

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Б.Т. Никифоров

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Учебное пособие

Ростов-на-Дону 2003

УДК 621.71:541 (075.8)

Н 62

Н 62 Никифоров Б.Т. Физико-химические основы литейного производства:
Учеб. пособие. – Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2003. – 171 с.

ISBN 5-7890-0255-2

В учебном пособии изложены основы химической термодинамики, рассмотрены системы с переменным числом частиц, поверхностные явления и коллоидные растворы. Достаточное внимание уделено кинетике химических реакций и диффузионным процессам в литейных системах. Рассмотрен механизм образования прочности формовочных смесей. Физико-химический процесс при контакте расплава с формой и основы металлургических процессов в расплаве занимают ведущее место в данном учебном пособии. Из основ теории металлургических процессов достаточно подробно рассмотрен процесс выплавки стали.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 120300 «Машины и технология литейного производства», а также для студентов, обучающихся по направлению 651400 «Машиностроительные технологии и оборудование». Учебное пособие может быть полезно для научных и производственных работников, занимающихся литейным производством.

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Донского государственного технического университета

Научный редактор д-р. техн. наук, профессор С.Д.Колотиенко

Рецензенты: канд. техн. наук, доцент В.А.Курдюков (РГАСХМ);
кафедра «Материаловедение и технология конструкционных
материалов» (РГАСХМ, г. Ростов-на-Дону)

Н $\frac{2704010000 - 193}{1/73(03) - 2003}$ 13 – 2003

ISBN 5-7890-0255-2

© Никифоров Б.Т., 2003,
© Издательский центр ДГТУ, 2003

Предисловие

Современный подход к подготовке инженерных кадров в условиях рыночной экономики должен базироваться на достаточной теоретической подготовке по естественнонаучным и общетехническим дисциплинам и консолидированным (охватывающим достаточный круг проблем и вопросов литейного производства) дисциплинам профессиональной подготовки, без детализации и дублирования, которыми, к сожалению, страдают действующие стандарты и рабочие программы. Подготовленные по таким принципам инженеры будут быстрее адаптироваться в быстро меняющейся технической и социально-экономической обстановке.

К базовой, сочетающей общенаучную и профессиональную подготовку, относится дисциплина "Физико-химические основы литейного производства". Первый учебник с аналогичным названием вышел в свет в 1971 г. (авторы Г. Ф. Баландин и В. А. Васильев). В настоящее время он уже библиографическая редкость. Позднее одним из указанных авторов, а именно В. А. Васильевым, в 1994 году, был издан учебник с аналогичным названием. Учебник В. А. Васильева написан с использованием нетрадиционного матричного подхода к анализу физических и химических явлений литейного производства. Такой метод изложения материала, несомненно, заслуживающий внимания, ближе подходит к подготовке аспирантов и научных работников и представляет значительные трудности для студентов.

Настоящее учебное пособие написано в традиционном стиле, общепринятом при изложении физической химии, термодинамики, технологии и теории металлургических процессов и ряда теоретических дисциплин литейного производства.

Содержание данного учебного пособия полностью соответствует действующему стандарту по подготовке инженеров по направлению 651400 "Машиностроительные технологии и оборудование". В пособии наряду с изложением общетеоретических положений физической химии и химической термодинамики применительно к литейным процессам достаточно подробно рассмотрены проблемы механизма образования прочности песчано-глинистых и специальных формовочных смесей, работы литейной формы и теории металлургических процессов литейного производства.

Глава 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Основные понятия и определения

Химическая термодинамика изучает тепловые явления, происходящие при химических реакциях, фазовых переходах, адсорбции и других процессах, а также изучает зависимость термодинамических свойств веществ от их состава.

Предметом химической термодинамики служит термодинамическое рассмотрение явлений, относящихся к области физической химии.

Под системой в термодинамике понимают тело или группу тел, находящихся во взаимодействии, мысленно выделяемых из окружающей среды. Систему называют гомогенной, если она не имеет внутренних поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различные по свойствам. Система, имеющая такие поверхности, является гетерогенной. Система считается однородной, если все участки ее имеют одинаковые свойства: химические, физические, механические, тепловые и др.

Фаза представляет собой совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по свойствам.

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.

Все термодинамические признаки, характеризующие систему и ее отношение к окружающим телам, называются термодинамическими параметрами (давление, температура, плотность, объем, концентрация и т.д.). Термодинамические параметры разделяются на внешние (поля, давления, объем и др.) и внутренние (плотность, концентрация, масса и т.п.).

При взаимодействии системы с окружающей средой происходит обмен энергией. Энергия – общая мера различных форм движения. При этом возможны два способа передачи энергии от системы к внешней среде: с изменением внешних параметров и без этих изменений.

Способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров, называют работой. Способ передачи энергии без изменения внешних параметров – теплотой, а сам процесс передачи – теплообменом.

Количество энергии, переданное системой с изменениями ее внешних параметров, также называют работой A (а не количеством работы), а количество энергии, переданное без изменения внешних параметров, – количеством теплоты Q .

Система, лишенная возможности обмениваться энергией с внешней средой, называется изолированной.

Совокупность независимых термодинамических параметров определяет состояние системы. Состояние называют стационарным, если с течением времени внутренние параметры системы не изменяются. Если с течением времени не изменяются также и внешние параметры, то стационарное состояние является равновесным.

Всякое превращение, происходящее в системе и связанное с изменением хотя бы одного из термодинамических параметров состояния, называют термодинамическим процессом.

Процесс, при котором термодинамическая система, выйдя из некоторого начального состояния и претерпев ряд изменений, возвращается в то же самое состояние, называют круговым процессом или циклом.

Обратимый термодинамический процесс – процесс, в результате которого система возвращается в исходное состояние без того, чтобы в окружающей среде остались какие-либо изменения.

Термодинамический процесс, при котором система проходит через непрерывный ряд равновесных состояний, называют равновесным процессом. Равновесный процесс является бесконечно медленным.

1.2. Постулаты термодинамики

Термодинамика опирается только на опыт. Все ее понятия и законы являются записью и классификацией опыта. Поскольку термодинамика опирается на твердо установленные опытные (эмпирические) законы, ее выводы имеют общий характер.

Первый постулат термодинамики утверждает:

изолированная система с течением времени всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может.

Второй постулат термодинамики утверждает:

все внутренние параметры при равновесии системы являются функцией внешних параметров и температуры.

Далее с развитием науки оказалось, что обоснование всех положений и понятий дала молекулярная теория, которая, кроме того, значительно расширила круг рассматриваемых макроскопических явлений. Поэтому при изучении термодинамики целесообразно представлять себе молекулярный смысл ее эмпирических понятий и законов.

1.3. Первый закон термодинамики

Первый закон (первое начало) термодинамики является постулатом: он не может быть по существу доказан логическим путем, а вытекает из суммы всего человеческого опыта.

Справедливость этого закона доказывается тем, что ни одно из следствий, к которым он приводит, не находится в противоречии с опытом.

Первый закон термодинамики представляет собой приложение к тепловым явлениям закона сохранения и превращения энергии – общего и универсального закона природы, применяемого ко всем явлениям и процессам.

В любом процессе приращения внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ какой-нибудь системы равно количеству Q сообщенной системе теплоты минус количество работы A , совершенной системой.

$$\Delta U = Q - A$$

Первый закон термодинамики утверждает, что при переходе системы из начального состояния 1 в конечное состояние 2 получаемая системой от окружающей среды сумма теплоты Q и работа A определяется только состояниями 1 и 2 и не зависит от того, каким способом осуществляется переход из состояния 1 в состояние 2. Это означает, что существует величина U , характеризующая внутреннее состояние системы; функция U представляет собой внутреннюю энергию системы.

Внутренняя энергия системы обусловлена движением и взаимодействием ее составляющих частей (атомов, молекул, электронов и т.д.). Внутренняя энергия системы равна сумме всех видов энергии частиц системы, за исключением потенциальной и кинетической энергии самой системы.

Абсолютное значение полной внутренней энергии системы определить пока невозможно, но можно определить изменение внутренней энергии в каком-либо процессе.

Применение первого закона термодинамики к простейшим процессам

Изотермический процесс ($T = \text{const}$, $dT = 0$). Для идеального газа $dU = 0$, поэтому $\delta Q = \delta A$, т.е. все сообщенное газу тепло превращается в работу, величина которой определяется из уравнения $A = \int_1^2 p dV$.

Учитывая, что в этом случае $p = nRT/V$, находим:

$$A = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Изохорический процесс ($V=\text{const}$, $dV=0$). При таком процессе $\delta A = p dV = 0$. Следовательно $\delta Q_V = dU$ или $Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$. Это означает, что при изохорическом процессе все тепло, подводимое к системе, идет на увеличение ее внутренней энергии. Отсюда вытекает выражение для теплоемкости при постоянном объеме C_V :

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\delta Q}{\Delta T} \right) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V.$$

Увеличение внутренней энергии тела при его нагревании от температуры T_1 до T_2 определяется величиной интеграла:

$$U_2 - U_1 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT,$$

где C_V - изохорная теплоемкость одного моля вещества.

Изобарический процесс ($p=\text{const}$, $dp=0$). Работа A равна:

$$A = \int_1^2 p dV = p(V_2 - V_1).$$

Условие $p=\text{const}$, кроме того, позволяет ввести эту величину над знак дифференциала:

$$\delta Q_p = dU + d(pV) = d(U + pV).$$

Таким образом, тепло, передаваемое системе при постоянном давлении, расходуется на приращение некоторой функции $H = U + pV$, которая называется энтальпией. Энтальпия H , как и внутренняя энергия U , является функцией состояния. Ее изменение не зависит от пути процесса, так как изменения p и V определяются только начальным и конечным состоянием.

$$\delta Q_p = dH; Q_p = \Delta H = H_2 - H_1.$$

Теплоемкость при постоянном давлении определяется уравнением:

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\delta Q}{\Delta T} \right) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \text{ или } C_p = \frac{dH}{dT} = \frac{d(U + pV)}{dT} = \frac{dU}{dT} + R,$$

откуда следует, что $C_p - C_V = R$.

Адиабатный процесс ($Q=\text{const}$, $\delta Q=0$). Следовательно, $\delta A = -dU$.

Для определения работы при адиабатном процессе используем уравнение $\delta A = -C_V \cdot dT$ и, следовательно,

$$A = - \int_{T_1}^{T_2} C_V \cdot dT.$$

Если C_V не зависит от температуры, то $A = C_V \cdot (T_1 - T_2)$. Так как работа A положительна, то $T_1 > T_2$ и, следовательно, при адиабатическом расширении газ охлаждается. Наоборот, при сжатии, когда $A < 0$, он нагревается.

Закон Гесса. Протекание химических реакций сопровождается перераспределением электронов в молекулах (атомах, ионах и т.д.), что вызывает изменение внутренней энергии и энтальпии системы. Изменение энергии может сопровождаться поглощением или выделением теплоты, а также совершением работы.

Тепловой эффект реакции отождествляется с изменением внутренней энергии для систем с $V = \text{const}$: $Q_V = \Delta U$ и с изменением энтальпии для систем с $p = \text{const}$: $Q_p = \Delta H$.

Следует отметить, что в термохимии принята система знаков, противоположная термодинамической. Так, если при реакции тепло выделяется (реакции экзотермические), то оно в термохимии считается положительным ($\bar{Q} > 0$), а в термодинамике отрицательным ($Q < 0$). Для эндотермических реакций в термохимии принят отрицательный знак ($\bar{Q} < 0$), а в термодинамике – положительный знак ($Q > 0$). В термохимии над $\bar{Q}$ ставится черточка, а в термодинамике нет. Таким образом, $\bar{Q} = -Q$.

Закон Гесса устанавливает, что тепловой эффект химической реакции, протекающий при постоянном объеме или давлении, не зависит от промежуточных реакций, а определяется лишь начальным и конечным состоянием реагирующих веществ.

Расчеты тепловых эффектов химических реакций. При расчете тепловых эффектов различных химических реакций на основе закона Гесса особое значение имеют два вида тепловых эффектов: теплота образования и теплота сгорания.

Теплотой образования называется тепловой эффект образования данного соединения из простых веществ, отвечающих наиболее устойчивому состоянию элементов при данной температуре.

Тепловой эффект реакции равен разности между теплотами образования всех конечных продуктов реакции и теплотами всех начальных продуктов реакции:

$$\bar{Q}_x = \sum (n\bar{Q}_{обр})_{кон} - \sum (n\bar{Q}_{обр})_{нач} \quad \text{и} \quad \Delta H_x = \sum (n\Delta H_{обр})_{кон} - \sum (n\Delta H_{обр})_{нач}.$$

Следует иметь в виду, что $\bar{Q}_x = -\Delta H$.

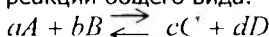
Тепловой эффект реакции равен разности между теплотой сгорания всех веществ начальных продуктов реакции и теплотой сгорания всех веществ конечных продуктов реакции:

$$\Delta H_x = \sum (n\Delta H_{сгор})_{нач} - \sum (n\Delta H_{сгор})_{кон} \quad \text{и} \quad \bar{Q}_x = \sum (n\bar{Q}_{сгор})_{нач} - \sum (n\bar{Q}_{сгор})_{кон}.$$

где n – стехиометрический коэффициент веществ, участвующих в химической реакции.

Закон Кирхгофа. Зависимость теплового эффекта от температуры определяется по закону (уравнению) Кирхгофа. Оно выводится из первого закона термодинамики.

Для химической реакции общего вида:



изменение энтальпии равно:

$$\Delta H = dH_D + cH_C - aH_A - bH_B,$$

где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты реакции.

Скорость изменения ΔH с температурой находят дифференцированием последнего уравнения при постоянном давлении:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = d \left(\frac{\partial H_D}{\partial T} \right)_p + c \left(\frac{\partial H_C}{\partial T} \right)_p - a \left(\frac{\partial H_A}{\partial T} \right)_p - b \left(\frac{\partial H_B}{\partial T} \right)_p.$$

Поскольку $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$, то

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = dC_{pD} + cC_{pC} - aC_{pA} - bC_{pB} = \Delta C_p$$

Таким же образом при условии постоянства объема $[\partial(\Delta U)/\partial T]_v = \Delta C_v$.

После интегрирования в пределах от T_1 до T_2 , получим:

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

Отсюда следует, что для нахождения теплового эффекта при данной температуре T_2 необходимо знать его значение при какой-то другой температуре T_1 (например, стандартной) и зависимость теплоемкостей, участвующих в реакции веществ, от температуры в интервале между T_2 и T_1 .

Зависимость теплоемкостей от температуры обычно выражаются эмпирическими уравнениями вида:

$$C' = a_0 + a_1 T_1 + a_2 T^2 + a_3 T^3, \text{ или } C' = a_0 + a_1 T_1 + a_{-2} T^{-2}.$$

Для определения $\Delta C'$ можно написать обобщенное уравнение:

$$\Delta C' = \Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2 + \Delta a_3 T^3 + \Delta a_{-2} T^{-2}.$$

После подстановки $\Delta C'$ в уравнение Кирхгофа и интегрирования получим:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 + \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 - \Delta a_{-2} T^{-1},$$

где ΔH_0 - постоянная интегрирования определяется путем постановки какого-нибудь известного ранее значения; ΔH_T - обычно значение ΔH_{298} при $T = 298,16$.

Тот же результат будет получен, если интегрирование производить не от 0 К, а от какой-то температуры θ , для которой значение ΔH_θ известно. Таким образом, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta H_T = \Delta H_\theta + \Delta a_0 (T - \theta) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (T^2 - \theta^2) + \\ + \frac{1}{3} \Delta a_2 (T^3 - \theta^3) - \Delta a_{-2} (T^{-1} - \theta^{-1}). \end{aligned}$$

Внутренняя энергия и энтальпия. Интегрируя уравнения

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ и } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \text{ в пределах от } T_1 \text{ до } T, \text{ можно устано-}$$

вить, что изменения внутренней энергии и энтальпии при нагревании какого-нибудь вещества в случае отсутствия фазовых переходов в рассматриваемом интервале температур определяются уравнениями:

$$\Delta U = \int_{T_1}^T C_V dT, \quad \Delta H = \int_{T_1}^T C_P dT.$$

Изменения же этих функций при изотермическом фазовом превращении равны соответственно теплоте перехода (теплоте плавления, испарения, полиморфного превращения и т.п.)

Если обозначить через U_{T_1} , H_{T_1} значения этих функций при какой-либо T_1 (например, $T=298,16$), то значения при температуре T , при отсутствии фазовых переходов на этом температурном участке будут равны:

$$U_T = U_{T_1} + \int_{T_1}^T C_V dT \text{ и } H_T = H_{T_1} + \int_{T_1}^T C_p dT.$$

Если же при температуре $T_{II} < T$ происходит переход из одной модификации в другую, сопровождающийся поглощением теплоты Q_{II} , то

$$U_T = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{II}} C_V' dT + Q_{II} + \int_{T_{II}}^T C_V'' dT$$

$$\text{и } H_T = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{II}} C_p' dT + Q_{II} + \int_{T_{II}}^T C_p'' dT,$$

где C , C' – теплоемкости соответственно первой (низкотемпературной) и второй (высокотемпературной) модификации.

Если при интегрирующей температуре вещество находится в жидком состоянии и $Q_{пл}$ – теплота плавления его при температуре плавления $T_{пл}$, то

$$U_T = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{II}} C_V' dT + Q_{II} + \int_{T_{II}}^{T_{пл}} C_V' dT + Q_{пл} + \int_{T_{пл}}^T C_V'' dT$$

$$\text{и } H_T = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{II}} C_p' dT + Q_{II} + \int_{T_{II}}^{T_{пл}} C_p' dT + Q_{пл} + \int_{T_{пл}}^T C_p'' dT,$$

где C'' – теплоемкость вещества в жидком состоянии.

Если вещество находится в рассматриваемых условиях в газообразном состоянии и $Q_{исп}$ – теплота испарения его при температуре кипения $T_{кип}$, то

$$U_T = U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_{II}} C_V' dT + Q_{II} + \int_{T_{II}}^{T_{кип}} C_V' dT + Q_{исп} + \int_{T_{кип}}^T C_V'' dT +$$

$$+ Q_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} C_V'' dT + Q_{кип} + \int_{T_{кип}}^T C_V''' dT$$

и

$$H_F = H_{T_1} + \int_{T_1}^{T''} C_p dT + Q_{II} + \int_{T''}^{T'''} C_p' dT + \\ + Q_{III} + \int_{T'''}^{T''''} C_p'' dT + Q_{кин} + \int_{T''''}^{T'''} C_p''' dT,$$

где C_p''' - теплоемкость вещества в газообразном состоянии.

1.4. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики устанавливает количественное соотношение между различными видами энергии, но не рассматривает вопрос о направлении, в котором могут происходить термодинамические процессы.

Второй закон термодинамики лежит в основе методов, позволяющих предсказывать направление химических реакций и физических процессов и те конечные состояния, которых они достигают. Как и первый закон термодинамики, он является результатом обобщения опыта практической деятельности человека.

Многовековая практика привела к установлению определенных закономерностей превращения теплоты в работу и обратно. Являясь двумя формами передачи энергии, теплота и работа не являются равноценными: если работа может непосредственно пойти на увеличение любого вида энергии, то теплота непосредственно, без превращения в работу, приводит лишь к увеличению внутренней энергии системы.

Второй закон позволяет разделить все процессы на два вида: обратимые и необратимые. В качестве меры необратимости процесса вводится изменение функции состояния – энтропия.

Энтропия. Для каждого из бесконечно малых циклов справедливы равенства:

$$\frac{\delta Q_1'}{T_1'} - \frac{\delta Q_2'}{T_2'} = 0; \quad \frac{\delta Q_1''}{T_1''} - \frac{\delta Q_2''}{T_2''} = 0; \quad \frac{\delta Q_1'''}{T_1'''} - \frac{\delta Q_2'''}{T_2'''} = 0 \text{ и т.д.}$$

Суммируя эти равенства для всех изотермических циклов, можно написать:

$$\frac{\delta Q_1'}{T_1'} - \frac{\delta Q_2'}{T_2'} + \frac{\delta Q_1''}{T_1''} - \frac{\delta Q_2''}{T_2''} + \frac{\delta Q_1'''}{T_1'''} + \frac{\delta Q_2'''}{T_2'''} + \dots = 0.$$

Отношение $\frac{\delta Q}{T}$ (или $\frac{Q}{T}$) называется приведенной теплотой;

сумма приведенных теплот цикла равна нулю. Алгебраическая сумма

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ в пределе переходит в } \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \text{ (интеграл, взятый по}$$

замкнутому контуру). В теории интегралов доказывается, что если интеграл по замкнутому контуру равен нулю, то всегда существует такая функция тех же переменных, полный дифференциал которой равен подынтегральной величине. Обозначая эту функцию через S , можно записать:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}.$$

Эта функция S получила название энтропии и была введена в 1850г. Клаузиусом. Так как dS является полным дифференциалом, то изменение энтропии в каком-нибудь процессе зависит от пути перехода:

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Объединив первое $\delta Q = dU + \delta A$ и второе $dS = \frac{\delta Q}{T}$ начало

термодинамики, получим $\frac{\delta Q}{T} = dS = \frac{dU + \delta A}{T}$; отсюда

$dU = TdS - \delta A$ - аналитическое выражение первого и второго законов термодинамики.

Изменение энтропии в обратимых круговых процессах равно нулю. Для обратимого кругового процесса:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

В необратимых круговых процессах энтропия системы может лишь возрастать. Действительно, из последнего уравнения следует, что

$\frac{\delta Q}{T} < 0$. Дж. У. Гиббс обобщил этот результат и показал, что для любой

изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях системы, не влияющих на ее энергию, вариация

$\frac{\delta Q}{T}$ исчезла или была отрицательной. Это определяет условие достижения максимума энтропии при стремлении системы к равновесию: $dS \geq 0$.

Энтропия является функцией состояния. Кроме того, энтропия является аддитивной величиной – энтропия сложной системы равна сумме ее отдельных частей.

Энтропия вещества при любой температуре T рассчитывается по уравнению:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT.$$

В том случае, когда вещество при нагревании до расчетной температуры T изменяет свое фазовое или агрегатное состояние, энтропия рассчитывается по уравнению:

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT + \frac{Q_{II}}{T_{II}} + \int_{T_{II}}^{T_{III}} \frac{C_p'}{T} dT + \\ + \frac{Q_{III}}{T_{III}} + \int_{T_{III}}^{T_{IV}} \frac{C_p''}{T} dT + \frac{Q_{кин}}{T_{кин}} + \int_{T_{кин}}^T \frac{C_p'''}{T} dT,$$

где C_p, C_p', C_p'', C_p''' – теплоемкость первой (низкотемпературной), второй (высокотемпературной) модификации, в жидком и газообразном состоянии.

Если реакция протекает при температуре, превышающей 298,16 К, то изменение энтропии рассчитывается следующим образом:

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta a_0 + \Delta a_1 T + \Delta a_2 T^2}{T} dT.$$

Свободная энергия и свободная энтальпия. Объединение уравнений первого ($\delta Q = dU + \delta A$) и второго ($dS = \frac{\delta Q}{T}$) законов термодинамики позволяет написать общее уравнение:

$$dU = TdS - pdV.$$

Из последнего уравнения следует, что внутренняя энергия является функцией двух независимых величин – энтропии и объема, т.е. $U = f(S, V)$.

Внутренняя энергия является характеристической функцией, т.е. функцией состояния системы, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы. Так можно найти $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ и $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$.

Для процессов, протекающих при постоянном давлении, можно написать:

$$dU + d(pV) = TdS - pdV + d(pV) \text{ или } dH = TdS + Vdp,$$

так как
$$dU + d(pV) = d(U + pV) = dH.$$

Из этих уравнений можно сделать вывод, что энтальпия является функцией двух независимых переменных – энтропии и давления, т.е. $H = f(S, p)$ и как и внутренняя энергия является также характеристической функцией.

Обладая запасом энергии U или H , система не может перевести всю эту энергию в полезную работу. В связи с этим возникает вопрос: какая часть запасенной энергии может быть превращена в полезную работу? Именно это вызвало необходимость появления ещё двух термодинамических функций, а именно свободной энергии F (энергии Гельмгольца, изохорно-изотермического потенциала) и свободной энтальпии G (энергии Гиббса, изобарно-изотермического потенциала).

Свободная энергия термодинамической системы определяется из уравнения:

$$F = U - TS.$$

Величина F называется свободной в связи с тем, что внутреннюю энергию системы можно представить в виде суммы:

$$U = F + TS = (U - TS) + TS$$

Первые два члена правой части этого равенства ($U - TS = F$) представляют собой энергию, которая может быть использована в процессе (она и получила название свободной энергии), а третий член TS характеризует связанную энергию (движения атомов или молекул и т.д.), которая теряется в процессе безвозвратно.

Свободная энергия применяется для определения равновесия термодинамической системы при процессах, протекающих при постоянной температуре и объеме. Если термодинамическая система при этих условиях перейдет из одного состояния в другое, то при этом она выполнит работу за счет своей внутренней энергии U . Максимальную работу система выполнит при обратимом процессе:

$$A_{\max} = -[(U_2 - TS_2) - (U_1 - TS_1)] = -(F_2 - F_1) = -\Delta F.$$

Свободная энергия F относится к классу характеристических функций, так как с ее помощью можно определить в явной форме ряд термодинамических параметров системы. Дифференцируя уравнение $F = U - TS$, получаем:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

или с учетом $dU = TdS - pdV$ имеем $dF = -SdT - pdV.$

Таким образом, свободная энергия является функцией двух независимых переменных T и V . Полный дифференциал функции F можно выразить следующим образом:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV.$$

Сравнение двух последних уравнений показывает, что:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \text{ и } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V.$$

Эти соотношения позволяют, например, рассчитать давление в системе, если известна величина свободной энергии и зависимость ее от объема.

Объединяя уравнения $F=U-TS$ и $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ получаем уравнение $F = U + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$ или $\Delta F = \Delta U + \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V$, которое носит название Гиббса-Гельмгольца и с помощью которого можно найти изменение внутренней энергии ΔU .

С повышением температуры растет произведение TS , что обусловлено не только повышением температуры, но и увеличением S с ростом температуры T .

Таким образом, при T и $V=\text{const}$ процесс протекает самопроизвольно, если $\Delta F < 0$, и система находится в равновесии, если $\Delta F = 0$.

Для большинства металлургических реакций свободная энергия F не является наиболее удобной термодинамической функцией состояния, так как эти реакции протекают в условиях, когда T и $p=\text{const}$, поэтому для таких процессов используется другая функция, введенная Гиббсом:

$$G=U+pV-TS=H-TS.$$

Полное значение энтальпии можно представить в виде суммы двух частей:

$$H=G+TS=(H-TS)+TS.$$

Первая часть, заключенная в скобках правой части уравнения, характеризует ту энергию, которая может быть использована в процессе (свободная энтальпия), а другая – энергию, которую невозможно использовать в изобарно-изотермическом процессе (связанная энтальпия).

Так же, как и свободная энергия, свободная энтальпия является термодинамическим потенциалом. В дифференциальной форме уравнение свободной энтальпии имеет вид:

$$dG=-SdT+Vdp.$$

Таким образом, свободная энтальпия является функцией двух независимых параметров – температуры и давления. Если давление и температура в системе постоянны, то изменение свободной энтальпии равно нулю. Полный дифференциал свободной энтальпии можно представить в частных производных в виде:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT.$$

Сравнивая это уравнение с предыдущим, можно сделать вывод:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \text{ и } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p.$$

Тогда можно определить значение энтальпии H системы по значению свободной энтальпии G и ее зависимости от температуры:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p,$$

и для процесса:

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p.$$

Эти два выражения называются уравнениями Гиббса.

Преобразовав и проинтегрировав это уравнение, получим зависимость для расчета свободной энтальпии (энергии Гиббса) химической реакции, протекающей при температуре T :

$$\Delta G_T = \Delta H_0 - \Delta a_0 T \ln T - \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 - \frac{1}{6} \Delta a_2 T^3 - \frac{1}{2} \Delta a_{-2} T^{-1} + IT,$$

где ΔH_0 и I – константы интегрирования при определении энтальпии и

свободной энтальпии; $\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_{-2}$ – коэффициенты эмпирической температурной зависимости теплоемкости $C=f(T)$.

При самопроизвольном течении изобарно-изотермического процесса свободная энтальпия систем снижается. Для неравновесного процесса $dG \leq 0$ – условие минимума функции G . Для равновесного процесса $dG=0$.

Химический потенциал. Большинство реальных процессов протекает между различными частями системы с переменным числом частиц. Изменение числа частиц в частях системы может быть вызвано различными причинами: механическими, химическими, электромагнитными и т.д. Общее число частиц в системе при этом может изменяться

(большинство химических реакций) или оставаться неизменным (плавление, испарение).

Перемещающиеся частицы несут определенную энергию, которую необходимо учитывать при расчете равновесного состояния системы.

Рассмотрим произвольную систему с переменным числом частиц, но при условии, что $\sum n_i = 1$ моль. В этом случае вместо числа молей

n_i нужно писать мольную долю N_i . Для каждой частицы справедливы законы термодинамики. Поэтому в термодинамические уравнения необходимо ввести член, учитывающий перемещения частиц вещества:

$$\delta Q = dU + \delta A + \sum \mu_i dN_i, \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i.$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum \mu_i dN_i, \quad dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i,$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dN_i,$$

где μ_i - коэффициент пропорциональности:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{k \neq i}}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, N_{k \neq i}};$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{k \neq i}}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{k \neq i}}.$$

Коэффициент μ_i называется химическим потенциалом компонента и является мерой изменения характеристических функций при перемещении частиц из одной части системы в другую. Наибольшее распространение получило выражение химического потенциала через свободную энтальпию, так как все характеристические функции, кроме ΔG , зависят от числа частиц в системе.

Для одной частицы:

$$U = f_1\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right); \quad H = f_2\left(\frac{S}{N}, p\right); \quad F = f_3\left(\frac{V}{N}, T\right); \quad G = f_4(p, T).$$

Выражение химического потенциала через ΔG :

$$\mu_i = \left(\frac{\Delta G}{N_i} \right)_{T, p, N_{k \neq i}}.$$

Численно μ_i равно изменению свободной энтальпии на одну частицу или моль вещества.

В дифференциальной форме уравнение для химического потенциала имеет вид:

$$d\mu = -SdT + vdp,$$

где S – энтропия одной частицы; v – парциальный объем компонента.

Химический потенциал позволяет определить влияние внешних факторов на процессы, протекающие в системе. Все самопроизвольные процессы идут в направлении уменьшения химического потенциала. При этом должно выполняться соотношение:

$$\sum dG = \sum d(\mu_i, N_i) = 0,$$

т.е.

$$\sum \mu_i dN_i = 0, \quad \sum N_i d\mu_i = 0.$$

Последнее выражение называется уравнением Гиббса-Дюгема. Оно особенно удобно для исследования фазовых превращений.

Химический потенциал компонента вещества в системе можно вычислить следующим образом:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{k \neq i}} = \mu_i^0(T, N) + RT \ln N_i,$$

где $\mu_i^0(N, T)$ – химический потенциал чистого вещества при данной температуре, давлении и агрегатном состоянии в системе.

Аналогично:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p_0) + RT \ln p_i \quad \mu_i = \mu_i^0(T, c_0) + RT \ln c_i,$$

где $\mu_i^0(T, p_0)$ – химический потенциал i -го компонента в фазе при постоянной температуре и давлении $p_0 = 1$; $\mu_i^0(T, c_0)$ – химический потенциал i -го компонента в фазе при постоянной температуре и концентрации $c_0 = 1$.

Приведенная форма записи уравнений химического потенциала справедлива лишь для идеальных смесей (твердых, жидких, газообразных).

Для реальных растворов вместо концентрации и давления вводится активность и фугитивность.

1.5. Тепловая теорема Нернста

Уравнение изобары $\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ и изохоры

$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}$ определяют изменение константы равновесия с темпе-

ратурой через тепловой эффект реакции, но они еще не дают возможность определить саму константу равновесия при нужной температуре. При интегрировании уравнений должна появиться постоянная интегрирования, определение которой возможно только, если известна константа равновесия при какой-нибудь температуре. Тепловая теорема позволяет обойтись без знания этой величины и определять константу равновесия при нужной температуре, пользуясь данными для тепловых величин.

Исследования, проведенные В.Нернстом показали, что разность свободной и внутренней энергии при понижении температуры стремится к нулю быстрее, чем по линейному закону, т.е. в уравнении $\Delta U - \Delta F = T\Delta S$ при $T \rightarrow 0$ член ΔS также стремится к нулю. Это значит, что $\lim \Delta S = 0$.

Так, энтропию вещества при комнатной температуре 298K можно определять по формуле:

$$S_{298}^0 = S_0 + \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT.$$

Так как энтропия чистого конденсированного вещества при абсолютном нуле (S_0) принимается равной нулю, то:

$$S_{298}^0 = \int_0^{298} \frac{C_p}{T} dT.$$

Тепловая теорема как постулат формулируется следующим образом: при абсолютном нуле энтропия правильно образованного кристалла любого элемента или соединения в чистом состоянии равна нулю, а при любом другом состоянии вещества энтропия его больше нуля.

Допущение, что $\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0$ называется постулатом Планка.

Равенство энтропии нулю при $T \rightarrow 0$ связано с квантовой природой реальных систем. При абсолютном нуле система должна находиться в единственно возможном состоянии с минимальной энергией. Для ряда веществ (сплавы, аморфные тела, химические соединения), как показывают измерения, энтропия стремится не к нулю, а к некоторой вспомогательной величине.

1.6. Общие условия равновесия термодинамической системы

Общие условия равновесия произвольной системы могут быть определены по второму закону термодинамики, который устанавливает условие необратимости процессов:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}.$$

Знак равенства относится к равновесным обратимым процессам. Из этого уравнения следуют общие условия равновесия произвольных систем в следующих процессах:

изохорно-изоэнтروпийном

$$U = U_{\min}, \quad (dU)_{S,V} = TdS - pdV + \mu_i dN_i, \quad (d^2U)_{S,V} > 0;$$

изобарно-изоэнтروпийном

$$H = H_{\min}, \quad (dH)_{S,p} = TdS + Vdp + \mu_i dN_i, \quad (d^2H)_{S,p} > 0;$$

изохорно-изотермическом

$$F = F_{\min}, \quad (dF)_{T,V} = -SdT - pdV + \mu_i dN_i, \quad (d^2F)_{T,V} > 0;$$

изобарно-изотермическом

$$G = G_{\min}, \quad (dG)_{T,p} = -SdT + Vdp + \mu_i dN_i, \quad (d^2G)_{T,p} > 0.$$

При расчете равновесий чаще всего выбирают изохорно-изотермические или изобарно-изотермические процессы.

Равновесие в однородной среде. Условия равновесия в однородной среде (которая по определению не имеет поверхности раздела) следуют из приведенных выше уравнений. Это равенство температур, давлений, концентраций, химических потенциалов, всех видов энергии во всех точках системы (при отсутствии внешнего поля).

Равновесие в гетерогенной системе. Для определения условий равновесия гетерогенной системы рассмотрим систему, состоящую из двух фаз I и II. Система находится в равновесии, т.е. $T=const$, $p=const$. Выведем систему из равновесия путем перевода небольшого количества i -го компонента из фазы I в фазу II. В равновесном состоянии изменение свободной энтальпии равно нулю, т.е. $(\delta G_i)_{N_i} = 0$. Запишем это изме-

нение с точностью до первого порядка малости величины G_i :

$$\delta G_i = \frac{\partial G_i}{\partial N_i'} \delta N_i' + \frac{\partial G_i}{\partial N_i''} \delta N_i''.$$

При переходе i -го компонента из фазы I в фазу II общее число частиц остается неизменным, т.е. $\delta N_i' = -\delta N_i''$, и:

$$\delta G_i = \left(\frac{\partial G_i}{\partial N_i'} - \frac{\partial G_i}{\partial N_i''} \right) \delta N_i' = (\mu_i' - \mu_i'') \delta N_i'.$$

Чтобы правая часть уравнения обратилась в нуль, необходимо, чтобы $\mu_i' = \mu_i''$, т.е. химический потенциал произвольного компонента в системе при равновесии должен быть одинаков во всех фазах независимо от числа фаз и компонентов системы. Химический потенциал какого-либо вещества в различных агрегатных состояниях также должен быть одинаков во всех фазах. Это позволяет определить химический потенциал произвольного вещества по парциальному давлению его паров, так как $\mu_i = \mu_i^0(p, T) + RT \ln p_i$.

Фазовые превращения. Процессы изменения фазового состояния вещества, протекающие без химического взаимодействия, называются фазовыми превращениями. Основными характеристиками фазовых превращений являются температура и давление, взаимосвязанные между собой. Зависимость температуры превращения от давления можно определить из условия равновесия химических потенциалов при равновесии двух фаз:

$$\mu'(T, p) = \mu''(T, p).$$

Дифференцируя это уравнение, получаем:

$$d\mu'(T, p) = d\mu''(T, p),$$

или, учитывая, что $d\mu$ является полным дифференциалом

$$\left(\frac{\partial \mu'}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu'}{\partial p} \right)_T dp = \left(\frac{\partial \mu''}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial \mu''}{\partial p} \right)_T dp,$$

получаем:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu''}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu'}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial \mu'}{\partial p} \right)_T - \left(\frac{\partial \mu''}{\partial p} \right)_T}.$$

Подставив в это уравнение $d\mu = -SdT + vdp$, получим:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S'' - S'}{v'' - v'}.$$

Это выражение называется уравнением Клаузиуса-Клапейрона. Чаще всего его записывают в виде:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{np}}{T(v'' - v')},$$

где $Q_{np} = T(S'' - S') = T\Delta S$ - теплота фазового превращения;

$v'' - v'$ - изменение объема при фазовом превращении

Для плавления $Q = \lambda_{пл}$

$$\lambda_{пл} = T_{пл} \left(\frac{dp}{dT} \right) (V_{ж} - V_{тв}).$$

Для испарения $Q = \rho_{исп}$

$$\rho_{исп} = T_{исп} \left(\frac{dp}{dT} \right) (V_{пар} - V_{ж}).$$

Из уравнения Клаузиуса-Клапейрона следует, что любое превращение в системе, связанное с изменением объема или плотности, имеет температуру превращения, зависящую от давления. При плавлении металлов и сплавов $T_{пл}$ зависит от давления в незначительной степени. Ниже показана зависимость температуры плавления свинца от внешнего давления:

$p, \text{ МН/м}^2$	0,1	25,0	50,0	100,0	200,0
$T_{пл}, \text{ К}$	623,51	625,62	627,36	631,44	639,54

В общем виде уравнение Клаузиуса-Клапейрона не решается, так как имеет сложную зависимость от температуры. Однако его можно решить, сделав ряд допущений. Рассмотрим процесс испарения или разложения конденсированного вещества (твердого или жидкого) с выделением из него газов.

Допустим:

1) объемом конденсированной фазы по сравнению с газообразной можно пренебречь, т.е. $\Delta V = V_{газ} - V_{конд} \approx V_{газ}$;

2) газ подчиняется уравнению состояния идеальных газов, т.е. для 1 моля $V=RT/p$.

Учитывая эти допущения, можно записать:

$$\Delta H_{np} = T_{np} \frac{dp}{dT} V = T_{np} \frac{dp}{dT} \cdot \frac{RT_{np}}{p} = RT_{np}^2 \frac{d \ln p}{dT},$$

откуда
$$d \ln p = \frac{\Delta H_{np}}{RT_{np}^2} dT.$$

Так как
$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

после преобразования получим:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2} \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT.$$

Это общее решение уравнения Клаузиуса-Клапейрона. Его можно упростить, если принять:

1) энтальпия превращения не зависит от температуры. В этом случае:

$$\int_1^p \ln p = \Delta H \int_0^T \frac{dT}{RT^2}, \quad \ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + const$$

или
$$\lg p = -\frac{\Delta H}{19,15} + const;$$

2) энтальпия превращения не зависит от температуры в интервале $T_1 - T_2$.

В этом случае исследуемый участок температур разбивают на ряд интервалов с $\Delta H_i = const$ и уравнения $\Delta H_{np} = RT_{np}^2 \frac{d \ln p}{dT}$ интегрируют по частям:

$$\int_{p_1}^{p_2} d \ln p = \Delta H \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2}; \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right) = -\frac{\Delta H}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

или
$$\lg \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H}{19,15} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2};$$

3) зависимость энтальпии превращения от температуры в общем случае выражается уравнением:

$$\Delta H = \Delta H^0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots$$

Учитывая это, получаем:

$$\int_p^p \ln p = \int_1^T \frac{\Delta H^0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots}{RT^2} dT,$$

$$\ln p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{a_1}{R} \ln T + \frac{a_2}{R} T + \dots$$

или

$$\lg p = -\frac{\Delta H^0}{19,15T} + \frac{a_1}{19,15} \lg T + \frac{a_2}{19,15} T + \dots,$$

где $19,15 = 2,303 \cdot 8,314$ (здесь $2,303$ – модуль перехода от десятичных логарифмов к натуральным).

Это наиболее часто применяемый вид записи уравнения Клаузиуса-Клапейрона.

Правило фаз. Рассмотрим систему из K независимых компонентов, размещенных в Φ фазах. Обозначим химический потенциал каждого компонента μ_K^Φ , где нижний индекс обозначает компонент, верхний – фазу.

Состояние гетерогенной системы определяется температурой, давлением и концентрацией. Для того чтобы определить содержание K -го компонента в какой-либо фазе, необходимо знать содержание $(K-1)$ компонентов в той же фазе. Таким образом, для описания состояния системы необходимо решить $\Phi(K-1)$ уравнений.

Однако общее число уравнений может быть сокращено, если учесть, что химический потенциал i -го компонента во всех фазах при равновесии должен быть одинаков:

$$\mu_1^I = \mu_1^{II}, \mu_1^I = \mu_1^{III}, \dots, \mu_1^I = \mu_1^\Phi;$$

$$\mu_2^I = \mu_2^{II}, \mu_2^I = \mu_2^{III}, \dots, \mu_2^I = \mu_2^\Phi;$$

$$\mu_K^I = \mu_K^{II}, \mu_K^I = \mu_K^{III}, \dots, \mu_K^I = \mu_K^\Phi.$$

Таким образом, независимых уравнений:

$$\Phi(K-1) - K(\Phi-1) = K - \Phi.$$

Число независимых уравнений состояния термодинамической системы определяется числом термодинамических степеней свободы S и указывает число независимых параметров, которые можно произвольно

(в определенных пределах) менять без изменения числа фаз или компонентов системы.

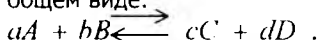
При выводе уравнения числа степеней свободы не учтено влияние внешних параметров, включая p и T . По второму постулату термодинамики внутренние параметры системы являются функцией внешних параметров и температуры. Следовательно, к числу степеней свободы необходимо добавить число неучтенных внешних параметров f : $C = K - \Phi + f$. Это выражение называется уравнением Гиббса-Коновалова. В металлургии, литейном производстве, материаловедении обычно учитывается p и T или только T :

$$C = K - \Phi + 2 \text{ или } C = K - \Phi + 1.$$

1.7. Равновесие химических реакций

Закон действующих масс был открыт в 1867г. и формулируется следующим образом: *при равновесии отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ есть величина неизменная при постоянной температуре.*

Для реакции в общем виде:



Константа равновесия выражается:

$$K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} = f(T).$$

Форма выражения концентрации реагирующего вещества зависит от того, в каком виде это вещество участвует во взаимодействии, т.е. находится ли оно в газообразном состоянии или входит в состав реального или идеального раствора.

Для идеальных газов концентрация выражается парциальными давлениями p_A, p_B, p_C, p_D и константа равновесия запишется следующим образом:

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}.$$

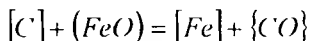
Если реакция происходит в идеальном растворе, то константа выражается через мольные доли N_A, N_B, N_C, N_D :

$$K_N = \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b}.$$

И, наконец, при равновесии реакции, развивающейся в реальном растворе константа выражается через активности a_A, a_B, a_C, a_D (об активностях см. п.2.2):

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}.$$

Приведенные уравнения для определения константы равновесия справедливы для гомогенных реакций. Для гетерогенной реакции концентрации реагирующих веществ могут быть выражены по-разному. Например, для реакции



константа равновесия запишется:

$$K = \frac{P_{CO}}{C_C N_{(FeO)}}.$$

Здесь предполагается, что раствор углерода в железе бесконечно разбавленный, FeO в шлаке – совершенный, концентрация железа близка 100%.

Знание величины константы равновесия позволяет определить полноту протекания химических реакций. При $K > 1$ – реакция смещается вправо; $K < 1$ – реакция смещается влево; $K \gg 1$ – система состоит в основном из продуктов реакции; $K \ll 1$ – исходная смесь практически не реагирует.

Изотерма химической реакции. Между константой равновесия и изменением свободной энтальпии реакции существует тесная функциональная связь, поскольку эти обе величины выражают условия равновесия реакции. Эта связь выражается уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \frac{a_C^{lc} a_D^{ld}}{a_A^{la} a_B^{lb}}.$$

Здесь уравнение изотермы записано для реакции в реальном растворе, так как $a_A^l, a_B^l, a_C^l, a_D^l$ – некоторые произвольные концентрации (активности) реагирующих веществ, обычно перед началом реакции.

Если реакция происходит в стандартных условиях, когда все реагирующие вещества вступают во взаимодействие в чистом виде ($a_A^1 = a_B^1 = a_C^1 = a_D^1 = 1$), то:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a,$$

следовательно,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^{1c} a_D^{1d}}{a_A^{1a} a_B^{1b}}.$$

Таким образом, химическое сродство, мерой которого служит ΔG , зависит не только от природы реагирующих веществ, но и от их концентраций, изменяясь от $-\infty$ до $+\infty$ и проходя через нуль при равновесии. Отсюда ΔG^0 является лишь мерой стандартного химического сродства, используемого для ориентировочного термодинамического анализа.

Так как $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, то $\Delta G = \Delta H^0 - T\Delta S^0 + RT \ln \Pi$,

где $\Pi = \frac{a_C^{1c} a_D^{1d}}{a_A^{1a} a_B^{1b}}$.

Отсюда $\Delta G = \Delta H^0 - T(\Delta S^0 - RT \ln \Pi)$ и, очевидно, что влияние нестандартности условий на сродство связано с изменением энтропии системы, тепловой же эффект реакции остается неизменным.

Из выражений $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$ и $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ следует, что при $R=8,296$ Дж/моль·К:

$$\lg K = -\frac{\Delta H_T^0}{19,15T} + \frac{\Delta S_T^0}{19,15}.$$

Последнее уравнение используется для определения величины константы равновесия реакций при заданных значениях температуры. Если предположить, что ΔH_T^0 и ΔS_T^0 в рассматриваемом интервале

температур остаются постоянными, то, обозначив $\frac{\Delta H_T^0}{19,15} = A$, а

$$\frac{\Delta S_T^0}{19,15} = B, \text{ получаем:}$$

$$\lg K = -\frac{A}{T} + B.$$

В этом случае зависимость $\lg K = f(1/T)$ выражается прямой линией.

При качественном рассмотрении равновесий удобно пользоваться принципом ле Шателье:

если на систему, находящуюся в состоянии равновесия, оказывают внешнее воздействие, то в системе возникают процессы, стремящиеся уменьшить результаты этого воздействия.

Зависимость константы равновесия от температуры. Изменение константы равновесия с изменением температуры можно найти, подставляя в уравнение Гиббса-Гельмгольца $[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta H/T^2$

значение $\frac{\Delta G^0}{T} = -R \ln K_p$ из уравнения изохоры и получим уравнение изобары:

$$d \ln K_p / dT = \Delta H^0 / RT^2, \text{ или } d \ln K_p / dT = -\bar{Q}_p / RT^2.$$

Если константа равновесия выражена через концентрации, то справедливо соотношение:

$$d \ln K_c / dT = \Delta U^0 / RT^2, \text{ или } d \ln K_c / dT = -\bar{Q}_v / RT^2,$$

которое называется уравнением изохоры.

Для $p = \text{const}$ запишем:

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a_0 T + \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 + \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 - \Delta a_{-2} T^{-1}$$

$$\text{или } \bar{Q}_{p,T} = \bar{Q}_{p,0} - \Delta a_0 T - \frac{1}{2} \Delta a_1 T^2 - \frac{1}{3} \Delta a_2 T^3 + \Delta a_{-2} T^{-1},$$

подставим последнее уравнение изобары и проинтегрируем:

$$\ln K_p = \frac{\bar{Q}_{p,0}}{RT} + \frac{\Delta a_0}{R} \ln T + \frac{\Delta a_1}{2R} T + \frac{1}{6} \frac{\Delta a_2}{R} T^2 + \frac{\Delta a_{-2}}{2R} T^{-2} + I'',$$

где $\bar{Q}_{p,0} = -\Delta H^0$; I'' — константа интегрирования.

Глава 2. СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ. РАСТВОРЫ

Все существующие растворы разделяются на две большие группы: идеальные и реальные. В свою очередь, в теории растворов рассматривается два вида идеальных растворов: бесконечно разбавленные и совершенные (концентрированные). В группе реальных выделяются также растворы, называемые регулярными. Каждый тип растворов имеет свои специфические признаки, подчиняется своим законам и отличается по форме выражения концентрации компонентов раствора и термодинамических характеристик.

2.1. Идеальные растворы

Идеальным считается раствор, который отвечает следующим условиям.

Силы взаимодействия между одноименными атомами (молекулами) раствора равны силам взаимодействия разноименных атомов (молекул):

$$\varepsilon_{AA} = \varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BB}.$$

Образование раствора в силу этого не сопровождается ни выделением, ни поглощением тепла:

$$\Delta H = 0$$

Объем идеального раствора равен сумме объемов составляющих:

$$V_{\text{РАСТВОРА}} = V_{\text{РАСТВОРИТЕЛЯ}} + V_{\text{РАСТВОРЕННОГО ВЕЩЕСТВА}}.$$

Концентрацию компонентов идеального раствора выражают мольной долей N , которая представляет собой отношение числа молей одного компонента к общему числу молей в растворе. Так, мольная доля никеля в сплаве на основе железа с 2 мас.% Ni составляет:

$$N_{Ni} = \frac{\frac{2}{58.7}}{\frac{2}{58.7} + \frac{98}{55.9}} = 0,019.$$

Идеальные растворы подчиняются закону Рауля: давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем давление пара над чистым растворителем, понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества, т.е.

$$\frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0} = N_B,$$

или

$$p_A = p_A^0 N_A = p_A^0 (1 - N_B),$$

где p_A^0 - парциальное давление паров растворителя над чистым растворителем; p_A - парциальное давление паров растворителя над раствором.

В общем виде: $p_i = p_i^0 N_i$.

При образовании 1 моля идеального бинарного раствора энтропия изменяется на величину:

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2).$$

Так как $\Delta H = 0$ и $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, то $\Delta G = -T\Delta S$ и $\Delta G = RT(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$.

В растворе $N_1 < 1$ и $N_2 < 1$, следовательно, $\Delta G < 0$, и идеальный раствор образуется самопроизвольно при любых концентрациях.

Возрастание энтропии при смешивании двух составляющих в идеальных растворах вызвано только взаимным перемещением атомов (молекул) компонентов раствора и изменением их концентрации.

Необходимо отметить, что законы совершенных растворов справедливы при любых концентрациях, но лишь для некоторых веществ. Так, например, раствор хрома в железе является совершенным и, следовательно, закон Генри: давление пара растворителя над раствором прямо пропорционально концентрации растворенного вещества, справедлив при любых концентрациях хрома в железе. В то же время раствор алюминия в железе не является совершенным, и поэтому он может приближаться к идеальному только при достаточном разбавлении, т.е. при $N_{Al} \rightarrow 0$ и

$N_{Fe} \rightarrow 1$. Следовательно, законы разбавленных растворов верны для всех веществ, но лишь при достаточном разбавлении (рис.1).

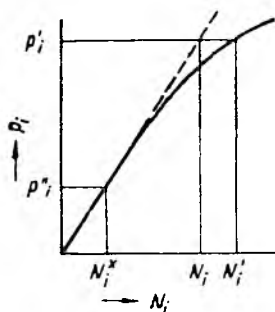


Рис.1. Зависимость давления пара i -го компонента p_i от его концентрации N_i в растворе

В бесконечно разбавленных растворах концентрация растворителя и растворенного вещества выражается по-разному. Для растворителя А соблюдается закон Генри:

$$N_A = \frac{P_A}{P_A^0},$$

а для растворенного вещества В – закон Рауля:

$$c_B = \Gamma_B P_B,$$

где Γ_B - постоянная Генри; c_B - концентрация растворенного вещества (может быть выражена любым способом); P_B - давление пара растворенного вещества над бесконечно разбавленным раствором.

Сопоставление зависимостей $p_i = p_i^0 N_i$ и $C_B = \Gamma_B P_B$ показывает, что концентрация, выраженная с помощью закона Генри, не является тождественной концентрации, выраженной законом Рауля.

Бесконечно разбавленные растворы применяются в металлургии как стандартные, с которыми сравнивают свойства других растворов и расплавов. Для этой цели часто выбирают разбавленный раствор с 1% (массовым) растворенного элемента.

2.2. Реальные и регулярные растворы

Реальные растворы характеризуются следующими основными признаками.

Образование реального раствора всегда сопровождается поглощением или выделением тепла: $\Delta H \neq 0$.

Объем раствора не равен сумме объемов растворителя и растворенного вещества.

Изменение энтропии при образовании реального раствора связано не только с изменением концентрации, но и со взаимодействием между атомами растворителя и растворенного вещества, т.е.:

$$\Delta S = -R(N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2) + \Delta S_n,$$

где ΔS_n - отражает взаимодействие между атомами растворителя и растворенного вещества.

Свойства и поведение реальных растворов могут соответствовать идеальным растворам лишь приблизительно. В металлургической практике поведение, близкое к идеальному, проявляют расплавы, состоящие из элементов, имеющих приблизительно одинаковую атомную массу, одинаковые размеры атомов и близко расположенных в электро-

химическом ряду напряжений. Перечисленным условиям отвечают растворы на основе железа таких элементов, как марганец, хром, никель и кобальт. Поэтому концентрацию этих элементов, растворенных в расплавленном железе, можно выразить через мольную долю. Большинство остальных элементов в железе дает положительное или отрицательное отклонение от закона Рауля.

Концентрация компонентов реального раствора выражается активностью a . Активность позволяет оценить «эффективную концентрацию» соответствующего вещества при данных условиях, т.е. фактическую долю атомов (молекул), которые не связаны никаким способом и могут участвовать в физико-химических реакциях.

Активность рассчитывают путем умножения концентрации (мольной доли) вещества на коэффициент активности γ : $a = \gamma N$.

Легко видеть, что в идеальном растворе $\gamma = 1$ и $a = N$. Чем больше свойства реального раствора отличаются от идеального, тем больше величина γ отличается в ту или иную сторону от единицы.

В металлургии более распространены растворы, в которых наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля (например, бинарные расплавы $Fe-Si$, $Fe-Ti$, $Fe-V$, $Fe-Al$, $Mg-Pb$). При образовании этих растворов выделяется тепло ($\Delta H < 0$), коэффициент активности γ меньше единицы, а их общий объем при смешивании отдельных компонентов, как правило, уменьшается. Силы взаимодействия между разноименными атомами больше, чем между именными:

$$E_{AB} > E_{AA} \text{ или } E_{BB}$$

В этих растворах проявляется склонность к образованию химических соединений.

Образование растворов, имеющих положительное отклонение от закона Рауля, сопровождается поглощением тепла ($\Delta H > 0$). Силы взаимодействия между разноименными атомами меньше, чем между одноименными:

$$E_{AB} < E_{AA} \text{ или } E_{BB}.$$

Коэффициент активности γ больше единицы. Образование растворов в этом случае затруднено, и в предельном случае происходит их расслоение. Примером растворов с положительным отклонением от законов Рауля являются бинарные расплавы $Fe-Cu$, $Fe-FeO$, $Al-Zn$, $Sn-Cd$.

Если раствор состоит из нескольких компонентов, т.е. в растворителе А растворены вещества В, С, D и т.д., то на активность каждой

составляющей, например B , оказывают влияние не только ее концентрация, но и другие составляющие раствора.

Коэффициент активности любой составляющей многокомпонентного раствора (например, γ_B) определяют как произведение коэффициентов активности, отражающих влияние каждой составляющей раствора на активность данного вещества:

$$\gamma_B = \gamma_B^C \gamma_B^D \dots$$

где γ_B - коэффициент активности компонента B в бинарном растворе

$A-B$, определяемый из выражения $\gamma_B = \alpha'_B / N_B$; γ_B^C , γ_B^D - коэффициенты активности компонента B в тройных растворах $A-B-C$, $A-B-D$.

Активность составляющей B при этом выражают соотношением

$$a_B = \gamma_B \gamma_B^C \gamma_B^D N_B.$$

Например, коэффициент активности углерода в стали, где кроме железа, присутствует кремний, кислород, марганец, фосфор, сера выражают следующим образом:

$$\gamma_C = \gamma_C^{\text{Fe}} \gamma_C^{\text{Si}} \gamma_C^{\text{O}} \gamma_C^{\text{Mn}} \gamma_C^{\text{P}} \gamma_C^{\text{S}}.$$

В тройных системах, (например, $A-B-C$ с растворителем A) можно выразить влияние составляющей C на активность компонента B соотношением

$$\ln \gamma_B^C = e_B^C N_C.$$

где e_B^C - параметр (коэффициент) взаимодействия, отражающий влияние составляющей C на активность компонента B в тройном растворе $A-B-C$ ($e_B^C = \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial N_C}$).

Коэффициент активности составляющей B в многокомпонентном растворе с растворителем A можно выразить так:

$$\ln \gamma_B(N_B, N_C, N_D \dots) = e_B^B N_B + e_B^C N_C + e_B^D N_D + \dots,$$

где $e_B^B = \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial N_B}$; $e_B^C = \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial N_C}$; $e_B^D = \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial N_D}$.

Значение параметров взаимодействия приводится в таблице термодинамических величин.

Регулярные растворы занимают промежуточное положение между совершенными и реальными. С первыми их объединяет то, что образование регулярных растворов сопровождается тем же изменением энтропии системы, что и при образовании совершенных растворов. Это в свою очередь, говорит об идентичности взаимной ориентации и размещения атомов или молекул в обоих типах растворов. В то же время регулярные растворы образуются с выделением или поглощением тепла, как и реальные растворы.

2.3. Термодинамические свойства растворов

Свойства веществ, как отмечалось ранее, разделяются на экстенсивные и интенсивные. Экстенсивные пропорциональны количеству вещества – это масса, объем, энтропия, внутренняя энергия и др. Интенсивные же свойства от количества вещества не зависят (например, температура, давление). Применительно к растворам интенсивные свойства зависят от состава раствора. Так, давление пара какого-либо компонента над раствором увеличивается с его концентрацией. К числу интенсивных свойств растворов относятся парциальные мольные величины (ПМВ).

Парциальная мольная величина компонента раствора i определяется как производная от экстенсивной величины, характеризующей весь раствор по числу молей компонента i при постоянных p , T и числа молей других компонентов j . Так, парциальный мольный объем выглядит следующим образом:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, (i \neq 1)}$$

а парциальная свободная энергия:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_1, (i \neq 1)} \quad \text{и т.д.}$$

Зная ПМВ компонентов, можно найти изменение свойства моля раствора (например, объема) по уравнению:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{n_2, n_3, \dots} dn_1 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{n_1, n_3, \dots} dn_2 + \left(\frac{\partial V}{\partial n_3} \right)_{n_1, n_2, \dots} dn_3 + \dots$$

После преобразования получаем:

$$dV = \bar{V}_1 dn_1 + \bar{V}_2 dn_2 + \bar{V}_3 dn_3 + \dots$$

Величина dV и есть изменение объема 1 моля раствора при добавлении к раствору компонентов 1, 2, 3... в соответствующих количествах. Таким образом, любое экстенсивное свойство раствора можно найти сложением произведений ПМВ компонентов на число молей.

Среди ПМВ особое значение имеет парциальная молярная свободная энергия, которая также обозначается химическим потенциалом μ_i :

$$\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

Наряду с температурой и давлением μ_i является интенсивной величиной. Равенство температуры, давления и химического потенциала компонентов в различных частях раствора выражает условие термодинамического равновесия. Величина μ_i характеризует тенденцию компонентов покинуть данную фазу и является мерой его рассеиваемости. Это видно из соотношения:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i,$$

где μ_i^0 - химический потенциал компонента в стандартном состоянии.

Так как $\bar{G}_i$ и μ_i равнозначны, то разность $\mu_i - \mu_i^0$ определяет направление реакции в растворе так же, как изменение свободной энергии в реакциях между чистыми веществами.

При равновесии двух несмешивающихся фаз (допустим, шлак-металл) химические потенциалы какого-либо растворенного в этих фазах вещества одинаковы, т.е. $\mu_1 = \mu_2$. Условие равновесия выглядит так:

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2.$$

При постоянных $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ разность $\mu_1 - \mu_2$ также постоянна, поэтому:

$$\frac{a_2}{a_1} = K = \text{const}.$$

Таким образом, отношение активностей вещества в двух несмешивающихся жидкостях при постоянной температуре есть величина постоянная - такова суть закона распределения.

Глава 3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

3.1. Общие положения

Молекулы, находящиеся во внутренних слоях вещества, испытывают в среднем одинаковое по всем направлениям притяжение со стороны окружающих молекул, молекулы же поверхностного слоя (рис.2) подвергаются неодинаковому притяжению со стороны, граничащей с поверхностным слоем среды. Свойства поверхностных слоев всегда несколько отличаются от свойств его внутренних частей. По мере увеличения поверхности раздела, происходящего вследствие повышения степени дисперсности (степени раздробленности) растворенного вещества или увеличения его пористости, влияние поверхностных свойств начинает проявляться все сильнее и становится значительным для веществ, обладающих сильно развитой поверхностью.

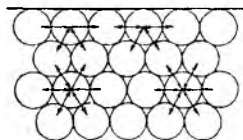


Рис.2. Поверхностный слой жидкости

По степени раздробленности различают: макроскопически видимые частицы (больше 0,2-0,1 мм, разрешающая способность глаза), микроскопически видимые частицы (от 0,1 мм до 400-300 нм, разрешающая способность микроскопа при освещении белым светом и в молекулярном (или ионном) состоянии (от 300 до 1 нм)). Невидимые в оптический микроскоп частицы называют коллоидными, а раздробленное (диспергированное) состояние веществ – коллоидным состоянием вещества.

Количественной характеристикой дисперсности (раздробленности) вещества является степень дисперсности (степень раздробленности D) – величина, обратная размеру a дисперсных частиц:

$$D = \frac{1}{a},$$

где a – величина, равная диаметру сферических или волокнистых частиц, длине ребра кубических частиц, толщине пленок.

Степень дисперсности численно равна числу частиц, которые можно плотно уложить в ряд (или в стопку пленок) на протяжении 1 см. В табл.1 приведены условно принятые границы размеров частиц систем с различной раздробленностью вещества.

**Классификация корпускулярно-дисперсных
систем по степени дисперсности**

Системы	Раздробленность вещества	Попе- речник частиц, см	Степень дисперс- ности D, см ⁻¹	Число атомов в одной частице
Грубодисперсные	Макроскопическая	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^2$	$> 10^{18}$
Предельно-высокодис- персные	Микроскопическая	$10^{-2} \cdot 10^{-5}$	$10^2 \cdot 10^5$	$> 10^9$
Молекулярные и ионные	Коллоидальная	$10^{-5} \cdot 10^{-7}$	$10^5 \cdot 10^7$	$10^9 \cdot 10^3$
	Молекулярная и ионная	$10^{-7} \cdot 10^{-8}$	$10^7 \cdot 10^8$	$< 10^3$

С повышением дисперсности всё большее и большее число атомов вещества находится в поверхностном слое, на границе раздела фаз, по сравнению с их числом внутри объема частиц дисперсной фазы. Соотношение между поверхностью и объемом характеризует удельная поверхность $S_{уд} = S/V$, которая для частиц сферической формы равна:

$$S_{уд} = 4\pi r^2 / \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) = 3/r = 6/d,$$

а для частиц кубической формы:

$$S_{уд} = 6l^2 / l^3 = 6/l,$$

где r – радиус шара; d – его диаметр; l – длина ребра куба.

Так, удельная поверхность вещества, раздробленного до микроскопических кубиков с $l = 10^{-4}$ см, составляет $6 \cdot 10^4$ см⁻¹. При этом из 1 см³ образуется 10^{12} микроскопических кубиков с $l = 10^{-4}$ см с суммарной поверхностью ($S = S_{уд}V$), равной $6 \cdot 10^4$ см² (6 м²). При коллоидной дисперсности, например, с длиной ребра $l = 10^{-6}$ см (10 нм), их число достигает 10^{18} частиц, суммарная поверхность – $6 \cdot 10^6$ см² (600 м²), а удельная поверхность – $6 \cdot 10^6$ см⁻¹.

Следовательно, с повышением дисперсности вещества все большее значение имеют его свойства, определяемые поверхностными явлениями, т.е. совокупностью процессов, происходящих в межфазовой поверхности.

Многообразие дисперсных систем обусловлено тем, что образующие их фазы могут находиться в любом из трех агрегатных состояний. При схематической записи агрегатного состояния дисперсных систем первым указывают буквами Г(газ), Ж(жидкость), Т(твердое) агрегатное

состояние дисперсионной среды, затем ставят тире и записывают агрегатное состояние дисперсной фазы.

Дисперсные системы с газообразной дисперсионной средой называют *аэрозолями*. *Туманы* представляют собой аэрозоли с жидкой дисперсной фазой (Γ_1 - Ж_2), а *пыль* или *дым* – аэрозоли с твердой дисперсной фазой (Γ_1 - T_2); пыль образуется при дисперсировании веществ, а дым – при конденсации летучих веществ. *Пены* – дисперсия газа в жидкости (Ж_1 - Г_2), причем в пенах жидкость вырождается до тонких пленок, разделяющих отдельные пузырьки газа. *Эмульсиями* называют дисперсные системы, в которых одна жидкость раздроблена в другой, не растворяющей ее жидкости (Ж_1 - Ж_2). Низкодисперсные системы твердых частиц в жидкостях (Ж_1 - T_2) называют *суспензиями*, или взвесями, а предельно-высокодисперсные – *коллоидными растворами*, или *золями*, часто *лиозолями*, чтобы подчеркнуть, что дисперсионной средой является жидкость (от греч. слова «лиос» – жидкость). Если дисперсионной средой является вода, то такие золи называют *гидрозолями*, а если органическая жидкость – *органозолями*.

В твердой дисперсионной среде могут быть диспергированы газы, жидкости или твердые тела. К системам T_1 - Г_2 (твердые пены) относятся пенопласты, пемза, шлак, металлы с включением газов.

Примером системы T_1 - Ж_2 является натуральный жемчуг, представляющий собой карбонат кальция, в котором коллоидно-диспергирована вода.

Большое практическое значение имеют дисперсные системы типа T_1 - T_2 . К ним относятся сплавы типа твердых растворов, металлокерамические композиции (керметы), ситаллы, важнейшие строительные материалы (например, бетон), цветные стекла, эмали, ряд минералов, в частности некоторые драгоценные и полудрагоценные камни и др.

3.2. Поверхностное натяжение и поверхностное давление

Термодинамика поверхностных явлений была развита Дж.У. Гибсом. В расчетах он принимал поверхностный слой за новую поверхностную фазу, толщина которой мала по сравнению с размерами в других направлениях. В пределе эта толщина равна молекуле.

С целью определения энергии образования поверхности рассмотрим разрыв образца сечением S_n при постоянной температуре и давлении. При разрыве площадь образца увеличится на ΔS_n , а затраченная работа будет $A_{p,T} = -\Delta G$. Величину этой работы, отнесенной к единице новой поверхности, называют поверхностным натяжением:

$$\sigma = - \frac{A_{p,T}}{\Delta S_n}.$$

Поверхностное натяжение выражают в динах на см или эргах на см². Таким образом, поверхностное натяжение можно выражать как силу на единицу длины или как энергию на единицу поверхности. *Поверхностное натяжение* представляет не полную энергию поверхности, а равно максимальной полезной работе, затрачиваемой на образование единицы поверхности, т.е. представляет собой удельный (на 1см²) изобарный потенциал поверхности:

$$\sigma = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta S_n} \right)_{p,T}.$$

Поверхностное натяжение остается постоянным при постоянных температуре и давлении.

Для изохорно-изотермического процесса поверхностное натяжение:

$$\sigma = \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial \Delta S_n} \right)_{V,T}.$$

Энергию поверхности можно определить:

$$\Delta U_{S_n} = \Delta F_{S_n} - T \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{V,S_n} = S_n \left[\sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V,S_n} \right].$$

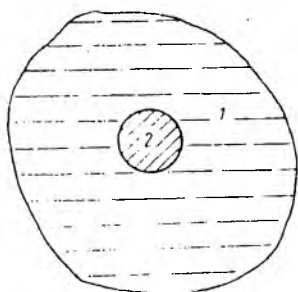


Рис.3. Схема равновесия конденсированных систем:
1-жидкая фаза;2-твердая фаза

Поверхностное натяжение проявляется в существовании избыточного (поверхностного) давления.

Определим величину поверхностного давления. С этой целью рассмотрим два подхода: 1-й подход – термодинамический. На рис.3 изображены две фазы, находящиеся в равновесии. Условие равновесия гетерогенной системы определяется соотношением равенства химических потенциалов $\mu' = \mu''$. При постоянном объеме системы ($V' + V'' = V = const$) это соотношение можно представить:

$$dF = p' dV' - p'' dV'' + \sigma dS_n = 0.$$

В связи с тем, что $dV' = -dV''$, получаем:

$$p'' = p' + \sigma \frac{dS_n}{dV''}.$$

Скачок давления на границе раздела двух фаз $\sigma \frac{dS_n}{dV''}$ и будет

поверхностным давлением или давлением Лапласа. Величина $\frac{dS_n}{dV''}$ характеризует кривизну поверхности раздела фаз. В случае сферической поверхности (а также для жидкости в цилиндрическом капилляре):

$$\frac{dS_n}{dV''} = \frac{d(4\pi r^2)}{d(\frac{4}{3}\pi r^3)} = \frac{2}{r},$$

а для жидкости, находящейся в плоском капилляре:

$$\frac{dS_n}{dV''} = \frac{1}{r},$$

для произвольной поверхности:

$$\frac{dS_n}{dV''} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2},$$

где r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны поверхности.

Для плоской поверхности давление Лапласа равно нулю и $p' = p''$. Приведенные зависимости показывают, что форма капилляра существенно влияет на величину избыточного поверхностного давления.

Например, для цилиндрического капилляра оно равно $\frac{2\sigma}{r}$, для плоского

$\frac{\sigma}{r}$. Оно становится соизмеримым с внешним давлением в капиллярах диаметром менее 10 мкм или для частиц размером менее 1 мкм.

2-й подход – гидростатический. Жидкий металл, как известно, не смачивает форму, так как форма по отношению к металлу является гидрофобной, металлофобной. Если опустим тонкую трубку в металлическую ванну, то уровень металла в ней будет ниже уровня металла в ванне. Величина поверхностного натяжения в трубе будет:

$$(\sigma_{23} - \sigma_{13})2\pi r = \sigma_{12} \cos \theta 2\pi r = F_{\text{пог}},$$

где $\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}$ - поверхностное натяжение на границе раздела жидкость-пар, стенка-жидкость и стенка-пар; θ - краевой угол смачиваемости.

Сила поверхностного натяжения будет уравниваться столбом металла высотой h от уровня металла в ванне до уровня металла в трубке. При этом давление металла выразится силой:

$$F_{\theta} = \pi r^2 \rho g h,$$

где ρ - плотность; r - радиус трубы; g - ускорение силы тяжести.

Уравнение равновесия запишется так:

$$\pi r^2 \rho g h = 2\pi r \sigma \cos \theta \quad \text{или} \quad h = 2 \frac{\sigma}{r \rho g} \cos \theta.$$

Следовательно, для преодоления поверхностного натяжения в форме необходимо создать избыточный напор, равный или больший h (рис.4).

Пример. Если в литейной форме имеются поры диаметром 0,1мм, то $\theta = 180^\circ$, $\sigma = 1500$ дн/см и $\rho = 7$. Получим:

$$h = \frac{\sigma \cos \theta}{r \rho g} = \frac{1500 \cdot (-1) \cdot 2}{\frac{0,01}{2} \cdot 7 \cdot 980} = -86 \text{ см.}$$

Знак (-) говорит о том, что напор ниже уровня металла. Фактический же напор (над уровнем металла должен быть со знаком +. Таков должен быть напор над зеркалом металла в форме, чтобы произошла просечка литейной формы с порами диаметром 0,01мм (и появился механический пригар).

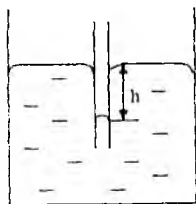


Рис.4. Избыточный напор

Большинство литейных процессов протекают при переменной температуре. Поэтому необходимо знать зависимость поверхностного натяжения от температуры. Ее можно вывести из уравнения свободной энтальпии с учетом поверхностных сил:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S + \sigma \Delta S_n.$$

После дифференцирования получаем:

$$d\Delta G = -\Delta S dT + V dp + \sigma dS_n + \Delta S_n d\sigma.$$

При $p = \text{const}$ и $\Delta S_n = \text{const}$ для равновесного процесса

$$d\Delta G = -\Delta S dT + \Delta S_n d\sigma = 0.$$

Так как $d\Delta G$ - полный дифференциал, то по соотношению Пфаффа:

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta S_n} = -\frac{\Delta Q}{T\Delta S_n} = \frac{Q_{пл}}{T},$$

где $Q_{пл}$ - удельная теплота плавления.

Из данного уравнения следует, что с повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается, так как $Q_{пл} > 0$. Это объясняется тем, что повышение температуры, вызывая расширение вещества, приводит к ослаблению силы взаимного притяжения между молекулами внутри вещества в поверхностном слое. Зависимость поверхностного натяжения от температуры для многих веществ оказывается линейной, почти вплоть до критической температуры, при которой поверхностное натяжение становится равным нулю, так как исчезает различие между жидкостью и паром.

С точки зрения современной теории металлов, механизм поверхностного натяжения имеет следующее толкование. Электроны, пытаясь вырваться из металла, выходят за пределы наружного слоя положительных ионов, которые оттягивают электроны назад. Следовательно, металл с наружной стороны покрыт чрезвычайно тонким слоем отрицательной жидкости, а под ним компенсирующий его слой положительно заряженных ионов. Оба слоя образуют двойной электрический слой («электрический конденсатор»). Таким образом, с этой точки зрения поверхностное натяжение жидкого металла можно определить, как электрическую энергию, покрывающего ее атомного конденсатора, отнесенную к единице площади.

Поверхностное натяжение, как и смачиваемость, влияют на многие явления в литейном производстве. Если жидкий металл смачивает стенки формы, то поверхностное натяжение способствует продвижению металла по каналам, улучшается заполняемость формы, получается более отчетливая отливка. Вместе с тем жидкий металл будет проникать в капилляры формы и увеличивать механический пригар. Влияние поверхностного натяжения на качество литья будет рассмотрено в разделе металл-форма.

3.3. Адгезия и когезия

При соприкосновении двух или нескольких фаз на границе раздела фаз образуется скачок свободной энергии. В результате между фазами возникают силы взаимодействия, пропорциональные градиенту свободной энергии. Если энергия связи между частицами различных фаз преобладает над энергией связи между частицами в каждой из фаз, то сближение сопровождается выделением энергии и увеличением термодинамической устойчивости всей системы. Подобная связь между поверхностными слоями двух и более соприкасающихся разнородных фаз называется *адгезией*.

Адгезия измеряется работой отрыва соприкасающихся фаз на единице поверхности контакта. В изотермическом обратимом процессе адгезия равна убыли свободной энтальпии (энергии Гиббса) на 1см^2 поверхности.

Рассмотрим систему взаимодействия из двух конденсированных (твердой и жидкой) и одной газовой фазы (рис.5).

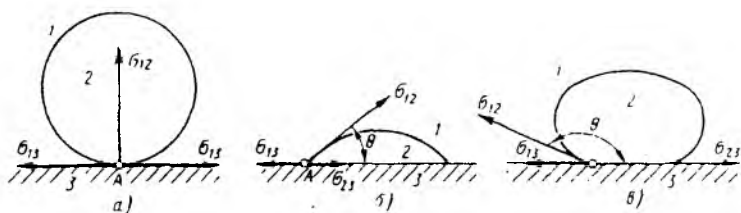


Рис.5. Зависимость капли жидкости от угла смачивания θ :

а - $\theta = 90^\circ$; б - $\theta < 90^\circ$; в - $\theta > 90^\circ$

Обозначим через σ_{12} и σ_{13} - поверхностное натяжение на границе жидкость-газ и твердое тело-газ, σ_{23} - поверхностное натяжение между твердым телом и жидкостью. Для приведенной схемы убыль свободной энтальпии (энергии Гиббса) на единицу поверхности:

$$\Delta G_{адс} = \sigma_{23} - \sigma_{13} - \sigma_{12} \leq 0.$$

В предельных условиях изотермического обратимого процесса работа адгезии определяется из соотношения:

$$A_{адс} = A_{p,T} \leq \Delta G_{адс},$$

или при равновесии:

$$A_{адс} = \sigma_{12} + \sigma_{13} - \sigma_{23}.$$

Этим уравнением, которое называют уравнением Дюпре, удобно пользоваться, если конденсированные фазы являются жидкостями, поверхностное натяжение твердых тел в настоящее время не может быть непосредственно измерено.

Капля жидкости, помещенная на твердую подложку, принимает определенную форму (см.рис.5), которая будет отличаться от шарообразной. Условие равновесия спокойно лежащей капли при отсутствии внешних полей:

$$\sigma_{13} - \sigma_{23} = \sigma_{12} \cos \theta,$$

где θ - краевой угол смачивания твердого тела жидкостью.

Величина $\cos \theta$ называется смачиваемостью и находится как σ_{12} экспериментально.

Знак $\cos \theta$ определяется знаком разности $\sigma_{12} - \sigma_{23}$. Если разность положительна, то $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ и $1 > \cos \theta > 0$. Это соответствует условию смачивания поверхности твердого тела жидкостью. Если разность отрицательна, то смачивания не наблюдается и $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$.

Полное смачивание θ характеризуется работой:

$$A_{adh} = 2\sigma_{12}.$$

При полном растекании капли жидкости по поверхности твердого тела краевой угол не образуется. В этом случае A_{adh} становится больше $2\sigma_{12}$, когда $\sigma_{13} - \sigma_{23} > \sigma_{12}$. Из уравнения Дюпре следует, что адгезия возрастает с уменьшением поверхностного натяжения на границе конденсированных фаз и увеличением смачиваемости. Это достигается при увеличении химического сродства между конденсированными фазами.

Когда соприкасающиеся фазы одинаковы, работа отрыва фаз характеризует их прочность, т.е. *когезию*. Когезией называют взаимодействие (сцепление) молекул, атомов, ионов внутри одной фазы (гомогенной части системы). На рис.5 ее можно определить при $\theta = 0$:

$$A_{coh} = 2\sigma_{12} = A_{adh}.$$

Экспериментальное определение значений адгезии и когезии твердых тел затруднено тем, что истинная поверхность контакта составляет лишь малую часть полной поверхности соприкасающихся фаз.

3.4. Адсорбция

Любой процесс поглощения одного вещества (сорбтива) другим (сорбентом) независимо от механизма поглощения называется сорбцией (от лат. *sorbio* - поглощаю, втягиваю). В зависимости от механизма сорбции различают *адсорбцию, абсорбцию, хемосорбцию и капиллярную конденсацию.*

Адсорбцией называют изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбция может происходить на поверхности твердого тела (адсорбента) из газа или жидкости и на поверхности жидкости из газа или другой жидкости (адсорбирующего вещества – адсорбата) при ограничении их взаимной растворимости. Процесс адсорбции – экзотермический и обратимый. На поверхности адсорбента адсорбируются вещества, понижающие поверхностное натяжение его относительно окружающей среды. Адсорбция уменьшается с повышением температуры.

В ряде случаев поглощение одного веществ другим не ограничивается поверхностным слоем, а происходит во всем объеме сорбента. Такое поглощение называют абсорбцией (например, растворение газов в жидкости).

Поглощение одного вещества другим, сопровождающееся химическими реакциями, называют хемосорбцией (например, поглощение диоксида углерода CO_2 оксидом кальция CaO с образованием карбоната кальция CaCO_3).

Капиллярная конденсация состоит в ожижении паров в микропористых сорбентах. Она происходит вследствие того, что давление паров над вогнутым мениском жидкости в смачиваемых ею узких капиллярах меньше, чем давление насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости при той же температуре.

Таким образом, сорбционные процессы различны по их механизму. Однако любой сорбционный процесс начинается с адсорбции на границе соприкасающихся фаз, которые могут быть жидкими, газообразными и твердыми.

Количество адсорбированного вещества Γ обычно выражают его содержанием в молях в 1 м^2 поверхностного слоя. Если величина адсорбирующей поверхности неизвестна, то количество адсорбированного вещества относят к 1 г адсорбента. Литейные процессы часто сопровождаются явлением поглощения поверхностью твердых тел различных веществ из жидкой или газообразной фазы (например, окисление металлов начинается с адсорбции кислорода и т.д.).

3.5. Теория мономолекулярной адсорбции

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбции. Впервые этот случай был рассмотрен в 1915г. Д.Ленгмюром.

В своей теории Д. Ленгмюр сделал следующие допущения:

1. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда имеющихся на поверхности адсорбента. Такими центрами могут являться пики, возвышения (имеющиеся на любой, даже зеркальной поверхности), углы, ребра кристаллов, а также места нарушения кристаллического строения адсорбента.

2. Каждый активный центр, адсорбировавший молекулу адсорбата, становится неспособным для дальнейшей адсорбции. В результате на поверхности адсорбента может образовываться только молекулярный слой адсорбата.

3. Молекулы адсорбата не могут двигаться вдоль поверхности адсорбента и не взаимодействуют друг с другом.

4. Адсорбированные молекулы удерживаются активными центрами только в течение определенного времени (время оседлой жизни адсорбата), затем молекулы адсорбата отрываются и переходят в газовую фазу. На освободившиеся места могут адсорбироваться новые молекулы.

Пусть N' – число молекул адсорбата (газа), подлетающих к единице поверхности адсорбента за 1с; $\alpha N'$ – часть таких молекул, удерживаемых адсорбентом; N'' – число молекул, улетающих с единицы поверхности адсорбента за 1 с; θ – доля поверхности, занятая адсорбатом; $1-\theta$ – доля свободной поверхности.

Очевидно, при равновесии число частиц, покидающих единицу поверхности адсорбента, должно быть равно количеству частиц, адсорбирующихся на поверхности адсорбента, т.е.:

$$N'' = N' \alpha (1 - \theta) = \nu \theta,$$

где ν – число молекул адсорбата, полностью насыщающих единицу поверхности адсорбента.

$$\text{Тогда } \theta = \frac{\frac{\alpha}{\nu} N'}{1 + \frac{\alpha}{\nu} N'}.$$

Число частиц, подлетающих к поверхности адсорбента в единицу времени, пропорционально парциальному давлению адсорбата в газовой фазе: $N' = K'p$, поэтому

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Полученное уравнение носит название изотермы адсорбции

Ленгмюра, $K = \frac{a}{b} K'$ - константа равновесия процесса адсорбции.

Из уравнения адсорбции следует, что при малых парциальных давлениях адсорбата над адсорбционной поверхностью ($p \rightarrow 0$) θ стремится к Kp , т.е. уравнение изотермы преобразуется в уравнение Генри для растворимости газов в жидкостях:

при постоянной температуре растворимость данного газа в данном растворителе прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором.

При больших парциальных давлениях адсорбата ($p \rightarrow \infty$) $\theta \rightarrow K$. Наступает насыщение поверхности адсорбента, и адсорбированное количество адсорбата перестает зависеть от давления (рис.6).

Для газовой смеси уравнение изотермы адсорбции принимает вид:

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum K_i p_i}$$

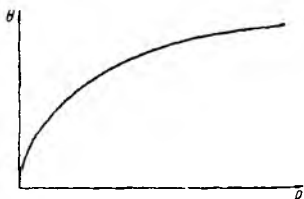


Рис. 6 Изотерма адсорбции Ленгмюра

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра справедливо, если адсорбция вызывается силами, близкими по своей природе к химическим силам (ионным, ковалентным и координационным), и если процесс адсорбции не осложняется рядом побочных явлений, например, диссоциацией молекул адсорбированного газа на поверхности адсорбента.

Как следует из последнего уравнения, даже небольшая примесь сильно адсорбирующегося вещества (имеющего большую величину константы равновесия K) может привести к вытеснению других веществ из поверхностного слоя.

Константа равновесия изотермы адсорбции Ленгмюра связана со стандартным значением химического потенциала (при $\theta = 0,5$ и $p=0,1$ МН/м²):

$$RT \ln K_{adc} = -\Delta H_{adc}^0 + T\Delta S_{adc}^0$$

где ΔH_{adc}^0 и ΔS_{adc}^0 - стандартные значения энтальпии и энтропии адсорбции.

Ленгмюровская картина адсорбции является полезной абстракцией, передающей важные черты явления. Однако уже вскоре после ее формулировки был обнаружен ряд противоречащих ей факторов.

В частности, теплота адсорбции, в соответствии с положениями теории Ленгмюра, не должна зависеть от степени заполнения. Опыт показал, что в действительности теплота адсорбции падает по мере заполнения. Дальнейшее развитие концепции Ленгмюра шло по линии отказа от выдвинутых допущений.

3.6. Теория полимолекулярной адсорбции (физическая адсорбция)

При адсорбции паров на поверхностях адсорбента с ростом относительного давления пара p/p_s (где p_s – давление насыщенного пара над чистой жидкостью, p – давление пара над адсорбентом при доле свободной поверхности θ) происходит образование полимолекулярных слоев.

Для объяснения этого явления М.Поляни в 1915г. предложил теорию полимолекулярной адсорбции. В отличие от Д.Ленгмюра он предложил следующее:

- 1) адсорбция обусловлена чисто физическими силами;
- 2) на поверхности адсорбента нет активных центров, адсорбция газов происходит по всей поверхности адсорбента;
- 3) действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю;
- 4) притяжение данной молекулы не зависит от наличия в адсорбционном слое других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция;
- 5) адсорбционные силы не зависят от температуры: с повышением температуры возрастает лишь десорбция.

При сделанных допущениях адсорбционный потенциал численно равен:

$$\varepsilon_i = \int_p^{p_s} V dp = \int_p^{p_s} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_s}{p},$$

т.е. адсорбционный потенциал численно равен работе перемещения 1 моля адсорбата (газа) из газовой фазы с давлением p_s в данную точку адсорбционного пространства с давлением p . Значение p_s для большинства веществ известно, значение p находится опытным путем.

Перемещение адсорбата в адсорбционном поле сопровождается изменением его объема $\omega = \alpha \omega_M$ (ω_M – мольный объем жидкого адсор-

бата). Зависимость величины адсорбционного потенциала от объема адсорбата приведена на рис.7.

Кривая $\varepsilon - \omega$ во многих случаях практически не зависит от температуры.

В настоящее время делаются попытки обобщить представления Д.Ленгмюра и М.Поляни и описать изотермы адсорбции с помощью одного уравнения. В частности, такая теория была развита Брунауэром, Эмметом и Теллером (теорию БЭТ). Предложенное ими уравнение имеет вид:

$$a = \frac{a_m C \frac{P}{P_S}}{\left(1 - \frac{P}{P_S}\right) \left[1 - (C - 1) \frac{P}{P_S}\right]},$$

где a – полное содержание адсорбата в адсорбционном слое; a_m – кон-

станта; $C = q \exp\left(\frac{Q_I - Q_K}{RT}\right)$; q – энтропийный коэффициент;

Q_I – теплота адсорбции в первом слое; Q_K – теплота объемной конденсации.

Если значение Q_K велико, то изотерма адсорбции имеет форму кривой 1, при малых или отрицательных значениях Q_K – форму кривой 2, а при промежуточном значении теплоты объемной конденсации изотерма адсорбции имеет форму кривой 3 (рис.8).

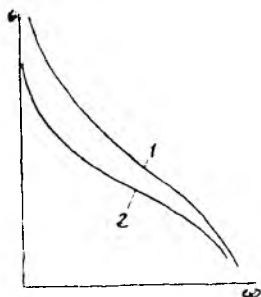


Рис.7. Зависимость величины адсорбционного потенциала от объема адсорбата: 1 – сильно адсорбирующий пар; 2 – слабо адсорбирующий пар

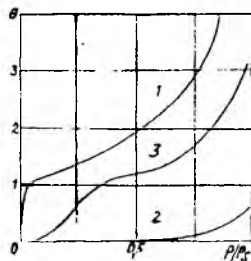


Рис.8. Изотерма полимолекулярной адсорбции на смачиваемой поверхности

Теория БЭТ не учитывает взаимодействие между частичками адсорбата вдоль поверхности и применима лишь к изотермам, имеющим форму кривой 1 (см.рис.8). Теория БЭТ в настоящее время является лучшей и наиболее полезной теорией физической адсорбции и широко используется для определения поверхности адсорбента.

3.7. Капиллярная конденсация

Впадины, трещины или микропоры на поверхности адсорбента могут вызвать появление жидкой фазы адсорбата. Подобное явление называется *капиллярной конденсацией* и наблюдается, если давление паров адсорбата меньше давления насыщения. Капиллярная конденсация начинается после покрытия поверхности адсорбента слоем адсорбированных молекул пара и завершает весь процесс адсорбции.

Явление капиллярной конденсации не следует смешивать с физической адсорбцией. В отличие от нее причиной конденсации является взаимодействие молекул адсорбата только между собой. Кроме того, капиллярная конденсация наблюдается только на вогнутых поверхностях, в то время как полимолекулярная адсорбция может быть на вогнутых, плоских и выпуклых участках поверхности.

Причиной капиллярной конденсации является уменьшение давления насыщенного пара над вогнутой поверхностью жидкости. Связь между кривизной поверхности жидкости и соответствующим уменьшением давления насыщенных паров получена из второго закона термодинамики в 1871г. В. Томсоном (Кельвином).

Он показал, что:

$$\frac{p_S - p_r}{p_S} = \frac{p_\sigma}{p_S},$$

где p_S - давление насыщенного пара над плоской поверхностью;

p_r - давление насыщенного пара над вогнутым мениском;

$p_\sigma = \frac{2\sigma}{r}$ - капиллярное давление.

Величина $\frac{p_S - p_r}{p_S}$ характеризует пересыщение, соответствующее данному значению радиуса капилляра r . Так как пересыщение определяется

величиной $\frac{p_{\sigma}}{p_s}$, то понижение давления пара становится заметным

лишь при очень малых диаметрах капилляра (обычно в коллоидной области дисперсности). Так, для воды ($\sigma = 73 \text{ МН/м}^2$) при $r = 10 \text{ нм}$ p_{σ} превышает p_s всего на 10% и лишь при $r < 1 \text{ нм}$ p_{σ} становится меньше p_s в 2 раза и более.

Из уравнения Томсона следует, что давление паров жидкости в узком капилляре меньше, чем давление паров той же жидкости над плоской поверхностью. В результате понижения давления увеличивается массоперенос частиц адсорбата в газовой фазе в сторону узких капилляров, щелей или впадин. Перемещение продолжается до тех пор, пока не заполнится капилляр или не израсходуется вся жидкость в местах с большой кривизной поверхности.

Изменение давления насыщенных паров жидкости при заполнении капилляров зависит от их конфигурации. При заполнении конического капилляра в результате адсорбции на его стенках образуются пленки с вогнутой поверхностью (рис.9,а).

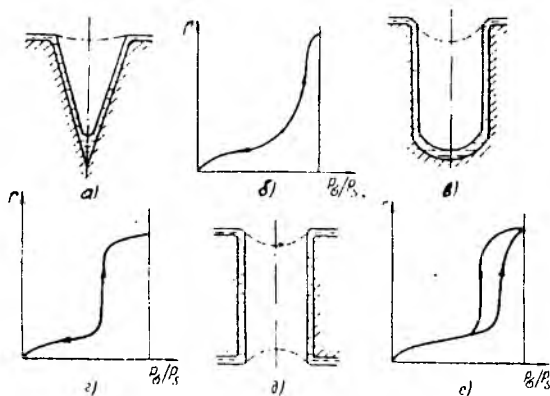


Рис.9. Изотермы адсорбции и десорбции пленок для простейших пор:
а и б – конических; в и г – круглых цилиндрических с закрытыми концами;
д и е – круглых цилиндрических с открытыми концами

В наиболее узкой части поры образуется шаровидный мениск радиусом r . Когда давление пара над этой поверхностью достигнет зна-

чения $p_S \exp\left(-\frac{p_\sigma}{p_S}\right)$, он становится насыщенным и начнется капиллярная конденсация. В результате увеличится радиус кривизны мениска, что повысит давление насыщенных паров p_σ . Следовательно, для продолжения процесса капиллярной конденсации необходимо увеличить p_σ (рис.9,б). При десорбции процесс пойдет тем же путем в обратном направлении.

Цилиндрический капилляр, закрытый с одного конца (рис.9,в), заполняется при постоянном давлении p_σ (рис.9,г) десорбция будет протекать тем же путем в обратном направлении. Если цилиндрический капилляр открыт с обоих концов (рис.9,д), шаровидный мениск не образуется. Капиллярная конденсация в этом случае начинается на вогнутом цилиндрическом мениске пленки, она описывается уравнением:

$$p_\sigma = p_S \left(-\frac{\sigma}{r} \cdot \frac{V_0}{RT} \right).$$

Конденсация паров жидкости приводит к увеличению толщины пленки и к уменьшению радиуса ее кривизны, т.е. к понижению давления насыщенных паров над этой поверхностью. Это значит, что заполнение жидкостью цилиндрического капилляра, открытого с обоих концов, произойдет полностью под действием давления $p = p_\sigma$. На его концах образуются шаровидные мениски. Дальнейшее повышение давления приведет к уменьшению кривизны этих менисков до нуля.

При десорбции вначале процесс пойдет обратимо: в устье поры будут образовываться шаровидные мениски растущей кривизны; капилляр остается заполненным. Только при $p_\sigma = p_S \exp\left(-\frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{V_0}{RT}\right)$ радиус мениска делается равным радиусу адсорбционной пленки в цилиндре, мениски прорвутся, и вся сконденсированная жидкость испарится. Таким образом, кривая адсорбции опустится до кривой изотермы полимолекулярной адсорбции. На сорбционно-десорбционной изотерме появится петля гистерезиса адсорбции (рис.9,е).

Процессы массопереноса при капиллярной конденсации имеют большое значение для процесса спекания формовочных материалов и будут рассмотрены ниже.

3.8. Химическая адсорбция

Наряду с физической адсорбцией наблюдается химическая адсорбция или хемосорбция, причиной которой являются химические силы. Провести четкую грань между физической и химической адсорбцией невозможно. Часто физическая адсорбция предшествует химической – адсорбат, адсорбированный в результате физических сил, затем связывается с адсорбентом химическими силами.

Различие между физической и химической адсорбцией заключается в том, что процесс физической адсорбции обратим, а выделяющаяся теплота составляет 10-30 кДж/моль (может достигать 100 кДж/моль) и соизмерима с теплотой конденсации. Теплота химической адсорбции достигает величины 800-2400 кДж/моль, т.е. имеет порядок теплоты химических реакций. Протекает хемосорбция обычно при высоких температурах.

Влияние температуры на процесс протекания физической и химической адсорбции также различно: если с повышением температуры физическая адсорбция уменьшается (по М.Поляни за счет десорбции), то хемосорбция, как правило, увеличивается, так как она является химическим процессом, требующим для своего протекания определенной энергии активации.

В случае образования химических связей десорбция осуществляется вследствие разложения образовавшегося в результате хемосорбции химического соединения. Хемосорбция может протекать только между определенными адсорбентом и адсорбатом.

Примером хемосорбции является адсорбция кислорода на графите, которая, по данным Н.А.Шилова, имеет три типа адсорбционной связи углерод-кислород в зависимости от неравноценности поверхностных атомов графита.

Исследование теплоты адсорбции кислорода на графите показало, что первые порции кислорода адсорбируются графитом с выделением 920 кДж/моль. Это более чем в 2 раза превышает теплоту горения кристаллического графита до CO_2 (394 кДж/моль). Теплота адсорбции последующих порций кислорода быстро уменьшается.

Образующиеся при химической адсорбции мономолекулярные слои новых соединений называют поверхностными соединениями. Их нельзя рассматривать как новое вещество или новую фазу, так как адсорбент сохраняет связь между своими атомами и атомами (молекулами) адсорбата.

Энергия образования химической связи между молекулами адсорбата и адсорбента недостаточна для отрыва поверхностных атомов

адсорбента от остальной кристаллической решетки. При подводе энергии извне, например при повышении температуры, такой отрыв может наступить. В результате поверхностная реакция превращается в обычную гетерогенную с образованием новой фазы (окисление металлов и углерода в форме и др.).

3.9. Термодинамическая теория адсорбции. Поверхностно-активные вещества

Равновесие гетерогенной системы с постоянным давлением и температурой описывается изменением изобарно-изотермического потенциала:

$$dG_i = -S_i dT + V_i dp + \sigma dS_n + \mu_i dN_i.$$

При $p = \text{const}$, $T = \text{const}$ получим:

$$d(G_i - \mu_i N_i) = \sigma dS_n - N_i d\mu_i.$$

Так как левая часть уравнения является полным дифференциалом, то для правой части можно написать равенство:

$$-\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{S_n, T, p} = \left(\frac{\partial N_i}{\partial S_n}\right)_{T, p, \mu}.$$

Величина $\frac{\partial N_i}{\partial S_n}$ характеризует избыток концентрации i -го компонента на единицу поверхности и является величиной адсорбции i -го компонента:

$$\Gamma_i = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{T, p, S_n}.$$

Это соотношение впервые получено термодинамическим путем Гиббсом. Оно выражает величину адсорбации (избыток в поверхностном слое) через градиент поверхностного натяжения по его химическому потенциалу (концентрации растворенного вещества в растворе) и называется уравнением Гиббса для адсорбации.

Для идеального раствора химический потенциал равен:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i,$$

т.е.

$$d\mu_i = RT \frac{dC_i}{C_i}.$$

В этом случае уравнение Гиббса примет вид:

$$\Gamma_i = -\frac{C_i}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C_i} \right)_{T, p, S_{ii}}$$

где $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C_i} \right)$ представляет изменение поверхностного натяжения раствора с концентрацией C_i . Это уравнение показывает, что если σ уменьшается с повышением концентрации, т.е. $\frac{\partial \sigma}{\partial C_i} < 0$, $\Gamma > 0$ (избыток растворенного

вещества в поверхностном слое увеличивается больше, чем в растворе), и наблюдается положительная адсорбция. В противном же случае, т.е. $\frac{\partial \sigma}{\partial C_i} > 0$, то $\Gamma < 0$, и концентрация растворенного вещества в

поверхностном слое меньше, чем в самом растворе, что указывает на отрицательную адсорбцию.

Для применения к неразбавленным растворам в уравнении Гиббса вместо концентрации растворенного вещества следует вводить его активность:

$$\Gamma_i = -\frac{a_i}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial a_i} \right)_{T, p, S_{ii}}$$

На изотерму поверхностного натяжения (т.е. на зависимость поверхностного натяжения растворов при постоянной температуре от концентрации растворенного вещества) влияют растворенные вещества, которые в одних случаях снижают поверхностное натяжение и называются поверхностно-активными веществами (ПАВ), а в других – повышают поверхностное натяжение и называются поверхностно-инактивными веществами, они не влияют на величину поверхностного натяжения.

Молекула ПАВ состоит из двух значительно отличающихся по свойства частей: на одном конце – полярная гидрофильная группа с большим сродством к воде, на другом – длинная неполярная углеводородная группа (часть молекулы). Таким образом, молекула ПАВ представляет собой ярко выраженный диполь. Чем больше полярность диполя, тем длиннее должна быть углеводородная часть(цепь). Полярные группы молекул ПАВ чаще всего бывают представлены в виде $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, $-SO_2OH$, $-SO_3Na$, $-O-SO_2OH$ и др.

Такая особенность строения молекулы ПАВ определяет их способность самопроизвольно адсорбироваться из растворов на различных поверхностях раздела жидкость-газ-твердое тело, что приводит к снижению поверхностного натяжения на соответствующей границе раздела фаз. Структура молекулы ПАВ представлена на рис.10. Для литейного произ-

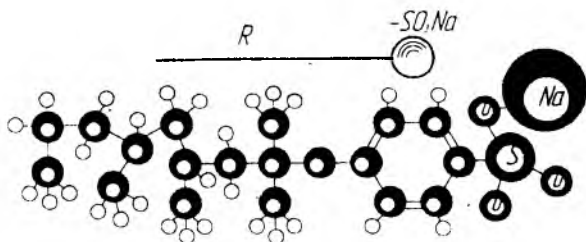
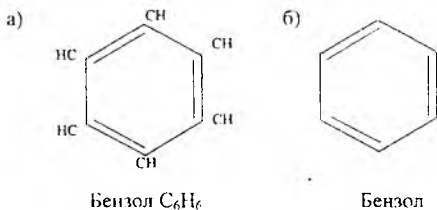


Рис.10. Схематическое изображение молекулы ПАВ

водства основу большинства ПАВ составляет соединение – алкилбензол-сульфонат натрия - производное бензола (C_6H_6). Строение бензола и его производных выражают структурными формулами (а) или упрощенно в виде шестиугольника без написания символов С и Н (б):



Чтобы получить ПАВ, к кольцу бензола нужно с его стороны присоединить группу сульфоната натрия – SO_3Na (гидрофильная часть), а с другой – цепь атомов углерода C_nH_{2n+1} , т.е. алкильную цепь (гидрофобную группу).

3.10. Поверхностное натяжение жидких металлов

Для расчета поверхностного натяжения предложено большое число уравнений. Рассмотрим некоторые из них.

Формула Шишковского. В 1908г. Б.Шишковским эмпирически было получено уравнение для σ водных растворов с различными ПАВ:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_1 b \ln(1 + c/a),$$

где σ_0 - поверхностное натяжение чистого растворителя (воды);
 c - концентрация ПАВ; a и b - некоторые константы.

Теоретическое обоснование этого уравнения было дано Ленгмюром, с учетом зависимости коэффициента Гиббса можно определить $\sigma = \sigma(c)$:

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma RT \ln(C_2 / C_1) = \sigma_0 - b \ln(1 + c/a).$$

Таким образом, значение b пропорционально наибольшему, постоянному для данного металла числу молекул на 1 м^2 , находящихся в насыщенном слое $n = \Gamma_{\max} N_A$ (где N_A - число Авогадро) или соответственно наименьшей площадью, занимаемой каждым атомом $\omega_{\min} = 1 / \Gamma_{\max} \cdot N_A$. Постоянная a связана со значением начальной поверхностной активности в уравнении Гиббса при $c \rightarrow 0$.

Для металлических расплавов, содержащих до нескольких процентов растворенного вещества, уравнение Шишковского записывают в виде.

$$\sigma = \sigma_0 - \frac{RT}{\omega} \ln[1 + N_i(F_i + 1)],$$

или

$$\sigma = \sigma_0 - 2,3 \left(\frac{RT}{\omega} \right) \lg[1 + N_i(F_i + 1)],$$

где F_i - параметр, характеризующий капиллярную активность; N_i - молярная доля растворенного вещества; ω - поверхность, занимаемая 1 молем растворителя; $1/\omega$ - число молей на 1 м^2 поверхности.

Для оценки σ жидких сталей и чугунов рекомендуется следующее уравнение:

$$\sigma = \sigma_{Fe} - 200 \lg[1 - (F_i - 1)N_i] - 1000 \lg(N_S F_S) - 1000 \lg(N_O F_O).$$

Уравнение Жуховицкого. Для ряда уравнений, при помощи которых можно вычислить σ растворов в более широкой области концентраций, чем на основе формулы Шишковского, А.А.Жуховицкий в 1944г. предложил следующую формулу записи σ бинарного раствора в зависимости от состава:

$$\sigma = \sigma_1 - n_1 RT \lg(1 - N_2 + N_2 c) = \sigma_1 - \frac{2,3 RT}{\omega} \lg(1 - N_2 + N_2 c),$$

где σ_1 - поверхностное натяжение первого компонента на 1 м^2 поверхности ($n_1 = 1/\omega_1$); $c = \exp[(\sigma_1 - \sigma_2)/(n_1 RT)]$; N_2 - молярная до-

ля компонента в объеме раствора. Из последней формулы следует, что при $N_2 = 0$ $\sigma = \sigma_1$; при $N_2 = 1$ $\sigma = \sigma_2$.

Пример. Найти уравнение зависимости поверхностного натяжения от концентрации ее компонентов Fe и Co, образующих совершенный раствор.

Исходные данные: при $T = 1823\text{K}$, $\sigma_{Fe} = 1,85\text{Дж/м}^2$, $\sigma_{Co} = 1,55\text{Дж/м}^2$, $\omega_{Fe} = 33200\text{м}^2/\text{моль}$

Решение.

$$c = \exp \frac{33200 \cdot (1,85 - 1,55)}{8,314 \cdot 1823} = 1,929;$$

$$\sigma = 1,85 - \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1823}{33200} \lg(1 - N_{Co} - 1,929 N_{Co}) = 1,85 - 1,05(1 + 0,929 N_{Co}).$$

3.11. Поверхностное натяжение шлаков

Поверхностные свойства шлаков из-за их сложного строения изучены в меньшей степени, чем металлов. В связи с этим приведены некоторые экспериментальные данные:

1. Поверхностное натяжение оксидов некоторых металлов, МДж/м²:

Соединение	T, K	σ
Al ₂ O ₃	2050	690
FeO	1400-1450	580-670
CaF ₂	1400	280
FeS	1200	350
SiO ₂	1800	400

2. Поверхностное натяжение шлаков, МДж/м²:

Окислительный электросталеплавильный шлак

(35-45%CaO; 10-20%SiO₂; 3-7%Al₂O₃; 8-30%FeO; 2-8%P₂O₅; 4-10%MnO; 7-15%MgO) 200-250

Восстановительный электросталеплавильный

(55-60%CaO; 20%SiO₂; 2-5%Al₂O₃; 8-10%MgO; 4-8% CaF₂) 350-450

Шлак индукционных печей

(60%CaO; 10%MgO; 30% CaF₂) 350-450

Шлак при электрошлаковой плавке 250-400.

Следует заметить, что в шлаках замена одних оксидов другими, как правило, мало влияет на σ . Значительные отклонения наблюдаются лишь при введении ПАВ (FeO, FeS, P₂O₅ и др.).

Глава 4. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Коллоиды представляют собой дисперсные гетерогенные системы, различающиеся по агрегатному состоянию фаз и размерам частиц. Наиболее распространенная классификация коллоидных систем по размерам дисперсных частиц (r) достаточно условна. Так, раствор белка с $r > 100 \text{ нм}$ ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$) – истинный, а раствор золота с $r > 10 \text{ нм}$ – коллоидный. Обязательным признаком коллоидной системы является гетерогенность, которая, как минимум, состоит из двух частей: сплошной и непрерывной дисперсионной среды и раздробленной и распределенной в дисперсной среде дисперсной фазы (табл.2).

Таблица 2

Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию дисперсионной среды и дисперсной фазы

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Система	
		Условное обозначение	Название
Газ	Газ	G_1-G_2	-
Газ	Жидкость	G_1-J_2	Туман
Газ	Твердое тело	G_1-T_2	Дым, пыль
Жидкость	Газ	J_1-G_2	Пена, газовая эмульсия
	Жидкость		
Жидкость		J_1-J_2	Эмульсия
Жидкость	Твердое тело	J_1-T_2	Коллоидный раствор, суспензия, золи
Твердое тело	Газ	T_1-G_2	Твердая пена, пористое тело
Твердое тело	Жидкость	T_1-J_2	Твердая эмульсия
Твердое тело	Твердое тело	T_1-T_2	Сплавы, минералы, композиционные материалы

Если компоненты коллоидной системы – конденсированные фазы, то это твердые или жидкие коллоидные растворы. От истинных растворов низкомолекулярных веществ коллоидные растворы отличаются малыми скоростями диффузии и неспособностью проникать через мембраны или полимерные пленки, а от грубодисперсных систем (суспензий) – устойчивостью по отношению к седиментации и самопроизвольному расслаиванию.

4.1. Молекулярно-кинетические свойства коллоидов

Молекулярно-кинетическими называют свойства, которые связаны с хаотическим тепловым движением частиц, образующих те или иные системы. Различия в молекулярно-кинетическом поведении молекулярно-, коллоидно-, и микроскопических дисперсных систем зависят от размеров частиц, образующих эти системы, и носят количественный характер.

К молекулярно-кинетическим свойствам относятся броуновское движение, диффузия и седиментация.

Броуновское движение. Броуновским движением называется беспорядочное, хаотичное, подобное рою комаров, пляшущих в солнечном луче, - движение коллоидно- и микроскопически дисперсных частиц.

А.Эйнштейн в 1905г. и независимо от него польский физик М.Смолуховский в 1906г. развили молекулярно-статистическую теорию броуновского движения, доказав, что оно является видимым под микроскопом отражением невидимого теплового, хаотичного движения молекул дисперсной среды. Интенсивность броуновского движения тем больше, чем менее скомпенсированы удары, которые получает одновременно частица со стороны молекул среды, она вырастает с повышением температуры, уменьшением размеров частиц и вязкости среды.

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

$$x^2 = 2D\tau,$$

где x - расстояние перемещения частиц; τ - время; D - коэффициент диффузии коллоидной частицы.

Скорость диффузии при постоянных температуре и вязкости среды зависит от величины и формы частиц. Медленность диффузии является признаком, отличающим коллоидные частицы системы от истинных растворов низкомолекулярных веществ.

Для сферической частицы:

$$D = kT \frac{1}{6\pi r \eta},$$

где k - постоянная Больцмана ($k = R/N_A$); η - вязкость коллоидного раствора; r - радиус частицы; N_A - число Авогадро.

Из двух приведенных выше уравнений можно определить величину смещения частицы в коллоидном растворе, нм:

$$x = \sqrt{2kT \frac{1}{6\pi r \eta}} \cdot \sqrt{\tau} = 1,21 \sqrt{\frac{T}{r \eta}} \cdot \sqrt{\tau}.$$

Для воды при 293 К вязкость составляет 1,0 МПа·с.
В этом случае для перемещения сферической частицы в воде:

$$\chi = 660,9 \sqrt{\frac{\tau}{\eta}}.$$

Наблюдая за смещением частицы в жидкости за определенное время, можно рассчитать ее размер и коэффициент диффузии.

Седиментацией называют свободное оседание частиц в вязкой среде под действием гравитационного поля. Скорость оседания прямо пропорциональна ускорению гравитационного поля Земли (g), разности плотностей частиц и окружающей среды (см. закон Стокса, 1880г.)

Седиментируют только достаточно крупные частицы. Так, пяти-микронные (5мкм) частицы кварца оседают в воде за час на 3 см. Седиментации одномонодисперсных (1 мкм) и более мелких частиц препятствует броуновское движение. Поэтому истинные и коллоидные растворы высокомолекулярных соединений седиментационно устойчивы, а суспензии – неустойчивы.

4.2. Строение коллоидных частиц

Существуют три типа внутренней структуры частиц коллоидных размеров.

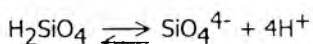
1. *Суспензоиды (необратимые лиофобные коллоиды)*. Так называют коллоидные растворы металлов, их оксидов, гидроксидов, сульфидов и других солей. Первичные частицы дисперсной фазы коллоидных растворов этих веществ по своей внутренней структуре не отличаются от структуры соответствующего компактного вещества и имеют молекулярную или ионную кристаллическую решетку. Суспензоиды – типичные гетерогенные высокодисперсные системы, свойства которых определяются очень сильно развитой межфазовой поверхностью.

2. *Ассоциативные, или мицеллярные коллоиды*. Коллоидно-дисперсные частицы этого типа возникают при достаточной концентрации дифильных молекул низкомолекулярных веществ путем их ассоциации в агрегаты молекул – мицеллы – сферической или пластинчатой формы: молекулярный, истинный раствор $\rightleftharpoons$ мицеллярный коллоидный раствор (золь).

3. *Молекулярные коллоиды (обратимые или нефобные)*. К ним относятся природные и синтетические высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от десяти тысяч до нескольких миллионов. Молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, поэтому такие молекулы называют макромолекулами.

Как правило, коллоидная частица несет электрический заряд, обусловленный двойным электрическим слоем из ионов на поверхности частицы. Этот слой возникает либо в результате избирательной адсорбции одного из ионов электролита, находящегося в растворе, либо за счет ионизации поверхностных молекул вещества (возникновение двойного электрического слоя не наблюдается в жидких средах с очень малой диэлектрической проницаемостью – хлороформе, бензоле, сероуглероде и т.д.)

Возникновение двойного электрического слоя за счет ионизации можно показать на примере водного золя двуокиси 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 (рис.11).

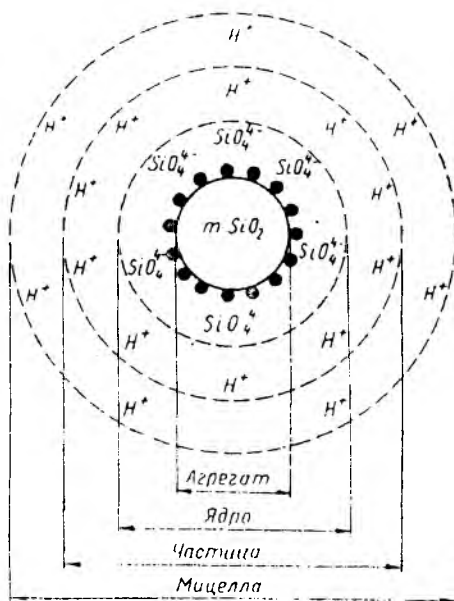
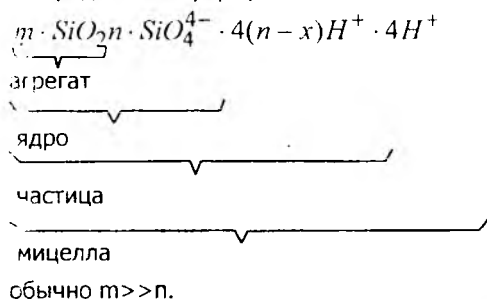


Рис.11. Схема строения мицеллы SiO_2

Вся электроотрицательная система частиц с двойным электрическим слоем называется мицеллой. Внутренняя часть, состоящая из молекул основного вещества называется агрегатом. Агрегат окружен потенциалопределяющими ионами, образующими вместе с агрегатом ядро. Потенциалопределяющими ионами могут служить ионы вещества, способные достраивать кристаллическую решетку или преимущественно адсорбирующиеся на поверхности частицы.

В непосредственной близости от ядра (в так называемом адсорбционном слое) находится часть противоионов, прочно связанных 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 представить формулой



4.3. Строение двойного электрического слоя

Это строение наиболее полно описывается теорией Штерна. Первый слой (или несколько первых слоев) противоионов притягивается к стенке под действием электростатических и адсорбционных сил и образует плоский конденсатор (рис.12).

В адсорбционном слое δ наблюдается резкое падение потенциала $\Delta\varphi$ по линейному закону:

$$\Delta\varphi = \varphi_0 - \varphi_\delta,$$

где φ_0 - потенциал между дисперсионной фазой и раствором; φ_δ - потенциал диффузионной зоны.

Остальные противоионы, необходимые для компенсации потенциалоопределяющих ионов, 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 в двойном электрическом слое. Если ионы имеют разную валентность, то толщина двойного электрического слоя определяется главным образом валентностью ионов, т.е. электростатическими силами. Чем больше порядковый номер элемента, тем больше его ионный радиус (в одном периоде), а следовательно, тем больше его дипольный момент и тем меньше его гидратация. Оба фактора вызывают уменьшение толщины двойного электрического слоя, так как дают возможность ионам электролита подойти ближе к поверхности коллоидной частице.

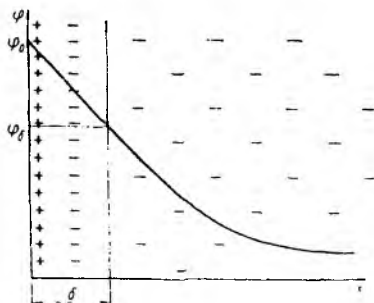


Рис.12. Схема двойного электрического слоя по Штерну

4.4. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов

Коллоидные системы обладают различной агрегатной устойчивостью. Некоторые системы существуют короткое время после их образования (жидкоподвижные смеси), другие – годами (пенополистеролы и др.) Неустойчивость коллоидных систем может проявляться у зольей либо в укрупнении (росте) частиц в результате протекающей собирательной рекристаллизации, либо в соединении частиц и образовании конгломерата.

Устойчивость коллоидных систем с жидкой дисперсионной средой объясняется образованием на поверхности частиц достаточно развитых сольватных слоев из молекул дисперсионной среды. (Сольватация – это процесс соединения частиц растворенного вещества с молекулами растворителя). Сольватные оболочки обладают сопротивлением сдвигу. Например, устойчивость гидрозоля SiO_2 и гидроокисей некоторых многовалентных металлов (как Fe_2O_3) может быть объяснена сольватацией.

Согласно П.А.Ребиндеру, стабилизирующими свойствами обладают близкие к насыщению адсорбционные слои ориентированных по-

верхностно-активных молекул, образующие двумерные кристаллоподобные структуры. Стабилизирующим свойством обладают коллоидные адсорбционные слои, являющиеся своеобразными пленочными (двумерными) студнями – лиогелями, сольватированными дисперсионной средой и переходящими в межмицеллярную жидкость. К веществам, способным образовывать такие слои, относятся белки (природные высокомолекулярные азотосодержащие органические соединения), щелочные мыла в гидрозольях, смолы, мыла многовалентных металлов, липоиды – в олеозольях.

Наибольшее значение структурные свойства имеют для устойчивости постепенно твердеющих пен (пенопластов, жидкоподвижных смесей и т.д.)

Однако о структурных свойствах адсорбционного слоя можно говорить тогда, когда молекулы стабилизатора типа мылообразных веществ или адсорбирующих полимеров образуют двумерный гель или студень. Исходя из этого полагают, что коллоидные системы могут быть устойчивыми за счет структуры при достаточно больших концентрациях стабилизатора, когда на межфазовой поверхности образуются компактные, хорошо сольватированные гелеобразные слои, обладающие высокой прочностью. В противоположность стабилизации, разрушение (коагуляция) коллоидных систем связано с разряжением коллоидных частиц и уменьшением потенциала их поверхности, а также со сжатием двойного электрического слоя.

Уменьшение двойного электрического слоя вызывает уменьшение электростатических сил отталкивания между частицами. При столкновении частицы соединяются и выпадают в осадок.

4.5. Виды коллоидных растворов

К коллоидным растворам относятся **суспензии** (взвеси твердого вещества в жидкостях), имеющие исключительное значение в литейном производстве, а также глины, жидкоподвижные смеси, керамические растворы и т.д.

Частицы суспензий обладают сравнительно большим размером и поэтому суспензии седиментационно неустойчивы, если твердая и жидкая фазы имеют различную плотность и малую вязкость жидкости. Суспензии не обладают осмотическим давлением и броуновским движением, а также не способны к диффузии.

Как правило, на поверхности частицы суспензии находится двойной электрический слой или сольватная оболочка. Электрический потенциал частиц может быть определен с помощью электрофореза или

электроосмоса. Он составляет $20 \div 80$ мВ. Под влиянием электролитов суспензии коагулируют.

Эмульсии. Условия получения эмульсий сходны с условиями получения суспензий. Обе жидкости, образующие эмульсию, должны быть не растворимы или слабо растворимы друг в друге. В системе должен присутствовать стабилизатор (эмульгатор).

Различают эмульсии первого рода (прямые) неполярной или слабо полярной жидкости в полярной, например эмульсия масла в воде м/в, и эмульсии второго рода (обратные) полярной жидкости в неполярной, например эмульсия воды в масле в/м. Кроме того, различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии.

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

На агрегатную устойчивость сильнее всего влияют природа и количество содержащего в системе эмульгатора. Гидрофильные эмульгаторы способствуют образованию эмульсий первого рода (типа м/в), а гидрофобные – эмульсий второго рода (типа в/м). Эмульгатор придает лиофобной системе лиофильные свойства (рис.13).

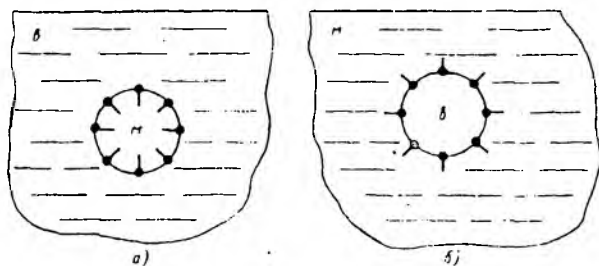


Рис.13. Схема стабилизации эмульсии: а – первого рода; б – второго рода

Следовательно, эмульгатор должен иметь гидрофильную (полярную) и гидрофобную (неполярную) части. Прочная пленка эмульгатора способствует снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз до десятков мкН/м.

В качестве эмульгаторов можно применять разнообразные вещества: высокомолекулярные поверхностно-активные (мыла), не ионные поверхностно-активные и даже порошки (например, глина, гидрат окиси железа, гипс, сажа и т.д.)

Стабилизирующее действие мыла объясняется образованием за счет адсорбции ионов мыла двойного электрического слоя на поверхности капелек (для этого ионы мыла должны обладать достаточно длинной углеводородной цепью) и образованием гелей эмульгатора, имеющих высокую структурную вязкость и прочность.

Действие твердых эмульгаторов (глины, гипса, сажи и т.д.) объясняется образованием на поверхности капелек «брони», которая предотвращает их коалесценцию (рис.14).

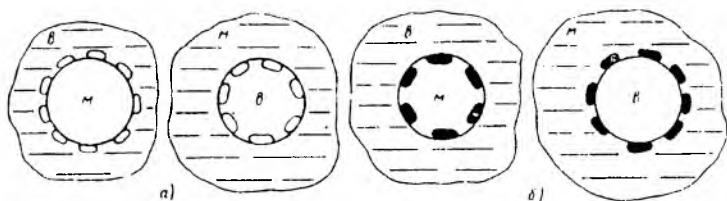


Рис.14. Расположение частиц твердого эмульгатора у межфазной поверхности при образовании эмульсии: а – гидрофильный эмульгатор (каолин); б – гидрофобный эмульгатор (сажа)

Кроме того, устойчивость твердого эмульгатора определяется появлением на частицах эмульгатора либо двойного электрического слоя, либо достаточно толстой сольватной оболочки.

Пены. Типичные пены представляют собой сравнительно грубые, высококонцентрированные дисперсии газа в жидкостях или твердом теле. Пены образуются при диспергировании газа в жидкости в присутствии стабилизатора (пенообразователя). Прочность и продолжительность существования пены зависят от свойств пленочного каркаса, который в свою очередь, зависит от природы и количества присутствующего в системе пенообразователя.

К типичным стабилизаторам водных пен относятся такие поверхностно-активные вещества, как спирты, жидкие кислоты и мыла, белки и т.д. Характерно, что эти же вещества обуславливают и устойчивость эмульсий углеводов в воде.

Агрегативная устойчивость пены определяется продолжительностью существования отдельного пузырька на поверхности жидкости, граничащей с воздухом. При хранении пены отдельные ее пузырьки рано или поздно лопаются, и в результате пена раньше или позже полностью разрушается. При этом происходит не только разрушение пузырьков, но и изменение их формы: маленькие уменьшаются, а крупные увеличиваются.

Глава 5. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

5.1. Скорость химических реакций

Химическая кинетика – это наука о скорости химических реакций. Скорость реакций определяется как производная концентрации по времени. Пусть в объеме V находится n молей вещества. Тогда концентрация будет равна

$$c = n/V.$$

Дифференцируя по времени, находим

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt} = \frac{\pi}{V^2} \cdot \frac{dV}{dt}.$$

Если объем, в котором совершается реакция, не изменяется, с течением времени производная $\frac{dV}{dt}$ обращается в нуль и $\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn}{dt}$.

В большинстве случаев объем остается постоянным, и скорость реакции выражается вышеприведенными уравнениями.

Скорость можно измерить, следя за возрастанием концентрации получающегося вещества или за уменьшением концентрации исходного. Например, в реакции $A \rightarrow B$ можно либо измерять прирост концентрации B , либо - убыль концентрации A . Но в первом случае с увеличением аргумента (времени) функция (концентрация c) растет и производная положительна, а во втором случае с ростом аргумента функция уменьшается и производная отрицательна. Поэтому обычно записывают:

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt}$$

или, обозначив число молей A в объеме V буквой a , молей B в том же объеме b , получим

$$-\frac{1}{V} \cdot \frac{da}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{db}{dt}, \quad -\frac{da}{dt} = \frac{db}{dt}.$$

Иногда удобно выражать скорость через число молей x , вступивших в реакцию. Пусть в начальный момент реакции в смеси было a_0 вещества A и по истечении некоторого промежутка времени прореагировало x молей вещества A и скорость реакции будет равна

$$-\frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{V} \cdot \frac{d(a_0 - x)}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dx}{dt},$$

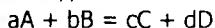
так как $\frac{da_0}{dt} = 0$. Очевидно также, что для реакции $A \rightarrow B$ $\frac{dx}{dt} = \frac{db}{dt} = 0$, если в начале реакции вещества B не было вовсе, т.е. если $b_0 = 0$.

5.2. Виды и порядок химических реакций

Необратимые реакции. К необратимым реакциям принято относить такие, в которых получающиеся вещества или не вступают во взаимодействие между собой в данных условиях, или образуют при взаимодействии вещества, отличные от исходных. Примером необратимых реакций могут служить распад радиоактивных веществ, реакции сгорания углеводородов и т.д.

В силу закона действия масс скорость реакции должна быть пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции общего вида

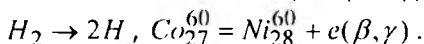


скорость прямой реакции $\vec{v} = k_p^I C_A^a C_B^b$ и обратной - $\vec{v} = k_p^{II} C_C^c C_D^d$, где k_p^I, k_p^{II} - константы скорости реакций.

Минимальное число молекул, при наличии которого еще возможен акт данной реакции, называют молекулярностью.

Мономолекулярные реакции. Реакция для осуществления элементарного акта которой необходима одна частица, называется мономолекулярной $A \rightarrow P$, где P - продукты реакций.

К мономолекулярным реакциям относятся реакции разложения молекул с участием только одного вещества, например,



Кинетическое уравнение такой реакции

$$-\frac{dc}{dt} = kc,$$

где c - концентрация исходного вещества.

Произведя интегрирование, находим

$$-\int \frac{dc}{c} = \int k dt; \quad -\ln c = kt + const.$$

Остановимся на этом уравнении. Во-первых, в него входит константа k , являющаяся коэффициентом пропорциональности между скоростью и концентрацией. Эта константа скорости реакции. Она численно

равна той скорости, которая получилась бы при концентрации, равной единице. Ее размерность выражается обратной величиной времени

$$[k] = \frac{[dc]}{[c]} \cdot \left[\frac{1}{dt} \right] = \frac{1}{c}$$

(если время измеряется в секундах) и не содержат других единиц.

Константа скорости мономолекулярной реакции показывает долю, которую составляют молекулы, вступившие в реакцию за единицу времени, от общего числа молекул, имеющихся в данный момент.

Из уравнения $-\ln c = kt + \text{const}$ ясно, что при $t=0$ (в начальный момент времени) $\text{const} = -\ln c_0$; c_0 и есть концентрация в тот момент, с которого начинается отсчет времени. Поэтому

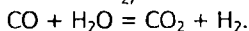
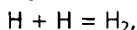
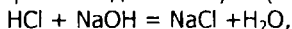
$$-\ln \frac{c}{c_0} = kt \quad \text{или} \quad c = c_0 e^{-kt}.$$

Очевидно, что реакция пойдет полностью только при $t=\infty$. Чтобы сравнить скорости мономолекулярных реакций, вводят понятие периода полураспада, время в течение которого исходная концентрация уменьшится вдвое. При $c = 1/2 c_0$

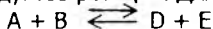
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}.$$

Это важное соотношение показывает, что, зная константу, можно оценить и период полураспада (или период полупревращения) и соответственно наоборот.

Бимолекулярные реакции. Бимолекулярной реакцией называется такая реакция, скорость которой пропорционально произведению концентраций двух реагирующих веществ, или, как особый случай, квадрату концентрации одного из реагирующих веществ. В бимолекулярной реакции принимают участие одновременно две молекулы (атома, иона и т.д.):



Пусть c_1 , c_2 — концентрации двух реагирующих веществ, а x — концентрация одного из продуктов реакции. Для реакции второго порядка



уравнение закона действующих масс запишется в виде

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot c_1 \cdot c_2.$$

Для реакций двухмолекулярных k выражается обычно в литрах на моль в секунду (минуту).

Если a и b — начальные количества двух веществ (в грамм-эквиваленте), то $c_1 = a - x$; $c_2 = b - x$

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x).$$

Так как при $t=0$ $x=0$, то для $a > b$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a - b} \ln \frac{b}{a} \cdot \frac{a - x}{b - x}.$$

Количество x накопленного продукта равно

$$x = \frac{ab(e^{akt} - e^{bkt})}{ae^{akt} - be^{bkt}}.$$

Существенное различие между реакциями первого и второго порядка состоит в том, что при реакциях и процессах первого порядка константа скорости не зависит от выбора единицы измерения концентраций, тогда как при реакциях и процессах второго порядка значение константы скорости зависит от единицы измерения концентраций. Если в реакционной смеси находится эквивалентное количество исходных веществ ($a=b$), то пользование уравнением

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a - b} \ln \frac{b}{a} \cdot \frac{a - x}{b - x}$$

нельзя, так как в этом случае значение k неопределенно.

При $a=b$ необходимо записать выражение закона действующих масс в виде

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2.$$

При $t=0$, $x=0$ и

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a - x)}.$$

Тримолекулярные реакции. Для протекания тримолекулярных реакций необходимо одновременное столкновение трех частиц с определенным соотношением энергий. Вероятность такого соударения мала и известно лишь немного реакций третьего порядка (например, $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$). Если для хода реакций требуется одновременное столкновение более трех частиц, то можно быть уверенным, что реакция идет через ряд последовательных моно- и бимолекулярных реакций.

Для тримолекулярных реакций закон действующих масс выражается следующим образом:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x).$$

Интегрирование этого уравнения при $t=0, x=0$ дает следующее значение константы скорости:

$$k = \frac{1}{t(a-b)(b-c)(c-a)} \ln \left[\left(\frac{a}{a-x} \right)^{b-c} \cdot \left(\frac{b}{b-x} \right)^{c-a} \left(\frac{c}{c-x} \right)^{a-b} \right].$$

Если В и С имеет одинаковое число молей ($b=c$), то

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)^2, \quad k = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{(a-b)^2} \left[\frac{(b-a)x}{a(a-x)} + \ln \frac{b(a-b)}{a(b-x)} \right].$$

Если $a=b=c$, то

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{2a^2} \cdot \frac{2a-x}{(a-x)^2}.$$

Для последнего случая ($a=b=c$) количество накопленного продукта реакции равно

$$x = a \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 2a^2 kt}} \right).$$

Реакции нулевого порядка. Существуют реакции, в которых скорость процесса не зависит от концентрации реагирующих компонентов, например поглощение света в фотохимических реакциях, некоторые поверхностные реакции, когда концентрация автоматически поддерживается на уровне насыщения. В подобных случаях

$$-\frac{dc}{dt} = k, \quad (c - c_0) = kt$$

$$\text{или } k = \frac{c - c_0}{t}.$$

Определение порядка реакции. Для определения порядка реакции применяются различные методы. Метод подстановки заключается в подстановке экспериментальных данных в уравнение кинетической реакции нулевого, первого, второго и третьего порядка и определении, которое из них приводит к постоянному значению константы скорости

реакции. Если ни одно из них не дает такого результата, то реакция является сложной.

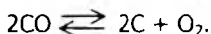
Графический метод заключается в построении графика, выражающего зависимость различных функций концентрации от времени, и определении, для которой из них зависимость выражается прямой линией. В случае реакций первого порядка линейную зависимость от t дает $\lg c$. Из уравнения кинетики реакций второго порядка следует, что для этих реакций $1/c$ является линейной функцией от t . Для реакции третьего порядка линейную зависимость от времени показывает $1/c^2$. Для реакций нулевого порядка сама концентрация c (или любая из названных ее функций) дает прямые параллельные оси абсцисс.

Метод определения периода полураспада основан на определении промежутка времени, в течении которого концентрации (или количество) исходных веществ уменьшается ровно в два раза.

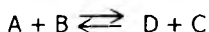
Существуют и другие методы.

Сложные реакции. Кинетика сложных реакций, состоящих из двух и большего числа простых реакций, зависит от формы связи между этими реакциями и от соотношения их скоростей. Типичными по форме такой связи являются реакции параллельные, последовательные (консекutive), сопряженные и обратимые (противоположные), цепные реакции. Теория всех их основывается на положении, что при протекании в системе одновременно нескольких реакций каждая из них происходит самостоятельно и к каждой из них в отдельности применимы уравнения кинетики простых реакций.

Обратимые реакции. Если продукты реакции не отводятся из зоны реакции или не уходят в раствор, то реакции протекают обратимо, например



При этом скорость прямой реакции постепенно убывает, а обратной возрастает. При равновесии скорости прямой и обратной реакции равны. Рассмотрим реакцию



Исходные концентрации: $c_1=a$, $c_2=b$, $c_3=d$, $c_4=e$.

Состав в равновесии: $c_1=a-x$, $c_2=b-x$, $c_3=d+x$, $c_4=e+x$.

Скорость прямой реакции равна:

$$v = \frac{dx_{\text{пр}}}{dt} = -k_1(a-x)(b-x).$$

Скорость обратной реакции:

$$v = \frac{dx_{\text{об}}}{dt} = k_2(d+x)(e+x).$$

Общая скорость (суммарная):

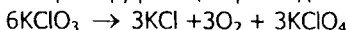
$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_{\text{кон}}}{dt} - \frac{dx_{\text{нав}}}{dt} = k_2(d+x)(e+x) - k_1(a-x)(b-x).$$

Так как при равновесии $\frac{dx}{dt} = 0$, то

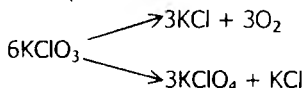
$$k = \frac{k_1}{k_2} = \frac{(d+x)(e+x)}{(a-x)(b-x)}.$$

Константа k скорости является функцией температуры.

Параллельные реакции. Если одни и те же вещества способны реагировать более чем в одном направлении, то имеем дело с параллельными реакциями. Например, реакция распада бертолевой соли:



протекает по двум направлениям



При увеличении давления реакция смещается во втором направлении, а с уменьшением - в первом.

Рассмотрим случай, когда вещество разлагается по двум мономолекулярным реакциям. Скорость общей реакции будет определена дифференциальным уравнением

$$\frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = \frac{dx}{dt} \text{ и } \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_2(a-x),$$

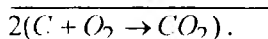
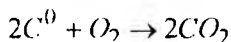
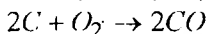
откуда

$$k = k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}.$$

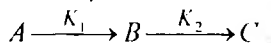
Сравнение констант скорости одной реакции и двух параллельных реакций показывает, что во втором случае получаем значение суммы двух коэффициентов отдельных реакций.

Последовательные (консекутивные) реакции. Под последовательными понимаются такие реакции, в которых продукты первичного химического процесса подвергаются дальнейшему изменению в следующей реакции. Многие обычные химические реакции являются суммой ряда последовательных реакции.

Например, реакция горения углерода



Рассмотрим две односторонние мономолекулярные реакции



Пусть в исходный момент количество вещества А равнялось а молям, В и С не было вовсе. К моменту t количество вещества А превратилось в x молей вещества В; количество вещества В, превратившись в С, равно y молей, количество вещества В будет $x-y$ молей.

В этом случае для первой реакции

$$\frac{dx}{dt} = K_1(a - x),$$

для второй

$$\frac{dy}{dt} = K_2(x - y).$$

Из первого уравнения находим

$$x = a(1 - e^{-K_1 t}).$$

Подставляя x во второе уравнение, получим

$$y = a \left(1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} e^{-K_1 t} + \frac{K_1}{K_2 - K_1} e^{-K_2 t} \right).$$

Количество вещества В равно

$$x - y = \frac{K_1 \cdot a}{K_2 - K_1} (e^{-K_1 t} - e^{-K_2 t}),$$

т.е. вещество В сначала накапливается, а потом исчезает (рис.15).

Время, отвечающее максимальному значению количества вещества В, равно

$$t_{\max} = \frac{\ln K_1 - \ln K_2}{K_1 - K_2}.$$

Допустим, что $K_2 \gg 1$, тогда $y = a(1 - e^{-K_2 t})$. Это означает, что скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленного процесса.

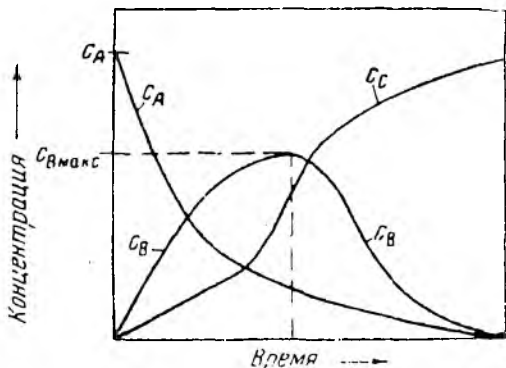
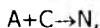


Рис.15. Зависимость концентрации веществ от времени
(в последовательной реакции)

Сопряженными реакциями называются реакции вида



из которых одна протекает лишь совместно с другой, т.е. она индуцируется последней. В таких случаях вещество С служит индуктором первой реакции. Это явление называется химической индукцией, было изучено Н.А. Шиловым в 1905 г. Вещество А, общее для общих реакций, получило название актора, вещество В – акцептора, а вещество С – индуктора. Отношение, в котором актор распределяется между индуктором и акцептором, называется фактором индукции. Определение его для различных условий позволяет выяснить характер сопряжения данных реакций, установить, например, в соответствующих случаях образование промежуточных соединений и роль их в процессе.

Формулируя понятие о сопряженных реакциях в самой общей форме как взаимное влияние двух реакций, протекающих в одной среде, Шилов ввел различие между ними, разделив их на три группы, по зависимости концентрации индуктора от времени:

- 1) концентрация индуктора во время реакции убывает;
- 2) концентрация индуктора не меняется (каталитические реакции);
- 3) концентрация индуктора возрастает (самоускоряющиеся, автокаталитические реакции).

Скорость реакции

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)(B + x).$$

Если затравки не вводились, то (игнорируя крайне малую скорость в начальный момент) для времени, когда x становится не малым, можно получить приближенно:

$$\frac{dx}{dt} = Kx(A - x).$$

Цепные реакции. Цепные реакции отличаются от обычных тем, что при их протекании элементарные акты не независимы друг от друга, а последний происходящий акт вызывает один или несколько других актов.

Цепные реакции характеризуются следующими закономерностями:

1) они протекают через ряд промежуточных превращений, в которых участвуют активные частицы;

2) взаимодействие активных частиц с неактивными приводит к появлению новых частиц и новых активных частиц, т.е. активные частицы непрерывно регенерируются;

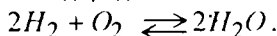
3) наряду с образованием активных частиц происходит их рекомбинация, которая может иметь как гомогенный, так и гетерогенный характер;

4) лавинообразное нарастание скорости реакции возможно при условии прогрессивного накопления активных частиц.

Цепные реакции протекают в три стадии: зарождение цепи (первичная реакция), развитие цепи, обрыв цепи.

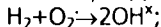
Вещества, добавление которых приводит к сокращению цепей, называются ингибиторами.

Цепная реакция может быть простой и разветвленной. Рассмотрим их на примере горения водорода:



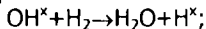
Реакция начинается с образования гидроксила;

$$\Delta H^0 = 83,1 \text{ кДж/моль};$$



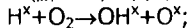
$$\Delta \epsilon_{\text{акт}} = 188,3 \text{ кДж/моль},$$

где $\epsilon_{\text{акт}}$ – избыточная энергия активных частиц,



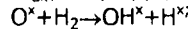
$$\Delta H^0 = 58,7 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta \epsilon_{\text{акт}} = 41,8 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H^0 = 71,2 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta \epsilon_{\text{акт}} = 75,4 \text{ кДж/моль};$$

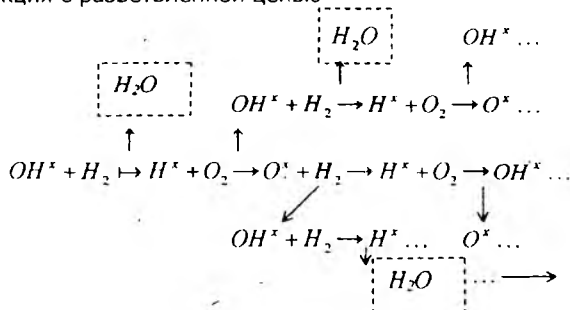


$$\Delta H^0 = 12,5 \text{ кДж/моль};$$

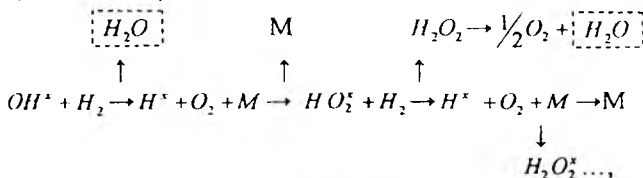
$$\Delta \epsilon_{\text{акт}} = 25,1 \text{ кДж/моль}.$$

Знаком * отмечена частица, находящаяся в активном состоянии.

Реакция с разветвленной цепью

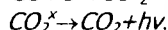
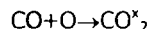
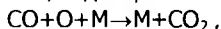


Простая цепь реакции



где M – молекулы реагента или примеси, а также стенки сосуда, на которых происходит обрыв цепей; $\boxed{H_2O}$ – молекулы воды, потерявшие активность.

Аналогично идет реакция догорания окиси углерода



или

CO_2^* теряет свою энергию путем излучения $h\nu$, сообщая пламени характерное голубоватое свечение.

Для определения зависимости между скоростью реакции и числом активных центров рассмотрим случай, когда возбудитель цепей присутствует в течение всего процесса и обеспечивает возникновение N_0 центров реакции в секунду. Число погибших центров N пропорционально общему числу центров (без учета влияния стенок реакционного сосуда). В этом случае

$$\frac{dN}{dt} = N_0 - \frac{N\beta}{t_{cp}} + \frac{N\delta}{t_{cp}} = N_0 - \frac{N}{t_{cp}}(\beta - \delta),$$

где β – вероятность гибели цепи; δ – вероятность разветвления цепи; t_{cp} – среднее время жизни активного центра.

После разделения переменных и интегрирования

$$N = \frac{N_0 t_{cp}}{\beta - \delta} \left[1 - e^{-\frac{t}{t_{cp}}(\beta - \delta)} \right].$$

При $\beta \gg \delta$ (скорость уничтожения активных центров больше скорости их возникновения) процесс становится стационарным и протекает со скоростью

$$v_{СТАЦ} = \frac{N_0}{\beta - \delta}.$$

При $\delta \gg \beta$ (преобладает рост новых активных частиц над их рекомбинацией)

$$N = \frac{N_0 t_{cp}}{\delta - \beta} \left[e^{\frac{t}{t_{cp}}(\delta - \beta)} - 1 \right]; \quad v = \frac{N_0}{\delta \beta} \left[e^{\frac{t}{t_{cp}}(\delta - \beta)} - 1 \right] + N_0 e^{-\frac{t}{t_{cp}}(\delta - \beta)}.$$

При $t \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$, т.е. имеет место неограниченное увеличение скорости реакции.

Условие перехода стационарного течения реакции к лавинообразному определяется равенством $\beta = \delta$. При достаточно малых давлениях $\beta > \delta$, и процесс имеет стационарный характер. Соотношение β и δ определяется также размерами реакционного сосуда (при прочих равных условиях скорость цепной реакции пропорциональна квадрату диаметра сосуда).

С повышением давления вероятность обрыва цепей уменьшается и при некотором давлении (при $\beta = \delta$) переходит в область лавинообразных (взрывных) цепей.

5.3. Энергия активации

При повышении температуры скорость химических реакций увеличивается. Соотношения, выражающие влияние температуры, значительно упрощаются, если рассматривать зависимость логарифма константы скорости от обратного значения температуры – логарифм константы скорости реакции ($\ln k$ или $\lg k$) находится практически в линейной зависимости от обратного значения абсолютной температуры ($1/T$) (рис.16).

Эта зависимость может выражено уравнением вида

$$\ln K = \frac{A}{T} + B,$$

где A и B – индивидуальные постоянные, характерные для данной реакции. Это уравнение называется уравнением Аррениуса, который нашел эту линейную зависимость и предположил следующие объяснения физического смысла постоянной A .

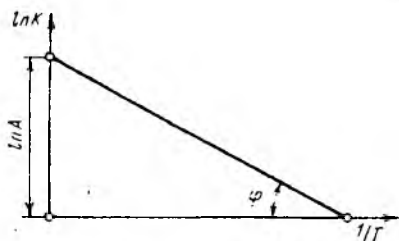


Рис.16. Зависимость $\ln K$ от $1/T$

Уравнение изохоры:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = - \frac{\bar{Q}_I}{RT^2}$$

выражает температурный коэффициент константы равновесия через тепловой эффект реакции. Подставляя в это уравнение вместо K_C отношение констант прямой и обратной реакции $K_1/K_2=K_C$, можно получить

$$\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = - \frac{\bar{Q}_I}{RT^2}.$$

Тепловой эффект реакции – Q_V можно рассматривать как разность двух энергетических величин E_1 и E_2 , относящихся соответственно к прямой и обратной реакциям

$$-Q_V = E_1^x - E_2^x$$

и разложить уравнение $\frac{d \ln K_1}{dT} - \frac{d \ln K_2}{dT} = - \frac{\bar{Q}_I}{RT^2}$ на два уравнения:

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_1^x}{RT^2} + C \quad \text{и} \quad \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_2^x}{RT^2} + C,$$

относящиеся к прямой и обратной реакциям и содержащие одинаковый член C .

При указанной выше линейной зависимости $\ln K$ от $\frac{1}{T}$

$$\frac{d \ln K}{d(\frac{1}{T})} = A \quad \text{и} \quad \frac{d \ln K}{dT} = - \frac{A}{T^2}.$$

Аррениус, считая $\overline{Q}_1$ постоянным и основываясь на этой линейной зависимости, принял как естественно вытекающие отсюда следствия, что E_1^x и E_2^x не зависят от температуры и что $C=0$, откуда

$$\frac{d \ln K_1}{dT} = \frac{E_1^x}{RT^2} \text{ и } \frac{d \ln K_2}{dT} = \frac{E_2^x}{RT^2}.$$

Интегрируя это уравнение при постоянном E , получаем

$$\ln K_1 = -\frac{E_1^x}{RT} + B_1 \text{ и } \ln K_2 = -\frac{E_2^x}{RT} + B_2,$$

где B_1 и B_2 — постоянные интегрирования.

Величины E_1^x и E_2^x получили название энергии активации. Они связаны с постоянной A уравнения Аррениуса $\ln K = \frac{A}{T} + B$ простым соотношением $E^x = -AR$. Константа скорости реакции, а следовательно, и скорость реакции сильнее изменяются с температурой в тех реакциях, в которых активации выше.

Физический смысл энергии активации. В реакциях, протекающих с конечной скоростью, число столкновений между молекулами, приводящих к химическому взаимодействию (число эффективных столкновений), составляет лишь некоторую часть общего числа столкновений (большой частью лишь малую их долю). Эффективными оказываются лишь столкновения между такими молекулами, которые в момент столкновения обладают некоторым избытком внутренней энергии по сравнению со средней для данной температуры величиной. Именно этот избыток энергии, необходимый молекулам для данной реакции в рассматриваемых условиях проведения ее, и представляется энергиями активации E_1^x и E_2^x (рис.17).

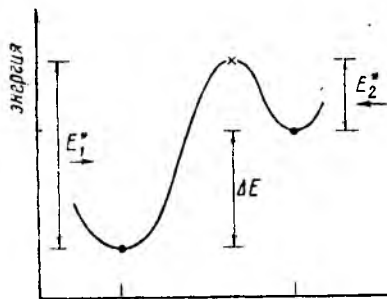


Рис.17. Измерение энергии реагирующей системы

Глава 6. ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛИТЕЙНЫХ СИСТЕМАХ

Все химические реакции, происходящие при производстве материалов и сплавов, а также физико-химические процессы в литейной форме являются гетерогенными и многостадийными. Изучение этих процессов чаще всего сводится к последовательному определению лимитирующего звена и его количественных характеристик.

Реакции в литейной форме чаще всего лимитируются процессами массопередачи как внешними, так и внутренними. При изучении 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 передачи существенное влияние оказывают геометрические характеристики литейных систем, что существенно усложняет их исследование. Поэтому исследование процессов, протекающих в литейной форме, часто решают с помощью методов теории подобия и критериальных уравнений.

Безразмерные комплексы. В часто встречающихся на практике задачах, например в случаях обтекания зернистого материала, невозможен абсолютный расчет. Это обусловлено невозможностью учета всех геометрических особенностей обтекания зернистого материала потоком. В таких случаях целесообразно пользоваться методами теории размерностей, которые позволяют свести к минимуму число необходимых измерений для описания всего процесса и осуществлять моделирование процессов. При применении теории размерностей используются следующие независимые безразмерные комплексы:

1. Критерий (число Нуссельта) $Nu = \frac{\beta d^2}{D}$ - характеризует мас-

сопередачу (внешнюю и внутреннюю).

2. Критерий Рейнольдса $Re = \frac{\alpha d p}{\eta}$ - определяет характер потока

вещества. При значениях Re меньше критического, устойчив ламинарный режим, а выше критического – турбулентный (вихреобразный) поток.

3. Критерий Прандтля $Pr = \frac{\eta}{\rho D}$ - характеризует определенные

физико-химические свойства самого текучего (газа или жидкости).

При выводе безразмерных комплексов использованы следующие величины: β - коэффициент массопередачи, см/с; D - коэффициент диффузии, $\text{атомов}/\text{см}^2 \cdot \text{с}$; d - диаметр частицы, см; u - скорость потока, см/с; η - вязкость флюидной фазы, МПа·с; ρ - плотность флюидной фазы, $\text{кг}/\text{м}^3$.

6.1. Молекулярная диффузия

Самопроизвольное выравнивание концентрации за счет диффузии определяется законом Фика:

$$I = -D \frac{dc}{dx}, \text{ атомов}/\text{см}^2 \cdot \text{с} = \frac{(\text{см}^2 \cdot \text{с}) \cdot (\text{атомов}/\text{см}^3)}{\text{см}},$$

где D - коэффициент диффузии; знак минус в уравнении означает, что поток I направлен по градиенту концентрации. Этот первый закон Фика устанавливает связь потока массы с распределением концентрации элемента по объему системы. Коэффициент диффузии (пропорциональности, диффузионной подвижности) зависит от энергии активации и температуры:

$$D = D_0 e^{-E/kT} \text{ или } D = D_0 e^{-Q/RT},$$

где k - постоянная Больцмана; T - температура, К; D_0 - экспериментально найденный коэффициент диффузионной пары, который может зависеть от температуры; E и Q - энергия активации (для газов при высокой температуре 5-20 кДж/моль, для компонентов в жидкой стали 20 -80 кДж/моль); R - газовая постоянная (1,987 кал/моль·К).

Таким образом

$$\lg D = \lg D_0 - Q/(2,3RT).$$

Второй закон Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(\partial^2 c / \partial x^2) \rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \right)$$

описывает изменение концентрации в пространстве и во времени и более удобен для экспериментального определения коэффициента диффузии (рис.18).

Второй закон Фика может быть выведен следующим образом. Рассмотрим элемент объема толщиной dx с единичной площадью, находящейся в точке x диффузионной зоны. Скорость накопления вещества в

этой зоне равна скорости увеличения концентрации во времени $\partial c / \partial t$, умноженной на элементарный объем dx . Скорость накопления вещества равна $(\partial c / \partial t) dx$.

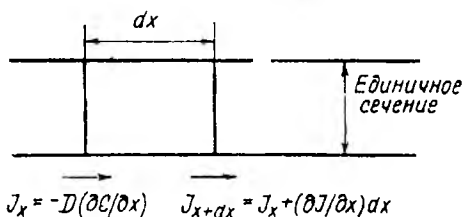


Рис.18. Второй закон Фика

Скорость накопления также равна разности потоков – входящее в рассматриваемый объем I_x и выходящее I_{x+dx} т.е.

$$I_x - I_{x+dx} = -(\partial I_x / \partial x) dx.$$

Приравнявая оба выражения, получаем

$$(\partial c / \partial t) dx = -(\partial I_x / \partial x) dx.$$

Учитывая первый закон Фика, находим

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\partial \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) / \partial x,$$

или

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

Если не учитывать деформацию кристаллической решетки, то коэффициент диффузии D не будет зависеть от концентрации и, следовательно, $\partial c / \partial t = D \partial^2 c / \partial x^2$.

Описанная методика более удобна для экспериментального определения коэффициента диффузии. Для приближенных расчетов можно пользоваться уравнением Эйнштейна – Смолуховского $x^2 = 2Dt$. Из него следует, что при постоянном сечении контрольной поверхности количество продиффундированного вещества $m = K \sqrt{t}$, что свидетельствует о диффузионном характере исследуемого процесса.

Значения коэффициентов диффузии составляют в твердых телах 10^{-12} - 10^{-18} м²/с; в жидкостях 10^{-8} - 10^{-6} ; в газах 10^{-5} - 10^{-4} м²/с (табл.3).

Таблица 3

Значения коэффициентов диффузии некоторых элементов
в железе и энергия активации

Элемент	T, К	$D \cdot 10^{-9}$ м ² /с	Q, кДж/моль	Элемент	T, К	$D \cdot 10^{-9}$ м ² /с	Q кДж/моль
H	1873	300.0	16.8	S	1973	4.5	42.0
O	1873	12.0	21.0	Si	1873	3.8	37.8
C	1863	7.2	50.4	W	1833	1.2	100.7
N	1873	5.0	38.5	Mn	1953	0.6	67.1
P	1823	4.7	33.6	Cr	1843	0.4	29.4

Если повышение температуры вызывает увеличение коэффициента диффузии, то вязкость среды при этом уменьшается (табл.4)

$$\eta = \eta_0 \exp(-Q/(RT)),$$

где Q – энергия активации вязкого течения; η_0 предэкспоненциальный множитель, который мало зависит от температуры и физического смысла, как и D_0 , не имеет.

Таблица 4

Значение динамической вязкости для некоторых жидкостей

Жидкость	T, К	η , МПа·с
Вода	298	1,005
Глицерин	298	50,000
Железо	1873	4,500
Сталь 0,8%C	1983	6,100
Чугун CЧ20	1873	5,400
Fe+0,02%C+1,16%S	1873	6,450
Алюминий	973	1,850
Алюминий +12%Si	973	2,850
Алюминий +0,2% Fe	973	1,120
Медь	1473	3,150
Жидкий шлак	1873	2,000
Густой шлак	1873	200,000

Связь между коэффициентом диффузии, вязкостью и размером диффундирующих частиц отражает уравнение Эйнштейна – Стокса:

$$D = \kappa T \frac{1}{6\pi r \eta}.$$

С помощью этого уравнение решают либо прямую задачу определения D , либо обратную: по экспериментальному коэффициенту диффузии рассчитывают размер диффундирующих частиц. Уравнение Эйнштейна-Стокса дает ошибку ~ 3% при $Re = 0,5$ (число Рейнольдса). При $Re \sim 100$ ошибка может достигать нескольких порядков.

6.2. Конвективная диффузия

В реальных условиях внешняя массопередача является сложным процессом, который определяется, с одной стороны, молекулярной диффузией, а с другой – непосредственной передачей вещества благодаря наличию скорости потока. Такой процесс суммарного подвода вещества называется конвективной диффузией.

В литейной форме молекулярная диффузия в чистом виде встречается редко. В большинстве случаев она совмещена с внешними потоками, определяющими конвективную диффузию.

Согласно законам гидродинамики при обтекании тела скорость текущей жидкости или газа на поверхности тела равна нулю. В слое, называемом пограничным, тангенциальная составляющая скорости потока изменяется от нуля до некоторого значения, характерного для объема потока. Размер пограничного слоя обратно пропорционален корню квадратному из числа Рейнольдса. Так как диффузионное сопротивление сосредоточено в основном в пограничном слое, путь Δ диффундирующей частицы также обратно пропорционален корню квадратному из числа Рейнольдса, т.е. $\Delta \approx d / \sqrt{Re}$ (где d – размер тела).

Эффективный путь диффузии может быть вычислен по формуле:

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

где x – расстояние от точки набегания потока на тело; ν – скорость потока; ν – кинематическая вязкость: $\nu = \eta / \rho$ (здесь ρ – плотность набегающего потока).

Пограничный слой, в свою очередь, состоит из двух слоев – чисто ламинарного и некоторого «буферного» слоя, в котором турбулентность нарастает до значения, характерного для всего объема. Естественно, что в основном сопротивление диффузии происходит в ламинарном слое. Таким образом, в теории конвективной диффузии различают два пограничных слоя: гидродинамический Δr и диффузионный Δg ($\Delta g < \Delta r$). Размер гидродинамического слоя на расстоянии y от точки набегания потока со скоростью u на плоскую пластину может быть приближенно рассчитан по уравнению:

$$\Delta r = \delta_1 2 \sqrt{\nu y / u}.$$

В задачах по химической кинетике основная сложность состоит в изучении концентраций по сечению потока, а не скоростей. Допустим, что исследуется растворение раскислителя в расплаве металла. При этом на поверхности частицы концентрация c^* раскислителя – насыщенная и с

увеличением x плавно изменяется до некоторого значения c , соответствующего концентрации раскислителя в объеме расплава (рис.19).

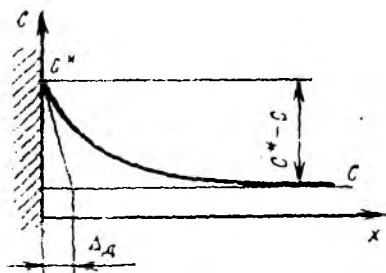


Рис.19. Изменение концентрации в пограничном слое

Пересечение касательной к кривой концентрации в точке $y=0$ с абсциссой c укажет размер диффузионного слоя Δg .

Во многих случаях между диффузионными и гидродинамическими слоями существует связь:

$$\Delta g / \Delta r = P_r^{1/3} = (D / \nu)^{1/3},$$

где P_r – критерий Прандтля ($P_r = \eta / \rho \cdot D$).

Для газов $P_r = 1$ и $\Delta_g = \Delta_r$.

Для расплавов металлов

$$\Delta g \approx 5 - 20\% \text{ от } \Delta_r.$$

6.3. Коэффициент массопередачи

При изучении гетерогенных процессов в большинстве случаев толщина диффузного пограничного слоя неизвестна. Для расчета процессов в этом случае приходится прибегать к ряду допущений.

Допустим, что исследуется стационарный поток. Изменение заряда химической формы движения во времени описывается уравнением второго закона Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

При $\partial c / \partial t = 0$ (стационарный поток) $\partial^2 c / \partial x^2 = 0$ и $\partial^2 c / \partial x^2 = \text{const}$. Таким образом, зависимость концентрации от времени выражает линейное уравнение

$$c = ax + b,$$

где a, b – некоторые постоянные величины.

В этом случае диффузионный поток записывают как

$$I_q = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{\delta c}{\Delta} = -\beta \delta c,$$

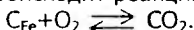
где $\beta = D/\Delta$ – коэффициент массопередачи, м/с; $\delta c = c^* - c$; Δ – эффективный размер диффузионного слоя.

Под эффективным размером пограничного диффузионного слоя понимают значение Δ , обеспечивающее такую же величину потока, как и действительное значение Δg при переносе вещества в результате чисто молекулярной диффузии.

Часто коэффициент массопередачи рассчитывают не на единицу поверхности, а на единицу объема. В этом случае β имеет размерность с^{-1} . Величина $1/\beta$ носит название сопротивления системы массопереносу. Если диффузия какого-либо компонента осуществляется через ряд фаз системы, то общее сопротивление этой системы равно сумме частных сопротивлений

$$1/\beta = \sum_{i=1}^n 1/\beta_i.$$

В литейной практике часты случаи диффузии вещества к поверхности, на которой оно 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 коротких промежутков времени можно принять концентрацию углерода в объеме отливки постоянной (c_0). Будем считать процесс стационарным. Пусть концентрация углерода на поверхности отливки составляет c_x . Эта величина постоянна в течение всего процесса, т.е. его убыль за счет реакции компенсируется диффузией из внутренних слоев отливки. Диффузионный поток к поверхности отливки $I_c = \beta(c_0 - c_x)$. Доказано, что эта реакция имеет первый порядок с константой скорости K_v . При сделанных допущениях скорость реакции $v = K_v \cdot c_x$. Из условия стационарности следует, что

$$\beta^1 = (c_0 - c_x) = K c_x; \quad c_x = \beta^1 c_0 / (\beta^1 + K_v).$$

Отсюда
$$v = \frac{K_v \beta^1}{(\beta^1 + K_v)} \cdot c_0.$$

Если обозначить $\frac{K_v \beta^1}{\beta^1 + K_v}$ через $\beta^1_{\text{сум}}$, то $v = \beta^1_{\text{сум}} \cdot c_0$.

Очевидно, между величинами суммарного сопротивления $\beta^1_{\text{сум}}$, β^1 и K_v существует соотношение

$$\frac{1}{\beta^1_{\text{сум}}} = \frac{1}{\beta^1} + \frac{1}{K_v}.$$

Таким образом, суммарное сопротивление складывается из диффузионного и химического. Если $\beta^1 \ll K_u$, то $\beta^1_{\text{сум.}} = \beta^1$, т.е. процесс идет в диффузионном режиме $c_x \rightarrow 0$. При $K_u \ll \beta^1$, $\beta^1_{\text{сум.}} = K_u$ и $c_x \rightarrow c_0$. Суммарная скорость реакции определяет скорость химической реакции (кинетический режим процесса).

В общем случае для вывода уравнения конвективной диффузии следует учесть наличие потоков, описываемых уравнением

$$\frac{dc}{dt} = \frac{dc}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = v \frac{dc}{dx},$$

где v – скорость потока.

Если диффундирующее вещество также вступает в химическую реакцию, то к уравнению конвективной диффузии должен быть добавлен член $da/dt = \beta c$ (a – количество прореагировавшего вещества в данном месте сля реакции первого порядка).

В качестве примера рассмотрим ящик с холодоотвердеющей смеси (ХТС) продувается со скоростью v инертный газ с катализатором, концентрация которого составляет c_0 .

Дифференцированное уравнение в этом случае

$$-v \frac{dc}{dx} + D \frac{d^2c}{dx^2} = \frac{dc}{dt} + \frac{da}{dt}.$$

Допустим, что скорость потока настолько велика, что вторым членом левой части уравнения можно пренебречь, т.е.

$$-v \frac{dc}{dx} \gg D \frac{d^2c}{dx^2}.$$

Принимая поток стационарным и допуская первый порядок химической реакции, получим

$$-v \frac{dc}{dx} = \frac{da}{dt} = \beta c.$$

При граничных условиях $c|_{x=0} = c_0$ и начальных $a|_{x=0} = 0$ уравнение имеет решение

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{\beta x}{v}\right).$$

Отсюда следует, что на расстоянии v/β (β рассчитано на единицу объема) концентрации газа – катализатора уменьшается в e раз.

6.4. Признаки, лимитирующие стадию процесса

Наиболее распространенными признаками, лимитирующими скорость гетерогенного процесса, являются следующие.

1. Если изменение скорости потока или интенсивность перемешивания не влияет на скорость процесса, то это указывает на то, что процесс контролируется либо внутренней диффузией, либо химико-адсорбционными процессами. Внешняя диффузия не является лимитирующим звеном. Зависимость скорости процесса от скорости потока или интенсивности перемешивания наиболее убедительно свидетельствует в пользу внешней диффузии.

2. Отсутствие градиентов концентрации реагирующих компонентов вблизи границы конденсированных фаз свидетельствует о кинематическом режиме процесса. В этом случае практически достигается термодинамическое равновесие реакции, протекающей на границе раздела фаз.

3. Характер режима определяется по соответствию экспериментальных данных определенными решениями кинетических уравнений.

4. Температурная зависимость скорости реакции указывает на протекание процесса в кинетической области. Так как $\Delta E_u > \Delta E_g$, то при высоких температурах кинетические ограничения устраняются и процесс переходит в диффузионный режим.

5. Если количество прореагировавшего вещества пропорционально квадратному корню от времени, то налицо диффузионный характер процесса.

6. Зависимость скорости реакции от введения ПАВ указывает на то, что процесс протекает в кинетическом режиме.

7. Если при экспериментально определенном порядке найдено $n=1$, то нет основания для выбора лимитирующего звена, так как диффузионные процессы также имеют первый порядок. Если число, определяющее порядок реакции, дробное и больше единицы, то можно сделать предположение о преобладании кинетической стадии процесса.

Глава 7. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ

7.1. Общая теория прочности

Свойства формовочных смесей зависят как от физико-механических свойств исходных компонентов, так и от технологии приготовления и способа уплотнения.

Механизм образования прочности формовочных материалов учитывает следующие факторы и технологические процессы приготовления формовочных смесей.

Гранулометрический состав является одной из основных характеристик формовочных песков. Наряду с другими факторами он определяет газопроницаемость смесей, их способность к спеканию, влияет на прочностные свойства смесей.

По принятой в нашей стране геологической классификации месторождение песков разделяют на эоловые и элювиальные (образовавшиеся в результате выветривания) кварцевые пески очень равномерной зернистости со средним зерном 0,3 – 0,2 мм), ледниковые (имеющие направленную зернистость), морские (это кварцевые пески, отличающиеся высокой однородностью и малым содержанием примесей), а также дельтовые и лагунно-континентальные, озерные, аллювиальные, которые используются, как правило, после обогащения. Относительно описания состава и зернистости естественных формовочных песков нет общепринятого подхода. В работе [20] отмечается, что они «не поддаются описанию никакими физическими или иными закономерностями», в то же время авторы [1] гранулометрический состав формовочных песков описывают по правилу акад. А.Н. Колмогорова, согласно которому плотность распределения частиц $P(x)$ подчиняется нормально-логарифмическому закону.

Формовочные пески по ГОСТ 2138-74 в естественном и обогащенном состоянии, делились на классы и в зависимости от размера зерен основной фракции – на группы, табл.5.

Таблица 5

Классификация формовочных песков
в зависимости от размера зерен основной фракции

Группа	Наименование песка	Номера смежных сит, на которых остаются зерна основной фракции		
063	Грубый	1	063	04
04	Очень крупный	063	04	0315
0315	Крупный	07	0315	02
02	Средний	0315	02	016
016	Мелкий	02	016	01
01	Очень мелкий	016	01	0063
0063	Тонкий	01	0063	005
005	Пылевидный	0063	005	Тазик

По действующему ГОСТ 2138-91 гранулометрический зерновой состав кварцевых и тощих формовочных песков подразделяется на пять групп в зависимости от среднего размера (табл.6).

Таблица 6

Группы кварцевых песков в зависимости от среднего размера

Группа	Средний размер зерна, мм
01	До 0,14
016	От 0,14 до 0,18
02	От 0,19 до 0,23
025	От 0,24 до 0,28
0,3	Св. 0,28

Связующие. Частицы исходных естественных песков или огнеупоров практически не образуют механически устойчивых систем. Силы притяжения при размерах частиц менее 1 мкм начинают проявляться за счет возникновения двойного электрического слоя на поверхности частицы, сил Ван-дер-Ваальса и адсорбционных сил.

Соединение разрозненных частиц формовочного материала в единую смесь осуществляется связующим. Процесс связывания частиц формовочной смеси можно рассматривать как скрепление твердых тел жидким веществом при определенных условиях.

Прочность связывания зависит от сил когезии и сил адгезии. Если силы когезии превышают силы адгезии – происходит отрыв пленки связующего от поверхности частиц. Превышение сил адгезии над силами когезии вызывает разрушение формовочного материала по пленке связующего.

Если силы когезии и адгезии превышают силы внутреннего сцепления частиц зерен огнеупора, то разрушение формовочной смеси будет происходить по зернам смеси. Подобное явление можно наблюдать в случае применения для кварца в качестве связующего жидкого стекла.

Экономическая необходимость многократного использования формовочных смесей требует сохранения гранулометрического состава смеси. Это возможно в том случае, если сила когезии в формовочных смесях превышает силы адгезии.

Адгезия между твердым телом и связующими зависит от многих факторов. Основными из них являются следующие:

1. Молекулярные силы; действующие между твердым телом и связующим (силы Ван-дер-Ваальса).
2. Адсорбция связующего на поверхности твердого тела (создание «молекулярного припоя» из поверхностно-активных веществ на подложке).

3. Химические реакции между связующими и подложкой и образование химической связи.

4. Двойной электрический слой, образующийся на границе фаз «связующее - твердое тело».

В песчано-глинистой смеси с 6% монтмориллонита и 4% воды силы Ван-дер-Ваальса составляют около 80% от всех сил взаимодействия.

В отличие от адгезии когезия зависит только от поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой фазой.

Между пределом прочности при растяжении и работой сил когезии существует прямая зависимость: чем больше сила когезии, тем выше предел прочности при растяжении. Напряжение для жидкой пленки

$$\sigma_{РАСТ} = 2,25 A_{КОГ} + (0,545 \div 0,665) = 4,5 \sigma_{12} + (0,545 \div 0,665),$$

где $\sigma_{РАСТ}$ – предел прочности при растяжении жидкой пленки, МПа;
 σ_{12} – поверхностное натяжение на границе с газовой фазой, Дж/м²;
 $A_{КОГ}$ – работа когезии, МН/м².

Пределы прочности при растяжении жидких пленок связующих приведены в табл.7.

Таблица 7

Предел прочности при растяжении жидких пленок связующих

Связующие	$\sigma_{РАСТ}$, МПа	Связующие	$\sigma_{РАСТ}$, МПа
4ГУ	73,0	МСБ	83,3
П	78,4	Сульфитно-спиртовая барда	89,7
Олифа натуральная	79,0	($\rho=1280$ кг/м ³)	
Льняное масло	80,5	Жидкое стекло ($\rho=1480$ кг/м ³)	89,3
ГТФ	80,7		

Повышение скорости испарения растворителя или скорости геобразования, увеличение исходной толщины пленки, затвердевающей с уменьшением объема, способствует появлению трещин в пленке и снижению прочностных свойств смеси.

Оптимальная толщина пленки связующего, затвердевающего с уменьшением объема, принимаемого в литейном производстве составляет 10 –50 мкм.

Величину сил адгезии и когезии можно регулировать введением в формовочную смесь нескольких связующих (добавок) различного вида. Так, при введении в песчано-глинистую смесь гидрофобных связующих (олифы, мазута, органических масел) прочность смеси понижается, так как гидрофобные части молекул препятствуют проникновению воды к глине, уменьшают смачиваемость поверхности частиц формовочной смеси. Напротив, связующие, способные к ионному обмену с глинистой со-

ставляющей, повышают прочность смеси. К ним относятся Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , NaCl , $\text{Na-P}_2\text{O}_5$ и др.

Максимальная прочность формовочных смесей при растяжении определяется энергией разрушения и энергией отрыва пленки связующего от поверхности смеси. Прочность смеси зависит от конфигурации частиц, их взаимного расположения (упаковки), толщины и равномерности нанесения пленки связующего на поверхность зерен, от величины давления, температуры, адгезионных и когезионных свойств пленки и многих других факторов.

В настоящее время еще не найдены точные зависимости прочности формовочной смеси от внешних параметров и свойств формовочной смеси.

Предел прочности смеси по пленке связующего. Для оценки предельной прочности при статическом нагружении А.М.Лясом приняты следующие допущения:

- 1) преодоление сил когезии происходит путем разрушения пленки связующего по наименьшему сечению;
- 2) преодоление сил адгезии происходит по поверхности зерен песка, а сил когезии – путем разрыва пленки связующего по наименьшему сечению;
- 3) все частицы смеси шарообразной формы с идеально гладкой поверхностью и одинаковыми размерами.

Частицы смеси могут занять различные положения друг относительно друга. Наиболее плотной упаковке соответствует координационное число $K=12$, наименьшей упаковке $K=6$. Координационное число реальных уплотнительных формовочных смесей $6 \leq K \leq 12$.

Максимальная прочность при растяжении реальной смеси находится в пределах $\sigma_{a6} \leq \sigma_a \leq \sigma_{a12}$. Максимальная прочность смесей с высокой адгезионной способностью к поверхности зерен наполнителя и низкой когезионной прочностью будет происходить по пленке связующего (песчано-глинистые, масляные, жидкоподвижные и др.) и может быть определена по формуле $\sigma_a = \sigma_{кор} \cdot n \cdot S'$, где $\sigma_{кор}$ – предел прочности при растяжении пленки связующего; n – число контактов в единице сечения образца (в направлении, перпендикулярном разрушающей силе); S' – проекция площади единичного контакта на плоскость, нормальную разрушающей силе.

$$S' = \pi \cdot r^2 = \pi(d\delta + \delta^2),$$

где δ – толщина частички наполнителя.

Площадь единичного контакта легко определить по рис.20.

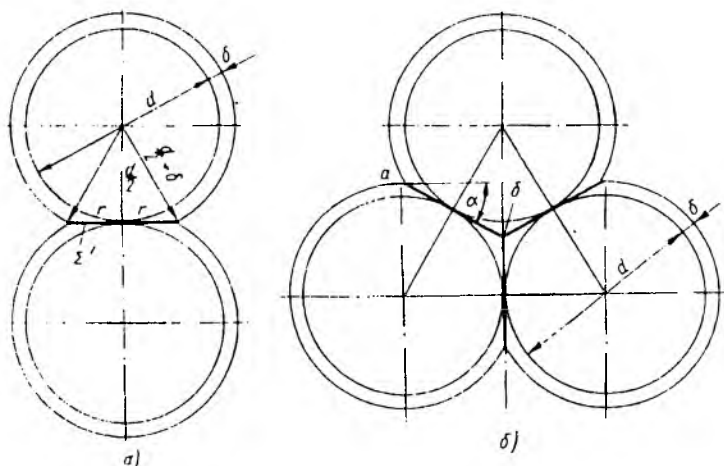


Рис.20. Схема когезионного разрушения при укладке частиц с координатным числом $K=6$ (а) и $K=12$ (б)

Число контактов в единице сечения образца при разной упаковке зерен в смеси ($K=6$) обратно пропорционально квадрату диаметра зерен в данном сечении $n = 1/d^2$.

Следовательно, максимальная прочность смеси:

$$\sigma_{\sigma} = \sigma_{\kappa\sigma} \cdot \frac{1}{d^2} \pi(d\delta + \delta^2) = \sigma_{\kappa\sigma} \pi \frac{\delta}{d} \left(1 + \frac{\delta}{d}\right).$$

При плотной упаковке ($K=12$) число контактов в единице сечения образца равно $3n$, так как разрушение происходит по трем плоскостям а (см.рис.20,б). С учетом угла наклона плоскости а-б можно определить полную площадь контактов частиц смеси, в направлении, нормальном к действующей силе

$$nS'_{12} = 3nS'_6 \cos \alpha = 3 \cdot \frac{1}{d^2} \pi \delta d (1 + \delta/d) \cos 30^\circ = 2,598 \pi \frac{\delta}{d} (1 + \delta/d).$$

Максимальная прочность смеси при растяжении при плотной упаковке зерен

$$\sigma_{\sigma 12} = 2,598 \sigma_{\kappa\sigma} \pi \frac{\delta}{d} \left(1 + \frac{\delta}{d}\right).$$

Предел прочности смеси учетом сил адгезии и когезии. В случае применения связующих большой когезионной прочностью, но с малой адгезией к поверхности зерен наполнителя, разрушение происходит в результате отрыва от пленки связующего от поверхности зерна и разрыва пленки, т.е. на линии абвгд (рис.21).

В этом случае

$$\sigma_6 = \sigma_{адг} \frac{\pi d^2}{2} + \sigma_{ког} (S' - aS''),$$

где S'' – площадь сечения пленки, отсекаемой соседними зернами; a – коэффициент, учитывающий укладку зерен, $a=6$ при $K=12$ и $a=4$ при $K=6$.

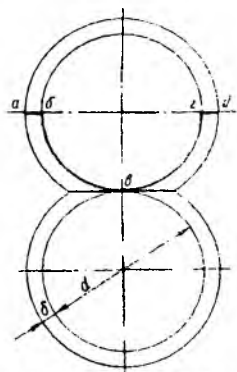


Рис.21. Схема разрушения формовочной смеси при $\sigma_{ког} > \sigma_{адг}$.

7.2. Песчано-глинистые смеси

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

Химический состав глин и песков. Основным компонентом формовочных песков является кремнезем SiO_2 , имеющий кристаллические модификации. Диаграмма состояния кремнезема приведена на рис.22.

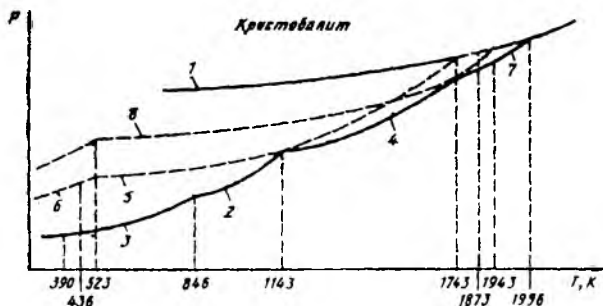


Рис.22. Диаграмма состояния кремнезема: 1 – кварцевое стекло; 2 – α-кварц, 3 – β-квац; 4 – α-тридимит, 5 – β-тридимит; 6 – γ-тридимит; 7 – α-кристобалит, 8 – β-кристобалит

Высокотемпературные модификации кремния: α - кварц, α - кристобалит. Низкотемпературные модификации – β и γ . Полиморфные превращения кремнезема сопровождаются изменением объема (табл.8), что вызывает расстрескивание зерен песка при быстром нагреве и охлаждении.

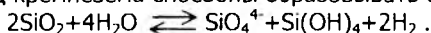
Таблица 8

Изменение объема при полиморфных превращениях кремнезема

Превращения кремнезема	Температура, К	Изменение объема, %
β -кварц $\rightarrow$ α -кварц	846	+0,82
γ -тридимит $\rightarrow$ β -тридимит	330	+0,20
β -кристобалит $\rightarrow$ α -кристобалит	523	+3,70
β -тридимит $\rightarrow$ α -тридимит	436	+0,20
α -кварц $\rightarrow$ α -тридимит	1143	+16,0
α -кварц $\rightarrow$ α -кристобалит	1743	+15,4
α -кварц $\rightarrow$ кремнеземистое стекло	1996	+15,5
кремнеземистое стекло $\rightarrow$ кристобалит	—	-0,90

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

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



Растворимость кварца мала: 0,0005% при 300К и 0,25% при 800К.

Гидратированные ионы на поверхности кремния способны вступать в ионный обмен с растворами электролитов с образованием оболочек. Различают четыре типа таких оболочек: с легко обменными ионами, трудно обменными ионами, а также многослойные оболочки и оболочки с частично обменными ионами.

Наличие оболочек на поверхности зерен песка существенно влияет на величину адгезии глинистых связующих и, как следствие этого, на прочность песчано-глинистых смесей.

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

Большинство глин имеет сложную структуру. Она проявляется в правильном чередовании октаэдрических и тетраэдрических слоев кристаллической решетки.

Основой решетки являются ионы кислорода, имеющие максимальный радиус по сравнению с ионами Al^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} . Между ионами кислорода располагаются ионы Si, Mg, Al и т.д., в результате чего образуется тетраэдрический слой. Ионы гидроксила совместно с ионами кислорода тетраэдрического слоя образуют октаэдрический слой. Несколько чередующихся тетраэдрических и октаэдрических слоев составляют замкнутый пакет.

Характер чередования слоев и расстояния между пакетами определяет тип глины.

Наиболее распространенной глиной является каолинит – водный алюмосиликат $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5][\text{OH}]_4$ или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Плотность каолинита 2580-2600 кг/м³, температура плавления 2063-2060К. Дифференциально-термическая кривая каолинита приведена на рис.23,а.

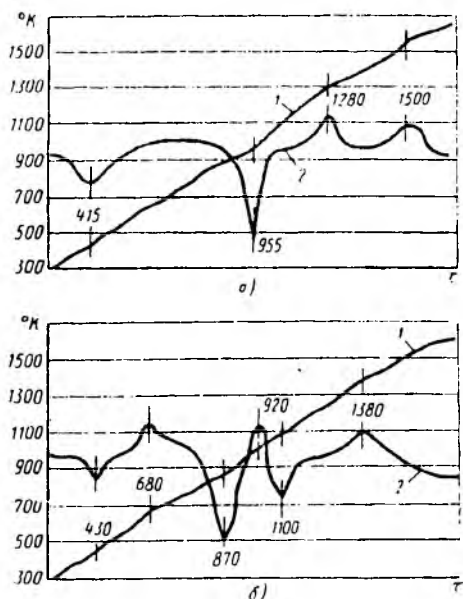


Рис.23. Дифференциально-термические кривые глин:
а – каолинитовых; б – монтмориллонитовых; 1 – кривая нагрева; 2 – дифференциально-термическая кривая

Наблюдается два эндотермических эффекта при 370-420К и 900-1200К, обусловленных потерей гигроскопической и конституционной

воды. Вместе с тем обнаруживаются и два экзотермических эффекта при 1200-1300K и около 1500K. Первый вызван кристаллизацией аморфных продуктов распада каолинита и образованием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); второй – кристаллизацией аморфной кремнекислоты и образованием кристоболлита при температуре свыше 1500K.

В каолиновых глинах тетраэдрический и октаэдрический слой образует замкнутый пакет, прочно удерживающий ионы Al^{3+} , Mg^{2+} и т.д. Именно по этому каолиновые глины мало склонны к ионному обмену с раствором электролита.

В противоположность каолинитам монтмориллониты обладают ярко выраженной способностью к адсорбции и обмену катионов. В монтмориллонитовых глинах пакет состоит из трех слоев: двух тетраэдрических и октаэдрического между ними (рис.24).

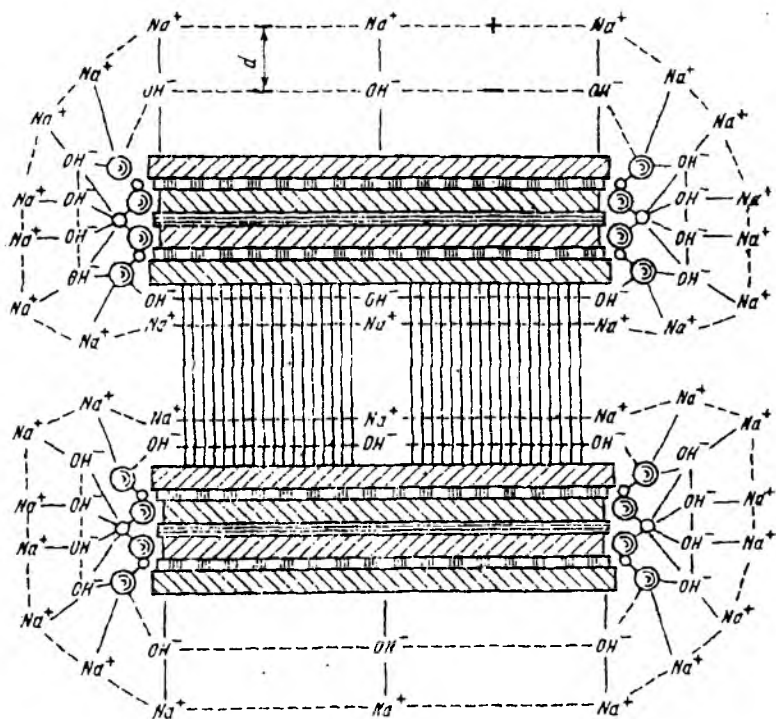
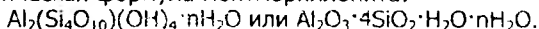


Рис.24. Кристаллическая решетка Na – монтмориллонита

Внутри пакетов ионы связаны сильнее, чем между пакетами. За счет адсорбции влага может проникать между пакетами. При этом слои алюмосиликата (пакеты) могут быть разделены практически любым количеством воды.

Химическая формула монтмориллонита:



Кремний может быть замещен железом, цинком, лигием, медью, магнием, кальцием, натрием и т.д. Общее количество примесей в монтмориллоните может достигать до 1,5÷3,0%. Плотность монтмориллонита 1800-2200 кг/м³, температура плавления 1520 – 1570К.

Дифференциально-термическая кривая монтмориллонита приведена на рис.23,6. На ней наблюдается три эндотермических и два экзотермических эффекта. Первый эффект с максимумом около 420-450К связан с потерей межслойной воды; второй экзотермический эффект с максимумом 800-1000К с потерей гидросильных групп кристаллической решеткой и разрушением ее, третий экзотермический эффект при 1100-1200К – разрушением решетки минерала и потери молекул гидросила, связанных в октаэдрическом слое с атомами магния. После третьей эндотермической реакции происходит экзотермическая, вызванная кристаллизацией аморфных продуктов разложения монтмориллонита. Первый экзотермический эффект 600-700К связан с окислением.

Монтмориллонитовые глины обладают повышенным ионным обменом. Особенно благоприятным на связующую способность глин является натриевый ионный обмен по сравнению с кальциевым, так как увеличивается количество связанной воды, повышается смачиваемость зерен кварца и адгезионная прочность смесей.

Прочность песчано-глинистых смесей может быть увеличена обработкой поверхности зерен песка с целью удаления адгезионных пленок; определенным порядком загрузки компонентов смеси в бегуны (песок – вода – глина); выбором оптимальной толщины глинистой оболочки на поверхности зерен, специальной обработкой глин растворами электролитов с целью достижения максимальной прочности.

7.3. Быстротвердеющие жидкостекольные смеси

Жидкие стекла относят к системе щелочных силикатов, состоящих из кремнекислородных комплексов, несущих отрицательный заряд, и катионов металлов. Жидкие стекла обладают всеми свойствами коллоидных растворов и получают длительным кипячением кварца и щелочи.

Состав жидкого стекла характеризуется модулем

$$m = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{R}_2\text{O}} \cdot \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{R}_2\text{O}}},$$

где M – молекулярная масса SiO_2 и R_2O (щелочного остатка) соответственно. Для натриевого жидкого стекла $M_{\text{SiO}_2}/M_{\text{NaO}}=1,032$.

Модуль натриевого жидкого стекла 1,2-3,0, т.е. используемые силикаты, имеют избыток кремнезема по отношению к оксиду натрия.

В зависимости от способа отверждения жидкого стекла в формовочных смесях их можно разделить на следующие виды:

1) смеси, отверждаемые углекислым газом CO_2 ;

2) смеси, отверждаемые при добавке кислых катализаторов или путем воздушной дегидратации.

К первой группе относится так называемая базовая химически твердеющая смесь по CO_2 – процессу, которые отверждаются при продувке углекислого газа через смесь кварцевого песка и жидкого стекла. Это смесь чаще всего содержит чистый кварцевый песок и 6% жидкого натриевого стекла с плотностью $\rho=1480 \text{ кг/м}^3$ при влажности 2-4%.

В базовый состав вводятся добавки, придающие смеси различные свойства:

- для увеличения прочности в сыром состоянии – сахараиды или глинистые связующие при одновременной стабилизации жидкого стекла гидрооксидами щелочных металлов;

- для улучшения выбиваемости – добавка органических или минеральных веществ.

Ко второй группе смесей относятся:

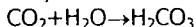
1) смеси, отверждаемые путем физической дегидратации;

2) смеси, отверждаемые при взаимодействии жидкого стекла и кислотных катализаторов.

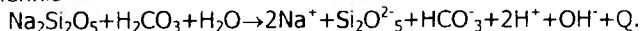
Обработка жидкостекольных смесей углекислым газом.

Отверждение происходит в результате химических и физических воздействий. Физическое воздействие CO_2 способствует образованию стекловидной связи, возникающей при дегидратации жидкого стекла. CO_2 является очень сухим газом с точкой росы примерно – 30°C . Поскольку углекислый газ содержит малое количество влаги, считают что под его действием происходит частичная быстрая сушка исследуемого стекла, т.е. его дегидратация.

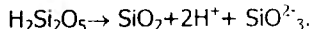
Преобладающим и основным в процессе отверждения является химическое действие CO_2 на жидкое стекло. Химическое воздействие начинается с процесса хемосорбции газообразного CO_2 в воде, содержащийся в смеси, с образованием угольной кислоты



Эта кислота реагирует с коллоидным раствором жидкого стекла по уравнению

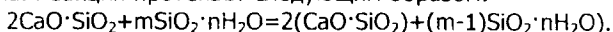


Возникшая кислота $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ диссоциирует в воде, образуя коллоидный раствор

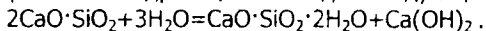


Коллоидные частицы SiO_2 адсорбируют на своей поверхности ионы SiO_3^{2-} и H^+ . При этом вокруг частиц SiO_2 образуется двойной электрический слой с определенным электрокинетическим потенциалом. Кислота H_2CO_3 снижает величину pH коллоидного раствора, в результате чего уменьшается диффузионный слой и снижается электрокинетический потенциал мицеллы $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Таким образом, под действием ионов H^+ жидкое стекло коагулирует, образуя гель кремниевой кислоты $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Этот гель и связывает зерна наполнителя отверждаемой кислоты.

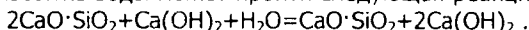
Твердение системы жидкое стекло-двухкальциевый силикат. В процессах, протекающих в этой системе, до настоящего времени еще нет единого мнения. Полагают, что твердение системы вызывается переходом двухкальцевого соединения с одной молекулой SiO_2 жидкого стекла. Реакция протекает следующим образом:



Согласно другому объяснению происходит диссоциация кальцевого силиката и жидкого стекла, причем на поверхности частиц феррохромового шлака, которые препятствуют гидратации внутренних слоев частиц шлака. Уравнение гидратации выглядит следующим образом:



При избытке воды может пройти следующая реакция:

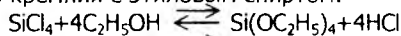


Твердение системы объясняют также в первую очередь дегидратацией жидкого стекла, когда часть SiO_2 из жидкого стекла выделяется в момент контакта со шлаком, что и обеспечивает твердение. Остаток жидкого стекла затем затвердевает в течение нескольких часов с одновременным повышением прочности смеси. Частицы шлака, состоящие из двухкальцевого силиката, реагируют при контакте с жидким стеклом лишь на поверхности.

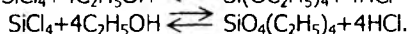
7.4. Смеси с этилсиликатами

Этилсиликат представляет собой прозрачную, слегка окрашенную в желтый или бурый цвет жидкость с характерным запахом. По химическому составу он относится к эфирам ортокремниевой кислоты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ с температурой кипения 438,5K при атмосферном давлении.

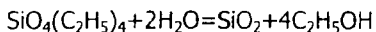
В настоящее время этилсиликат получают в результате реакции четыреххлористого кремния с этиловым спиртом:



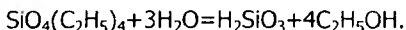
или



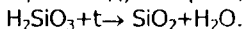
В результате образуется этилсиликат с содержанием примерно 28% SiO_2 . Для применения его в качестве связующего необходим гидролиз. Под действием воды происходят следующие реакции:



или



При сушке H_2SiO_3 теряет воду и переходит в SiO_2 :



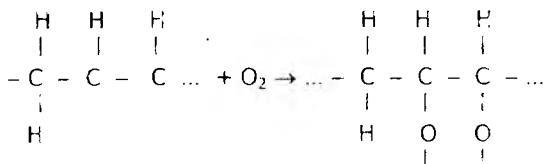
В обоих случаях SiO_2 оседает на поверхности зерен наполнителя в виде огнеупорной тонкой пленки. Скорость и степень протекания этого процесса зависят от температуры, состава раствора и присутствия катализаторов (чаще всего соляной кислоты)

7.5. Песчано-смоляные смеси

Термореактивные связующие представляют собой неводные и водные органические материалы, способные под действием температуры изменять физико-механические и физико-химические свойства. По характеру затвердевания они делятся на обратимо твердеющие (канифоль, парафины и т.д.) и необратимо твердеющие. Обратимо твердеющие термореактивные связующие не нашли применения в литейном производстве. Их используют в качестве противопожарных добавок, компонентов разделительной смеси и модельных паст.

К необратимо твердеющим термореактивным связующим относятся насыщенные углеводороды (органические кислоты и их производные, углеводороды парафинного ряда), ненасыщенные углеводороды (олефина, алкены, фенилы, фенилены, винилы и т.д.), а также различные масла. Особенностью необратимо твердеющих связующих является их способность полимеризоваться при нагревании.

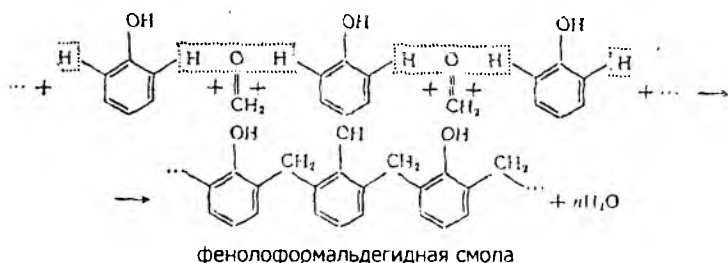
Химические и физические процессы при отвердевании масляных связующих. Первая химическая стадия масел предполагает окисление с последующей полимеризацией масла. При нагревании насыщенных масел в окислительной атмосфере нарушаются малопроточные двойные связи между атомами углерода, с которыми связывается кислород по схеме



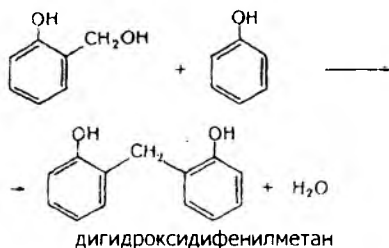
Одновременно образовавшиеся при нагревании продукты полимеризуются в результате взаимного соединения молекул масла под действием свободных валентностей кислорода. Связующее густеет и насту-

после второй стадии твердения. Эта стадия характеризуется образованием коллоидного раствора продуктов окисления и полимеризацией масляного связующего. При нагревании до температур более 120 °С процесс твердения ускоряется, связующее переходит в гель, который образует твердую пленку на зернах наполнителя.

Химические и физические процессы при отверждении синтетических смол. Фенолоформальдегидные смолы – это высокомолекулярные соединения, образуются в результате взаимодействия фенола (C_6H_5OH) с формальдегидом ($CH_2=O$) в присутствии кислот (HCl и др.) или щелочей ($NaOH$, NH_4OH) в качестве катализаторов. Образование фенолформальдегидных смол происходит согласно схеме:



При нагревании необратимо твердеющий формальдегидной смолы преобладают реакции, увеличивающие молекулярную массу. При температурах ниже 170°C метиловая группа реагирует с активным водородом другого фенольного ядра, образуя метиленовый мостик и выделяя воду по реакции



Второй этап тепловых реакций начинается при превышении температуры 160°C, достигая максимума при 200°C. При этих реакциях частично теряется газ формальдегид ($CH_2=O$) и вода не выделяется. Смола сильно темнеет, приобретая коричневый цвет.

Весь процесс можно разделить на три этапа соответственно трем состояниям смолы. Вначале это растворимый и плавящийся продукт – резол, который затем переходит в растворимый, но не плавящийся резитол и, наконец, в нерастворимый и не плавящийся резит, рис.25.

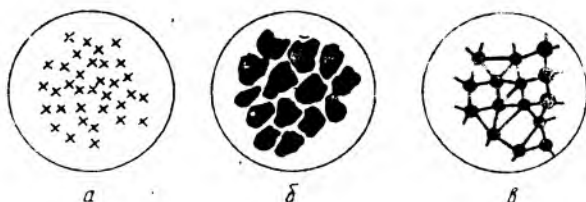
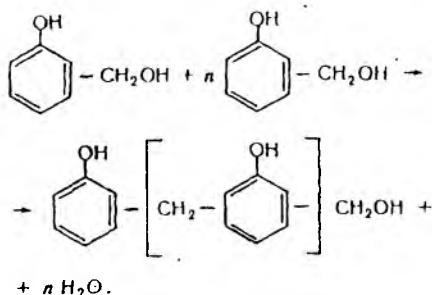


Рис.25. Схема изменения структуры при отверждении фенольных резольных смол: а - резол; б - резитол; в - резит

Механизм реакций фенолоформальдегидной смолы в кислой среде заключается в следующем. Метиленовые мостики являются наиболее важным видом связи, образующихся при отверждении фенольных смол. В присутствии сильных, большей частью органических кислот образование метиленовых мостиков интенсифицируется и при низких температурах пропорционально концентрации водородных ионов. Эта реакция не прекращается в двоядерных соединениях дигидроксидифенилметана, которые связываются до пяти ядерных соединений. Суммарная реакция образования этих многоядерных продуктов фенолоспиртов в кислой среде имеет вид



Образующиеся изомеры фенолоспиртов являются главным компонентом резольных смол, применяемых в качестве связующих литейных песчаных смол.

Глава 8. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ КОНТАКТЕ РАСПЛАВА С ФОРМОЙ

8.1. Литейные формы

Работа форм при заливке. При заливке металлом в форме протекают механические, тепловые и химические процессы.

Механическое напряжение в отливке. Механические нагрузки на форму обусловлены гидростатическим давлением над местом, где измеряются давление и плотность расплава (рис.26).

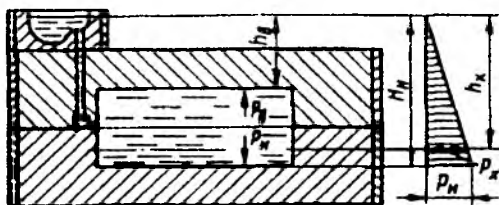


Рис.26. Давление металла на стенки формы

В общем случае $P_x = \rho g h_x$, где P_x - удельное давление на поверхность формы, Па; ρ - плотность жидкого металла, кг/м³; h_x - высота уровня металла в литниковой чаше над точкой, где измеряется давление, м; g - ускорение силы тяжести, м/с².

Наибольшего значения давление достигает на нижней поверхности полости формы $P_H = H_H \rho g$, Па.

На верхнюю поверхность полости формы действует давление, направленное вверх $P_c = h_b \rho g$, Па.

Давление металла на боковые поверхности полости формы повышается пропорционально высоте уровня металла в литниковой чаше h . На глубине 1м ниже уровня металла в литниковой чаше на форму действует следующее давление:

Металл	Mg	Al	Zn	Cu	Au	Чугун	Сталь
Давление, Па	17080	26700	69900	87200	189200	68000	76500

Известно, что прочность при сжатии сырых уплотненных формовочных смесей колеблется в пределах от 58,9 до 107,9 кПа. Очевидно, что гидростатическое давление металла иногда может превысить проч-

ность сырых форм. Поэтому литьё в сырые формы ограничено высотой формы, т.е. высотой уровня металла в литниковой чаше над нижней поверхностью полости формы (а не величиной или массой отливки).

При изготовлении высоких отливок применяют формовочные смеси с повышенной прочностью либо упрочняют формы, например, сушкой или химическими способами.

В процессе заливки формы расплавленным металлом, вследствие его трения о стенки литниковых каналов и полости формы, последние подвергаются размыванию. Если же поток металла наталкивается на поверхность полости формы или меняет своё направление, то форма подвергается динамическому воздействию этого потока.

После затвердевания расплавленного металла в форме происходит охлаждение и усадка, т.е. уменьшение размеров отливки. Если отливка имеет сложную форму, то некоторые части формы могут препятствовать её усадке (рис.27).

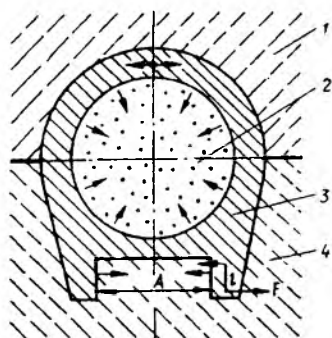


Рис.27. Напряжение в отливке и форме: 1 – верхняя полуформа; 2 – стержень; 3 – отливка; 4 – нижняя полуформа

Стержень при усадке отливки испытывает сжимающие усилия; в отливке при этом возникают растягивающие усилия. Участок А нижней полуформы сжимается выступающими частями отливки, которые соответственно подвергаются воздействию изгибающего момента $M=F \cdot l$, Н·м. Сопротивление формы усадке может вызвать в отливке такие напряжения, что в ней образуются трещины.

Тепловое воздействие на форму. После заполнения полости формы расплавом между отливкой и формой возникает градиент температур, который вызывает переход тепла от отливки в форму. Отливка при этом охлаждается, а форма нагревается. Этот

процесс является нестационарным, и его математическое описание вызывает большие затруднения.

Сразу после заливки поверхностный слой полости формы, находящийся в непосредственном контакте с жидким металлом, быстро нагревается до температуры, близкой к температуре металла. Материал формы при этой температуре должен оставаться прочным, не плавиться, т.е. быть огнеупорным.

Формовочный материал выбирают, учитывая температуру заливки металла и необходимую огнеупорность литейной формы. Если огне-

упорность компонентов формовочной смеси ниже, чем температура расплава (так, например, полевой шпат $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ имеет огнеупорность $1100^\circ C$, а температура перегрева бронзы $1100 \div 1250^\circ C$, серого чугуна $1250 \div 1350^\circ C$, углеродистой стали $1500 \div 1600^\circ C$), то они начнут плавиться, спекаться с металлом, и на отливке образуется термический пригар. По данной причине гипсодинасовые формы, широко применяемые при производстве ювелирных отливок, не находят применения для сплавов, имеющих более высокую температуру перегрева (чугун, сталь).

Вследствие перехода тепла из отливки в форму последняя постепенно нагревается. Сумма теплосодержаний отливки и формы есть величина постоянная:

$$Q_{M_{\tau}} + Q_{\phi_{\tau}} = const$$

и равна теплосодержанию расплава, залитого в форму:

$$Q_{M_{\tau}} + Q_{\phi_{\tau}} = m_M (c_{жс}(t_3 - t_c) + Q_{пл} + c_T(t_c - t_0)).$$

Если принять допущение, что тепло от формы не отводится, то температуры отливки и формы выравниваются и достигнут значения

$t_K = t_{\phi} = t_M$. Тогда можно записать:

$$\begin{aligned} m_M (c_{жс}(t_3 - t_c) + Q_{пл} + c_T(t_c - 20)) = \\ = m_M c_{жс}(t_K - 20) + m_{\phi} c_{\phi}(t_K - 20). \end{aligned}$$

Исходя из этого соотношения, рассчитывают конечную температуру отливки (и формы) t_K :

$$t_K = \frac{m_M (c_{жс}(t_3 - t_c) + Q_{пл} + c_T(t_c + 20))}{m_M c_T + m_{\phi} c_{\phi}} + 20.$$

Если подставить в полученное выражение среднюю удельную теплоемкость c_M в интервале от температуры заливки до охлаждения и пренебречь температурой окружающего пространства $20^\circ C$, то зависимость упростится:

$$t_K = \frac{m_M (c_M t_3 + Q_{пл})}{m_M c_M + m_{\phi} c_{\phi}} = \frac{c_M t_3 + Q_{пл}}{c_M + c_{\phi} \frac{m_{\phi}}{m_M}}.$$

В приведенных формулах приняты следующие обозначения:

Q_M - теплосодержание отливки, Дж; Q_{ϕ} - теплосодержание формы, Дж; $Q_{пл}$ - удельная скрытая теплота плавления металла, Дж/кг;

$m_{\text{л}}$ - масса отливки, кг; $m_{\text{ф}}$ - масса формы, кг; $c_{\text{ж}}$ - удельная теплоемкость расплава, Дж/(кг·К); $c_{\text{т}}$ - удельная теплоемкость закристаллизовавшегося металла Дж/(кг·К); $t_{\text{з}}$ - температура заливки металла, °С; $t_{\text{с}}$ - температура солидуса, °С; t_0 - температура окружающего пространства, °С; $t_{\text{к}}$ - конечная выравнивающаяся температура металла и формы, °С; $c_{\text{л}}$ - средняя теплоемкость металла, Дж/(кг·К); $c_{\text{ф}}$ - средняя теплоемкость формы, Дж/(кг·К).

Масса формовочного материала обычно в $4 \div 5$ раз больше массы металла. Тогда выведенное ранее уравнение еще более упростится:

$$t_{\text{к}} = \frac{c_{\text{л}} t_{\text{з}} + Q_{\text{пл}}}{c_{\text{л}} + (4 \div 5) c_{\text{ф}}}$$

Пример: отливка из серого чугуна изготавливается в сухой песчаной форме. Средняя температура прогрева формы приблизительно составляет:

$$t_{\text{к}} = \frac{544 \cdot 1300 + 230000}{544 \cdot 2720} - \frac{937000}{3264} = 290^{\circ}\text{C}$$

Химические процессы в форме. Химические процессы, протекающие в форме при заливке ее металлом, имеет различный характер:

а) химические превращения формовочного материала или его отдельных компонентов под воздействием высокой температуры металла, заливаемого в форму;

б) расплавление некоторых составляющих формовочной смеси и их возможное химическое взаимодействие с другими компонентами смеси;

в) химическое взаимодействие оксидов или других веществ, внесенных в форму залитым металлом;

г) непосредственное взаимодействие между формой и залитым металлом.

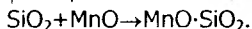
В результате химических процессов по типу а), б) и в) снижается огнеупорность формовочного материала на границе контакта металла с формой, что приводит к образованию размягченного или полужидкого шлакообразного вещества, которое образует на поверхности отливки пригар, снижающий ее качество. Реакции жидкого металла с формой, указанные в позиции г), могут вызвать полное разрушение формы и отливки. Против этого воздействия металла в первую очередь должны быть приняты предупредительные меры.

Принцип всех химических реакций, которые возникают в форме, состоит в соединении кислотных составляющих (чаще всего кремнезема SiO_2) с основными составляющими, как правило, с оксидами металлов,

содержащимися в формовочной смеси или с занесенными с заливаемым металлом. В наиболее часто применяемых смесях с кварцевым наполнителем и глинистым связующим или бентонитом может присутствовать, например, натрий, который содержится в бентоните после его обработки едким натром. В химических отверждаемых смесях в качестве связующего используется жидкое стекло.

На рис.28 приведена часть диаграммы состояния системы $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. Температура плавления SiO_2 при повышении содержания Na_2O быстро снижается. Однако содержание Na_2O в формовочной смеси, как правило, не превышает 1,5%, поэтому температура плавления оксида кремния понижается незначительно, примерно на 30 °C.

В литейной форме могут также присутствовать окислы железа, марганца и других металлов, которые образуют с SiO_2 легкоплавкие соединения, влияющие на пригар отливок. Так, в соответствии с равновесной диаграммой $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ жидкая фаза во всем концентрационном интервале появляется при температуре 1179 °C, особенно опасны соединения фаялита $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$. При производстве марганцовистых сталей присутствующий в ней основной оксид марганца MnO активно реагирует с кварцевыми зернами SiO_2 , которые имеют кислотный характер, по реакции:



Образовавшиеся силикаты марганца отличаются низкой температурой плавления: $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ – 1250 °C, $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ – 1322 °C. Если же в формовочной смеси присутствует оксид алюминия Al_2O_3 , то образуется комплексное соединение с температурой плавления всего 1060 °C.

8.2. Проникновение расплава в форму

При контакте расплава с формой могут наблюдаться два случая: 1) расплав не проникает в поры между зернами; 2) расплав проникает в поры между зернами и просачивается по ним в глубину формовочной смеси.

Давление, характеризующее проникновение расплава в поры формы, называется критическим. Его можно определить как давление,

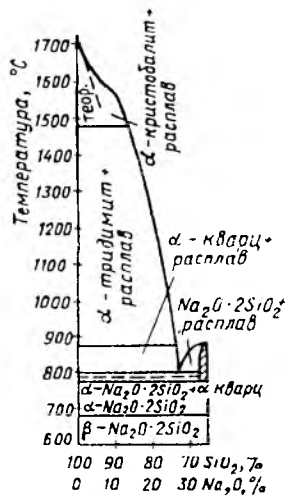


Рис.28. Диаграмма равновесия $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

необходимое для вдавливания расплава в капилляр. Для его расчета можно с определенным приближением применить капилляр радиусом r ; соответствующим размерам пор между зернами уплотненной формы. Давление против проникновения расплава между зернами песка описывается уравнением:

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

где P_{σ} - давление (капиллярное) против проникновения металла в форму, Па; σ - поверхностное натяжение жидкого металла, Н/м; θ - краевой угол смачивания между капилляром и жидким металлом; r - радиус капилляра, м.

Так, например, давление, $r=0,2 \cdot 10^{-3}$ м (что примерно соответствует слабо уплотненной форме с наполнителем шаровидной формы) при $\theta=180^{\circ}$ и $\sigma=1,5$ Н/м равно $15 \cdot 10^{-3}$ Па, что соответствует статическому напору 1,5 м H_2O или 0,214 м сплава с плотностью $\rho=7 \cdot 10^3$ кг/м³.

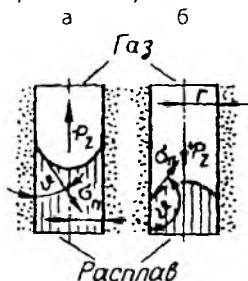


Рис.29. Взаимодействие при проникновении расплава в поры формы: а - капиллярное давление (-), способствует (засасывает) расплав в поры; б - капиллярное давление (+), препятствует проникновению металла в поры

Отрицательное значение P_{σ} указывает, что мениск расплава (который является вогнутым) соответствует давлению, направленному от границы "металл-газ" в форму (рис.29,а). Очевидно, что величина (+) P_{σ} , полученная из приведенного уравнения, отражает внутреннее давление, препятствующее проникновению металла в капилляр, а его превышение приводит к проникновению металла в капилляр (рис.29,б). Вдавливанию металла в капилляр может быть вызвано внешним давлением (например, газом) или вакуумом на конце капилляра. Опасное значения давление может достичь под действием металлостатического напора металла, заполняющего форму при атмосферном давлении. Давление, при котором металл начинает проникать в поры формы, зависит от угла смачивания и называется критическим (табл.9).

Критическое давление для различных формовочных смесей

Формовочная смесь	Критическое давление, кН/м ²
Хромомагнетитовая: с жидким стеклом;	250
с 5% сульфитно-спиртовой барды.	60
Песчано-глинистая: с жидким стеклом;	60
с пылевидным кварцем и жидким стеклом.	150
Хромистый железняк: с жидким стеклом;	250
с 3% сульфитно-спиртовой барды.	60
Магнетит с жидким стеклом	60

Примечание: смеси с жидким стеклом содержат 6% жидкого стекла и 1-1,5% 10% -ного раствора NaOH

Минимальный напор $h_{\min}$, соответствующей высоте металла плотностью ρ , при котором металлостатическое давление находится в равновесии с давлением поверхностного натяжения можно определить из выражения

$$P_{\min} = h_{\min} \rho g,$$

где $P_{\min}$ - металлостатическое давление, Па; $h_{\min}$ - минимальная высота металла, м; ρ - плотность расплава, кг/м³; g - ускорение силы тяжести, м/с².

После подстановки этого выражения в уравнение для определения давления расплава в капилляре можно рассчитать напор $h_{\min}$, так называемый критический металлостатический напор:

$$h_{\min} = \frac{2\sigma \cos\theta}{\rho g}.$$

Очевидно, что один и тот же металл при постоянной температуре ($\rho = \text{const}$, $\sigma = \text{const}$), если предположить одинаковое значение θ , будет тем хуже проникать в зазоры между зернами (капилляр), чем меньше будет их размер, т.е. чем больше будет степень уплотнения формовочного материала. С увеличением уплотнения формы, таким образом, возрастает кристаллический напор $h_{\min}$, вызывающий проникновение металла между зернами наполнителя.

Если угол смачивания θ будет меньше 90^0 ($\theta < 90^0$), то материал смачивается расплавом, что способствует проникновению металла в капилляр, так как выражение для критического металлостатического

давления принимает отрицательное значение. Другими словами, металл засасывается в форму без металлостатического давления.

У металлов и сплавов с низкой плотностью (которую имеют легкие металлы и сплавы) опасность проникновения металла в пространство между зернами небольшая, поскольку при низкой плотности этих металлов (ρ) критическое давление $h_{\min}$ очень высокое.

Критическое давление $h_{\min}$ колеблется для стали, заливаемой в нормально уплотненные формовочные смеси, в интервале 0,5-0,7 м столба жидкой стали. Если для песка со средней величиной зерна ($d_{50} = 6 \cdot 10^{-3}$ м) критический напор $h_{\min} = 0,36$ м столба стали, то для песка со средней величиной зерна ($d_{50} = 6 \cdot 10^{-5}$) этот напор повышается до 1,6 м столба стали.

Установлено, что давление, необходимое для преодоления поверхностного натяжения и создания условий для непрерывного проникновения расплава в форму, прямо пропорционально величине поверхностного натяжения данного металла.

Эффективность действия поверхностного натяжения может значительно измениться при образовании на поверхности расплава окисной пленки.

8.3. Газовый режим литейной формы

При заливке литейной формы в результате теплового воздействия металла на газотворные вещества, содержащиеся в формовочной смеси, происходит выделение различных газов (испарение воды, выделение химически связанной влаги, газификация и диссоциация компонентов смеси, горение органических добавок и др.).

Объем газов, выделяющийся за некоторый промежуток времени, определяется массой смеси, прогретой за данный промежуток времени до температуры начала газовыделения. Выделяющийся объем газов можно определить из выражения:

$$Q = qhS_n \frac{T_g}{T_0},$$

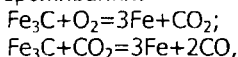
где q - абсолютная газотворная способность смеси $\text{м}^3/\text{м}^3$; h - глубина прогрева формы до температуры начала газовыделения, м;

S_n - поверхность соприкосновения формы с жидким металлом, м^2 ;

T_g - температура газов, К; T_0 - начальная температура формы, К.

Газотворная способность зависит от состава смеси. Величину и скорость газовыделения определяют с помощью специальных проб. Газы, выделяющиеся при заливке из формы и стержней, растворяются и взаи-

модействуют с поверхностным слоем отливки. Так, для сплавов железа важны реакции обезуглероживания:



обусловленные присутствием кислорода в форме и углерода в расплаве.

Процессы окисления металла зависят от соотношения CO и CO₂, которые будут рассмотрены ниже.

В соответствии с законом Генри для уменьшения газосодержания металла необходимо обеспечить минимальное давление выделяющихся газов в форме, т.е. необходимо отводить газы из полости формы сквозь форму в атмосферу.

Литейная форма представляет собой капиллярно-пористую среду. Условия перемещения газов или жидкости в капиллярно-пористой среде описываются уравнением фильтрации Дарси, согласно которому поток

жидкости или газа пропорционален градиенту давления $\frac{dp}{dx}$:

$$dV = -D \frac{dp}{dx} \cdot \frac{1}{\gamma} S d\tau,$$

где dV - объём жидкости или газа, профильтрованный за время $d\tau$ под

действием градиента давления $\frac{dp}{dx}$, м³; S - полная площадь поперечного сечения фильтрационного потока, включая сечения твёрдых частиц), м²; γ - удельный вес фильтрата, Н/м³; D - коэффициент фильтрации Дарси, м/с.

Если считать распределение давления в форме линейным, то уравнение Дарси принимает вид:

$$\Delta V = D \frac{\Delta p}{l} \cdot \frac{1}{\gamma} S \cdot \tau,$$

где Δp - разность давлений на внешней и внутренней поверхностях формы, Па; l - толщина стенки формы, м.

Из последнего уравнения находим коэффициент фильтрации Дарси:

$$D = \frac{\Delta V l}{\Delta p \tau S} \cdot \gamma.$$

Он связан с коэффициентом газопроницаемости следующим соотношением:

$$K = \frac{D}{\lambda}.$$

Физический смысл коэффициента газопроницаемости - способность формы пропускать газы. На коэффициент газопроницаемости

влияет много факторов: размер и форма песчинок, их гранулометрический состав, количество и тип связующего, влажность формовочной смеси, её температура и т.д.

Расчёт фильтрации газов в литейной форме затрудняется тем, что газы образуются одновременно с фильтрацией газов при изменяющемся температурном поле.

Если сделать допущение, что при нагревании газопроницаемость и пористость не изменяются, течение газа в порах формы является ламинарным, а распределение газового давления в стенке формы (стержня) линейное, то для описания газового давления на поверхности раздела металл-форма можно использовать следующую формулу:

$$P_{\phi} = \frac{\alpha S B}{C V + D M},$$

где α – удельный коэффициент газовыделения смеси, $\text{м/с}^{1/2}$; m – коэффициент прогрева смеси до температуры начала газовыделения, $\text{м/с}^{1/2}$.

$$B = \sqrt{\tau} - \sqrt{\tau_3}; \quad D = \tau - \tau_3; \quad M = K \cdot \frac{F_{np}}{L},$$

τ – время от начала заливки, с; τ_3 – продолжительность заливки, с; C – коэффициент, учитывающий начальное давление газов в порах формы, стержня, $\text{м}^2/\text{Н}$; V – объём пор в форме (стержне), м^3 ; K – газопроницаемость смеси, $\text{м}^4/\text{Н}\cdot\text{с}$; F_{np} – приведённое сечение газового потока в форме, м^2 ; D – коэффициент, зависящий от типа формовочной смеси, $D=0,06\ldots 0,6\text{с}$.

Первый член знаменателя CV учитывает начальное давление газов в форме (стержне) и объём формы (стержня). Чем больше начальное давление газов, тем выше P_{ϕ} ; чем больше пористость, тем меньше P_{ϕ} .

Второй член знаменателя DM характеризует фильтрационные свойства формы (стержня), выражает объём газа, проходящего в единицу времени через форму при перепаде давления в 1 Н/м^2 , а также зависит от размеров стержня.

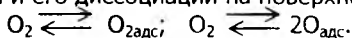
8.4. Описание поверхности отливок в среде кислорода

Металл или сплав взаимодействует с кислородом на границе раздела конденсированных фаз (твёрдое тело – газ или жидкость – газ). Реакции, протекающие на поверхности раздела фаз, очень чувствительны даже к незначительным дефектам, будь они химического или кристаллографического происхождения. Примеси, сконцентрированные в поверхностном слое, могут вызвать селективное окисление. Окислы могут в значительной степени изменить ход реакции взаимодействия металла с кислородом.

Адсорбция кислорода на поверхности твёрдого металла.

Окисление является сложным гетерогенным процессом, протекающим через ряд стадий диффузионного и кинетического характера: подвод кислорода к поверхности металла, адсорбция молекул кислорода на атомы, поглощение атомов кислорода конденсированной фазой (растворение или химическая реакция), диффузия продуктов реакции в объёме или поверхностном слое конденсированной фазы (рост окалины). Взаимодействие металлов с кислородом начинается с адсорбции кислорода. Атомы металла, находящиеся на поверхности, стремятся соединиться с атомами кислорода и образовать плёнку, внутренняя поверхность которой состоит из атомов кислорода. Атомы кислорода на поверхности металла можно рассматривать как двумерный газ, который может диффундировать как по границам зёрен при низких температурах, так и по всему объёму при высоких температурах.

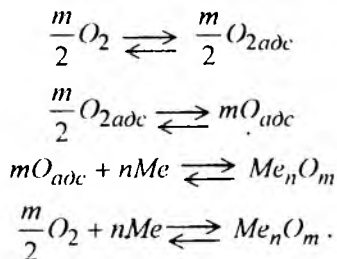
Процесс окисления металла, как отмечено выше, начинается с адсорбции кислорода и его диссоциации на поверхности металла:



Адсорбированный атомарный кислород вступает во взаимодействие с атомами металла:

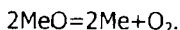


Разделить эти три процесса практически невозможно, поэтому их суммируют и рассматривают без разделения на этапы:



Вероятность самопроизвольного протекания реакции окисления определяется изменением термодинамических потенциалов (ΔF , ΔG , μ).

При расчете процессов окисления в качестве независимых параметров принимают температуру и давление кислорода в газовой среде. Эта система описывается изобарно-изотермическим потенциалом ΔG (свободной энтальпией). Знак ΔG зависит от записи направления реакции: ΔG прямой реакции = $-\Delta G$ обратной реакции. Для устранения путаницы в знаках и получения возможности сравнивать константы равновесия реакции окисления принято писать так, чтобы свободный кислород с коэффициентом, равным 1, находился в правой части:



В этом случае константа равновесия принимает вид $K_p = p_{\text{O}_2}$ (при отсутствии растворов)

$$\Delta G_p = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{\text{O}_2}.$$

Система Fe-O. Изменение устойчивости окислов можно проследить на диссоциации Fe_2O_3 , которая является не устойчивой и легко разлагается при нагреве:



$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{26066}{T} + 14,70;$$



$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{32056}{T} + \lg T + 9,55;$$



$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{26868}{T} + \lg T + 3,4.$$

При низких температурах возможна реакция диссоциации Fe_3O_4 непосредственно на кислород и железо:



$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{28264}{T} + \lg T + 5,078.$$

Термодинамические расчеты показывают, что железо не может существовать одновременно со всеми своими окислами. Действительно, для системы $\text{Fe-FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-O}$ число степеней свободы $c = -1$. Это означает, что такая система не может существовать ни при каких значениях температур и концентрации кислорода. В случае исчезновения одной фазы $c = 0$. Такая система существует при строго определенной температуре и давлении p_{O_2} . Изменение одного из параметров изменяет общее число фаз системы. При низких температурах закись железа термодинамически не устойчива и распадается:



Рост окисной плёнки. Некоторые окислы, образовавшиеся на поверхности, затрудняют дальнейшее окисление металла. Защитными при постоянной температуре являются пленки окислов, которые удовлетворяют условию сплошности Пиллинга и Бедворта: объем окисла дол-

жен быть больше объема металла, израсходованного на образование окисла, т.е.

$$\frac{V_{ок}}{V_M} > 1 \text{ или } \frac{M_{ок} \cdot \rho_M}{M_M \cdot \rho_{ок} \cdot m} > 1,$$

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

В табл.10 приведены значения отношений объемов окисла металла и металла.

Таблица 10

Отношения объемов окисла металла и металла

Металл	Окисел	$\frac{V_{ок}}{V_M}$	Металл	Окисел	$\frac{V_{ок}}{V_M}$	Металл	Окисел	$\frac{V_{ок}}{V_M}$
K	K ₂ O	0,48	Nb	NbO	1,57	V	VO ₂	1,96
Li	Li ₂ O	0,57	Ag	AgO	1,58	Co	Co ₃ O ₄	2,0
Na	Na ₂ O	0,59	Zn	ZnO	1,58	Cr	Cr ₂ O ₃	2,02
Ca	CaO	0,63	Zr	ZrO	1,60	Fe	Fe ₃ O ₄	2,09
Ba	BaO	0,73	Cu	Cu ₂ O	1,67	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Mg	MgO	0,79	Be	BeO	1,67	Mo	MoO ₂	2,18
Pb	PbO	1,15	Cu	CuO	1,74	Ta	Ta ₂ O ₅	2,32
Al	Al ₂ O ₃	1,31	Co	CoO	1,75	Co	Co ₂ O ₃	2,42
Sn	SnO ₂	1,33	Ti	TiO ₂	1,76	Nb	Nb ₂ O ₅	2,81
Ni	NiO	1,52	Fe	FeO	1,77	W	WO ₃	3,36
Pt	PtO	1,56	W	WO ₂	1,86	Mo	MoO ₃	3,45

При окислении атомы металла перемещаются к наружным слоям пленки или атомы кислорода двигаются внутрь металла через слой окисла; разумеется, оба эти процесса могут происходить одновременно. В большинстве случаев атомы диффундируют в виде ионов (рис.30), причём диффузия катионов к внешней границе окисной плёнки происходит легче, чем диффузия анионов кислорода к внутренней границе с металлом, так как катионы обычно имеют меньшие размеры и, следовательно, более высокие коэффициенты диффузии.

Рост пористой плёнки. Плёнки, не образующие сплошного плотного покрытия, не являются защитными, так как кислород может сравнительно свободно проникать через них к поверхности металла. Скорость реакции в этом случае практически не зависит от толщины плёнки и описывается уравнением химической реакции первого порядка:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_v \cdot c,$$

где h - толщина образующейся плёнки; τ - продолжительность окисления; K_v - константа скорости химической реакции; c - концентрация окислителя на поверхности металла.

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$h = K_v \cdot \tau + \text{const},$$

т.е. линейный закон роста.

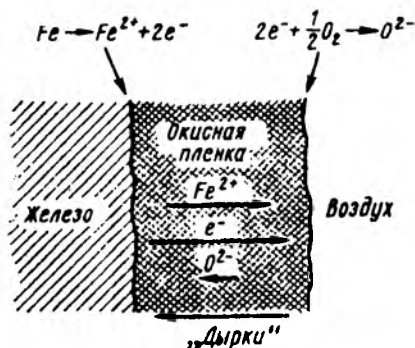


Рис.30. Образование окисной плёнки: окисная плёнка по железу Fe_{1-x}O имеет катионные вакансии. Поэтому ионы Fe^{2+} диффундируют к внешней границе легче, чем ионы O^{2-} диффундируют к металлу. Движение электронов и «дырок» обусловлено необходимостью компенсации зарядов

Рост защитной плёнки. Защитные плёнки затрудняют диффузию кислорода к поверхности металла, в результате чего их рост замедляется с увеличением толщины плёнки.

Процесс образования сплошной защитной плёнки может протекать в следующей последовательности:

1. Переход ионов и электронов из металла в окисел $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n\text{e}^-$.
2. Перемещение ионов Me^{n+} и электронов в слое окисла Me_nO_m .
3. Перенос кислорода к поверхности раздела окисная плёнка – газ.
4. Адсорбция кислорода на поверхности окисной плёнки

$$\text{Me}_n\text{O}_m + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Me}_m\text{O}_n \cdot 2\text{O}_{\text{адс}}$$
5. Ионизация адсорбированного кислорода $\text{O}_{\text{адс}} + 2\text{e}^- = \text{O}^{2-}$.
6. Перемещение ионов O^{2-} в слое окисла Me_mO_n .
7. Реакция образования окисла $n\text{Me}^{n+} + m\text{O}^{2-} = \text{Me}_m\text{O}_n$.

Суммарная скорость процесса определяется скоростью самой медленной реакции: при низких температурах – это диффузия анионов и катионов, при высоких – реакция окисления.

В первом случае скорость роста плёнки описывается формулой:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_{\text{д}} \frac{c_0 - c}{h},$$

где $K_{\text{д}}$ – коэффициент диффузии аниона кислорода или катиона металла в окисной плёнке; c_0, c – концентрация кислорода на внешней и внутренней поверхности окисной плёнки.

После разделения переменных и интегрирования получаем:

$$h^2 = K_2 \tau + \text{const},$$

т.е. параболический закон роста окисленного слоя.

Во втором случае, когда скорость роста плёнки ограничивается скоростью реакции окисления и диффузией, суммарная скорость определяется равенством скоростей диффузионного и кинетического процессов:

$$K_1 \cdot c = K_{\text{д}} \frac{c_0 - c}{h}$$

или

$$c = \frac{K_{\text{д}} \cdot K_1}{K_{\text{д}} + K_1 \cdot h} \cdot c_0.$$

Подставив значение c в уравнение для мономолекулярных реакций -

$$\frac{dh}{d\tau} = Kc, \text{ получаем}$$

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{K_{\text{д}} \cdot K_1}{K_{\text{д}} + K_1 h} \cdot c_0.$$

После разделения переменных и интегрирования

$$\frac{h^2}{2K_{\text{д}}} + \frac{h}{K_1} = c_0 \tau + \text{const}$$

и $K_1 h^2 + K_2 h = K_1 K_2 \tau + \text{const},$

где $K_1 = K_1' c_0$; $K_2 = 2K_{\text{д}} c_0$.

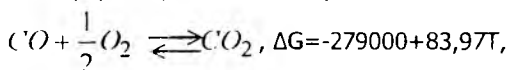
Это степенный закон роста окисной пленки.

8.5. Окисление органических компонентов формы

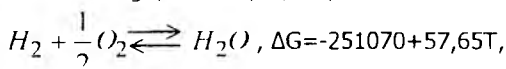
В формовочную смесь вводят органические добавки, которые при соприкосновении с жидким металлом взаимодействуют с кислородом и образуют нейтральные или восстановительные атмосферы в полости литейной формы, состоящие из смеси CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 и других газов. Создание нейтральных или восстановительных атмосфер уменьшает степень окисленности поверхностного слоя отливки.

При заливке металла в результате термической диссоциации органических компонентов литейной формы и их окисления выделяется большое количество различных газов. Основными из них являются соединения водорода, кислорода и углерода. Азот не участвует в газовых реакциях при $T < 1800\text{K}$ и действует только как разбавитель реагирующих газов, поэтому его, как правило, не учитывают при расчёте константы равновесия.

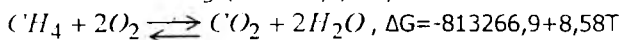
В литейной форме протекают следующие гомогенные реакции:



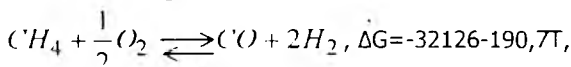
$$\lg K_p = 14569,19/T - 4,395.$$



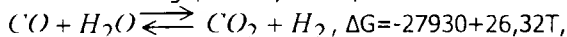
$$\lg K_p = 13110,7/T - 3,01.$$



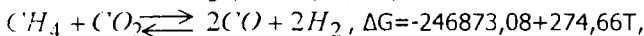
$$\lg K_p = 42468,25/T - 0,448.$$



$$\lg K_p = 1677,65T + 9,957.$$



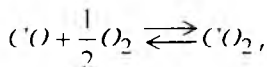
$$\lg K_p = 1458,49/T - 1,374.$$



$$\lg K_p = -12891,5/T + 14,34.$$

Рассмотрим влияние температуры и состава газовой среды на реакции окисления монооксида углерода и водорода.

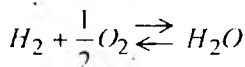
Для реакции окисления CO



константа равновесия:

$$\lg K_P = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{или} \quad \lg P_{O_2} = -\lg K_P + 2 \lg \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$$

Для реакции



константа равновесия:

$$\lg K_P = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}} \quad \text{или} \quad \lg P_{O_2} = -\lg K_P + 2 \lg \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

Отношения $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ и $\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ характеризуют окислительно-восстановительную способность газовой атмосферы литейной формы.

Если в атмосфере соотношение $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ составляет $\frac{2}{98}$, окисле-

ние железа вообще не происходит, при отношении $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{10}{90}$ жидкое

железо может быть окислено лишь при температуре 1566°C . Если же

состав атмосферы достигнет $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{50}{50}$, то окисление происходит уже

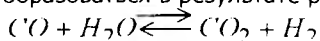
при температуре примерно 1200°C . Величина, обратная окислительной способности, а именно $\lg \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}$, называется углеродным потенциалом и

является функцией от $f\left(\frac{1}{O}\right)$. Если углеродный потенциал атмосферы при

данных условиях ниже равновесного, происходит обезуглероживание поверхности стали, и наоборот, если больше, то происходит науглероживание. При температурах более 1083 K водород обладает, большим сродством к кислороду, чем углекислый газ. Восстановление оксидов металла при температурах свыше $1000\div 1100\text{ K}$ осуществляется преимущественно водородом, а при температурах меньше 1100 K - монооксидом углерода

(это верно только относительно стандартных условий при отсутствии растворов).

В полости формы до ее заливки свободный водород практически отсутствует, но может образоваться в результате реакции Гана



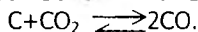
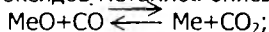
$$\Delta G = -27930 + 26,32T, \quad K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}}.$$

При $T = 1083$ К наступает равновесие. С ростом температуры реакция смещается в сторону образования монооксида углерода и паров воды, а с понижением в сторону образования свободного водорода и

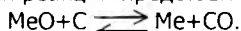
диоксида углерода. При постоянном отношении $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$, повышение тем-

пературы в полости литейной формы вызывает уменьшение восстановительной способности газовой атмосферы.

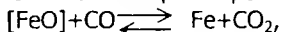
Восстановление оксидов металлов описывается реакциями:



Алгебраическая сумма этих реакций представляется в виде:



Наличие закиси железа, растворённой в железе, существенным образом влияет на равновесие системы, увеличивая число степеней свободы. Реакция между закисью железа в растворе и монооксидом углерода:



$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} = \frac{P_{CO_2}^I}{P_{CO}^I} \cdot \frac{1}{a_{FeO}}, \quad \frac{1}{a_{FeO}} = \frac{[N_{FeO}]}{[N_{FeO}]_{нас}},$$

где P_{CO} и P_{CO_2} - давление окислов углерода при равновесии без учета

образования растворов; P_{CO}^I и $P_{CO_2}^I$ - давление окислов

углерода при равновесии с учетом образования растворов;

a_{FeO} - активность закиси железа в поверхностной среде.

Так как растворимость FeO в железе мала (около 2,5% при 2000 К), то можно принять $a_{FeO} = 1$ и

$$K_p = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot \frac{[N_{FeO}]_{нас}}{[N_{FeO}]} \quad \text{или}$$

$$\lg \frac{p_{CO_2}^I}{p_{CO}^I} = \lg K_p - \lg [N_{FeO}]_{нас} + \lg [N_{FeO}].$$

С учетом эмпирических формул констант равновесия реакции окисления железа получим:

$$\lg \frac{p_{CO_2}^I}{p_{CO}^I} = -\frac{6949}{T} - 2,5 + \lg [N_{FeO}].$$

Если $[N_{FeO}] \rightarrow [N_{FeO}]_{нас}$, то $\frac{p_{CO_2}^I}{p_{CO}^I} \rightarrow \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$,

поэтому при расчете константы равновесия количество закиси железа в растворе не учитывается.

Для уменьшения $[N_{FeO}]$ в металле отливки требуется более восстановительная атмосфера в литейной форме.

Например, при 1900 К и содержании $[N_{FeO}] = 0,01$

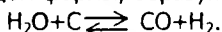
$$\frac{p_{CO_2}^I}{p_{CO}^I} = 0,144,$$

что соответствует 87,4%CO, 12,6%CO₂. При содержании

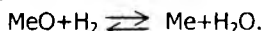
$$[N_{FeO}] = 0,001 \quad \frac{p_{CO_2}^I}{p_{CO}^I} = 0,0144 \quad \text{что соответствует 98,5\%CO и 1,5\%CO}_2.$$

Практически такую газовую атмосферу в литейной форме получить невозможно. Это значит, что поверхность металла в обычной литейной форме всегда окисляется.

В форме всегда присутствует влага или водяной пар, которые взаимодействуют с углеродом формы, образуя водород



Водород может восстанавливать часть окислов



Константа равновесия этой реакции

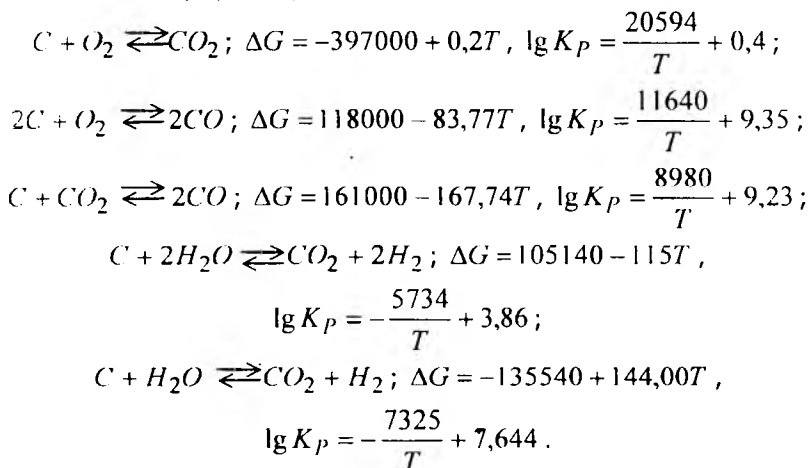
$$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}.$$

С повышением температуры восстановительная способность водорода возрастает.

Таким образом, углерод формы способствует восстановлению окислов металла через газовую фазу. В то же время водород растворяется в металле и может вызвать появление водородной хрупкости, ситовидной пористости или водородной болезни, что вызывает брак отливок.

Реакция окисления твёрдого углерода формы. Углерод в литейной форме может находиться в свободном и связанном состоянии (олифа, декстрин, бакелит и пр.).

Окисления углерода в форме могут быть показаны на примере взаимодействия графита с различными газами:



Из приведенных уравнений окисления твердого углерода (графита), следует, что с повышением температуры сродство углерода с кислородом возрастает. Это ставит углерод в особое положение. Чем выше температура, тем большими восстановительными свойствами он обладает. При температурах более 1270 К он восстанавливает даже свои высшие оксиды $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$. Эта реакция Белла-Будуара, имеющая большое значение при взаимодействии расплава металла с материалом формы, так как может вызвать: а) науглероживание металла газовой смесью (при отсутствии свободного углерода); б) выделение углерода в полость формы при выжигании модельного состава.

Зависимость состава газовой атмосферы при равновесии от температуры и давления приведена на рис.31.

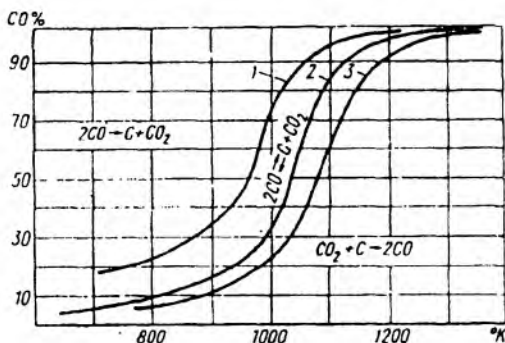


Рис.31. Состав газовой среды реакции Белла-Будуара в зависимости от температуры и давления: 1-0,01МН/м²; 2-0,1МН/м²; 3-1МН/м²

Направление реакции Белла-Будуара можно определить по уравнению изотермы химической реакции (стр.27):

$$\Delta G = RT \left[\ln \frac{(p_{CO}^I)^2}{p_{CO_2}^I} - \ln K_p \right].$$

При равновесии:

$$\Delta G = 0 \quad \ln \frac{(p_{CO}^I)^2}{p_{CO_2}^I} - \ln K_p = 0.$$

Если состав газовой атмосферы формы соответствует области над изобарой, то происходит распад $2CO \rightarrow C + CO_2$. Если учесть, что в литейной форме CO расходуется на восстановление оксидов металлов, то можно сделать вывод, что при низких температурах и при наличии свободного углерода газовая среда формы будет иметь окислительный характер. В области высоких температур монооксид углерода CO будет постоянно регенерироваться, поддерживая восстановительный характер газовой атмосферы.

8.6. Механизм образования пригара при литье в песчано-глинистые формы

При заливке формы жидкий металл соприкасается с поверхностью формы и повторяет её конфигурацию. Точность заполнения микронеровностей зависит от поверхностного натяжения металла на границе с материалом формы, величины смачивания зёрен формы жидким металлом, давления металла в форме и металлостатического напора. Матери-

ал формы подбирают из условия несмачивания его жидким металлом. Поэтому угол смачивания в начальный период равен $120-135^\circ$ и более, а коэффициент смачивания $\cos\theta = -(0,7 \div 0,8)$. Отрицательный коэффициент смачивания, как отмечалось выше, указывает на сопротивление капиллярных сил проникновению металла в форму. Проникновению в поры формы препятствует и близкое расположение изотермы плавления металла к внутренней поверхности формы. Увеличением внешнего давления можно заставить металл продвигаться в поры стенки формы, однако глубина проникновения будет ограничиваться скоростью прогрева поверхности формы до температуры плавления металла. При давлении жидкого металла на стенку формы 45 МН/м^2 глубина проникновения металла при интенсивном охлаждении поверхности формы не превышает $0,3-0,4 \text{ мм}$.

Поверхность расплава в начальный период заливки интенсивно окисляется. Свежеобразованные оксиды, обладая повышенной активностью, легко вступают во взаимодействие с материалом формы, что ведет к снижению угла смачиваемости на границе металл-форма. Так, при литье сталей в сырые песчаные формы угол смачивания за 3 мин. снижается практически до нуля. В результате силы поверхностного натяжения начинают способствовать фильтрации расплава в поры стенки литейной формы.

После прогрева стенки формы до $T_{ост}$ (температура остановки потока расплава в капиллярах литейной формы) расплав получает возможность проникать в поры стенки литейной формы. Максимальная глубина фильтрации регламентируется тепловыми процессами.

Глубину фильтрации расплава в поры стенки литейной формы можно уменьшить закупоркой пор специально введенным в формовочную смесь мелкодисперсным материалом (пылевидный кварц, асбестовая крошка и др.).

По мере прогрева литейной формы начинают развиваться физико-химические процессы, в первую очередь окисление и деструкция органических компонентов формы. Газовая среда является одним из главных факторов, влияющих на шероховатость поверхностного слоя отливки.

Процесс газовыделения при прогреве песчаной формы описывается как химическая реакция 1-го порядка при температуре $T = T(x, y, z, t)$ с константой скорости газовыделения K , и энергиях активации ΔE .

Чтобы обеспечить минимальную фильтрацию расплава в поры стенки литейной формы, необходимо создавать восстановительную газовую среду до образования стабильной литейной корочки в поверхностном слое отливки. Это позволяет силам поверхностного натяжения ($\theta > 90^\circ$) препятствовать фильтрации расплава.

Глава 9. ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВЕ

9.1. Теория внутреннего строения расплава

В настоящее время еще нет вполне законченной теории жидкого состояния, но, тем не менее, общая картина строения жидкостей ясна. Мы остановимся на теории сиботаксисов (кластеров). В жидкостях существует «ближний порядок». Это значит, что в среднем вокруг каждой молекулы ее соседи расположены не хаотически, а более менее упорядоченно. Об этой упорядоченности говорят результаты излучения рассеяния рентгеновских лучей. На рентгенограмме жидкостей также наблюдалась интерференция, хотя и менее отчетливая, чем в кристаллах. Это обстоятельство послужило основанием для трактовки жидкости как «квазикристалла». В жидкостях постоянно возникают и распадаются группы правильно ориентированных частиц, похожих на кристаллы. Молекулы жидкости относительно долгое время проводят внутри такой группы и лишь изредка совершают скачок на расстояние, превышающее среднее расстояние между молекулами. Этот скачок связан с преодолением некоторого потенциального барьера. В промежутках между такими перескоками молекула совершает колебательные движения. Время существования группировок зависит от состава, температуры и может быть определено с помощью выражения Я. И. Френкеля

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(-\varepsilon / kT),$$

где τ_0 - период колебания атома; ε - энергия межатомной связи;
 k - постоянная Больцмана.

Опыт и расчеты показывают, что средние расстояния между ближайшими частицами в жидкости почти не отличаются от расстояний в кристалле. Плавление и нагревание сопровождаются расширением (объем жидкости увеличивается примерно на 3%); расширение обусловлено не увеличением расстояния между частицами, а уменьшением числа ближайших соседей у молекул жидкости. Это число при температурах, не слишком далеких от точки плавления, у простых жидкостей немного меньше координационного числа, характерного для кристаллической структуры. Координационное число в жидкостях непостоянно и колеблется приблизительно на 40%. Крайним выражением точки зрения на жидкости как квазикристаллические структуры являются «решеточные» теории, в одной из которых предполагается, что молекулы жидкости подобно частицам в кристалле занимают определенные узлы решетки, вокруг которых – в пределах небольшой ячейки – они могут двигаться. До-

пускается, что число ячеек превышает число частиц, другими словами, в жидкости имеются свободные ячейки – дырки (отсюда и название предложенной Я.И.Френкелем решеточной теории – «дырочная» теория). Количество дырок N' в каждый момент зависит от температуры по уравнению

$$N' = N \cdot e^{-\frac{U}{kT}},$$

где N – количество молекул (ионов) в расплавах; U – внутренняя энергия, необходимая для образования дырки, Дж; k – постоянная Больцмана, Дж/к.

Образование большого количества дырок в расплаве вызывает увеличение его объема по сравнению с объемом твердой фазы. Общее увеличение объема расплава при повышении температуры составляет

$$V - V_0 = N' \cdot v_0 \cdot e^{-\frac{U_d + v_0 P}{kT}},$$

где V_0 – объем исходного расплавляемого вещества, м; V – объем расплава с дырками, м; U – внутренняя энергия, необходимая для образования дырки без внешнего давления, Дж; P – внешнее давление, Па; v_0 – объем дырки, м³.

Представление о перемещении молекул (ионов) в объеме массы расплава, своеобразном микроскопическом точечном нарушении и образовании связей дает схема на рис.32.

Благодаря наличию пустых ячеек – дырок порядок расположения молекул (атомов, ионов) нарушается, и этим жидкое состояние отличается от кристаллических, в котором степень упорядоченности выше.

Сиботаксическая модель жидкого расплава (модель Г. Стюарта): отдельные группировки сохраняют упорядоченное расположение атомов, характерное для твердого металла, но не имеют постоянной формы, размеров и поверхности раздела. Центральная часть группировки отличается более упорядоченным строением, чем периферия, которая непрерывно обменивается атомами с окружающей жидкостью.

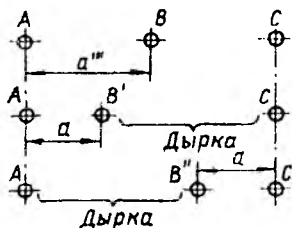


Рис.32. Схема образования дырок в расплаве

Для каждой температуры существует некоторое динамическое равновесие, которое позволяет установить среднестатистический размер группировок. В группировку входит от 500 до нескольких тысяч атомов.

В литейном производстве сплавы подвергаются металлургической обработке при температурах несколько выше точки плавления. При этих условиях расплав по своей структурной упорядоченности приближается к кристаллическому телу, в которое он перейдет при определенном снижении температуры.

Физические свойства расплавов при температурах, близких к точке плавления (низкая удельная скрытая теплота плавления, малая разница в плотности расплава и затвердевшего металла, небольшое различие в электропроводности, термическом расширении и удельной теплоемкости), подтверждают мнение о структурном соответствии твердого и расплавленного металла.

9.2 Теория взаимодействия металлических и окисных расплавов

Термодинамические возможности окислительных процессов удобно рассматривать на основе кислородных потенциалов образующихся окислов, учитывая содержание окисляемого элемента в металлическом расплаве.

Для любого окисла реагирующего компонента

$$P_{O(MeO)} = \Delta G_{(MeO)}^0 + RT \ln \frac{a_{(MeO)}^m}{a_{[Me]}^n}$$

Кислородный потенциал P_0 убывает с увеличением прочности окисла ($-\Delta G_{(MeO)}$) и далее понижается с уменьшением активности окисла в шлаке $a_{(MeO)}$ и увеличением активности элемента в металле $a_{[Me]}$. Величины n и m выражают стехиометрические коэффициенты реакций образования окислов, отнесенных к молю реагирующего кислорода. Кислородный потенциал газовой фазы реакции $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$:

$$P_{O(c.ф.)} = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{PCO_2}{PCO} \right)^2$$

Условия окисления примесей металлической ванны определяются превышением кислородного потенциала окислителя над таковыми для окислов компонентов. Например, при окислении железа, марганца, серы и других элементов

$$P_{O(c.ф.)} > P_{O(FeO)} > P_{O(MnO)} > P_{O(SiO_2)}$$

В случае окисления примесей металлической ванны за счет (FeO) шлака

$$P_{O(FeO)} > P_{O(MnO)} > P_{O(SiO_2)} \dots$$

Полнота окисления элементов вытекает из равенства достигаемого в равновесной системе

$$P_{O(г.ф.)} = P_{O(FeO)} = P_{O(MnO)} = P_{O(SiO_2)};$$

$$\left(\Delta G_{(г.ф.)}^0 + RT \ln \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2} \right) = \left(\Delta G_{(FeO)}^0 + RT \ln \frac{a_{(FeO)}^2}{a_{[Fe]}^2} \right) =$$

$$\left(\Delta G_{(MnO)}^0 + RT \ln \frac{a_{(MnO)}^2}{a_{[Mn]}^2} \right) = \left(\Delta G_{(SiO_2)}^0 + RT \ln \frac{a_{(SiO_2)}^2}{a_{[Si]}^2} \right) = \dots$$

Чем ниже $\Delta G_{(MeO)}^0$ и выше прочность окисла, тем полнее развивается окисление элемента до более полной величины соотношения $\frac{a_{(MeO)}}{a_{[Me]}}$. Оценивая величины $\Delta G_{(MeO)}^0$, легко установить последова-

тельность и завершенность окислительных процессов, которая возрастает в направлении $Fe \rightarrow Mn \rightarrow Si \rightarrow Ti \rightarrow Al \rightarrow Ca$, если нет особых влияний на величины активностей.

9.3. Межфазовое распределение кислорода

Кислород по своей физико-химической природе и действию межчастичных сил существенно отличается от растворителя – железа. С этим связана весьма ограниченная предельная растворимость в металле (<1%).

Переход кислорода из газовой фазы в металл, который можно выразить схемой



совершается до выравнивания кислородных потенциалов металла и газовой фазы

$$P_{O(г.ф.)} = P_{O[FeO]}.$$

Можно записать

$$P_{O(г.ф.)} = RT \ln p_{O_2} = \Delta G_{(FeO)}^0 + RT \ln \frac{a_{[FeO]}^2}{a_{[Fe]}^2};$$

$$\ln \frac{a_{FeO}^2}{p_{O_2}} = - \frac{\Delta G_{(FeO)}^0}{RT} = f(T);$$

$$a_{Fe} \approx 1.$$

При постоянной температуре

$$K = \frac{a_{FeO}}{p_{O_2}^{1/2}}.$$

Это соотношение выражает закон распределения газового компонента между газовой и металлической фазами (K – константа распределения, постоянная величина при постоянной температуре).

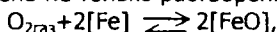
Если допустить простую пропорциональность между активностью и концентрацией, то для разбавленного раствора кислорода получаем

$$[O] = K \sqrt{p_{O_2}}.$$

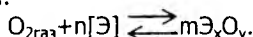
Растворимость кислорода подчиняется закону корня квадратного из давления, что является признаком распада двухатомных молекул газа на атомы при растворении.

При введении в расплавленный металл третьего компонента, обладающего более высоким сродством к кислороду, чем железо, понижается растворимость кислорода.

В присутствии элемента-раскислителя межфазовое распределение кислорода обусловлено не только растворением кислорода



но и окислением до определенного предела элемента $\mathcal{E}$ с образованием соответствующего оксида:



В равновесной системе кислородные потенциалы выравниваются:

$$\Pi_{O(c.p)} = \Pi_{O[FeO]} = \Pi_{O[\mathcal{E}_xO_y]}.$$

$$\left(\Delta G_{FeO}^0 + RT \ln \frac{a_{FeO}^2}{a_{Fe}^2} \right) = \left(\Delta G_{\mathcal{E}_xO_y}^0 + RT \ln \frac{a_{(\mathcal{E}_xO_y)}^m}{a_{[\mathcal{E}]}^n} \right).$$

Для разбавленных растворов $a_{Fe} = 1$; $a_{[\mathcal{E}]} = [\% \mathcal{E}]$.

Если оксид $\mathcal{E}_xO_y$ выделяется практически в чистом виде, то

$$a_{(\mathcal{E}_xO_y)} \approx 1.$$

Можно записать:

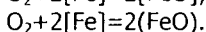
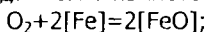
$$\ln[(O^2) \cdot [O]^n] = \frac{\Delta G_{O_2, O}^0 - \Delta G_{FeO}^0}{RT} = f(T).$$

Для постоянной температуры получаем выражение распределения кислорода в присутствии третьего элемента:

$$[O]^2 \cdot [O]^n = K_3.$$

Таким образом, растворимость кислорода уменьшается тем сильнее, чем выше сродство элемента к кислороду $\Delta G_{O_2, O}^0$, и дополнительно понижается с повышением концентрации элемента в расплаве.

В процессах окисления примесей металлической ванны важную роль играет шлаковая фаза. Она является посредником в межфазовом распределении кислорода и сама является источником окислителя:



Суммарный эффект выражает процесс распределения

$$(FeO) \rightleftharpoons [FeO].$$

Равенство кислородных потенциалов

$$\prod_{O[FeO]} = \prod_{O(FeO)}$$

приводит к выражению коэффициента распределения

$$\frac{a_{[FeO]}}{a_{(FeO)}} = L_{FeO} \quad \text{или} \quad \frac{a_{[O]}}{a_{(O)}} = L_O.$$

Коэффициент L_O является постоянной величиной при постоянной температуре и задает распределение кислорода между шлаком и металлом. Изменение концентрации и активности кислорода в одной фазе неизбежно приводит к соответствующему изменению в другой.

Под шлаком из чистой FeO (вюститный расплав) достигается максимально возможная растворимость и активность кислорода в металле. В этих условиях $a_{(O)} = 1$ и $a_{[O]}|_{\max} = L_O$.

Максимальную растворимость кислорода в чистом железе можно определить по зависимости

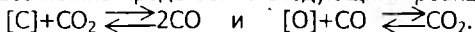
$$\lg L_O = \lg [\%O]_{\max} = -\frac{6320}{T} + 2.734.$$

Тепловой эффект процесса перехода кислорода в металл $(FeO) \rightleftharpoons [FeO]$ сопровождается затратой тепла ($\Delta H = 121000$ Дж/моль). Значительная величина ΔH свидетельствует о существенном температур-

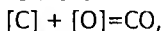
ном влиянии. При изменении температуры от 1600 до 1700 °С максимальное содержание кислорода в железе возрастает примерно от 0,23 до 0,34%.

Процесс обезуглероживания металла является важнейшим и ведущим среди других процессов окисления примесей металлической ванны. Его особенности связаны с образованием газообразного продукта реакции и выделением пузырей, вызывающих явления кипения и перемешивания взаимодействующих металла и шлака.

Процесс можно представить следующими реакциями:



Суммарной реакцией является



$$K = \frac{p_{CO}}{a_C \cdot a_O} \quad \text{или} \quad [C] \cdot [O] = \frac{p_{CO}}{K \cdot \gamma_O \cdot \gamma_C},$$

где γ_O и γ_C коэффициенты активностей a_O и a_C .

В расплавленном металле, находящемся под постоянным давлением CO, произведение равновесных концентраций растворенных углерода и кислорода является постоянной величиной при постоянной температуре. Уменьшение содержания углерода вызывает по гиперболическому закону возрастание содержания кислорода.

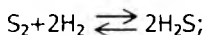
Равновесные данные реакции окисления углерода близко соответствуют равносторонней гиперболе и обобщаются следующими уравнениями

$$\Delta G^0 = 20460 - 58,79T \text{ Дж/моль}, \quad \lg K = \lg \frac{[C] \cdot [O]}{p_{CO}} = -\frac{1700}{T} + 3,0745.$$

9.4. Межфазовое распределение серы

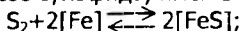
Присутствующая в сплавах железа сера значительно понижает их пластические свойства. Как показывает диаграмма состояния Fe-S, это связано с весьма ограниченной растворимостью серы в твердом железе и местным скоплением ее при кристаллизации сплава в виде легкоплавкой эвтектики. В результате при повышенных содержаниях серы обнаруживается ослабление прочности металла, особенно при высокотемпературной обработке. Поэтому для металлургического производства важное значение имеют процессы извлечения серы из металла и удаления ее в шлаковую или газовую фазу.

Для термодинамического анализа состояния серы и возможных ее переходов привлечем величину потенциала. В восстановительной атмосфере эта величина может быть установлена по составу равновесной газовой фазы реакции



$$\Pi_{S(H_2S)} = RT \ln p_{S_2} = \Delta G_{H_2S}^0 + RT \ln \frac{p_{H_2S}^2}{p_{H_2}^2}.$$

Аналогичным образом можно представить потенциал серы растворенного в железе сульфида, имея в виду реакцию



$$\Pi_{S[FeS]} = \Delta G_{FeS}^0 + RT \ln \frac{a_{[FeS]}^2}{a_{[Fe]}^2}.$$

Свойства серы, растворенной в железе, определяются термодинамической прочностью сульфида в жидком состоянии ΔG_{FeS}^0 и его активностью $a_{[FeS]}$ в металлическом растворе при данной концентрации N_{FeS} . При воздействии серосодержащей восстановительной атмосфере на металлический расплав происходит перераспределение серы до выравнивания потенциалов:

$$\Pi_{S(г.ф.)} = \Pi_{S[FeS]};$$

$$RT \ln p_{S_2} = \Delta G_{FeS}^0 + RT \ln a_{[FeS]}^2;$$

$$\ln \frac{a_{[FeS]}^2}{p_{S_2}} = - \frac{\Delta G_{[FeS]}^0}{RT} = f(T);$$

$$\frac{a_{FeS}}{p_{S_2}^{1/2}} = K.$$

Количественной мерой перехода серы из газовой фазы в металлический расплав оказывается величина распределения K , зависящая от прочности образующего сульфида ΔG_{FeS}^0 . При неизменных, заданных свойствах атмосферы изменить полноту поглощения серы металлом можно только путем изменения ее активности.

Выражение константы $K = \frac{a_{FeS}}{p_{S_2}^{1/2}}$ свидетельствует о простой

пропорциональности между активностью сульфида FeS и равновесным давлением серы в газовой среде. Для растворенного вещества потенциал можно выразить в эквивалентной форме через величину активности серы, измеряя ее относительно стандартного уровня, когда $a=1$ и $\Pi_S=0$.

Тогда выравнивание потенциалов можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} \Pi_{S(\cdot, \phi)} &= \Pi_{S[FeS]}; \\ \left(\Delta G_{H_2S}^0 + RT \ln \frac{p_{H_2S}^2}{p_{H_2}^2} \right) &= RT \ln a_{[FeS]}^2; \\ \ln a_{[FeS]}^2 &= \frac{\Delta G_{H_2S}^0}{RT} + \ln \frac{p_{H_2S}^2}{p_{H_2}^2}; \\ a_{[FeS]} &= [\%FeS] \cdot \gamma_S = \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \cdot \frac{1}{Kp_{H_2S}^{1/2}}. \end{aligned}$$

Последнее выражение дает возможность оценить состояние серы, растворенной в металле, и определить величину коэффициента активности γ_S по измеряемым характеристикам состава p_{H_2S} и p_{H_2} равновесной газовой фазы.

Добавление в расплав железа третьего компонента оказывает влияние не только на активность серы, но и на ее предельное содержание в металле. Дополнительное реагирование добавляемого элемента вызывает образование практически нерастворимого в расплаве нового сульфида общего состава $\Sigma_x S_y$, который выделяется в продуктах реакции в том или ином количественном соотношении совместно с сульфидом железа FeS . Новым продуктам соответствуют и другие равновесные содержания серы в металле. Перераспределение серы между фазами и содержащимися в них сульфидами совершается до выравнивания потенциалов присутствующих сульфидов:

$$\Pi_{S[FeS]} = \Pi_{S(\Sigma_x S_y)}.$$

В этом случае справедливо равенство

$$\begin{aligned} \left(\Delta G_{[FeS]}^0 + RT \ln \frac{a_{[FeS]}^2}{a_{[Fe]}^2} \right) &= \left(\Delta G_{(\Sigma_x S_y)}^0 + RT \ln \frac{a_{(\Sigma_x S_y)}^m}{a_{[\Sigma]}^n} \right); \\ \ln \frac{a_{[FeS]}^2 \cdot a_{[\Sigma]}^n}{a_{(\Sigma_x S_y)}^m} &= \frac{\Delta G_{(\Sigma_x S_y)}^0 - \Delta G_{[FeS]}^0}{RT} = f(T). \end{aligned}$$

Левая часть соотношения (постоянная величина при постоянной температуре) регулирует общее содержание серы в металле и состав суль-

фидных продуктов. О сравнительной прочности различных сульфидов легко судить по положению кривых температурной функции ΔG_{MeS}^0 их образования или по отдельным значениям при комнатной температуре ΔG_{298}^0 .

Кривые для прочных сульфидов смещаются вниз к более отрицательным значениям ΔG^0 образования и к более низким величинам потенциалов серы.

Тогда разность $\Delta G_{(S_xS_y)}^0 - \Delta G_{[FeS]}^0$ должна быть отрицательной величиной, числовое значение которой определяется различием ΔG^0 нового и исходного сульфидов.

На этом основании легко предвидеть термодинамический эффект извлечения серы из металла путем введения в него третьего компонента.

Наибольшее значение разности $\Delta G_{(S_xS_y)}^0 - \Delta G_{[FeS]}^0$ и понижение актив-

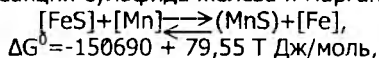
ности и концентрации FeS в металле обеспечивает кальций и другие элементы в следующей последовательности: Ca→Ba→Na→Mg→Al→Mn→Zn→Fe.

Первые члены ряда относятся к очень активным, легко испаряющимся металлам, которые трудно ввести в металл. Кальций вводится в расплав в виде извести CaO. Наибольшее практическое значение имеет марганец, повышенные содержания которого возможны в жидкой стали и особенно в чугунах.

Константа равновесия определяется по формуле

$$K = \frac{(MnS)}{[FeS] \cdot [Mn]},$$

что соответствует реакции сульфида железа и марганца



$$\lg K = \frac{a_{(MnS)}}{[Mn][S]} = \frac{7880}{T} - 4,16.$$

Экзотермичность реакции ($\Delta H = -184640$ Дж/моль) обуславливает непрерывное выделение продукта реакции в самостоятельную сульфидную фазу по мере охлаждения расплава.

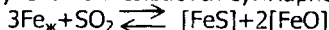
Присутствующий в окислительной атмосфере сернистый ангидрид является одновременным источником серы и кислорода



Процесс распределения завершается, когда выравниваются потенциалы серы и кислорода для металлической и газовой фаз

$$P_{S(c.p.)} = P_{S[FeS]}, \quad P_{O(c.p.)} = P_{O[FeO]}.$$

Конечный результат описывается суммарной реакцией



и соответствующей ей константой равновесия

$$K = \frac{a_{[\text{FeS}]} \cdot a_{[\text{FeO}]}^2}{P_{\text{SO}_2}}$$

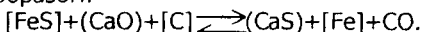
Термодинамические данные реакции

$$\Delta G^0 = -81850 - 41,11 T \text{ Дж/моль,}$$

$$\lg K = \lg \frac{a_{[\text{FeS}]} \cdot a_{[\text{FeO}]}^2}{P_{\text{SO}_2}} = \frac{4280}{T} + 2,15.$$

Количественные характеристики ΔG^0 и K отражают физико-химическую природу совершающихся процессов.

В условиях выплавки чугуна и стали суммарный процесс выразится следующим образом:



Применительно к твердой реагирующей СаО получены следующие уравнения:

$$\Delta G^0 = 105940 - 110,05 T \text{ Дж/моль,}$$

$$\lg K = \lg \frac{a_{(\text{CaS})} \cdot P_{\text{CO}}}{a_{(\text{CaO})} \cdot a_{[\text{C}]} \cdot [\text{S}] \cdot \gamma_{\text{S}}} = -\frac{5540}{T} + 5,755.$$

Основой количественной оценки распределения серы между металлом и шлаком по-прежнему могут служить термодинамические представления о потенциалах серы. Последние выравниваются для общих соприкасающихся фаз:

$$\Pi_{S[\text{FeS}]} = \Pi_{S(\text{FeS})}.$$

Из равенства потенциалов получаем выражение коэффициента распределения серы между металлом и шлаком:

$$L_{\text{S}} = \frac{a_{(\text{FeS})}}{a_{[\text{FeS}]}}.$$

Величина L_{S} регулирует межфазовое распределение серы в соответствии с характеристиками прочности образования FeS в двух соприкасающихся растворах. Она отвечает процессу $[\text{FeS}] \rightleftharpoons (\text{FeS})$.

9.5. Межфазовое распределение фосфора

При высоких температурах фосфор практически неограниченно растворяется в жидком железе. Согласно диаграмме состояния Fe-P растворимость его становится крайне ограниченной в твердом состоянии

(причем в аустените меньше чем меньше в феррите). В результате обнаруживается ухудшение механических свойств металла, особенно при низких температурах.

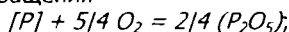
С железом фосфор дает следующие фосфиды с различной теплотой образования:

Fe_3P	Fe_2P	FeP	FeP_2
147488 Дж/моль	144555 Дж/моль	10475 Дж/моль	14246 Дж/моль

Форма существования фосфида в жидком железе не установлена. Эксперименты показывают о возможности существования группировок ионов Fe-P с упорядоченным строением и составом, соответствующим отношению числа ионов (или атомов) железа к числу атомов фосфора как 2:1. На этом основании делается вывод, что в расплавленном железе фосфор находится в форме квазимолекул типа Fe_2P .

Состояние растворенного вещества удобно оценивать величиной потенциала. Для фосфора, растворенного в железе, потенциал определяется его активностью $\Pi_P = RT \ln a[P]$.

Переход фосфора в шлаковую фазу сопровождается неизбежным его окислением. Величину потенциала в окисной фазе можно оценивать, имея в виду схему превращения



Из равенства потенциалов при равновесии фаз выявляются общие термодинамические условия межфазового распределения фосфора:

$$\Pi_{[P]} = \Pi_{\text{P}(\text{P}_2\text{O}_5)}; \quad RT \ln a_{[P]}^{16} = RT \ln \frac{a_{(\text{P}_2\text{O}_5)}^{24}}{P_{\text{O}_2}^{5/4}} + \Delta G_{(\text{P}_2\text{O}_5)}^0;$$

$$\ln \frac{a_{(\text{P}_2\text{O}_5)}^{24}}{a_{[P]}^{16}} = - \frac{\Delta G_{(\text{P}_2\text{O}_5)}^0}{RT} + \ln P_{\text{O}_2}^{5/4},$$

где $\Delta G_{(\text{P}_2\text{O}_5)}^0$ - термодинамическая величина прочности P_2O_5 , отнесенная к моль реагирующего фосфора.

Последнее выражение показывает, что необходимым условием извлечения фосфора в шлак является поддержание в системе окислительных условий. Решающим фактором „распределения“ является прочность (P_2O_5) в шлаковой фазе, оцениваемая величиной $\Delta G_{(\text{P}_2\text{O}_5)}^0$, которая говорит о малой прочности (P_2O_5) и трудности ее извлечения в шлак даже при разбавлении в шлаке одновременно образующийся (FeO).

Если к (P_2O_5) добавить другие основные окислы (MeO), то можно дополнительно упрочить (P_2O_5) в шлаке на величину: $\Delta G_{(MeO) \cdot P_2O_5}$:

$$\Delta G = \Delta G_{(P_2O_5)}^0 + \Delta G_{(MeO) \cdot P_2O_5}$$

Такое упрочняющее действие оказывают окислы CaO , SrO , BaO при добавлении их к железному шлаку. Таким образом, выявляется второе необходимое условие перераспределения фосфора в шлак, каковым является поддержание достаточно высокой основности шлака.

9.6. Межфазовое распределение газообразных веществ

Металлы в жидком состоянии поглощают газообразные компоненты из соприкасающейся атмосферы (обычно водорода и азота). Небольшая предельная растворимость и ее резкое изменение при фазовых переходах, особенно при плавлении – затвердевании, являются причинами различного рода явлений несплошности металла и пониженной его прочности. Термодинамические пределы растворимости можно оценить на основе процесса перехода водорода и азота из газовой фазы в металл:



Процесс развивается до выравнивания потенциалов водорода (азота) в обеих реагирующих фазах

$$\Pi_{H(g,ф)} = \Pi_{[H]}.$$

Это равенство можно раскрыть:

$$\Pi_{H(g,ф)} = RT \ln p_{H_2} = \Delta G_{[H]}^0 + RT \ln a_{[H]}^2;$$

$$\ln \frac{a_{[H]}^2}{p_{H_2}} = - \frac{\Delta G_{[H]}^0}{RT} = f(T);$$

$$\frac{a_{[H]}^2}{p_{H_2}} = K_H.$$

Это соотношение выражает закон распределения газообразного компонента между газовой и металлической фазами. Константа распределения (постоянная величина при постоянной температуре) определяется термодинамической характеристикой растворимости в стандартных условиях.

Для простых металлических растворов можно допускать пропорциональность между активностью и концентрацией. Для невысоких давлений газовой фазы справедливы законы идеальных систем. Тогда получаем:

$$[H] = K_H \sqrt{p_{H_2}}; \quad [N] = K_N \sqrt{p_{N_2}}.$$

Таким образом, расход двухатомных молекул при растворении подчиняется закону корня квадратного из давления.

Величины K_H и K_N представляют собой предельную растворимость газа при данной температуре и давлении $p=1$.

Общее выражение растворимости $\lg S_p$ двухатомных газов в металле имеет вид:

$$\lg S = \lg p^{1/2} + \lg K,$$

или

$$\lg S = \lg p^{1/2} + \frac{A}{T} + B,$$

где A и B – постоянные коэффициенты, установленные на основе экспериментальных исследований. В табл.11 приведены данные по растворимости водорода и азота в железе для относительного давления $p=1$.

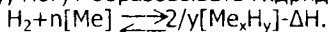
Таблица 11

Термодинамические данные для процесса растворения водорода и азота в железе при $p = 1,013 \cdot 10^5$ Н/м (1 атм)

Газ	Металл	ΔH°		Коэффициенты уравнения $\lg S = f(T)$		$\Delta G^\circ = f(T)$, Дж/моль
		Дж/моль	Кал/моль	A	B	
H	Fe _α	23900	5720	-1250	-2,51	$\Delta G_\alpha^0 = 23904 + 48,0T$
	Fe _γ	23300	5580	-1220	-2,335	$\Delta G_\gamma^0 = 23330 + 44,65T$
	Fe _δ	25600	6130	-1340	-2,46	$\Delta G_\delta^0 = 25620 + 47,04T$
	Fe _ж	30400	7270	-1590	-1,71	$\Delta G_{ж}^0 = 30400 + 32,70T$
N	Fe _α	96990	16750	-3660	0,42	$\Delta G_\alpha^0 = 69990 - 8,3T$
	Fe _γ	-7090	1700	371	-1,907	$\Delta G_\gamma^0 = -7090 + 36,47T$
	Fe _δ	52970	12680	-2770	-0,35	$\Delta G_\delta^0 = 52970 + 6,69T$
	Fe _ж	12120	2900	-634	-1,06	$\Delta G_{ж}^0 = 12120 + 20,27T$

Табличные величины отражают особенности растворения водорода и азота в железе. Его эндотермичность указывает на увеличение растворимости с повышением температуры. Изменение состояния металлической фазы при фазовых переходах сопровождается скачкообразным изменением общей растворимости газа. Значительное понижение содержания газа в металле при его затвердевании является источником газовой пористости. Эндотермичность процесса, применимость закона корня квадратного, как и другие признаки, приводят к выводу о постоянной форме растворенного водорода в металле и действию сил металлической связи.

Некоторые металлы (Ti, Zn, Th, V), обладающие более высоким сродством к водороду, могут образовывать гидриды



В этом случае закон распределения видоизменяется:

$$\ln \frac{a_{[Me_x H_y]}^{2/y}}{p_{H_2}} = - \frac{\Delta G_{Me_x H_y}^0}{RT} = f(T); \quad [Me_x H_y] = K \cdot p_{H_2}^{y/2}.$$

Возможность образования гидрида вызывает новую зависимость количества растворенного водорода от давления. Она определяется прочностью гидрида $\Delta G_{Me_x H_y}^0$ и его составом, выраженным в показателе

$y/2$. Такая зависимость возрастания количества растворенного водорода с увеличением давления действует до момента насыщения металла и выпадения гидрида в самостоятельную фазу. После полного превращения металла в гидрид дальнейшее увеличение давления в системе не изменяет величины растворимости водорода и состава продукта взаимодействия, так как $a_{Me_x H_y}^0 = 1$. К этим признакам растворения газа с обра-

зованием химического соединения следует также добавить экзотермичность процесса (с повышением температуры растворимость снижается).

Для процесса растворения азота в металлах справедливы общие закономерности. Константа межфазового распределения газа и его растворимость определяется термодинамическими характеристиками прочности нитридов – величинами $\Delta G_{Me_x N_y}^0$ их образования в стандартных

условиях. Из сопоставления кривых $\Delta G_{Me_x N_y}^0 = f(T)$ легко выявляются наиболее устойчивые нитриды с наибольшей отрицательной величиной $\Delta G_{Me_x N_y}^0$ и низким значением для них потенциала азота. К ним относятся ZrN, TiN и достаточно прочный AlN. Для этих металлов насыщение и выпадение нитридов достигаются при низких давлениях азота в газовой фазе.

Растворимость азота в железе примерно на порядок выше, чем для водорода. При этом также сказываются состояние металла-растворителя и скачкообразное изменение величины поглощенного азота при фазовых переходах железа.

Наличие в железе третьего компонента вызывает изменение растворимости и коэффициента активности растворенного в железе азота. Повышение растворимости азота наблюдается при добавлении нитридообразующих элементов, таких как ванадий, хром, марганец. Элементы с низким сродством к азоту (Cu, Mg, Co) могут понижать его растворимость.

Глава 10. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЛАВКЕ СТАЛИ

Целью плавильного процесса является получение сплава (металла) заданного химического состава с минимальным содержанием газов, включений и вредных примесей с физико-химическими свойствами в соответствии со стандартами.

На качество выплавленного металла влияют состав и качество шихты, тип плавильного агрегата и технология плавки.

Весь цикл плавки в электрической дуговой или мартеновской печи по времени можно условно разделить на три этапа:

1. Период расплавления шихты, который начинается с момента загрузки шихты в печь и заканчивается в момент ее полного расплавления;

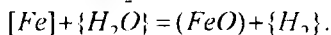
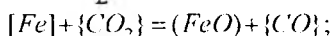
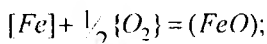
2. Период окислительного рафинирования, в течение которого удаляются примеси и газы;

3. Период доводки плавки (восстановительный период), в течение которого удаляется сера, производится доводка металла по химическому составу и раскисление.

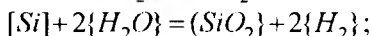
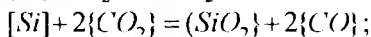
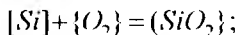
В течение всего процесса плавки печная атмосфера, шлак и расплав взаимодействуют между собой. При этом происходят как химические реакции между печной атмосферой и шлаком, шлаком и расплавом, так и химические реакции в шлаке и расплаве.

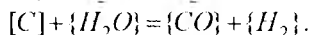
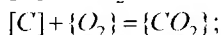
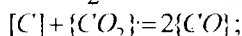
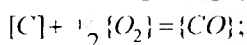
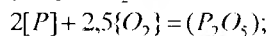
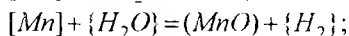
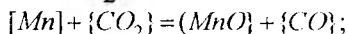
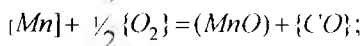
10.1. Период расплавления шихты

В подготовленную сталеплавильную печь загружают шихту. Шихта для плавки стали содержит большое количество стального лома. Предельного чугуна расходуется примерно 150 кг на 1 т годных стальных отливок. Формирование состава стали происходит в результате взаимодействия фаз при плавке. Стальной лом уже во время нагрева окисляется, так как печная атмосфера, взаимодействующая с металлом, содержит газы-окислители O_2 , CO_2 , H_2O и др., окисляющие в первую очередь железо:



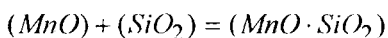
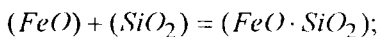
При взаимодействии газовой фазы с металлом окисляются также и другие элементы:





К моменту полного расплавления кремний практически окисляется полностью, марганец на 60-80%, фосфор на 30-40%, углерод на 25-30%.

Образующиеся окислы соединяются между собой и образуют слой шлака:



и другие.

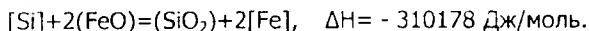
После расплавления шихты и образования шлака окисление примесей идет через шлак. Но это уже наступает окислительный период.

10.2. Окислительный период

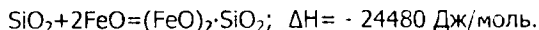
В окислительный период окисляются примеси, которые имеют большее сродство к кислороду, чем железо. Элементы по их отношению к сродству к кислороду можно расположить в следующий ряд: Ca, Mg, Al, Ti, Si, V, Mn, P, Cr, **Fe**, S, W, Ni, Mo, Co, Cu. Из этого ряда видно, что путем окисления можно устранить из сплава только те элементы, которые расположены левее железа в ряду элементов по отношению их к сродству к кислороду. При этом, однако, не соблюдается строгая последовательность, а отдельные фазы окисления перекрываются (например, уже в начальной фазе плавки стали угорает, кроме других элементов, и железо). Металлы и сплавы, окисляются, контактируя с газовой фазой O_2 , CO_2 , H_2O , SO_2 как в процессе нагрева, так и в жидком состоянии. В процессе плавки кислород вводится в печь в виде железной и марганцевой руды. Можно также продувать расплавленный металл кислородом (как в конвертерном процессе).

Окисление кремния. В процессе нагрева к моменту полного расплавления кремний окисляется почти полностью по реакции $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$, $\Delta G^0 = -910922 + 204,27T$ Дж/моль. При содержании в

ванне жидкого железа более 0,05% Si его окисление происходит по реакции



Образовавшийся SiO_2 в железе практически нерастворим. Он связывается избыточным FeO с образованием низкоплавкого силиката по уравнению



Реакция окисления кремния является сильно экзотермической, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье ее протеканию способствует пониженная температура, характерная для периода расплавления и начала окислительного периода, когда содержание Si в металлической ванне в основной печи падает до 0,01%.

Константу равновесия реакции окисления кремния закисью железа рассчитываем из соотношения (K'_{Si} по концентрациям и K_p по активностям):

$$K_{\text{Si}} = \frac{[\text{SiO}_2] \cdot [\text{Fe}]^2}{[\text{Si}] \cdot [\text{FeO}]^2}; \quad K_p = \frac{a_{[\text{Fe}]}^2 \cdot a_{(\text{SiO}_2)}}{a_{[\text{Si}]} \cdot a_{(\text{FeO})}^2}; \quad \lg K_{\text{Si}} = \frac{18360}{T} - 6,68;$$

$$\Delta G_T^\circ = -351710 + 126T \text{ Дж/моль.}$$

Так как кремнезем SiO_2 в железе не растворяется, то он представляет собой самостоятельную фазу и его концентрация равна единице. Концентрацию Fe в ванне также можно считать равной единице. Тогда уравнение принимает вид:

$$K_{\text{Si}} = \frac{1}{[\text{Si}] \cdot (\text{FeO})^2}, \quad \text{или} \quad K'_{\text{Si}} = [\% \text{Si}] \cdot (\text{FeO})^2.$$

Для более точных расчетов величины константы равновесия вместо концентрации следует использовать значения активностей.

Зависимость величины константы равновесия от температуры описывается соотношением

$$\lg K'_{\text{Si}} = \lg a_{\text{Si}} \cdot a_{[\text{FeO}]}^2 = -\frac{20270}{T} + 6,27.$$

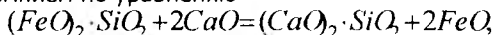
Это уравнение можно записать в форме

$$\lg K'_{\text{Si}} = \lg \gamma_{\text{Si}} \cdot [\% \text{Si}] \cdot \gamma^2 [\% \text{O}]^2.$$

Установлено, что при содержании кремния меньше 0,1% произведение $\gamma_{\text{Si}} \cdot \gamma_{\text{O}}^2 = 1$. Это означает, что до указанного содержания

кремния можно при расчете константы равновесия применить массовые проценты. При более высоком содержании кремния, однако, необходимо для расчета применить значение активности.

Если окисление кремния происходит в основной печи, то шлак содержит основные оксиды, прежде всего CaO, а так как CaO является более сильным основанием, чем FeO, то он вытесняет последний из соединения с кремнием по уравнению

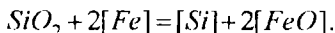


$$\Delta H = -117340 \text{ Дж/моль}.$$

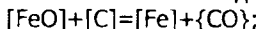
Поскольку эта реакция протекает в шлаке, то содержание FeO в нем повышается и вследствие нарушения равновесия $(FeO) \rightleftharpoons [FeO]$ часть FeO переходит в металлический расплав.

Образовавшийся силикат кальция является очень стабильным соединением и при основной плавке практически не разлагается присутствующими в расплаве компонентами, поэтому восстановление кремния из шлака практически не может произойти.

Если же окисление кремния происходит в кислой печи, то расплав находится под кислым шлаком, содержащим преимущественно SiO_2 (55-60%) и очень мало CaO (8-10%). При этих условиях Si, который в первой фазе окислился до SiO_2 , может опять из этого оксида восстановиться по уравнению



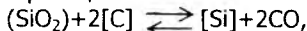
Образовавшийся оксид FeO в ванне немедленно восстанавливается углеродом с образованием железа и оксида углерода по уравнению



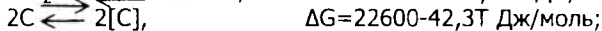
$$\Delta G^0 = 97700 - 90,94T, \lg K_p = -5102/T + 4,75.$$

Количество восстановленного кремния будет тем больше, чем выше температура, чем меньше концентрация FeO или кислорода в ванне и чем меньше значение константы равновесия K_{Si} .

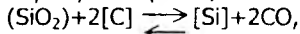
Компоненты расплава взаимодействуют не только друг с другом, но и с материалом футеровки. Восстановление кремния может происходить за счет углерода по реакции



которую называют тигельной. Её используют при регулировании количества кремния в расплаве. Тигельную реакцию можно представить тремя базисными реакциями:



Алгебраическую сумму этих реакции можно записать



$$\lg K_{Si} = -27885/T + 15,575, \Delta G^0 = 534000 - 298,26 T \text{ Дж/моль};$$

$$K_{Si} = p_{CO}^2 \frac{\gamma_{Si} \cdot [\%Si]}{\gamma_C^2 \cdot [C]^2}.$$

Для расчета температуры T_p равновесия тигельной реакции можно использовать зависимость

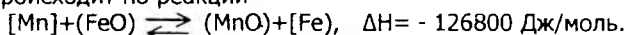
$$T_p = 28885 / (20,575 + 0,11[\%C] + 0,05[\%Si] + \lg(C^2/Si)) - 2(\lg p_{CO}),$$

где p_{CO} - давление оксида углерода, Па.

Для расчета T_p можно также воспользоваться эмпирическим уравнением

$$T_p = 32000 / (17,68 + \lg(C^2/Si))$$

Окисление марганца. Марганец не образует химических соединений с железом и в жидком состоянии эти элементы обладают неорганической взаимной растворимостью. Окисление марганца в расплаве железа происходит по реакции



$$K_{Mn} = \frac{(MnO)}{[Mn](FeO)} \text{ или } \lg K_{Mn} = \lg \frac{(MnO)}{[Mn](FeO)} = \frac{5500}{T} - 2,338$$

(для кислых процессов)

$$K'_{Mn} = \frac{[Mn] \cdot (FeO)}{(MnO)} \text{ или } \lg K'_{Mn} = \lg \frac{[Mn] \cdot (FeO)}{(MnO)} = -\frac{6600}{T} + 3,16,$$

где $[Mn]$ - концентрация марганца в металле, %; (FeO) , (MnO) - концентрация закиси железа и закиси марганца в шлаке или в неметаллических включениях, %.

Для более точных расчетов константы равновесия используют вместо концентрации компонентов их активности

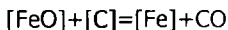
$$K_{Mn} = \frac{a_{(MnO)}}{a_{[Mn]} \cdot a_{(FeO)}} = \frac{\gamma_{(MnO)} \cdot N_{(MnO)}}{[\%Mn] \cdot \gamma_{FeO} \cdot N_{(FeO)}}.$$

Реакция окисления марганца экзотермическая, т.е. её протеканию способствует более низкая температура. При повышенных температурах указанная реакция протекает справа налево в сторону обратного восстановления.

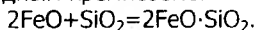
Содержание марганца в ванне зависит от величины константы равновесия K и от содержания MnO и FeO в шлаке

$$[\%Mn] = \frac{a(MnO)}{K_{Mn} \cdot a(FeO)}.$$

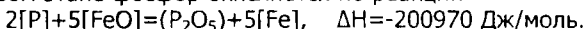
Образовавшаяся при восстановлении закись FeO восстанавливается углеродом



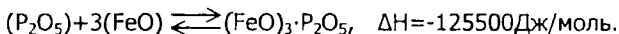
или связывается со свободным кремнеземом



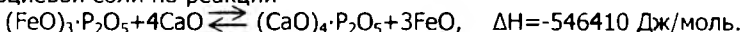
Окисление фосфора (дефосфорация). Фосфор в стали является вредной примесью, он ухудшает механические свойства, особенно ударную вязкость, и обуславливает хрупкость стали при низких температурах. Дефосфорация совпадает с началом кипения стали. Фосфор удаляют из расплава путем окисления, причем осуществляют это в два этапа. На первом этапе фосфор окисляется по реакции



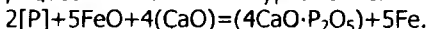
Образовавшийся P_2O_5 связывается избыточным FeO в фосфат железа по уравнению



Так как реакция сопровождается значительным экзотермическим эффектом, то ее протеканию способствует более низкая температура. При высоких температурах фосфат железа нестабилен и появляется опасность восстановления фосфора и перехода его в ванну. Чтобы предупредить эту обратную реакцию, необходимо перевести P_2O_5 в стабильное соединение, из которого фосфор восстановить нельзя. Второй этап окисления проходит с помощью извести с образованием фосфорно-кальциевой соли по реакции



В целом процесс можно описать уравнением



Известь легче соединяется с оксидом кремния, чем с оксидом фосфора. Поэтому для связывания P_2O_5 необходим «свободный» оксид CaO.

Обычно считают, что извести по массе должно быть в четыре раза больше, чем кремния и фосфора вместе взятых в шихте.

Константа равновесия реакции дефосфорации определяется по уравнению

$$K_p = \frac{a(4CaO \cdot P_2O_5) \cdot a[Fe]^5}{a[P]^2 \cdot a[Fe]^5 \cdot a[CaO]^4},$$

$$\text{или } \lg K_p = \lg \frac{(\Sigma P_2O_5)}{[P]^2 (FeO)^2 (CaO)^4} = \frac{51875}{T} + 33,16.$$

Для расчета константы равновесия можно использовать зависимость

$$\lg K_p = \lg(4CaO \cdot P_2O_5) / N_{FeO}^5 N_{CaO}^4 [\%P]^2 = 40067/T - 15,06,$$

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

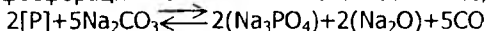
$$N_{CaO} = N_{CaO}^{(мин)} - 2N_{SiO_2} - 4N_{P_2O_5} - 2N_{Al_2O_3}.$$

Остаточное содержание фосфора в ванне можно определить по уравнению

$$[\%P] = \sqrt{\frac{a(4CaO \cdot P_2O_5)}{K_p \cdot a_{FeO}^5 \cdot a_{CaO}^4}}.$$

В связи с тем, что одной из предпосылок производства качественной стали является высокая температура, то к концу плавки всегда возникает опасность обратного восстановления фосфора из шлака и его перехода в ванну. Восстановлению фосфора могут способствовать элементы, которые при данных условиях имеют большее сродство к кислороду, чем железо, то есть все раскисляющие элементы. В период окончания плавки это главным образом углерод, а в последней фазе процесса также марганец, кремний и алюминий. Для предупреждения обратного восстановления фосфора следует поддерживать необходимую основность шлака с тем, чтобы P_2O_5 был связан в форме фосфорно-кальциевой соли. Это осуществляется, например, путем скачивания шлака, чтобы во вновь созданном шлаке содержание P_2O_5 было минимальным. Сильные раскислители, в частности алюминий, добавляют в печь только тогда, когда содержание P_2O_5 снижено в достаточной мере. В противном случае раскислители вводят в ковш, причем таким образом, чтобы он не контактировался со шлаком.

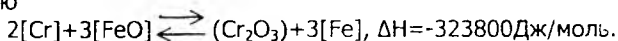
Для дефосфорации можно также использовать соду



При правильном проведении процесса плавки можно получить сталь с содержанием фосфора 0,02-0,015%.

Окисление хрома. Хром является неотъемлемой частью легированной стали. Хром попадает в ванну чаще всего с отходами, содержащими хром. Переплавка этих отходов невыгодна, так как хром окисляется до Cr_2O_3 , который переходит в шлак и повышает его вязкость. Такой шлак ухудшает теплопередачу к ванне и является малоактивным.

Хром удаляется из ванны путем окисления, поскольку его сродство к кислороду больше, чем железа. Окисление хрома происходит по уравнению



Константа равновесия в упрощенном виде может быть представлена в следующем вид:

$$K'_{Cr} = \frac{(Cr_2O_3) \cdot [Fe]^3}{[Cr]^2 \cdot (FeO)^3} \text{ или } K''_{Cr} = \frac{(Cr)}{[Cr]^2 \cdot (Fe)^3}.$$

После соответствующих преобразований получим:

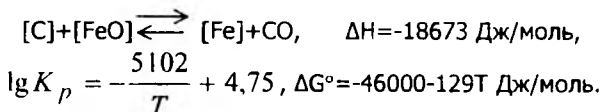
$$[Cr] = K_{Cr} \frac{(Cr)^{1/2}}{(Fe)^{3/2}}.$$

При основном процессе хром удаляется из ванны практически одновременно с фосфором при пониженной температуре.

10.3. Период чистого кипения, десульфурации и раскисления стали

После скачивания фосфористого шлака и наведения нового начинается период чистого кипения, то есть выработка имеющейся в шлаке FeO без ее дополнения.

В период чистого кипения происходит окисление углерода по реакции

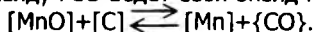


Выделяющийся из ванны газообразный монооксид углерода CO вызывает так называемое «кипение». В начале поверхность ванны волнуется, затем на ней появляются пузырьки, и ванна переходит в состояние «кипения». Это означает, что выгорание всех примесей, кроме углерода, окончено, и начинает выгорать углерод, который восстанавливает оксид железа FeO.

В результате реакции окисления углерода нарушается равновесие между содержанием FeO в ванне и шлаке, FeO начинает диффундировать из шлака в металлический расплав. Эта диффузия имеет эндотермический характер, ее тепловой эффект равен величине $\Delta H = 114900 \text{ Дж/моль}$.

Лимитирующим фактором реакции обезуглероживания является скорость диффузии FeO из шлака в металлическую ванну. Скорость окисления углерода значительно выше.

Аналогично оксиду FeO ведет себя оксид MnO:



С повышением температуры скорость окисления углерода увеличивается. При повышении температуры увеличивается также сродство углерода к кислороду, и при высоких температурах углерод может восстановить почти все оксиды.

Константа реакции окисления углерода

$$K_p = p_{CO} \frac{1}{a_C \cdot a_{FeO}} = p_{CO} \frac{1}{\gamma_C \cdot \gamma_O [\%C] \cdot [\%FeO]}$$

Если допустить, что активность углерода и кислорода соответствует их процентному содержанию в металле, то константы равновесия реакции $[C] + [O] = CO$ определяется из соотношения

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

при этом следует иметь в виду, что $\gamma_C \gamma_O \approx 1$.

При постоянных температуре и давлении оксида углерода произведение

$$[\%C] \cdot [\%O] = \text{const} = m.$$

В расчетах часто применяется обратная величина константы

$$\frac{1}{m} = \frac{[\%C] \cdot [\%O]}{p_{CO}}$$

При температуре 1620°C и давлении $p_{CO} = 10^5$ Па значение константы равновесия составляет 0,0025, а при пересчете содержания кислорода на FeO $m = 0,1125$.

Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением

$$\lg m = \lg [\%C] \cdot [\%O] = - \frac{1860}{T} - 1,643.$$

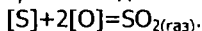
Из этого выражения видно, что константа равновесия при изменении температуры изменяется незначительно.

Кипение ванны, обусловленное углеродной реакцией, оказывает исключительное влияние на качество металла. При плавке стали необходимо, чтобы кипение ванны было интенсивным и достаточно продолжительным. В процессе кипения ванны из нее удаляются газы, включения, интенсифицируется обмен, быстрее перемещаются реагирующие вещества и благодаря этому быстрее протекают металлургические реакции.

Для обеспечения интенсивного кипения ванны необходимо, чтобы она содержала достаточное количество углерода и кислорода и при этом была нагрета до высокой температуры (более 1500-1510°C).

Удаление серы (десульфурация). Сера считается вредной примесью в стали, где она присутствует в форме FeS и MnS. Сульфид железа FeS в жидком железе имеет неограниченную растворимость и образует с ним эвтектику, затвердевающую при температуре 986°C. В твердом железе, однако, сера растворяется в незначительном количестве (в Fe₀ макс. 0,02%). Поэтому при затвердевании стали сера выделяется из раствора в виде сульфидов, которые при определенных условиях образуют сетку или цепочки на границах зерен феррита, что приводит к хрупкости стали при температурах красного каления. Сульфид марганца MnS в металле растворяется хуже, чем сульфид железа, но в шлаке растворяется хорошо.

В плавильную ванну сера попадает с металлической шихтой, добавками и топливом. Рассмотрим метод окисления серы по реакции



Температурная зависимость константы равновесия (при условии $\gamma_S \gamma_O = 1$ выражается уравнением

$$\lg K = \frac{P_{SO_2}}{[\%S] \cdot [\%O]} = \frac{3700}{T} - 6,4$$

и имеет следующие значения при определенных значениях температуры:

$t, ^\circ C$	1000	1300	1600
$\lg K$	-3,50	-4,06	-4,43

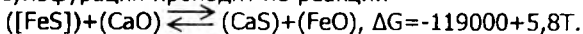
Следует подчеркнуть, что вышеприведенные данные показывают, что $K < 1$. Это означает, что сера обладает меньшим сродством к кислороду, чем железо и для её удаления методом окислительного рафинирования отсутствуют термодинамические предпосылки.

Реакция пойдет справа налево, т.е. SO₂ будет источником для образования FeS и FeO.

Десульфурация расплавленного металла производится переводом серы в шлак при помощи реагентов, способных давать более прочные и менее растворимые в железе сульфиды, чем FeS.

Основную роль в процесс десульфурации играет шлак. Десульфурующая способность шлака зависит от его основности, окислительной способности и вязкости, причем содержащий в шлаке SiO₂ оказывает неблагоприятное влияние в процессе удаления серы.

Десульфурация проходит по реакции



Константа равновесия реакции десульфурации рассчитывается по уравнению

$$K_s = \frac{a_{(CaS)} \cdot a_{(FeO)}}{a_{(FeS)} \cdot a_{(CaO)}}$$

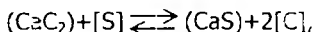
Из выражения константы равновесия можно установить следующие условия качественной десульфурации:

1) высокое значение активности (концентрации) CaO в шлаке (при этом необходимо учитывать свободный CaO, т.е. не связанный с SiO₂ и P₂O₅),

2) низкое значение активности (концентрации) FeO и CaS в шлаке;

3) высокое значение K_s .

Более эффективным десульфуратором, чем CaO, является карбид кальция CaC₂



$$\Delta G = -373700 + 57,61T, \lg K = 7,95 \text{ при } 1873K.$$

Процессы окислительного рафинирования, кипения и десульфурации приводят к насыщению металлического расплава кислородом. Удаление кислорода происходит при проведении процесса раскисления стали.

Раскисление стали. Целью раскисления является снижение содержания кислорода до необходимого предела. Так как растворимость кислорода в твердом железе незначительна, то при кристаллизации стали избыточный кислород выделялся бы по границам зерен и отрицательно влиял бы на ее свойства. Поэтому в конце плавильного процесса проводят операцию по снижению содержания кислорода, которая называется раскислением.

Раскисление происходит в два этапа:

1. *Предварительное раскисление* в печи проводится перед выпуском с целью снижения включений в стали. Для выполнения этой операции применяются раскислители, продукты реакции которых являются легкоплавкими (силикомарганец, зеркальный чугун, ферромарганец). Чтобы количество включений было минимальным, температура металла должна быть высокой, вязкость жидкой стали низкой, обеспечивающей всплытие неметаллических включений – оксидов, т.е. продуктов раскисления.

2. *Окончательное раскисление* производится либо в печи непосредственно перед выпуском, либо, чаще всего, в ковше в процессе выпуска стали из печи. В этом случае применяются сильные раскислители, в частности алюминий, силикокальций, ферротитан.

Различают следующие методы раскисления:

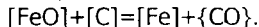
1. Осаждающее раскисление – в печи либо в ковше. Принцип осаждающего раскисления состоит в том, что в металлическую ванну

вводят раскисляющие элементы, которые имеют большее сродство к кислороду, чем железо, и образуют с кислородом твердые, жидкие или газообразные соединения, нерастворимые в металле и всплывающие в шлак или уходящие в атмосферу печи.

2. Диффузионное раскисление – в печи за счет создания восстановительного, раскисляющего шлака и диффузии $[\text{FeO}] \rightleftharpoons (\text{FeO})$ закиси железа и растворенного кислорода из металлической фазы в шлаковую.

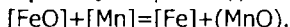
3. Раскисление синтетическими шлаками – в ковше как разновидность диффузного раскисления.

Раскисление углеродом происходит в последней фазе окислительного периода, то есть при чистом кипении, по реакции



Этот способ имеет большое значение, так как продукт раскисления CO находится в газообразном состоянии и не образует включений. Вместе с тем не может быть использован для окончательного раскисления, так как при определенной температуре между углеродом и кислородом в ванне наступает равновесие ($[\%C] \cdot [\%O] = \text{const}$).

Раскисление марганцем происходит по реакции



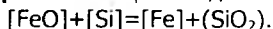
Марганец является относительно слабым раскислителем, но он применяется во всех случаях по следующим причинам:

- марганец повышает механические свойства любой стали, и он вводится как технологическая добавка, одновременно выполняющая роль раскислителя;

- марганец повышает раскисляющую способность более сильных раскислителей (Si, Al);

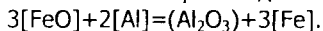
- совместное раскисление марганцем и кремнием способствует образованию жидких продуктов раскисления $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ с $T_{\text{пл}} \approx 1300^\circ\text{C}$, которые легче удаляются в шлак.

Раскисление кремнием происходит по реакции



Кремний при раскислении стали применяется вместе с марганцем. На практике FeMn добавляется в ванну, где он растворяется, затем плавка выпускается в ковш и в струю металла вбрасывается FeSi или CaSi. Температура плавления образующегося SiO_2 равна 1713°C , потому он находится в металлической ванне в твердом состоянии, с избыточным FeO кремнезем может соединяться с образованием $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (фаялит), температура плавления которого равна $1178-1205^\circ\text{C}$.

Раскисление алюминием происходит по реакции



Алюминий имеет большую раскислительную способность, что видно из величины константы равновесия

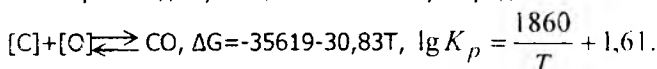
$$\lg K'_{(Al)} = \lg a_{(Al)}^2 \cdot a_{(O)}^3 = -\frac{47200}{T} + 12,52.$$

При температуре 1600°C константа равновесия $K' = 2,1 \cdot 10^{-13}$.

Степень раскисления стали оценивается по содержанию остаточного металлического алюминия, т.е. избытка металлического алюминия, находящегося в равновесии с FeO.

На практике обычно применяют 1 кг алюминия на 1 т стали, что позволяет получать сульфидные включения 3-го типа.

Алюминий вводят в сталь для окончательного раскисления, так как после раскисления Mn и Si нет твердой гарантии, что при затвердении стали не произойдет реакция окисления углерода



Диффузионное раскисление. При применении диффузного раскисления получают сталь с минимальным содержанием включений. Принцип диффузионного раскисления состоит в следующем. Кислород распределен между шлаком и ванной в определенной пропорции, соответствующей коэффициенту распределения. Так, при температуре 1600°C при равновесии шлак (расплав чистой FeO) – металлическая ванна коэффициент распределения составляет

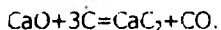
$$L_{FeO} = \frac{a_{(FeO)}}{a_{[FeO]}} = \frac{a_{(FeO)}}{[\%O]} = 4,35.$$

Если нарушить равновесную систему шлак – металлическая ванна, например снизить содержание кислорода (FeO) в шлаке, то часть кислорода из ванны перейдет в шлак. Поэтому при диффузном раскислении содержание FeO в шлаке снижается соответствующими раскислителями до возможно более низких значений относительно равновесного состояния с кислородом в ванне.

Диффузное раскисление обычно применяется при производстве стали в электрических дуговых печах путем скачивания окислительного шлака (< FeO) и присадки на зеркало металла восстановительного шлака (молотого кокса, обломков электродов). Диффузионное раскисление в электрических дуговых печах подразделяется на два вида:

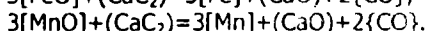
1. Диффузионное раскисление под карбидным шлаком. Для создания карбидного шлака после скачивания окислительного шлака наводят известковый шлак (80% CaO и 20% CaF) в количестве 3-4% от массы металла, затем на шлак дают молотый кокс в количестве 0,6-0,8% от массы металла. В загерметизированной печи в зоне действия дуговых

разрядов при высокой температуре протекает реакция образования карбида кальция

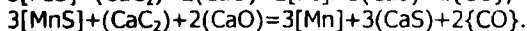
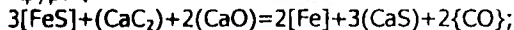


Раскисление идет двумя путями:

- за счет сдвига реакции $[\text{FeO}] \rightleftharpoons (\text{FeO})$ вправо;
- за счет карбида кальция

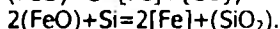
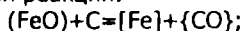


В процессе диффузионного раскисления происходит дополнительная десульфурация



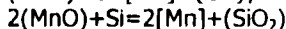
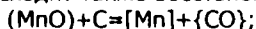
Плавка под карбидным шлаком проводится редко и в основном для получения высокоуглеродистой и легированной инструментальной стали.

2. Диффузионное раскисление под белым шлаком. При этом процессе вначале производят восстановление (раскисление) шлака углеродом и молотым FeSi до тех пор, пока он не посветлеет, что является признаком того, что в шлаке содержание FeO снизилось ниже 0,1%, так как произошли реакции:

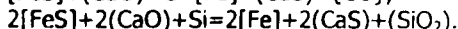
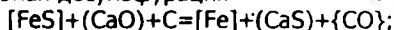


Диффузионное раскисление осуществляется за счет смещения реакции $[\text{FeO}] \rightleftharpoons (\text{FeO})$ вправо.

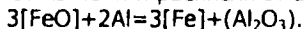
Происходит также восстановление оксидов марганца



и дополнительная десульфурация



По окончании диффузионного раскисления под белым шлаком сталь выпускают из печи и раскисляют алюминием



Раскисление синтетическими шлаками. С целью сокращения длительности диффузионного раскисления в печах и повышения его эффективности производят раскисление синтетическими шлаками. Процесс раскисления осуществляется в ковше следующим образом. Жидкотекучий шлак соответствующего состава (как правило, содержит CaF_2), расплавленный в специальной печи, в количестве 4,5-8,5% от массы стали заливается в ковш, в который затем с высоты 4-6м выпускается жидкая сталь. В результате интенсивного перемешивания шлака со сталью достигается 1000-100000-кратное увеличение поверхности контакта, так что реакция между шлаком и металлом проходит за очень короткое время.

Глава 11. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАВКИ СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

При плавке металлов металлургические реакции проходят в сложных гетерогенных системах, для которых характерны разнообразные межфазовые взаимодействия, превращения в отдельных фазах, возникновение новых и исчезновение исходных фаз.

При плавке цветных металлов происходят следующие процессы: окисление металлов, поглощение газов, взаимодействие расплава со шлаком и футеровкой печи, раскисление, дегазация и модифицирование сплавов.

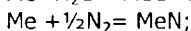
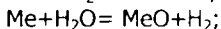
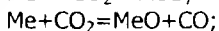
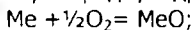
11.1. Общая характеристика процесса плавки цветных сплавов

Процесс плавки предусматривает следующие периоды: нагрев и расплавление, перегрев и доводку. Воздействовать на процесс плавки можно такими методами, как корректировка шихты, последовательность загрузки, режим плавки, рафинирование и модифицирование.

Способы рафинирования выбирают в зависимости от типа сплава, его состава, условий плавки и разлива и связаны с применением специальных флюсов и добавок.

Окисление компонентов сплава. При плавке цветных металлов и сплавов большое значение имеют вопросы окисления. Это объясняется окислительным характером атмосферы печи (O_2, CO_2, H_2O). Вероятность и интенсивность окисления того или иного элемента зависит от сродства этого элемента к кислороду и определяется величиной изобарного потенциала ΔG .

Компоненты, входящие в цветные сплавы, могут реагировать с газовой фазой, образуя окислы, нитриды, гидроокиси и другие соединения:



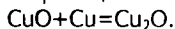
При участии в реакциях твёрдых металлов и окислов или расплавов чистых металлов константа равновесия для всех этих реакций, т.е. для реакций, рассчитанных на один грамм-атом кислорода, будет $K_p = P_{O_2}$. Физически величина P_{O_2} представляет собой давление кислорода при выделении его из окисла при диссоциации.

Если в расплаве имеется несколько металлов и их концентрация одинакова, то в первую очередь будут окисляться те из них, величина диссоциации окислов которых меньше. Кроме того, в расплавах металлов величина упругости диссоциации их окислов будет тем меньше, чем больше их концентрация в расплаве. Следовательно, энергичнее будут окисляться металлы, концентрация которых больше, и менее энергично — концентрация которых меньше.

Чем больше величина упругости диссоциации окисла металла, тем он труднее окисляется, следовательно, меньше его сродство к кислороду. При окислении алюминия и цинка образуется плотная равномерная пленка из окислов Al_2O_3 и ZnO , которая обладает хорошими защитными свойствами, а при окислении магния, пленка MgO , не обладающая защитными свойствами.

Как отмечено и рассмотрено выше, металлургические реакции могут быть гомогенными и гетерогенными. В процессе плавки цветных сплавов протекает большое количество гетерогенных реакций. К их числу относятся реакции между атмосферой печи (газовая фаза) и плавящимся (твердая фаза) или расплавленным (жидкая фаза) металлом и шлаком. Протекают реакции между двумя жидкими фазами (шлаком и металлом) и твердой фазой (футеровкой печи). Во всех случаях протекания гетерогенных реакций реагирующие вещества путем диффузии должны перейти из одной фазы в другую, если речь идет о реакциях между жидкими фазами, или перейти в соприкосновение с поверхностью раздела другой фазы, когда происходят реакции между газообразными и жидкими или твердыми фазами, а также между жидкими и твердыми фазами.

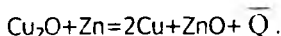
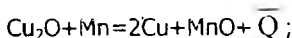
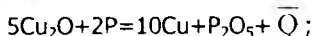
В качестве примера гетерогенного процесса рассмотрим окисление составных частей сплава на медной основе. В период плавления шихты за счет окислительного воздействия газовой фазы печи будет происходить окисление твердого металла с образованием на его поверхности окиси меди и окислов тех элементов, которые входят в состав шихты. После расплавления шихта окажется покрытой слоем шлака, содержащего высокий процент окиси меди. Соприкасаясь на поверхности раздела шлак-металл с медью, находящейся в расплаве, окись меди будет восстанавливаться до закиси по реакции:



Закись меди будет диффундировать в металл, подчиняясь закону распределения:

$$I. = \frac{(Cu_2O)}{[Cu_2O]} = const.$$

Если бы закись меди, диффундирующая в металл, не расходовалась, то установилось бы равновесие при определенной концентрации CuO в шлаке и Cu_2O в металле. Но закись меди встречает в металле ряд элементов, сродство которых к кислороду больше, чем сродство меди. Поэтому закись меди будет расходоваться на реакции с этими элементами. Например:



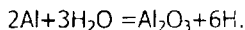
Тогда в металле наряду с новыми полученными окислами сохранилась бы известная равновесная концентрация закиси меди Cu_2O равн. Практически такое равновесие не устанавливается, если на поверхности металла не наведен защитный шлак. Если защитного шлака нет, то в металл продолжает диффундировать закись меди, концентрация которой в металле будет убывать по мере удаления от поверхности раздела металл-шлак из-за расходования закиси меди на указанные выше реакции. При этом концентрация закиси меди в металле будет выше равновесной в случае, если скорость диффузии будет выше суммарной скорости реакции восстановления закиси меди примесями сплава. Если же скорость диффузии будет ниже суммарной скорости реакции восстановления закиси меди, то концентрация ее упадет до равновесной на близком расстоянии от поверхности раздела металл-шлак.

Растворение газов в металлах. Твердые и, особенно, жидкие металлы содержат в себе значительные количества растворенных газов. Основная масса газов растворяется в металлах при взаимодействии жидкого сплава с атмосферой печи.

Растворение газов в металлах состоит из трех последовательных процессов: адсорбции, т.е. концентрации газов на поверхности металла, диффузии газа в глубь металла и абсорбции, т.е. растворение газа в металле.

Из числа литейных сплавов особенно активно с газами реагирует алюминий, а также с водородом магний, медь и другие металлы и сплавы.

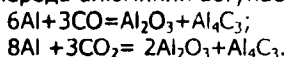
Расплавленный алюминий взаимодействует с парами влаги по реакции:



Освободившийся водород поглощается металлом. Даже при частичном давлении водяных паров в атмосфере печи, равном 0,001 МПа (0,01 ат), происходит большое насыщение металла водородом. Источниками водяных паров в атмосфере печи могут быть продукты горения водородосодержащего топлива, влага воздуха, влага, адсорбированная металлом шихты, футеровка и др.

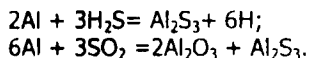
Химическая реакция алюминия с азотом происходит при температурах, которые практически не достигаются при его плавке. Поэтому азот не растворяется в алюминии.

С окислами углерода алюминий вступает в следующие реакции.



При этом образуются карбиды и окись алюминия. Однако эти реакции протекают лишь при температурах более 900°C, т.е. при условиях, которые можно не учитывать.

Сероводород и сернистый ангидрид вступает в следующие реакции с алюминием:

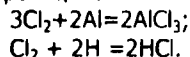


Эти реакции протекают преимущественно при температурах более 800°C. Образовавшиеся сульфиды практически не растворимы в металле, но способствует снижению плотности поверхностной пленки и тем самым усилению растворения водорода металлом. Газы, адсорбированные на поверхности, проникают внутрь твердого или жидкого металла исключительно в атомарном состоянии.

Как правило, растворимость газов в твердых и жидких металлах увеличивается с температурой.

11.2. Физико-химические воздействия на расплав с целью повышения его качества. Удаление газов, твердых окислов и других включений из расплава

Наиболее эффективными методами рафинирования расплава является его продувка химически активным газом — хлором или нейтральными газами азотом, аргоном и др. Продувка алюминиевого расплава хлором проводится при температуре 710–730°C в течение 5–20 мин. Хлор вступает в следующие реакции:

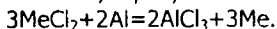


Образовавшиеся в результате этих реакций AlCl_3 и HCl в виде пузырьков пара проходят сквозь расплав и поглощают водород. Скорость всплывания этих пузырьков, а также неметаллических включений может быть определена по формуле Стокса:

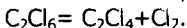
$$v = \frac{2r^2(\rho_1 - \rho_2)}{9\eta\tau},$$

где r — радиус пузырька, м; ρ_1 и ρ_2 — плотность газа и металла, кг/м³; q — ускорение силы тяжести, м/с²; η — коэффициент вязкости металла, м²/с. Недостатком продувки расплава хлором является его токсичность.

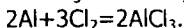
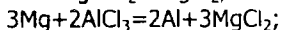
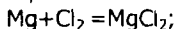
Продувку хлором можно с успехом заменить обработкой расплава хлоридами (хлористым цинком, хлористым марганцем, гексахлорэтаном (C_2Cl_6), четыреххлористым титаном и др.). Хлористые соединения вводят в расплав в колокольчике, в результате протекают реакции:



Действие гексахлорэтана в сплаве происходит по реакции:



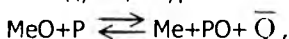
При введении гексахлорэтана возможны следующие реакции:



Рафинирование алюминиевых сплавов можно также осуществлять фильтрацией, вакуумированием, обработкой ультразвуком и др.

Раскисление является одним из способов очищения жидкого расплава от растворимых и нерастворимых в нем окислов.

Реакция раскисления сопровождается выделением тепла $\bar{Q}$ и может быть представлена следующим уравнением:



где P - раскислитель; Me - металл, восстановленный из окисла.

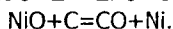
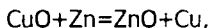
Константа равновесия реакции раскисления:

$$K_p = \frac{a_{Me} \cdot a_{po}}{a_{MeO} \cdot a_p}.$$

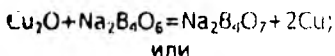
Направление реакции определяется упругостью диссоциации участвующих в ней соединений. Чем выше упругость диссоциации, тем меньше теплота образования окислов, тем дальше отстоит окисел по упругости диссоциации и по теплоте образования, тем энергичнее окислы с большей упругостью диссоциации восстанавливаются элементом, окисел которого обладает меньшей упругостью диссоциации.

Металл более прочного окисла P будет отбирать кислород от металла менее прочного окисла M .

Для полноты раскисления необходимо выбирать такие раскислители, которые обладают большим сродством к кислороду, т.е. низкой упругостью диссоциации окисла. Раскислители разделяются на растворимые в металле и поверхностные. Примером растворимого раскислителя является фосфор, цинк, марганец при раскислении медных сплавов, углерод при раскислении никелевых сплавов:



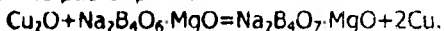
Поверхностное раскисление медных сплавов производится бокситом:



Для медных сплавов хорошим раскислителем является кальций. Для раскисления бронз вместо фосфористой меди применяется карбид кальция, который взаимодействует с окислом меди по реакции:



Поверхностные раскислители не оказывают вредного влияния, так как их избыток не растворяется в металле:



Из-за большого сродства алюминия и магния к кислороду, их раскисление практически не производится.

Флюсование. Применяемые при плавке цветных металлов и сплавов разнообразные по составу и значению флюсы служат одной цели – повышению выхода годного и чистого расплава. В производстве цветных металлов и сплавов применяются флюсы для защиты металлического расплава от воздействия печной атмосферы, удаления из расплава окислов, сульфидов и других вредных примесей.

По своему назначению и оказываемому воздействию на металл все флюсы подразделяются на пассивные (покровные и защитные), рафинирующие (очистные) и модифицирующие (при плавке легких сплавов).

По химическому составу они подразделяются на кислые, нейтральные и основные.

Защитные и покровные флюсы, образуя на поверхности расплава защитный слой, изолируют металл от воздействия печной атмосферы и уменьшают потери на угар.

При плавке медных сплавов наибольшее распространение получил прокаленный древесный уголь, интенсивно адсорбирующий влагу и выполняющий роль раскислителя. При плавке высокоцинковых медных сплавов древесный уголь затрудняет процесс испарения и окисления цинка.

При плавке оловянных бронз и простых латуней в качестве флюса применяется поваренная соль, а при плавке марганцевых и железо-марганцевых латуней – смесь древесного угля с бурой или апатитовой рудой.

Для медноалюминиевых и медноникелевых сплавов используется смесь стекольного боя с кальцинированной содой, при изготовлении кремнистых бронз и латуней – стекольный бой с древесным углем или смесь буры и стекольного боя.

Для защиты от окисления никелевого расплава, содержащего Cu, Mn, Mo, Fe и другие компоненты применяется покровный флюс $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ с температурой плавления 1150°C .

Приготовление и переплавка баббитов производится с применением древесного угля с добавкой смеси $\text{NaNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$.

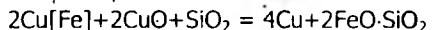
Рафинирующие (очистные) флюсы применяются с целью очистки металлического расплава от загрязнений: посторонних элементов, окислов, растворенных газов и вредных примесей (в медных сплавах: Al, Fe, Si, Sb и S).

В состав рафинирующих флюсов входят химически активные вещества, переводящие вредную примесь в химическое соединение, нерастворимое в жидком металле, и вещества, ошлаковывающие эти соединения.

При очистке медных сплавов от вредных примесей применяются флюсы, химически активной составляющей которых являются: окись меди, окись свинца, окись цинка, хлористая медь, перекись бария или натрия, серноокислый барий, серноокислый калий, двуокись марганца и др. В качестве веществ, ошлаковывающих окисные или хлористые соединения вредных примесей, применяются бура, смесь буры со стеклом, плавиковый шпат, кальцинированная сода и др.

Окись меди применяется для очистки оловянных бронз и латуней от алюминия, а в смеси с поваренной солью — от кремния.

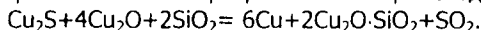
Удаление железа из бронз достигается обработкой расплавленного металла флюсом, состоящим из медной окалины и кварцевого песка. При продолжительном нагреве ванны выше 1250°C происходит ошлаковывание железа по реакции:



флюсовая смесь

шлак

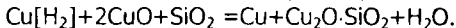
Восстановление меди из загрязненного серой расплавленного металла достигается флюсом, состоящим из смеси руды куприта с кварцевым песком. При небольшом перегреве ванны происходит реакция:



флюсовая смесь

шлак

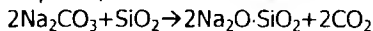
Для дегазации медного расплава от адсорбированного в процессе плавки водорода применяется флюс, состоящий из медной окалины и кварцевого песка. Процесс удаления водорода происходит по реакции:



флюсовая смесь

шлак

Очистка бронз и латуней от включений SiO_2 («силикатной мути») производится содой по реакции:

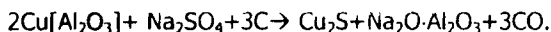


и от включений окиси алюминия также содой по реакции:



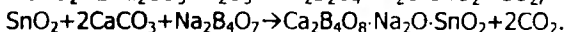
Положительные результаты получаются и при рафинировании флюсами, содержащими CaF_2 (пирролизит) и Na_3AlF_6 (криолит). Пирролизит хорошо растворяет окислы металлов и разжижает флюсы.

Окись цинка является наиболее эффективным очистителем оловянных бронз и латуней от алюминия. Серноокислый натрий и калий в присутствии угля применяется для очистки медных сплавов от алюминия и железа.



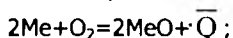
Кальцинированная сода является весьма эффективным средством для очистки медных сплавов от серы. Шлакование ведется основными флюсами – кальцинированной содой или известняком, образующими с SnO_2 станнаты.

Для разжижения трудноплавких станнатов к флюсам добавляют плавни: борный ангидрид или буру. При шлаковании SnO_2 происходят следующие реакции:



Избирательное или окислительное рафинирование основано на большем родстве к кислороду примесей, чем очищаемого металла, и на меньшей упругости диссоциации окислов примесей по сравнению с окислами рафинирующего металла.

Окислы основного металла растворяются в жидком металле и отдают свой кислород примесям по реакции:



где Me - основной металл; Me' - примесь; $\bar{Q}$ - теплота реакции.

При каждой определенной температуре существует такое соотношение между упругостью диссоциации окислов примесей ($\text{Me}'\text{O}$) и упругостью диссоциации окислов основного металла, который определяется константой равновесия:

$$K'_c = \frac{[\text{MeO}] \cdot [\text{Me}']}{[\text{Me}] \cdot [\text{Me}'\text{O}]}$$

где $[\text{Me}] = \text{const.}$

$$\text{Тогда } K'_c = \frac{[\text{MeO}] \cdot [\text{Me}']}{[\text{Me}'\text{O}]}.$$

В случае, если $Me'O$ не растворим или очень мало растворим в основном металле, можно принять $Me'O = \text{const}$.

Тогда $K'_c = [MeO] \cdot [Me']$.

Из последних уравнений следует, что

$$[Me'] = K'_c \frac{[Me'O]}{[MeO]},$$

или $[Me'] = \frac{K'_c}{[MeO]},$

т.е. при прочих равных условиях концентрация примеси (Me') является функцией концентрации окислов металла (MeO) и окислов примесей ($Me'O$) в ванне. При этом, чем меньше растворимость окисла примеси в металле и чем больше растворимость в нем самого окисла металла, тем лучше идет процесс окислительного рафинирования, а чем меньше разница в упругостях диссоциации (MeO) и ($Me'O$), тем хуже протекает процесс окислительного рафинирования примесей.

Для рафинирования расплавов, помимо солей применяются различные инертные и химически активные газы, действие которых основано на адсорбции и диффузии пузырьков газа в расплаве с растворенными в нем газами (водородом), поскольку один газ по закону Дальтона растворяется в объеме другого, как в пустоте. Все методы рафинирования расплавов газами построены по одной принципиальной схеме: введение или образование в расплаве газа, всплывание пузырьков этого газа на поверхность, адсорбция рафинирующим газом других газов и твердых неметаллических включений и удаление их из расплава.

Модифицирование. По современным представлениям все модификаторы делятся на две группы:

1) модификаторы, образующие в расплаве высокодисперсную или коллоидно-дисперсную взвесь, где отдельные частицы являются зародышами, вокруг которых образуются и растут кристаллы.

2) модификаторы, действие которых на расплав сводится к адсорбированию поверхностно-активных молекул этих модификаторов на гранях зародившихся кристалликов и снижению их роста, что приводит к увеличению числа центров кристаллизации и получению мелкозернистой структуры.

Алюминиевые сплавы модифицируют путем ввода в расплав натрия или стронция. Натрий имеет высокую химическую активность и низкую температуру кипения, поэтому применяют смеси натриевых солей (NaF , $NaCl$, Na_3AlF_6). Модификатор вводят на поверхность очищенного от

шлака металла и перемешивают расплав. Стронций вводят в виде лигатуры.

Модифицирование магниевых сплавов с целью измельчения структуры и повышения механических свойств производится путем применения различных модификаторов.

Модификаторами для магниевых сплавов являются:

- магнезит ($MgCO_3$), просушенный при температуре $150-200^{\circ}C$ до содержания влаги не более 1%;
- мел или известняк ($CaCO_3$), также просушенный при температуре $150-200^{\circ}C$, размолотый и просеянный;
- гексахлорэтан;
- углеродосодержащие добавки;
- углекислый газ и ацетилен.

Цинковые сплавы модифицируют гексахлорэтаном, ультрамарином ($Na_8[Al_6Si_6O_{24}] \cdot S_{(2-4)}$), поваренной солью.

Медные сплавы модифицируют тугоплавкими элементами Ti, V, B, Mo, W с помощью лигатур: Cu-B(3-4%), Cu-Ti, Al-V, Al-Ti в количестве 0,002-0,1% от массы металла при $1200-1250^{\circ}C$.

После модифицирования все сплавы выдерживают в течение 8-10 мин.

Библиографический список

1. Баландин Г.Ф., Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. – М.: Машиностроение, 1971. – 216 с.
2. Баум Б.А. Металлические жидкости. – М.: Наука, 1979. – 120 с.
3. Борнацкий И.И. Физическая химия основного мартеновского процесса. – М.: Металлургиздат, 1961. – 292 с.
4. Ван Флек Л. Теоретическое и прикладное материаловедение /Пер с англ. – М.: Атомиздат, 1975. – 472 с.
5. Васильев В.А. Физико-химические основы литейного производства. – М.: Изд-во МГТУ, 1994. – 320 с.
6. Воздвиженский В.М. и др. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1984. – 432 с.
7. Глинка Н.Л. Общая химия: Учеб. пособие для вузов.-25-е изд., исправленное / Под ред. В. А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1986. – 704 с.
8. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.Л., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1974. – 992 с.
9. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 554 с.

10. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1956. – 832 с.
11. Крестовников А.Н., Владимиров Л.П., Гуляницкий Б.С. и др. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. – М.: Металлургиздат, 1963. – 416 с.
12. Леви Л.И., Мариенбах Л.М. Основы теории металлургических процессов и технология плавки литейных сплавов. – М.: Машиностроение, 1976. – 496 с.
13. Литейное производство: Учебник. – М.: Машиностроение, 1987. – 256 с.
14. Мариенбах Л.М., Соколовский Л.О. Плавка сплавов цветных металлов для фасонного литья. – М.: Высшая школа. – 248 с.
15. Никифоров Б.Т., Колотиенко С.Д. Металлы и сплавы для художественного и ювелирного литья: Учеб. пособие. – Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2001. – 170 с.
16. Никифоров Б.Т., Колотиенко С.Д. Термодинамика и методы исследования основных металлургических реакций: Учеб. пособие. – Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 1996. – 136 с.
17. Николаев Л.А. Современная химия. – М.: Просвещение, 1970. – 543 с.
18. Рыжиков А.Л. Теоретические основы литейного производства. – М.: Машгиз, 1954. – 331 с.
19. Рыжиков А.А. Технологические основы литейного производства. – М.: Машгиз, 1962.
20. Теоретические основы литейной технологии: пособие для вузов. Руковод. авт. кол. А. Ветишка; пер. с чешского. – Киев: Висша школа, 1981. – 320 с.
21. Филлипов С.И. Теория металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1966. – 280 с.

Оглавление

Предисловие.....	3
Глава 1. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ.....	4
1.1. Основные понятия и определения	4
1.2. Постулаты термодинамики.....	5
1.3. Первый закон термодинамики.....	6
1.4. Второй закон термодинамики.....	12
1.5. Тепловая теорема Нернста	20
1.6. Общие условия равновесия термодинамической системы...	21
1.7. Равновесие химических реакций.....	26
Глава 2. СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ. РАСТВОРЫ.....	30
2.1. Идеальные растворы.....	30
2.2. Реальные и регулярные растворы	32
2.3. Термодинамические свойства растворов	35
Глава 3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ	37
3.1. Общие положения	37
3.2. Поверхностное натяжение и поверхностное давление	39
3.3. Адгезия и когезия.....	44
3.4. Адсорбция.....	46
3.5. Теория мономолекулярной адсорбции	47
3.6. Теория полимолекулярной адсорбции (физическая адсорбция).....	49
3.7. Капиллярная конденсация	51
3.8. Химическая адсорбция.....	54
3.9. Термодинамическая теория адсорбции. Поверхностно-активные вещества.....	55
3.10. Поверхностное натяжение жидких металлов	57
3.11. Поверхностное натяжение шлаков.....	59
Глава 4. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ	60
4.1. Молекулярно-кинетические свойства коллоидов.....	61
4.2. Строение коллоидных частиц	62
4.3. Строение двойного электрического слоя	64
4.4. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов.....	65
4.5. Виды коллоидных растворов	66
Глава 5. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	69
5.1. Скорость химических реакций.....	69
5.2. Виды и порядок химических реакций	70
5.3. Энергия активации.....	80

Глава 6. ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛИТЕЙНЫХ СИСТЕМАХ	83
6.1. Молекулярная диффузия	84
6.2. Конвективная диффузия	87
6.3. Коэффициент массопередачи	88
6.4. Признаки, лимитирующие стадию процесса	91
Глава 7. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ.....	92
7.1. Общая теория прочности	92
7.2. Песчано-глинистые смеси.....	97
7.3. Быстротвердеющие жидкостекольные смеси	101
7.4. Смеси с этилсиликатами.....	103
7.5. Песчано-смоляные смеси.....	104
Глава 8. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ КОНТАКТЕ РАСПЛАВА С ФОРМОЙ	107
8.1. Литейные формы	107
8.2. Проникновение расплава в форму.....	111
8.3. Газовый режим литейной формы.....	114
8.4. Описание поверхности отливок в среде кислорода	116
8.5. Окисление органических компонентов формы	122
8.6. Механизм образования пригара при литье в песчано- глинистые формы	127
Глава 9. ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В РАСПЛАВЕ	129
9.1. Теории внутреннего строения расплава	129
9.2. Теория взаимодействия металлических и окисных расплавов.	131
9.3. Межфазовое распределение кислорода.....	132
9.4. Межфазовое распределение серы	135
9.5. Межфазовое распределение фосфора	139
9.6. Межфазовое распределение газообразных веществ.....	141
Глава 10. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПЛАВКЕ СТАЛИ.....	144
10.1. Период расплавления шихты.....	144
10.2. Окислительный период	145
10.3. Период чистого кипения, десульфурации и раскисления стали.....	151
Глава 11. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАВКИ СПЛАВОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ	158
11.1. Общая характеристика процесса плавки цветных сплавов..	158
11.2. Физико-химические воздействия на расплав с целью по- вышения его качества. Удаление газов, твердых окислов и других включений из расплава.....	161
Библиографический список.....	167

Б.Т. Никифоров

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Учебное пособие

Редактор В.Ф.Иванриченко
Компьютерная обработка: Е.В.Хейгетян

Тем. план 2002 г., поч.13

ЛР №04779 от 18.05.01. В набор 21.04.03. В печать 09.07.03.
Объем 10,6 усл.п.л., 10,4 уч.-изд.л. Офсет. Бумага тип №3.
Формат 60х84/16. Заказ № 193. Тираж 250. Цена «С»

Издательский центр ДИГУ
Адрес университета и полиграфического предприятия:
344010, г.Ростов на Дону, пл.Гагарина,1.