая вязкость газа. $\text{Па} \cdot \text{с}$;

v_ϕ - линейная скорость газа в порах формовочной смеси, м/с .

Расчет газового режима вакуумно-пленочной формы.

Общая схема остается прежней. Отличия связаны с характером термодеструкции и окисления газотворных добавок и связующих органического и неорганического происхождения и с технологическими особенностями процесса. Так, температура деструкции органических компонентов протекает в довольно большом интервале температур; при этом изменяется константа скорости и энергия активации. Учитывая, что фильтрация газов протекает в ламинарном режиме, скорость фильтрации

v_ϕ в произвольный момент определяется по уравнению Дарси:

$$v_\phi = \frac{K}{\eta} \frac{\Delta P}{l},$$

где η - коэффициент динамической вязкости газа. Па·с, (для воздуха

при 523К $\eta = 2,78 \cdot 10^{-5}$ Па·с;

l - путь фильтрации, м;

K - коэффициент проницаемости, м²,

$$K = n^2 d_n^2 (48(1 - m)),$$

n - теоретический просвет между песчинками

$$n = 0,625 m^{1/4},$$

m - пористость наполнителя;

d_n - диаметр песчинок.

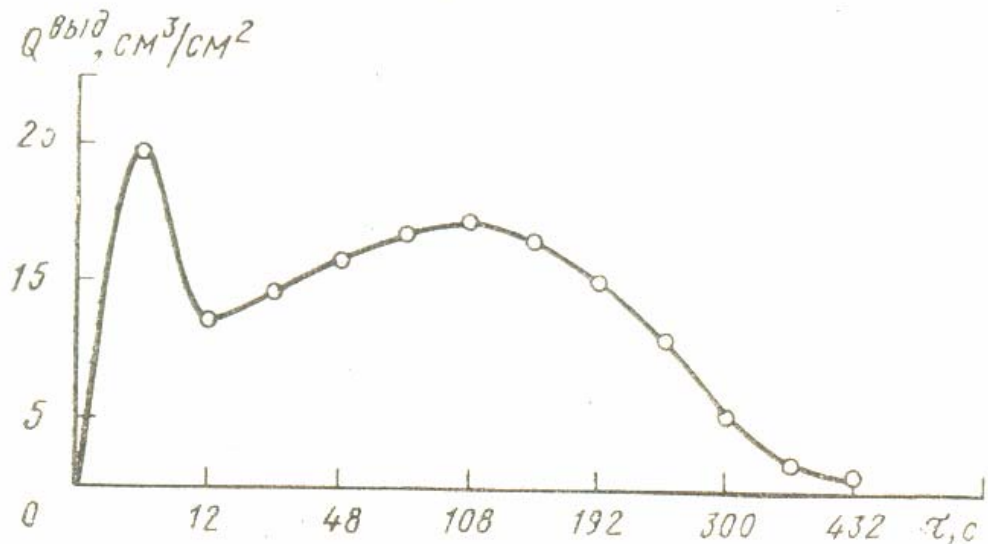
Удельный газовый поток при вакуумировании залитой формы

$$Q_v v_{\phi} m \frac{\rho}{\rho_0},$$

где ρ_0 - плотность воздуха при нормальных условиях ($\rho_0 = 1,205$ кг/м³);

ρ - плотность воздуха при температуре формы в рассчитываемом сечении кг/м³ ($\rho = 352,32/T$).

Количество выделившихся газов рассчитывают по уравнению (1)

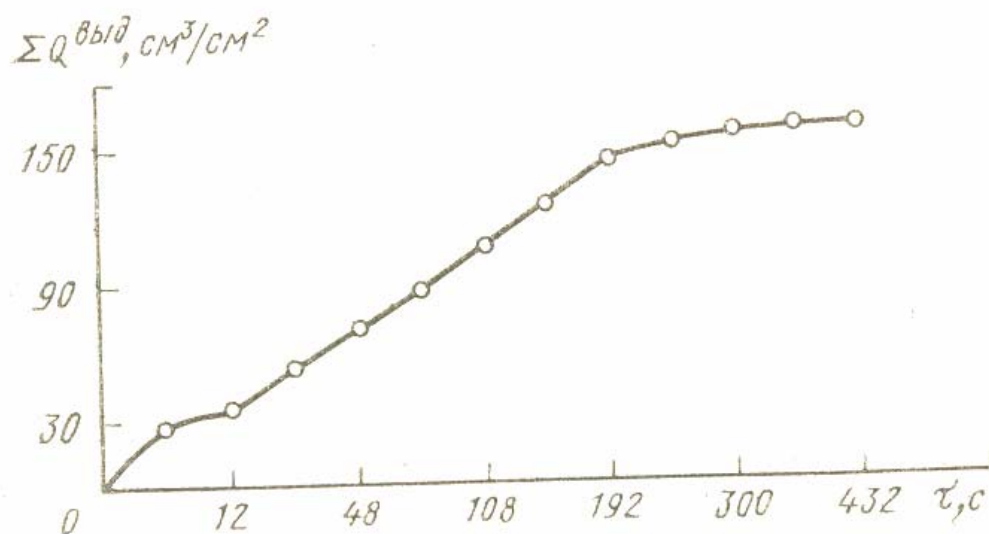


Интенсивность газовыделения в ВПФ в различные моменты времени

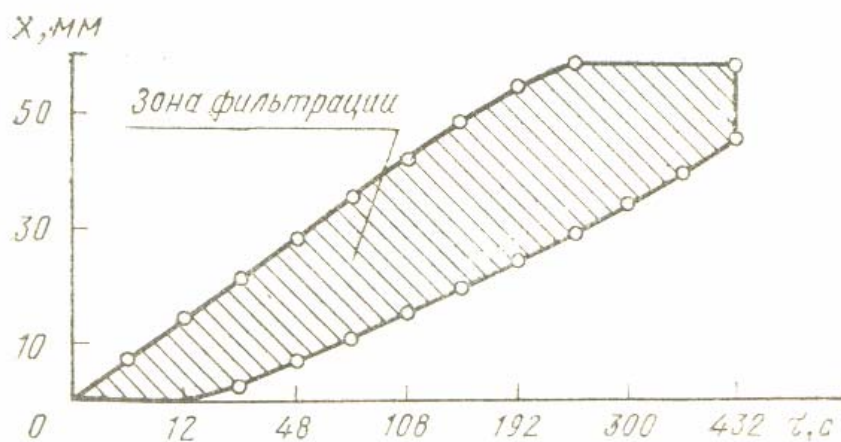
Рисунок 14.

Сначала при заливке формы отмечается скачкообразное выделение газов – первый пик, затем интенсивность газовыделения падает, а далее образуется второй, более продолжительный по времени пик. Под действием теплового удара пленка начинает плавиться и начинает разлагаться на газообразные компоненты. Одновременно под действием перепада давлений в ВПФ жидкая газифицирующая пленка фильтруется в поверхностные слои

наполнителя формы и конденсируется на холодных зернах песка. Вследствие этого интенсивность газовыделения уменьшается. Затем происходит нагрев поверхностных слоев наполнителя теплом отливки, в результате чего постепенно возрастает интенсивность газообразования. Далее, с уменьшением газотворного запаса фильтрата интенсивность газовыделения постепенно вновь уменьшается. Деструкция пленки заканчивается через 9...12 мин от начала заливки.



Общее газовыделение в ВПФ



Положение зоны фильтрации в поверхностном слое ВПФ

Рисунок 15.

В результате прогрева формы теплом отливки газотворный слой в наполнителе меняет свое положение. Причем газовыделение в слое формовочного наполнителя, прилегающего к поверхности отливки, прекращается через 10...15 с от начала контакта металла и пленки. В ходе перемещения фронта газовыделения в глубь формы постепенно расширяется зона фильтрации. Одновременно увеличивается слой наполнителя без филътрата.

Следует отметить, что объем газового потока в наполнитель при заливке ВПФ и при последующем твердении отливки постепенно увеличивается. Это связано с разгерметизацией формы и филътрацией атмосферного воздуха из мест разгерметизации к отсасывающему коллектору.

Состав парогазовой фазы, образующейся при термодеструкции полимерной пленки.

Пленки, используемые при изготовлении вакуумно-пленочной формовки (EVA и СЕВИЛЕН), представляют собой сополимер этилена и винилацетата (их соотношение 1:2).

Основными продуктами реакции разложения полимерной пленки должно быть С, CO₂, CH₄, H₂, углеводороды от C₂ до C₅, уксусная кислота или уксусный альдегид и вода.

При сравнении состава парогазовой смеси, образующейся при термодеструкции на воздухе полимерной пленки EVA и СЕВИЛЕН, заметно различие состава парогазовой смеси в области высоких температур при деструкции в атмосфере воздуха и в гелии для пленки EVA уже при температуре 1573К газовая смесь состоит в основном из простейших газов, а в пленке СЕВИЛЕН из всей гаммы обнаруженных компонентов. С

повышением температуры увеличивается концентрация водорода, а концентрация паров воды уменьшается для обоих случаев.

Дополнительная выдержка газовой смеси при температуре термодеструкции существенно не изменяет ее состав. Отмечается лишь повышение концентрации водорода. По составу парогазовой смеси полимерные пленки EVA и СЕВИЛЕН являются идентичными.

Новый материал – полимерная пленка МИРАВИТЭН по термодеструкции мало отличается от предыдущих, за исключением отсутствия СО во всем исследуемом интервале температур.

Количество и состав парогазовой смеси при пиролизе пленки МИРАВИТЭН дает возможность рассчитать процесс взаимодействия ее с материалом отливки при заливке формы и последующим охлаждением отливки. Это необходимо для управления технологическими режимами изготовления отливки и формирования ее эксплуатационных свойств.

17. ФИЛЬТРАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА В ПОРЫ ПЕСЧАНОЙ ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЫ

Фильтрация металлического расплава в поры песчаной литейной формы. Большинство литейных форм, исключая металлические, имеют пористое строение. При заполнении формы жидкий расплав повторяет ее внутренние очертания, и стремится проникнуть в поры между частицами формы. Металл скрепляет частицы формовочной смеси, что вызывает повышенный износ инструмента при механической обработке отливок и ухудшает товарный вид литья. Для правильного выбора зернового и химического состава смеси, необходимо знать закономерности проникновения металла в поры стенки литейной формы. Силами, способствующими проникновению металла в поры формы, являются гидростатический напор и поверхностное натяжение. Параметрами, препятствующими проникновению металла, являются газовое давление в форме и низкая температура ее прогрева. Максимальная глубина

проникновения металла лимитируется глубиной прогрева формы до температуры плавления, т.к. жидкий металл не может проникнуть в глубь формы, если ее температура ниже температуры ликвидуса металла.

Ликвидус - на фазовых диаграммах линия полного плавления твёрдых фаз. Схожее, но противоположное, понятие - солидус.

Температура ликвидуса (по Н.Yoder, 1976) T_L - это максимальная температура насыщения первичной твёрдой фазой расплава данного валового состава. Выше этой температуры система полностью жидкая. Иными словами, это температура, при которой в равновесных условиях выпадает первый кристалл. Хотя при понижении температуры будет выпадать всё больше кристаллов, возможно получение однородного вещества при $T < T_L$ путём достаточно быстрого охлаждения, т.е. с помощью кинетического ингибирования процесса кристаллизации.

Фа́зовая диагра́мма (диаграмма состоя́ния) — графическое отображение равновесного состояния физико-химической системы при условиях, отвечающих координатам рассматриваемой точки на диаграмме (носит название **фигуративной точки**).

Солидус - линия на фазовых диаграммах, на которой исчезают последние капли расплава, или температура, при которой плавится самый легкоплавкий компонент. Схожий, но противоположный термин, - ликвидус.

Иными словами, солидус - кривая, которая показывает для каждой температуры состав твёрдой фазы, которая может находиться в равновесии с жидкой.

Прогрев формы и капиллярное проникновение металла осуществляется последовательно, поэтому скорость суммарного процесса определяется по более медленному. Для выявления условий проникновения металла в поры формы необходимо рассмотреть каждый из этих процессов.

После прогрева стенки формы до температуры плавления заливаемого металла расплав получает возможность фильтрации в поры формы. Его движение описывают уравнением потенциального течения вязкой несжимаемой жидкости при условии неразрывности. (Уравнение Навье-Стокса)

Рассмотрим систему при следующих допущениях:

1. движение расплава проходит в единичном капилляре произвольного радиуса R_i , имеющим температуру расплава;
2. металлический расплав представляет собой несжимаемую жидкость. Действительно, для большинства металлов коэффициент сжатия $\beta = (20 \dots 200) \cdot 10^{-6}$ Па;
3. в тонком пограничном слое изменение всех величин в направлении, перпендикулярном поверхности твердого тела, проходит быстрее, чем в тангенциальном направлении;
4. движение расплава в капилляре настолько медленное, что может быть описано законами стационарного движения. При малых скоростях течение жидкости имеет ламинарный характер.
5. расплав течет вдоль капилляра в направлении x (течений в других направлениях нет).
6. диаметр капилляра значительно меньше его длины.
7. на поверхности расплава, заполняющего капилляр, действует капиллярная сила

$$P_{\sigma} = \frac{2\sigma}{R} \cos \theta ,$$

где σ - поверхностное натяжение расплава, Н/м;

θ - угол смачивания материала формы расплавом, град;

8. внешнее избыточное давление на поверхность расплава
намного меньше капиллярного.

Принятые допущения позволяют применить для расчета скорости проникновения металла в поры формы формулу Пуазейля:

$$v = \frac{1}{8\eta} \frac{dP}{dx} R^2,$$

где dP/dx – градиент давления в движущем металле.

Для расчета скорости проникновения металла в поры формы необходимо принять соответствующий закон изменения градиента давления по длине капилляра. Допустим, что

$$\frac{dP}{dx} = \frac{\Delta P}{x}, \quad (1)$$

где ΔP - перепад давления в капилляре на участке длиной x

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R_i} \cos \theta - \rho g x, \quad (2)$$

где ρ – плотность жидкого металла, кг/м³

После подстановки ф. (2) в ф. (1) получим

$$\frac{dP}{dx} = \frac{2\sigma / R_i (\cos \theta - \rho g x)}{x}; \quad (3)$$

$$v = \frac{1}{8\eta} \frac{2\sigma / R_i (\cos \theta - \rho g x)}{h} R_i^2,$$

где h – максимальная высота подъема металла в капилляре.

Продолжительность движения жидкого металла по капилляру определяется уравнением:

$$\tau = \int_0^x \frac{1}{v} dx. \quad (4)$$

С учетом формулы (3)

$$\tau = \int_0^x \frac{8\eta h}{2\sigma / R_i (\cos \theta - \rho g x)} dx.$$

Решением этого уравнения является:

$$\tau = \frac{4\eta h^2}{\sigma R_i \cos \theta} \quad (5)$$

Время движения жидкого металла по вертикальному капилляру есть величина конечная, зависящая от вязкости, поверхностного натяжения и размера пор в стенке формы.

Поры в стенке литейной формы имеют самое разнообразное сечение. Для определения времени и глубины проникновения жидкости металла в поры литейной формы используют два метода: 1) задают определенную периодичность изменения формы сечения капилляра; 2) вводят в формулу

(1) поправочный коэффициент, учитывающий форму капилляров. Первый метод более точный, но второй чаще используют в производстве, хотя он не дает возможности установить закономерность изменения времени проникновения металла в поры формы в зависимости от зернового состава смеси.

Глубина проникновения жидкого металла в поры формы не является величиной постоянной и может менять в довольно широком диапазоне (гистерезис проникновения). Глубина проникновения будет зависеть от свойства формы (размера пор и их геометрии)

Гистерезис (от греч. hysteresis — отставание, запаздывание), явление, которое состоит в том, что физическая величина, характеризующая состояние тела (например, намагниченность), неоднозначно зависит от физической величины, характеризующей внешние условия (например, магнитного поля). Г. наблюдается в тех случаях, когда состояние тела в данный момент времени определяется внешними условиями не только в тот же, но и в предшествующие моменты времени. Неоднозначная зависимость величин наблюдается в любых процессах, т.к. для изменения состояния тела всегда требуется определенное время (время [релаксации](#)) и реакция тела отстает от вызывающих её причин. Такое отставание тем меньше, чем медленнее изменяются внешние условия. Однако для некоторых процессов отставание при замедлении изменения внешних условий не уменьшается. В этих случаях неоднозначную зависимость величин называется гистерезисной, а само явление — Г.

Гистерезис проникновения увеличивается при уменьшении размера зерен смеси. Поэтому глубина проникновения металла в поры формы увеличивается в случае применения мелкозернистой смеси.

Внешнее давление влияет незначительно на глубину жидкого металла в поры стенки формы и шероховатость поверхностного слоя отливки. Т.к. формовочные смеси подбирают из условия несмачиваемости их жидким

металлом, силы капиллярного давления препятствуют проникновению металла в поры формы.

Если давление металла превысит капиллярное давление, то металл проникает в поры формы на глубину до половины диаметра частиц (при условии, если форма холодная). Давление при котором начинается проникновение металла в поры формы называется *критическим*.

Если формовочная смесь смачивается жидким металлом, то металл проникает в поры формы независимо от внешнего давления и металлостатического напора. В этом случае глубина проникновения металла зависит от глубины прогрева формы до температуры плавления металла.

Глубину проникновения металла в поры формы можно уменьшить закупоркой пор специально введенными в формовочную смесь мелкодисперсными наполнителями (пылевидным кварцем, цирконовой мукой, асбестовой крошкой.)

Глубина проникновения металла в поры формы зависит от степени уплотнения формы. Это связано с тем, что при увеличении плотности глина выжимается с поверхности частиц в поры и закупоривает их. В результате повышенную чистоту поверхности следует ожидать в отливках, полученных в формах с использованием высоких давлений.

Механизм фильтрации расплава в поры стенки литейной формы.

Попадая в полость литейной песчаной формы, расплав повторяет микрошероховатость поверхностного слоя формы. Точность воспроизведения зависит от поверхностного натяжения на границе расплав-форма и угла смачивания. В головной части фильтрат интенсивно охлаждается. Скорость охлаждения расплава можно оценить. Если принять, расплав с коэффициентом теплоотдачи α_1 охлаждается в капилляре с постоянной температурой $T_{кр}$.

Учитывая скорость охлаждения, время кристаллизации расплава в капилляре можно определить по модифицированному уравнению Хворина:

$$t_1 = \left[\frac{C_1 \rho_2 R (T_{зал} - T_{кр})}{1,128 b_2 (T_{зал} - T_{\phi})} \left(1 + \frac{b_2}{b_1} \right) \right]^2,$$

Где R – приведенный размер капилляра,

C_1 – теплоемкость;

$T_{зал}$ – температура заливки;

$T_{кр}$ – температура кристаллизации;

T_{ϕ} – температура формы.

Анализ показывает, что расплав в узком сечении капилляра в первоначальный момент, мгновенно застывает. Поверхность отливки в местах с малым сечением (до 5 мм) оказалась с малой шероховатостью, а в местах с большим сечением – со значительным пригаром.

По мере прогрева формы теплом отливки головные части струек расплава в капиллярах формы расплавляются. К этому времени температурный напор на границе головная часть потока - стенка капилляра уменьшается, что увеличивает время кристаллизации расплава в капиллярах формы. Этому увеличению способствует то, что теплопроводность металла больше, чем теплопроводность формы. Следовательно, плотность теплового потока в головной части струйки металла превышает плотность теплового потока в материале формы.

Расплавление головной части струйки металла не приводит к развитию капиллярной фильтрации. Для нового движения расплава в капилляре необходимо внешнее воздействие (возмущение). Им могут быть: изменение

металлического напора (во время заливки формы); микроразрывы в полости литейной формы; «хлопки» газового потока при выходе из формы в атмосферу цеха; вибрация и т.д. В результате расплав перемещается в глубь стенки формы до следующего сужения или расширения. Следующее перемещение требует очередного внешнего воздействия и будет продолжаться до тех пор, пока температура головной части фильтрата не опустится ниже температуры остановки расплава. $T_{ост}$.

Т.О. глубина фильтрации расплава контролируется глубиной прогрева поверхностного слоя литейной формы до температуры $T_{ост}$. Характер движения в капиллярах имеет скачкообразный характер.

Кроме температуры на глубину фильтрации расплава влияют неоднородность формы по объему и неравномерность уплотнения; конфигурация отливки; газовая среда в полости литейной формы.

Если газовая среда в полости литейной формы имеет окислительный характер, свежееобразованные оксиды металла обладают повышенной активностью и, вступая во взаимодействие с материалом формы, способствуют образованию тугоплавких шлаков. Последние смачивают материал формы и расплав. Наличие легкоплавких шлаков увеличивает конвективную составляющую теплообмена, а следовательно, глубину прогрева литейной формы до $T_{ост}$. Капиллярные силы способствуют фильтрации расплава, что помогает работе так называемого капиллярного насоса. Как следствие, глубина фильтрации резко возрастает, что ведет к увеличению пригара.

Т.О. окислительно-восстановительные свойства газовой среды на границе раздела металл – форма оказывают влияние на глубину фильтрации расплава, его величину и прочность сцепления с поверхностью отливки.

18. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ РАСПЛАВ-МАТЕРИАЛ ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЫ

Окисление поверхности отливок в среде кислорода.

От чистоты поверхности в значительной степени зависят физико-механические свойства отливок. Литейная корочка, которая снимается при механической обработке, обладает повышенной прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью. Оксиды снижают эти положительные свойства отливок. Сплав взаимодействует на границе раздела конденсированных фаз (твердое тело – газ, твердое тело – жидкость, жидкость – газ). Реакции, протекающие на поверхности раздела фаз, очень чувствительны даже к незначительным дефектам. Наличие примесей в металле оказывает основное влияние на протекание поверхностных реакций. Ничтожное количество примесей, сконцентрированных в поверхностном слое (ПАВ), может вызвать селективное окисление. Кроме того, физические свойства оксидов, их коэффициент диффузии изменяются даже от следов примесей, что влияет на ход реакции взаимодействия металла с кислородом.

Адсорбция кислорода на поверхности твердого тела. Окисление – сложный гетерогенный процесс. В этом процессе выделим ряд стадий диффузионного и кинетического характера: подвод кислорода к поверхности металла; адсорбция молекул на поверхности; диссоциация молекул кислорода на атомы; поглощение атомов кислорода конденсированной фазой (растворение или химическая реакция); диффузия продуктов реакции в объеме или поверхностном слое конденсированной фазы (рост окарины). В зависимости от изменения внешних условий процесс окисления может быть прерван на любой из этих стадий и направлен по необходимому пути.

Адсорбция является обратимым процессом, изотерму адсорбции описывают формулой

$$\theta = \frac{(K)P}{1 + KP},$$

$$P = \theta / (K + (1 - \theta))$$

или

Для газовой смеси

$$P = \frac{\theta}{K_1(1 - \theta)(1 - K_2\theta)},$$

K_1 и K_2 – константы, приближенно учитывающие притяжение адсорбат – адсорбент, адсорбент – адсорбат соответственно.

θ - коэффициент заполнения поверхности.

Значения K_i и $\Delta G_{\text{адс}}$ зависят от коэффициента заполнения поверхности.

Если между адсорбированными частицами существуют силы взаимного притяжения, то с увеличением θ возрастают K_i и $\Delta G_{\text{адс}}$, и, наоборот, если адсорбированные частицы взаимно отталкиваются, то с увеличением θ уменьшаются K_i и $\Delta G_{\text{адс}}$.

При низких температурах возможны физическая и химическая адсорбции кислорода на поверхности металла. Количественно адсорбция характеризуется теплотой процесса, которая зависит от коэффициента заполнения поверхности. С увеличением θ теплота адсорбции уменьшается. В справочниках обычно дают значения теплоты адсорбции при наиболее низкой степени заполнения поверхности.

Значения теплот адсорбции на начальном этапе всегда больше значения теплот образования соответствующих оксидов. Взаимодействие металла с кислородом начинается с адсорбции кислорода.

Атомы металла находящиеся на поверхности, стремятся соединиться с атомами кислорода и образовать пленку, внутренняя поверхность, которой состоит из атомов металла, а внешняя – из атомов кислорода.

Атомы кислорода на поверхности металла можно рассматривать как двухмерный газ, который можно диффундировать как по границам зерен металла, так и по всему объему.

При высоких температурах энергия поверхностной (граничной) диффузии меньше объемной:

$$\Delta G_{\text{диф.гр}} < \Delta G_{\text{диф.об}}$$

Под действием концентрационных сил атомы кислорода проникают вглубь металла. Изменение температуры влияет на изменение коэффициентов граничной и объемной диффузии. При низких температурах преобладает граничная диффузия, а при высоких объемная.

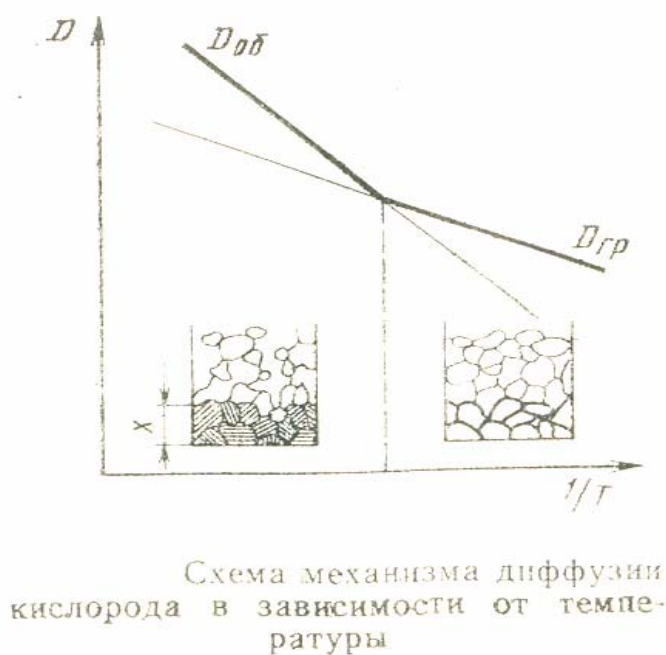


Рисунок 16.

При диффузии кислорода по объему металла атомы металла и кислорода стремятся к пространственному распределению, которое имеется в оксиде, что требует значительной энергии активации.

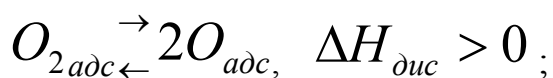
Хемосорбированный кислород и оксид кислорода не всегда четко различаются.

На поверхности металла или достаточно крупного кристалла оксиды имеют определенную структуру, которую можно обнаружить рентгено- или электронографическими методами. Если металл настолько измельчен, что размеры частиц не превышают размера нескольких кристаллических ячеек, или металл имеет пористую структуру, а поры сообщаются с окружающей средой отличить хемосорбированный кислород от оксида кислорода практически невозможно.

Хемосорбированный кислород изменяет физические и химические свойства металла. Поверхностная пленка кислорода может вызвать повышение коэффициента упрочнения металла при одновременном возрастании хрупкости; также увеличение угла смачивания металла оксидами (своими и оксидами других металлов); химической стойкости металла в различных средах.

Термодинамика газового окисления металлов при отсутствии растворов.

Процесс окисления металлов начинается с адсорбции кислорода и его диссоциации на поверхности металла:

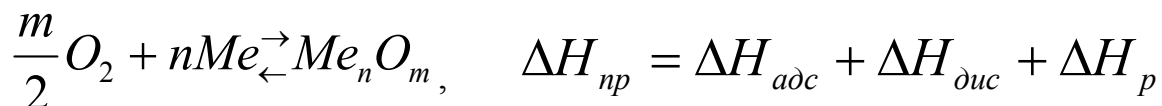


Адсорбированный атомарный кислород вступает во взаимодействие с металлом:



Разделить эти три процесса практически невозможно. Их суммируют и рассматривают процесс окисления без разделения на этапы.

Алгебраическую сумму представим в виде:



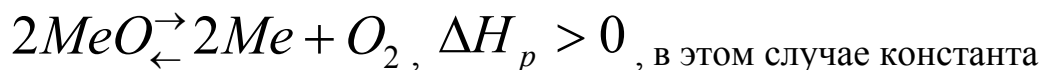
Энергия адсорбции кислорода на поверхности металлов и энергия его диссоциации близки по абсолютной величине, но противоположны по знаку.

Т.к. $\Delta H_{адс}$ для большинства металлов неизвестно, предварительных

термодинамических расчетах $\Delta H_{адс}$ и $\Delta H_{дис}$ считают взаимоскомпенсированными.

При расчетах окисления в качестве предикторов выбирают температуру и давление в системе. Выбор этих предикторов определяют силовую функции – энергию Гиббса. Знак ΔG зависит от записи направления реакции: ΔG - соответствует прямой реакции; $-\Delta G$ - обратной реакции.

Чтобы устранить путаницу в знаках и получить возможность сравнивать константы равновесия реакций окисления, нужно, чтобы свободный кислород с коэффициентом, равным единице, находился в правой части уравнения:



равновесия примет вид $K_p = P_{O_2}$ (при отсутствии растворов):

$$\Delta G_p = -RT \ln K = -RT \ln P_{O_2} \quad (1)$$

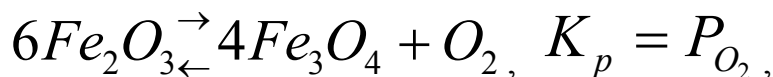
Величина ΔG_p характеризует термодинамическую прочность оксидов, или сродство металлов к кислороду.

Для реакций типа $2MeO \rightleftharpoons 2Me + O_2$ изменение энтропии $\Delta S_p > 0$. Следовательно, с увеличением температуры значение ΔG будет уменьшаться.

Металлы с переменной валентностью образуют с кислородом несколько оксидов. Например, железо образует группу оксидов: FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃-FeO₃; титан – TiO-Ti₂O₃-Ti₃O₅-TiO₂; медь – Cu₂O-CuO. Чем выше валентность металла в оксиде, тем больше энергия его образования в пересчете на один атом металла. Значит, с повышением валентности металла термодинамическая прочность его оксидов уменьшается.

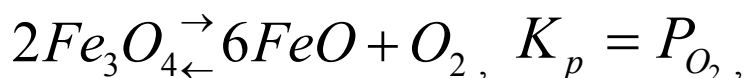
Система Fe-O. (по В.А. Кистяковскому)

Изменение устойчивости оксидов железа проследим по диссоциации Fe₂O₃. При нагревании гематит, или красный железняк, Fe₂O₃ диссоциирует с образованием магнетита (магнитного железняка).



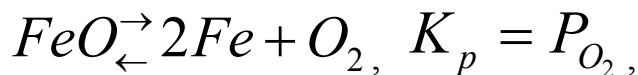
$$\ln P_{O_2} = -26066/T + 21,12.$$

При $T=1648K$ $P_{O_2}=20\text{кПа}$. Это означает, что при 1648K (1375°C) гематит диссоциирует в атмосфере воздуха с образованием магнетита и кислорода. Дальнейший нагрев или уменьшение парциального давления кислорода ведут к диссоциации магнетита:



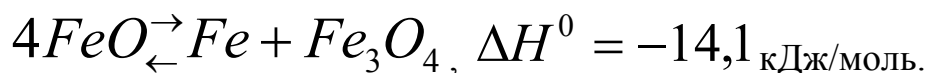
$$\ln P_{O_2} = -32056/T + \ln T + 14,56.$$

Еще большие температуры или дальнейшее понижение парциального давления кислорода ведут к диссоциации, или полному восстановлению, закиси железа:



$$\ln P_{O_2} = -26868/T + \ln T + 8,41.$$

Термодинамические расчеты показывают, что железо не может существовать одновременно со всеми своими оксидами. Действительно для системы Fe-FeO-Fe₃O₄-Fe₂O₃-O₂ число степеней свободы С= -1. Это означает, что такая система не может существовать ни при каких значения температур и парциальных давлений кислорода (при f=2). Если исчезает одна из фаз, то С=0. Такая система существует при строго определенных парциальном давлении кислорода и температуре. Изменение одного из параметров влияет на общее число фаз в системе. При низких температурах закись железа неустойчива и распадается:



Повышение температуры способствует исчезновению либо Fe, либо Fe₃O₄.

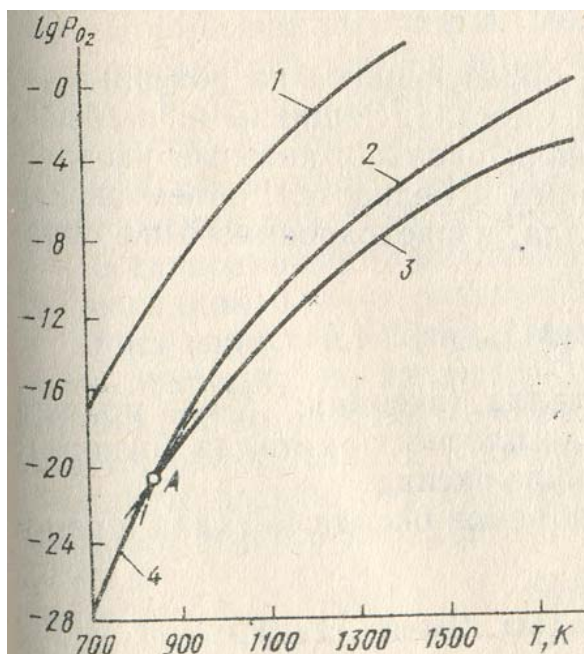


Рис. 11.3. Парциальное давление кислорода над оксидами железа при различной температуре:
1 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$; 2 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{FeO}$; 3 — $\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}$; 4 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}$

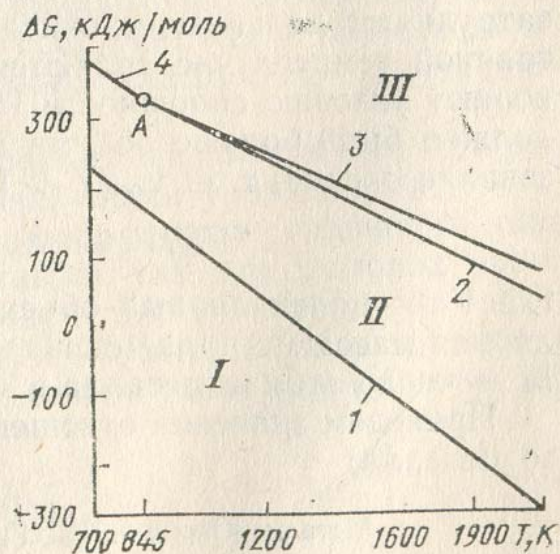


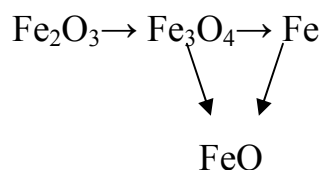
Рис. 11.4. Изменение энергии Гиббса для оксидов железа в зависимости от температуры (1—4 — как на рис. 11.3)

Рисунок 17.

В точке А существует четыре фазы: Fe, Fe_3O_4 , FeO, O_2 . Температуру в этой точке можно определить из условия существующих фаз, и она равна $T_A = 843\text{K}$.

Зависимость энергии Гиббса различных оксидов железа отражена на рис 2. В области I устойчив гематит Fe_2O_3 , в области II — магнетит Fe_3O_4 , а в области III — устойчиво свободное железо.

Т.о., диссоциацию железа можно представить такой последовательностью:



Но нужно отметить, что в реальных (неравновесных) условиях в окалине на поверхности отливки могут существовать все три вида оксида

железа. Это связано с тем, что для достижения равновесия требуется определенное время, которое при низких температурах измеряется годами. Однако с течением времени один из неравновесных оксидов исчезает.

Рост оксидной пленки. Оксиды, образующиеся на поверхности, затрудняют дальнейшее окисление металла. Защитными при постоянной температуре являются пленки оксидов, которые удовлетворяют условию сплошности: объем оксида должен быть больше объема металла, израсходованного на образование оксида:

$$V_{ок} / V_m = (M_{ок} \rho_m) / (M_m \rho_{ок} m) > 1 ,$$

где V – молекулярный объем металла (оксида); M – молекулярная масса металла (оксида); ρ – плотность металла (оксида); m – число атомов металла в молекуле оксида.

Необходимо отметить если $V_{ок} / V_m > 2,0...2,5$, то пленки оксидов в результате появления значительных напряжений могут отслаиваться от поверхности металла, растрескиваться и, таким образом, терять защитные свойства.

Но даже плотные защитные пленки оксидов не предохраняют полностью металл от окисления, причиной являются перемещение катионов металла, или анионов кислорода по слою оксидов.

Атомы кислорода, адсорбируясь на поверхности оксида, диссоциируют и, притягивая электроны металла, превращаются в ионы кислорода (прохождение электронов через пленку возможно путем взаимного обмена вдоль ионных цепей). Ионы кислорода притягивают катионы металла с поверхности оксида, образуя дополнительный слой оксидов. На освободившихся местах остаются пустоты, переходящие в оксидный слой (дефект Шотки). Они могут собираться на границе металл-оксид и образовывать поры.

Рост пористой пленки. Пленки, не образующие сплошного плотного покрытия, не являются защитными, т.к. кислород может свободно проникать через них к поверхности металла. Скорость реакции в данном случае не зависит от толщины пленки.

Скорость роста толщины пленки подчиняется линейному закону роста толщины пленки.

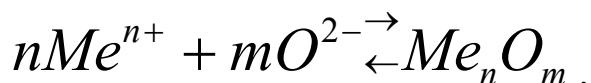
$$h = K_v \tau + const$$

Действие этого закона можно наблюдать при окислении на воздухе щелочных металлов магния, вольфрама молибдена, а также сплавов, которые содержат значительное количество этих металлов.

Рост защитной пленки. Защитные пленки затрудняют диффузию кислорода к поверхности металла, в результате увеличение их толщины замедляется.

Процесс образования сплошной защитной пленки протекает в такой последовательности.

1. переход ионов и электронов из металла в оксид.
2. Перемещение ионов и электронов в слое оксида.
3. Перенос кислорода к поверхности раздела оксидная пленка-газ.
4. Адсорбция кислорода на поверхности оксидной пленки.
5. Ионизация адсорбированного кислорода.
6. Перемещение ионов кислорода в слое оксида металла.
7. Реакция образования оксида.



Реакции пунктов 2 и 6 , протекают параллельно, остальные – последовательно. Суммарную скорость процесса представляет скорость самой медленной реакции: при низких температурах – это диффузия ионов и катионов, при высоких – реакция окисления.

В первом случае рост толщины пленки подчиняется параболическому закону:

$$h^2 = K_2 \tau + const.$$

Во втором случае, когда скорость роста пленки ограничивается скоростью реакции окисления и диффузии, толщина пленки подчиняется степенному закону роста:

$$K_1 h^2 + K_2 h = K_1 K_2 \tau + const.$$

Следует отметить, что окисление ряда металлов при изменении внешних условий осуществляется по разным законам.

Также на характер окисления металлов влияет наличие примесей. Например, небольшое количество магния в расплавленном алюминии окисляется не по параболическому закону, как алюминий, а по линейному, т.к. образуется рыхлая пленка MgO, добавка 0,002% Be к расплаву магния практически предотвращает окисление магниевых сплавов.

19. ПРИГАР

Виды пригарной корки.

Пригар на отливках является одним из самых распространенных дефектов, значительно увеличивающим трудоемкость обрубных и очистных работ.

На протяжении многих лет литейщики изучают механизм образования пригара и разрабатывают методы борьбы с ним. Однако до сих пор еще не найдены способы полного устранения пригара во всех случаях практики. Такое положение объясняется чрезвычайной сложностью процессов, происходящих на поверхности раздела металл-форма и приводящих к образованию пригара.

Пригаром обычно называют неметаллическую корку, прочно удерживаемую на поверхности отливки и состоящую из зерен формовочного

материала и цементирующего вещества.

Разделение пригара на разные виды, является условным, и в реальных отливках можно обнаружить одновременное существование всех или, по крайней мере, двух видов пригаров. Следовательно, пригар на отливках всегда бывает комбинированным.

Механический пригар — корка сцементирована металлом, проникшим в поры формы.

Термический пригар — корка сцементирована сплавившимися составными частями формовочной смеси или легкоплавкими силикатами, образовавшимися в форме.

Химический пригар — корка сцементирована соединениями типа шлаков, образовавшимися при взаимодействии отливки и формы. Рассмотрим условия образования каждого вида пригара.

Механический пригар

Механический пригар образуется при проникновении в поры формовочной смеси жидкого сплава или маточного раствора, т. е. в тех случаях, когда с поверхностью формы соприкасается жидкий металл или полужатвердевшая корочка отливки. Следовательно, пригар может образовываться, если температура на поверхности раздела металл-форма будет превышать температуру солидуса данного сплава. Механический пригар будет увеличиваться при повышении температуры заливки металла, увеличении интервала кристаллизации сплава, массивности отливок или отдельных их частей («тепловые» узлы), уменьшении теплоаккумулирующей способности формовочных смесей, форм и стержней.

Механический пригар может образовываться в том случае, когда ферростатическое давление металла превысит определенное «критическое» сопротивление смеси. Поэтому увеличение давления металла сверх этого

«критического» неизменно ведет к резкому возрастанию механического пригара. Это явление объясняется следующим. Скорость отдачи тепла струйкой металла стенкам канала уплотненной формовочной смеси не зависит от скорости течения металла, так как отвод тепла определяется формой в целом.

За промежуток времени, в течение которого кончик струйки металла затвердевает, увеличение давления приводит к увеличению скорости движения струйки, т. е. ее дальнейшему перемещению на большую глубину. Проникновение металла увеличивает передачу тепла формой, что, в свою очередь, приводит к более быстрому прогреву глубоких слоев формы и, следовательно, к увеличению общей скорости и глубины проникновения металла.

В конце струи металла, заполняющего форму, непрерывно образуется твердая корочка. Твердая корочка образуется также в конце каждой струйки металла, проникающего в поры формы. Повышение температуры содействует растворению этой корочки в металле, а повышение давления — ее прорыву, что в целом приводит к росту механического пригара. Упрощенно критическое давление $P_{кр}$ при котором металл и может проникнуть в поры формы, определяется из отношения I

$$P_{кр} = P_{кап} + P_{газ},$$

где $P_{кр}$ — критическое давление, соответствующее началу образования пригара, в кГ/см^2 ;

$P_{кап}$ — капиллярное противодействие в кГ/см^2 ;

$P_{газ}$ — газовое противодействие в кГ/см^2 ;

$$P_{кап} = \frac{2\sigma \cos \theta}{gr}$$

где σ — поверхностное натяжение жидкого металла на границе с газом в эрг/см^2 ;

θ — краевой угол смачивания;

r — радиус поры в см;

g — ускорение силы тяжести в см/сек².

Следовательно, образование механического пригара предотвращается, если:

$$P_{кр} < P_{кап} + P_{газ}$$

$P_{кап}$ увеличивается, если уменьшается радиус пор, величин, которых тем меньше, чем тоньше структура наполнителя. Следует заметить, что величина пор будет зависеть не только от структуры смеси, но и от условий ее спекания при высоких температурах. Введение некоторых добавок, в обычных условиях снижающих пригар (например, глины, бентонита, жидкого стекла), в тяжелых тепловых условиях при значительном давлении металла может приводить к спеканию смеси, увеличению размера пор и возрастанию механического пригара. $P_{кап}$ уменьшается при уменьшении величины поверхностного натяжения металла и снижении краевого угла смачивания.

С увеличением температуры чугуна его поверхностное натяжение обычно снижается, и соответственно с увеличением температуры заливки чугуна увеличивается опасность образования механического пригара.

При стальном литье эта опасность относительно меньше, так как увеличение температуры стали, приводит не к уменьшению, а к увеличению поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение стали существенно снижается при увеличении содержания в ней углерода, фосфора, серы, кислорода азота. Поэтому увеличение содержания этих компонентов в стали, может приводить к увеличению механического пригара.

Величина краевого угла смачивания зависит от ряда факторов: типа сплава, степени его окисленности, продолжительности контакта жидкой и твердой фаз, размера зерен формовочных смесей и др.

Отметим установленную зависимость степени смачивания от химического состава поверхностных слоев жидкого металла и формы. Чем больше химический потенциал реакций, протекающих на поверхности раздела металл—форма, тем меньше краевой угол смачивания. Поэтому увеличение степени окисленности стали резко уменьшает краевой угол смачивания при изготовлении форм из кварцевого песка (рис. 1) и значительно в меньшей мере при изготовлении форм из хромомagneзита или хромистого железняка (рис. 1, б)

Таким образом, применять хромомagneзит и хромистый железняк особенно эффективно при наличии в форме окислительной среды.

В случае нейтральной или восстановительной среды вполне удовлетворительные результаты дает использование кварцевых песков. Влияние размера зерен песка на условия смачивания зависит от контакта металла с поверхностью зерен и с газом, находящимся в порах смеси.

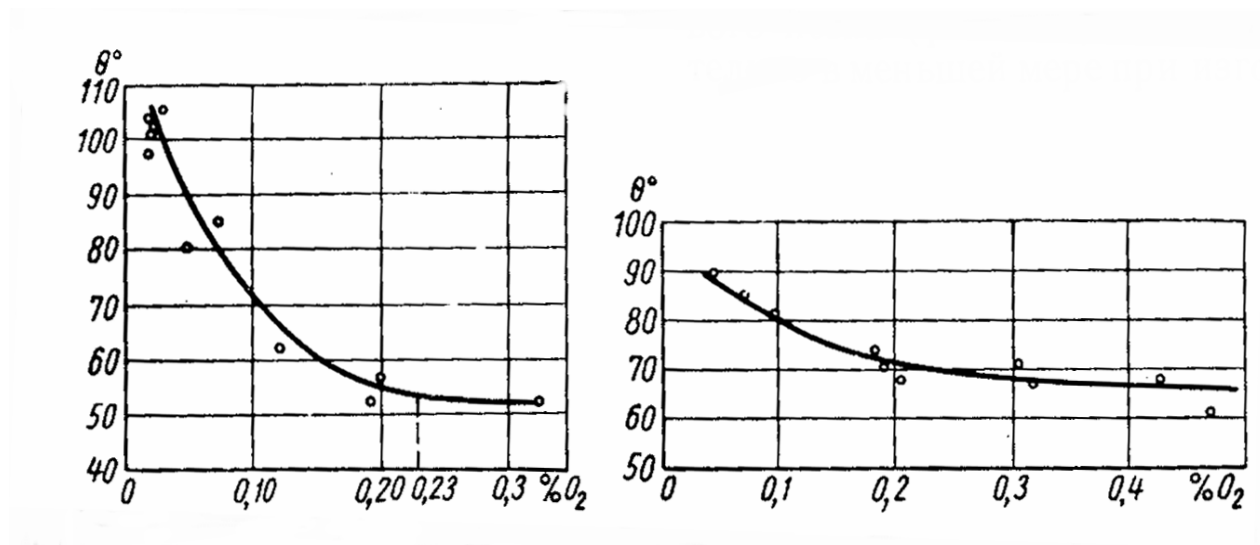


Рисунок 18. Влияние окисленности жидкого металла на краевой угол смачивания:

а—кварцевого песка; б—хромистого железняка.

Установлено, что при отрицательном смачивании ($\cos\theta < 0$) независимо от газовой среды увеличение размера зерен приводит к значительному увеличению смачивания. При положительном смачивании ($\cos\theta > 0$) изменение размера зерен не влечет за собой изменения краевого угла смачивания, повышение температуры металла в пределах до 100°C над ликвидусом не изменяет величины краевого угла смачивания.

Из формулы видно, что величина $P_{\text{кр}}$ в значительной мере зависит от $P_{\text{кап}}$, т. е. от противодействия газов в порах смеси. Дополнительные исследования, позволили определить величину избыточного давления газа в стенках формы:

$$P_{\text{газ}} = \frac{a\sqrt{\tau}}{\frac{cV}{S} + \frac{\mu\tau}{S}}$$

где,

a —удельная константа газовыделения см-мин, $a = qm$,

где q — величина газотворности единицы объема формовочной смеси $\text{см}^3/\text{см}^3$;

τ —коэффициент прогрева, определяющий интенсивность нагрева формовочной смеси до температуры газификации газотворных веществ 1 см-мин $^\circ\text{C}$;

τ — время от начала заливки в мин;

V — объем пор в смеси в см^3 ;

$\mu\tau$ — пропускная способность стержня или формы, прямо пропорциональная газопроницаемости и приведенному сечению газового потока в стержне или форме и обратно пропорциональная длине фильтрации газа;

S — поверхность контакта металла и формы в см^2 ;

c — константа.

Анализ зависимости позволяет определить, какие факторы содействуют увеличению $R_{\text{кап}}$ какие снижают его величину.

В частности, утонение структуры наполнителя, уменьшение размера пор и соответственно уменьшение газопроницаемости смеси будет увеличивать $R_{\text{газ}}$ и уменьшать возможность образования механического пригара.

Толщина механического пригарного слоя зависит от газопроницаемости формовочной и, коэффициента аккумуляции тепла формой, давления металла на форму, жидкотекучести залитого металла, вязкости пригарной жидкости, теплофизических свойств металла и приведенной толщины отливок.

На практике для борьбы с механическим пригаром следует применять пески с мелкой структурой (например, по ГОСТ 2138-56, группа 016), использовать краски, а в необходимых случаях пасты, шире применять смеси, обладающие повышенным коэффициентом аккумуляции тепла (например, хромомагнетитовые смеси и смеси с хромистым железняком для стальных отливок).

Термический пригар.

Термический пригар представляет собой спекшуюся массу формовочной или стержневой смеси. В простейшем случае спекание может произойти за счет расплавления или размягчения отдельных недостаточно огнеупорных зерен (примесей), содержащихся в составе исходных формовочных материалов, или неорганических связующих материалов. В других, более сложных условиях процесс спекания происходит в результате взаимодействия различных, иногда очень огнеупорных составных частей смеси и образования при таком взаимодействии новых легкоплавких силикатных соединений. Свободные от примесей пески и глины отличаются очень высокой тугоплавкостью (кварц SiO_2 ; при нагревании претерпевает ряд аллотропических изменений и плавится при 1710°C , каолинит

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ теряет свою конституционную воду, разлагается и плавится при температуре примерно 1780° . Вместе с тем, смеси песка и глины всегда имеют пониженную температуру плавления.

Толщина корки термического пригара определяется температурой затвердевания образовавшихся в форме силикатов и глубиной прогрева формы до этой критической температуры.

Термический пригарный слой, как это видно из классификации либо не связан с отливкой, либо умеренно связан с ней. Термический пригар, если он не сопровождается окислением залитого сплава, проявляется в виде спекшейся корки смеси, которая при ударах отходит от отливки и рассыпается на отдельные комья.

Борьба с термическим пригаром осуществляется в основном созданием условий, препятствующих спеканию формовочных материалов, и мерами, сокращающими силы сцепления между отливкой и пригарной коркой. К последним относится создание в форме восстановительной среды.

Например, при литье чугуна уголь, вводимый в состав облицовочных смесей, а также углеродистые материалы для красок, натирок и припылов должны выбираться с таким расчетом, чтобы среда, обеспечивающая восстановление окислов металла на поверхности отливок, могла сохраняться в форме в течение всего времени, пока, пригарная, жидкость не перейдет в твердое состояние. Для отливок различной величины и массивности это время может значительно колебаться.

Создание в форме восстановительной или нейтральной среды в ряде случаев оказывает положительное влияние не только на условия образования термического пригара, но и на условия образования других видов пригара.

Так, Л. Е. Плотинский показал, что создание восстановительной среды в форме и нанесение на ее поверхность каменноугольной смолы позволяет получать стальные отливки (в том числе из высоколегированных хромоникелевых сталей) с поверхностью, свободной от плен и пригара.

Р. И. Бучин получил совершенно чистую поверхность изделий небольшого веса из нержавеющей стали, отлитых в сырые формы, продуваемые азотом в течение 15—20 сек до начала заливки и в процессе заливки.

При изготовлении чугунных отливок с использованием смесей с жидким стеклом создание в форме восстановительной среды оказывается недостаточным. Для получения чистой, свободной от пригара поверхности чугунных отливок формы и стержни необходимо окрашивать.

Химический пригар.

Химический пригар возникает при взаимодействии окислов металла, находящихся на поверхности отливки с формовочным материалом.

Цементирующая пригар жидкость представляет собой. Сложное силикатное соединение, обогащенное металлическими окислами (FeO, MgO и др.), дополнительно понижающими температуру затвердевания пригарной корки.

Глубина проникновения в формовочную смесь окислов металла или легкоплавких соединений, образующихся на границе форма-металл, определяется рядом факторов: температурой затвердевания легкоплавких соединений, количеством окислов металла, в свою очередь зависящих от атмосферы литейной формы, глубиной прогрева формы до температуры затвердевания окислов или легкоплавких соединений, смачиваемостью окислами или легкоплавкими соединениями материала формы. Диффузия окислов может происходить и при температурах, более низких, чем температура их затвердевания. Поэтому образование химического пригара возможно и в том случае, если металлические окислы не будут легкоплавкими.

При наличии окислов металла с низкой температурой плавления принципиально возможен и обратный процесс—диффузия тугоплавких компонентов формовочной смеси (например, SiO_2) в жидкие окислы.

Наконец, жидкая фаза может образоваться за счет взаимодействия твердых окислов с нерасплавленными составными частями формовочной смеси, для этого необходим тесный контакт между ними, достаточное время и наличие такого количественного соотношения веществ, при котором получаются легкоплавкие соединения.

Особенностью химического пригара является значительная насыщенность пригарной жидкости окислами металла.

Благодаря повышенной основности этой жидкости она интенсивно действует на зерна песка, растворяя в себе кремнезем. По сравнению с термическим пригаром корка химического пригара является значительно более слитной, содержащей гораздо меньше нерастворенных и неизменных зерен кварца.

Прочность связи между пригаром и отливкой определяется рядом факторов. Наибольшие силы сцепления разовьются тогда, когда затвердевание пригарной жидкости сопровождается достройкой ранее затвердевших кристаллов залитого в форму сплава. Это возможно, если параметры пространственных решеток сплава и цементирующей пригар массы близки между собой. При соблюдении этого условия появляются смешанные кристаллы, исчезает четкая граница между пригаром и металлом и пригарный слой оказывается трудноотделимым. Связь пригара с отливкой значительно уменьшится, если охлаждающаяся пригарная жидкость будет кристаллизоваться не на поверхности отливки, а вокруг образующихся в ней центров кристаллизации. В этом случае прочность связи пригара с отливкой определится сцеплением между разнородными кристаллами, расположенными вдоль строго ограниченной границы соприкосновения различных по своей природе веществ. Эти представления пока не находят прямого экспериментального подтверждения, так как структура пространственных решеток сложных силикатов еще мало изучена. Затруднения возникают также в связи с тем, что состав пригарной жидкости

не однороден в точках, различно удаленных от отливки. Следовательно, структура затвердевшей пригарной массы не является постоянной.

Прочность связи пригарного вещества с отливкой (в случае химического вида пригара) зависит от условий затвердевания жидкости, цементирующей пригар.

Сущность этих представлений сводится к следующему. Прочность связи между металлом и коркой пригара резко уменьшается, если содержащаяся в пригаре жидкость затвердевает в аморфном (стекловидном) состоянии. Стеклообразный характер пригарной массы обеспечивает уменьшение связи этой массы с отливкой. Под «шубой» скалывающегося стекловидного пригара обычно обнаруживается чистая и ровная поверхность отливки. Практическое получение стекловидного пригара облегчается сходством между составом химического пригара и составом металлургических шлаков. Известно, что получение аморфных шлаков можно достигнуть, увеличивая скорость их охлаждения или изменяя их состав.

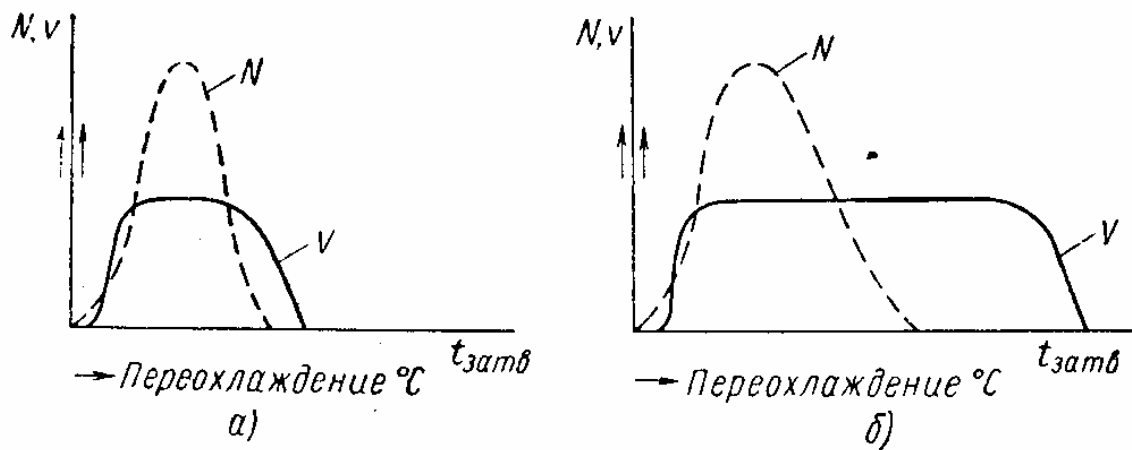


Рисунок 19. Количество центров кристаллизации N и линейная скорость роста кристаллов o в зависимости от степени переохлаждения сплава с малым (а) и большим (б) интервалами кристаллизации.

Жидкие силикатные массы требуют сравнительно незначительного переохлаждения ниже температуры солидуса для того, чтобы возникновение

и рост кристаллов в этих жидкостях прекратились и чтобы вся жидкость при последующем охлаждении затвердела в стеклообразном состоянии.

Наиболее легко стеклообразные массы образуют силикатные сплавы с малым интервалом кристаллизации. Это объясняется тем, что в системах с большим интервалом кристаллизации первоначально выделяющееся твердое вещество имеет возможность свободно развиваться в виде кристалла, получая необходимый для роста материал из оставшейся еще подвижной и не слишком вязкой жидкости.

Наоборот, силикатные массы эвтектического состава или силикаты с малым интервалом кристаллизации становятся вязкими за более короткий отрезок времени, и поэтому рост кристаллов в этих системах бывает затруднен.

Получение чистых отливок с легкоотделяющимся стекловидным пригаром сопровождается не уменьшением, а увеличением массивности пригарных корок, при этом особенностью корок является их высокая хрупкость и отсутствие прочной связи с отливкой.

В наибольшей степени интервал кристаллизации пригарной жидкости (и понижение температуры ее затвердевания) сокращается при добавлении в смеси краски или окислов щелочных и щелочноземельных металлов.

Известно, что при использовании смесей с жидким стеклом получают чистые стальные отливки, покрытые сверху слоем легкоотделимого пригара.

Для затвердевания пригарной жидкости в стеклообразном состоянии требуется некоторое ее переохлаждение ниже температуры солидуса. Иными словами, пригарная жидкость любого состава получит аморфное строение только в том случае, если скорость ее охлаждения превысит некоторую минимальную критическую скорость, характерную для жидкости данного состава.

Поэтому наряду с введением в смеси специальных добавок (например, жидкого стекла) одним из эффективных способов борьбы с пригаром

является применение формовочных смесей с повышенной способностью отводить тепло от отливки. Интенсивность охлаждения отливки зависит от соотношения коэффициентов аккумуляции тепла металла и формы.

Коэффициент аккумуляции тепла формовочной массы ($V_f = K C \gamma$), где K — коэффициент теплопроводности, C — теплоемкость и γ —

удельный вес) может практически изменяться в широких пределах без увеличения скорости охлаждения отливки, т. е. без возможности образования трещин в металле.

Удельный вес определяется как отношение веса вещества P к занимаемому им единице объёма V . Удельный вес вещества измеряется в н/м^3 в международной системе единиц СИ

В качестве специальных формовочных материалов могут применяться хромомagneзит, хромистый железняк, магнезит, а также в виде добавки в обычные песчано-глинистые смеси — чугунная стружка и другие вещества с высокой теплопроводностью, теплоемкостью и удельным весом.

Устранению пригара содействует также инертность специальных формовочных материалов по отношению к заливаемому сплаву и его окислам. Значение инертности легко проследить при литье специальных сталей. Например, при производстве отливок из высокомарганцовистой стали замена кварцевого песка в составе формовочной смеси чистым молотым магнезитом устраняет пригар не только вследствие увеличения теплопроводности этой смеси, но и ввиду инертности окиси магния (MgO) по отношению к закиси марганца (MnO) и закиси железа (FeO).

Таким образом, формовочные материалы с повышенным коэффициентом аккумуляции тепла содействуют получению стекловидного пригара благодаря увеличению степени переохлаждения пригарной корки; жидкое стекло приводит к тем же результатам вследствие уменьшения критической величины переохлаждения, необходимой для получения пригара в аморфном состоянии. Специальные формовочные материалы с

высоким коэффициентом аккумуляции тепла так же, как и жидкое стекло, могут применяться независимо друг от друга, однако в наиболее ответственных случаях, особенно при производстве крупных стальных отливок, целесообразно совместить оба способа борьбы с пригаром и этим обеспечить получение литья с чистой и гладкой поверхностью.

Следовательно, в зависимости от химического состава пригарной жидкости, температуры нагрева формовочной смеси, длительности контакта металла и формы, скорости охлаждения затвердевшее пригарное вещество может иметь либо кристаллическое, либо аморфное строение.

В первом случае пригар трудно отделим от отливки, во втором случае пригар будет образовываться, но вследствие аморфного (стекловидного) строения его отделение от отливки будет происходить очень легко.

А. А. Горшков и Б. И. Мархасев на основании рентгеновского и петрографического анализов считают, что на поверхности раздела металл — песчано-глинистая форма образуются силикаты железа в кристаллическом (фаялит) и в стекловидном (железистое отекло) состояниях. При этом условия образования пригара и трудность его отделения от поверхности отливок определяются ионными силами электростатического притяжения катионов Fe^{1+2} и анионов SiO^{4-} , возникающими при взаимодействии металла и двуокси кремния, составляющей основу обычного кварцевого песка.

По наблюдениям Б. И. Мархасева введение в формовочные смеси кальцинированной соды приводит к образованию на поверхности стальных отливок пленки окарины и легкому отделению пригарного слоя от поверхности отливок.

Причиной легкого отделения пригарной корки от отливки является слой окислов железа, образующихся между отливкой и пригарной коркой

Если толщина слоя окислов составляет примерно 100 мк, пригарная корка легко отделяется. При меньшей толщине отделение пригарной корки затруднено.

20.ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧЕТОМ ОБРАЗОВАНИЯ РАСТВОРОВ, ПОВЕДЕНИЕ КИСЛОРОДА, ВОДОРОДА, УГЛЕРОДА, СЕРЫ, ФОСФОРА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ.

Окисление металлов при образовании растворов.

Как в природе, так и в технике постоянно приходится иметь дело с растворами, а не с чистыми веществами.

«Химически чистые» вещества представляют собой лишь предельное состояние, которое никогда в действительности не достигается. Чистейшие металлы, получаемые методами вакуумной и зонной плавки, все же содержат ничтожные количества (10^{-6}) примесей, главным образом металлоидов, и по существу являются растворами.

Жидкие чугун и сталь представляют собой растворы различных элементов в железе.

Раствором называется однородная смесь, состоящая из двух или большего количества веществ, состав которой в известных пределах может изменяться.

Во многих реальных растворах природа межчастичного взаимодействия настолько сложна, что невозможно отделить ее химическую и физическую стороны.

Вещество, переходя в раствор, становясь компонентом раствора теряет свою индивидуальность.

Число реакций, протекающих в растворах очень велико. К ним, например, относятся разнообразные процессы в водных растворах, совершающиеся в живых организмах. В металлургических процессах реакции в растворах обычно приводят к образованию новых фаз, т.е. они не являются гомогенными. Так, реакция между растворенными в расплавленной

стали углеродом и кислородом сопровождается образованием газовой фазы (CO), которая в виде пузырьков удаляется из металла (так называемое "кипение стали"). При реакции между растворенными в твердом железе углеродом и хромом из твердого раствора выделяются частицы карбида хрома.

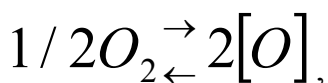
Переход оксида в раствор изменяет число степеней свободы химически реагирующей системы, это происходит до тех пор, пока раствор не станет насыщенным и оксид не выделится отдельной фазой.

Металл может растворять низшие оксиды (закиси, например FeO в Fe), а также соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами (например, FeS в Fe или Cu₂O в Cu). Металлы никогда не растворяют солей и оксидов других металлов.

Кислород в расплавах металлов.

Адсорбция кислорода на поверхности металла сопровождается выделением большой теплоты, чем при реакции окисления. Пока не существует единой точки зрения по вопросу существования кислорода в металлических растворах: находится ли он в виде соединения (оксида), либо в растворенном состоянии? Это обусловлено равнозначностью расчетов по равновесию химических реакций, где кислород представлен или как [FeO] или как [O]. Критерием выбора является удобство при расчете того или иного состояния кислорода в растворе.

Растворение кислорода в железе подчиняется закону Сивертса (растворимость двухатомных газов в металлах пропорциональна корню квадратному из их парциальных давлений) при низких давлениях кислорода. Процесс растворения сопровождается диссоциацией молекул кислорода на атомы и их переходом в раствор:



$$K_p = f_0 [\%O] / P_{O_2} = [\%O] / P_{O_2}, f_0 = 1.$$

f_0 - коэффициент активности.

В области повышенных давлений наблюдается отклонение от закона Сиверса. Эти отклонения выражены концентрированной зависимостью.

$$\lg f_0 = -0,2[\%O].$$

Дальнейшее повышение давления кислорода способствует переходу количества в качество – появляется новая (третья в двухфазной системе) самостоятельная фаза (оксидная). Раствор становится насыщенным и концентрация кислорода в растворе при постоянной температуре перестает зависеть от давления кислорода над расплавом. Подобная концентрация называется *предел растворимости*.

С повышением температуры растворимость кислорода в расплаве железа уменьшается, а предел растворимости закиси железа в расплаве железа увеличивается.

Растворимость газов в металлах.

Газы могут образовывать с металлами твердые и жидкие растворы. С одной стороны, растворимость двухатомных газов (азот, водород) пропорциональна корню квадратному из парциального давления газов (закон Сивертса), а с другой, - двух и многоатомные газы не могут растворяться в металлах. Поэтому газы, прежде чем перейти в раствор, должны адсорбироваться на поверхности металла и, под действием температуры, продиссоциировать в адсорбированном состоянии на атомы. Т.о., энергия растворения газа определяется процессами: 1) диффузионного массопереноса к поверхности металла; 2) адсорбция газа на поверхности; 3) диссоциации адсорбированных молекул и растворения.

Первые два процесса – эндотермические, третий экзотермический.

Процессы, при которых теплота поглощается, называются эндотермическими, а при которых теплота выделяется, называются экзотермическими.

Суммарный процесс протекает с поглощением теплоты.

Растворимость газов в металлах изменяется скачкообразно в следующих случаях: при переходе из жидкого состояния в твердое и при аллотропических превращениях в твердом состоянии.

Водород в расплавах железа. Растворимость водорода в жидком железе подчиняется закону Сивертса растворимость водорода в металлах пропорциональна $\sqrt{P}$, где P - давление газообразного водорода в окружающей металл атмосфере:

$$1 / 2H_2 = [H]; K_H = [\%H] \sqrt{P_{H_2}};$$

$$\lg[\%H]_{Fe} = -1900 / T - 1,557.$$

Зависимость растворимости водорода в железе от температур при

$P_{H_2} = 0,1$ МПа рассмотрим на рисунке.

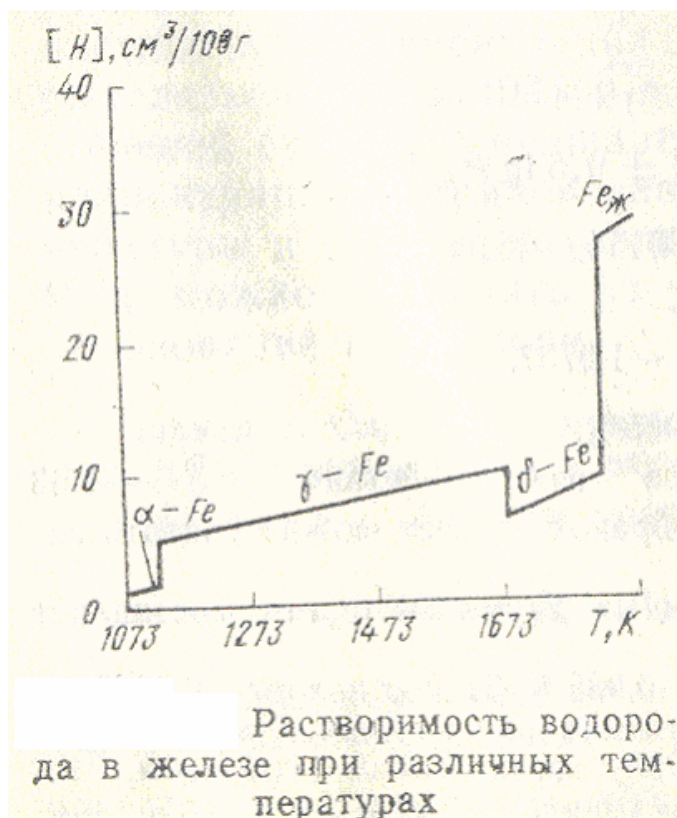


Рисунок 20.

При произвольной температуре растворимость водорода составляет

$$\lg[\%H] = (6945/T - 2,48) \sum_{j=2}^n e_{H(1873)}^j [\%j]$$

$e_{H(1873)}^j$ параметр взаимодействия второго порядка;

j - примесный компонент;

i –элемент, в данном случае водород.

Зависимость растворимости водорода в жидком железе и коэффициента активности растворенного водорода от содержания

компонентов сплава при 1873К и $P_{H_2} = 0,1$ МПа приведена рисунках 2,3.

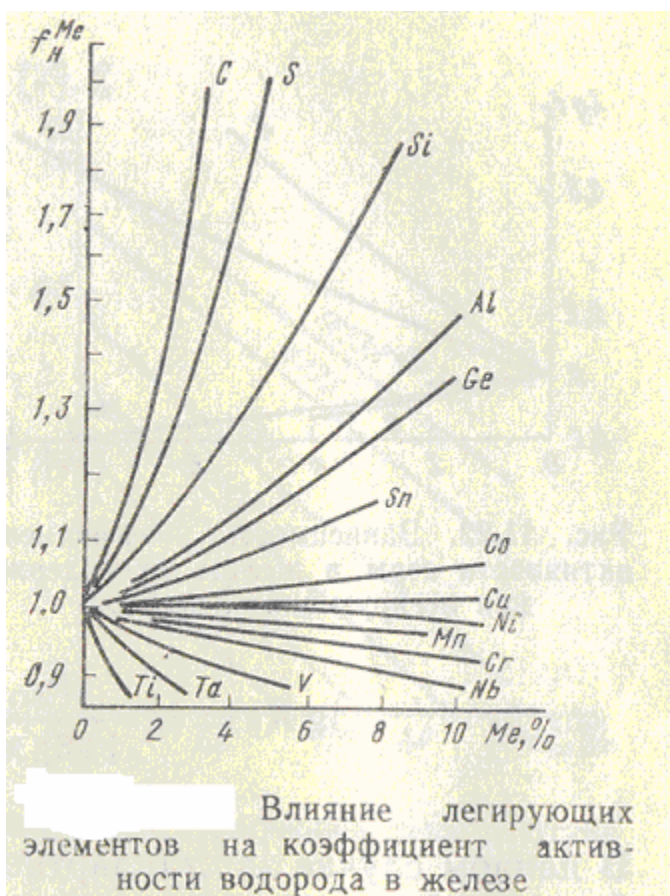
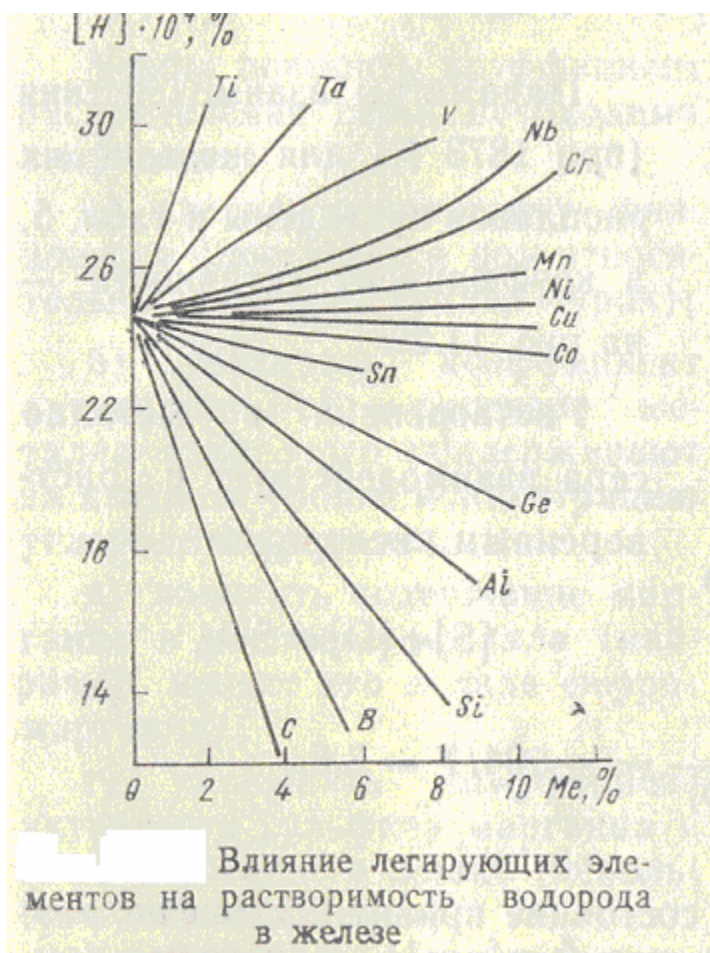


Рисунок 21.

Взаимодействие углерода и кислорода в расплаве

Углерод растворяется во многих металлах, взаимодействуя с растворенным кислородом. Реакции на границе оксид металла-углерод быстро прекращаются, дальнейшее развитие процессов возможно по реакции Белла-Будуара с выделением углерода на свободной поверхности металла.

Углерод имеет ограниченную растворимость в жидком железе, концентрация насыщения которого выражена уравнением:

$$\lg[\%C]_{нас} = -560 / T + 0,957$$

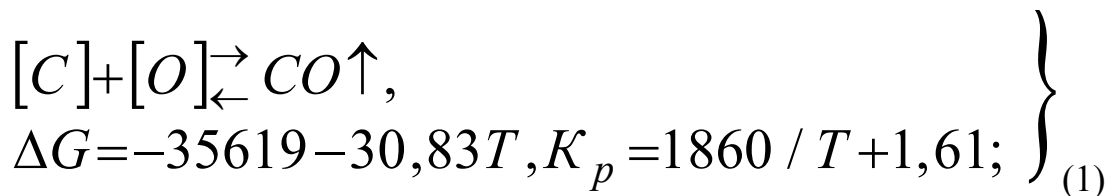
для заэвтектического сплава

$$\lg[\%C]_{нас} = -736 / T + 1,15$$

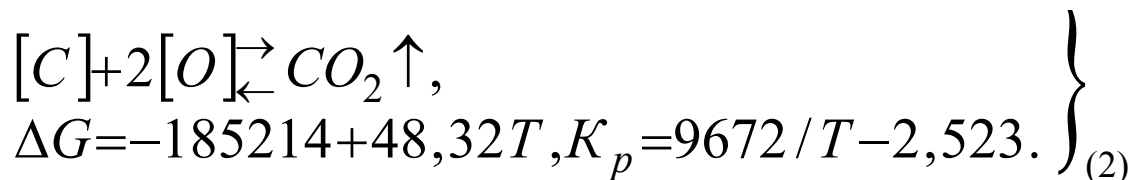
для никеля

$$\lg[\%C]_{нас} = -1820 / T + 1,408$$

Между растворенными кислородом и углеродом возможны реакции



реакция при малом содержании углерода



Реакция (1) в литейных сплавах получает основное развитие. Т.к. один из компонентов реакции является газ, то константу равновесия удобнее выражать через давление.

$$K_p = P_{CO} \frac{1}{a_C a_O} = P_{CO} / (f_C [C] f_O [O]).$$

При малых концентрациях кислорода и углерода в расплаве (менее 1%) можно принять $f_C f_O \sim 1$. В этом случае

$$K_p = \frac{P_{CO}}{[\%O][\%C]}$$

(во всех остальных случаях необходимо вычислять коэффициенты активности через параметры взаимодействия.)

Процессы науглероживания железа и восстановления его оксидов протекают параллельно. Чем больше концентрация оксида углерода в полости формы, тем меньше металл окисляется, но тем больше науглероживается. Особенно это необходимо учитывать при литье по газифицируемым моделям.

Сера и фосфор в расплавах

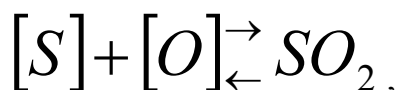
Сера в расплавах. Сера в жидком железе имеет неограниченную растворимость. И наоборот, при 1683К в γ -Fe растворимость серы $\sim 0,055\%$; при 1173К в α -Fe $\sim 0,015\%$; при комнатной температуре $0,001 \dots 0,002\%$. При кристаллизации избыток серы выделяется в виде сульфидов FeS совместно с FeO по границам зерен. Концентрация серы в поверхностном слое более чем на два порядка превышает среднемассовую концентрацию серы в железе, это ведет к снижению пластичности и прочности. С одной стороны, низкая температура плавления сульфидов железа является причиной красноломкости сплава, а повышенная хрупкость сульфидов – причиной хладоломкости при низких температурах ($< 243\text{K}$). С другой стороны, наличие сульфидов в железоуглеродистых сплавах повышает износостойкость литых деталей машин. Наличие серы в «автоматных» (стали повышенной обрабатываемости резанием) сталях является обязательным.

Однако в большинстве случаев наличие серы в сплаве более 0,05% является признаком брака.

Обмен серы между газовой средой и металлическим расплавом

описывается уравнением $\frac{1}{2} S_{2газ} \rightleftharpoons [S]$,

Растворенная в металле сера взаимодействует с растворенным кислородом:



$$\lg K_s = \lg \frac{P_{SO_2}}{[\%S][\%O]} = -204/T - 2,8.$$

При стандартном состоянии константа равновесия мало изменяется с температурой и в период плавки составляет $(1,1 \dots 1,2) \cdot 10^{-3}$. Это указывает на малую термодинамическую вязкость обмена серой между металлом и газовой фазой.

Распределение серы между жидким расплавом и шлаком имеет основное значение при исследовании управления процессом десульфурации.

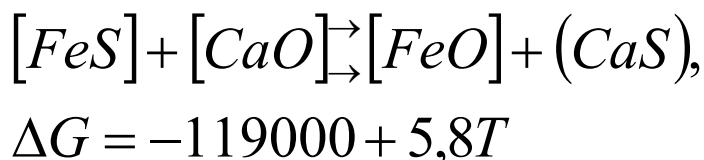
Десульфурация (от *de...* и лат. sulphur — сера), обессеривание, совокупность физико-химических процессов, способствующих удалению серы из расплавленного металла (чугуна, стали). Заключается в переводе серы, растворённой в металле, в сульфиды, нерастворимые либо малорастворимые в жидкой металлической ванне (MnS, MgS, CaS, Na₂S и др.). В качестве десульфураторов используются, например, известь, сода, металлический магний.

Управление содержанием серы в расплаве может осуществляться: 1) осаждением; 2) диффузионным путем. В первом случае в расплав вводят компонент, например ферромарганец, имеющий большее сродство с серой, чем железо.



Образующийся сульфид марганца выделяется в самостоятельную фазу и переходит в шлак.

Во втором случае процесс осуществляется на границе металл-шлак:



Диффузионное раскисление надо проводить в начале восстановительного периода плавки под основным шлаком.

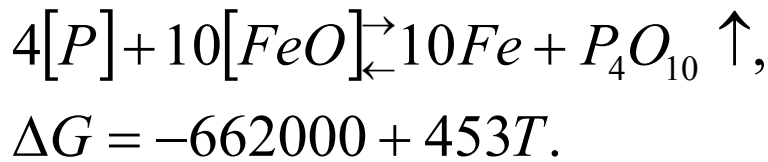
Диффузионное раскисление серы возможно и с помощью синтетических шлаков, состоящих из соды, магнезита, силицида кальция (CaSi), т.е. легкоплавких основных восстановительных шлаков. В этом случае количество серы, удаленной из расплава, прямо пропорционально содержанию ее в исходном расплаве.

Фосфор в расплавах Фосфор имеет неограниченную растворимость в жидком железе, но плохо растворяется в γ -Fe и α -Fe. Имея большой коэффициент поверхностной активности, соединения фосфора выделяются по границам зерен, снижая пластичность железистых сплавов, особенно в области низких температур (хладноломкость).

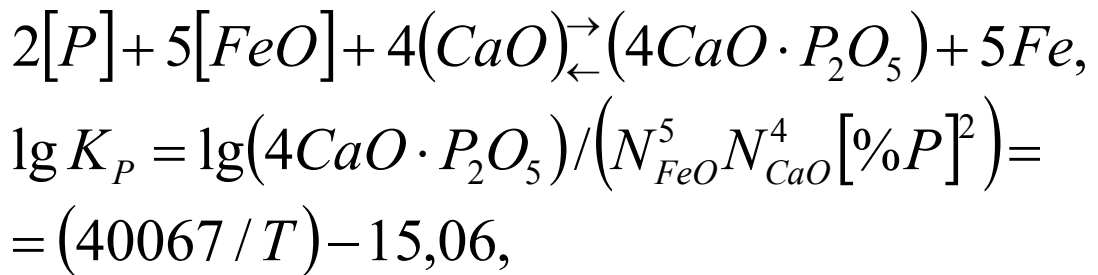
Фосфиды повышают жидкотекучесть расплава и износостойкость железистых сплавов.

С железом фосфор образует фосфиды Fe_3P , Fe_2P , FeP и FeP_2 . При высоких температурах устойчив лишь Fe_2P .

Из расплавов железистых сплавов фосфор обычно удаляют путем окисления:



Наличие реакции образования P_4O_{10} является необходимым, но недостаточным условием удаления фосфора. Еще необходимо связывать фосфорный ангидрид в прочные соединения (фосфаты) в шлаке. Для этой цели используется основной шлак:



где N_{CaO} молярная доля «свободного» оксида кальция.

Для дефосфорации широко используется сода Na_2CO_3



21. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА».

1. Элементы физической химии. Основные понятия и определения. Цель и задачи дисциплины.
2. Первый закон Термодинамики. Внутренняя Энергия системы.
3. Основные законы термодинамики.
4. Изохорный, изобарный, изотермический процессы для идеальных газов.
5. Абсорбция, хемосорбция, адсорбция, капиллярная конденсация.
6. Ван-дер-Ваальсовы силы. Ионные, ковалентные и координационные силы.
7. Поверхностное натяжение металлов и шлаков.
8. Адгезия. Когезия. Растекание жидкости.
9. Классификация коллоидных систем
10. Растворы. Строение коллоидных частиц.
11. Строение коллоидных частиц
12. Электрофорез. Электроосмос.
13. Суспензии, эмульсии, пены.
14. Кинетика химических реакций.
15. Порядки молекулярных реакций.
16. Молекулярная диффузия, конвективная диффузия.
17. Общая теория прочности
18. Песчано-глинистые смеси.
19. Химический состав глин и песков.
20. Предел прочности с учетом адгезии и когезии.
21. Быстротвердеющие жидкостекольные смеси.
22. Жидкие самотвердеющие смеси.
23. Смеси с этилсиликатом .
24. Термоактивные смеси.

25. Холоднотвердеющие смеси.
26. Вакуумно-пленочная формовка
27. Технологический режим изготовления формы по V-процессу.
28. Физические свойства сырых кварцевых песков.
29. Газовый режим литейной формы.
30. Расчет газового режима влажной формы.
31. Расчет газового режима вакуумно-пленочной формы.
32. Сходства и различия между расчетами газового режима влажной формы и вакуумно-пленочной формы.
33. Состав парогазовой фазы, образующейся при термодеструкции полимерной пленки.
34. Фильтрация металлического расплава в поры песчаной литейной формы.
35. Механизм фильтрации расплава в поры стенки литейной формы.
36. Окисление поверхности отливок в среде кислорода.
37. Термодинамика газового окисления металлов при отсутствии растворов
38. Рост оксидной пленки. Рост пористой пленки.
39. Виды пригарной корки.
40. Механический пригар
41. Термический пригар
42. Химический пригар
43. Механизм образования пригара при литье в песчано-глинистые формы.
44. Окисление металлов при образовании растворов.
45. Кислород в расплавах металлов.
46. Растворимость газов в металлах. Закон Сиверта.
47. Сера в расплавах, процесс десульфурации.
48. Фосфор в расплавах, процесс дефосфации.
49. Как взаимодействуют углерод и кислород в расплавах.
50. Основные теории адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валерий Алексеевич Васильев «ФХОЛП» Учебник. М.: Из-во МГТУ, 1194- 320с.
2. Александр Абрамович Жуховицкий, Лев Александрович Шварцман. Физическая химия. Из-во металлургия.
3. В.А. Грачев «Физико-химические основы плавки чугуна. Из-во Саратов. Ун-та.
4. Русанов А. И., Фазовые равновесия и поверхностные явления, Л., 1967.
5. АдамсонА., Физическая химия поверхностей, пер. с англ., М., 1979.
6. Щукин Е.Д., ПерцовА.В., Амелина Е.А., Коллоидная химия, М., 1982.

СОДЕРЖАНИЕ.

1. Введение.....	3
2. Цель и задачи дисциплины.....	6
3. Элементы физической химии. Основные понятия и определения.....	6
4. Постулаты термодинамики.....	9
5. Первый закон термодинамики.....	13
6. Приложение первого начала термодинамики к химическим процессам ..	20
7. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры.....	25
8. Поверхностные явления.....	28
9. Растворы. Строение коллоидных частиц.....	36
10. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов. Виды коллоидных растворов.....	45
11. Кинетика химических реакций.....	49
12. Механизм формирования прочности формовочных и стержневых смесей.....	57
13. Быстротвердеющие жидкостекольные смеси. Жидкие самотвердеющие смеси.....	67
14. Смеси с этилсиликатом. Термоактивные смеси. Холоднотвердеющие смеси.....	71
15. Вакуумно-пленочная формовка.....	77
16. Газовый режим литейной формы.....	81
17. Фильтрация металлического расплава в поры песчаной литейной формы.....	89
18. Физико-химические процессы в системе металлический расплав- материал литейной формы.....	98
19. Пригар.....	108

20. Основы металлургических процессов с учетом образования растворов, поведение кислорода, водорода, углерода, серы, фосфора в металлических расплавах.....	122
21. Контрольные вопросы по дисциплине «Физико-химические основы литейного производства».....	133
Литература.....	135
Содержание.....	136

Татьяна Анатольевна Дурина

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Учебное пособие

Издательство Пензенского государственного университета.

Пенза, Красная, 40.