

В. А. ВАСИЛЬЕВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО
ПРОИЗВОДСТВА

*Допущено Учебно-методическим объединением вузов
по машино- и приборостроительным специальностям
в качестве учебника
для студентов машиностроительных вузов*

Издательство
МГТУ им. Н. Э. Баумана
Москва, 1994

ББК 34.61; 24.46
В19
УДК 621.74:541.1' (075.8)

Рецензенты: докт. техн. наук, проф. *В. М. Чурсин*
(кафедра «Автоматизация и технология литейного
производства» Московского вечернего металлургического
института); канд. техн. наук, проф. *Е. Л. Бибиков*
(кафедра «Технология литейного производства»
Московского авиационного технологического института)

Васильев В. А.

В 19 Физико-химические основы литейного производства: Учеб-
ник. — М.: Изд-во МГТУ, 1994. — 320 с.

ISBN 5-7038-0736-0

Изложены физико-химические основы процессов, протекающих в ли-
тейной форме при ее изготовлении, в металлургических расплавах при плаве-
ке металлов и взаимодействии металла с формой. Описаны методы расче-
та равновесных систем при физико-химическом воздействии компонен-
тов друг с другом. Значительно расширены приложения законов физичес-
кой химии к расчету реальных литейных процессов. Приведены справоч-
ные данные по термодинамическим, кинетическим, поверхностным и
другим свойствам.

Для студентов машиностроительных вузов, а также для аспирантов,
инженерно-технических работников промышленных предприятий, литей-
ных цехов, научно-исследовательских институтов.

Ил. 106. Табл. 42. Библиогр. 17 назв.

Учебное издание

Валерий Алексеевич Васильев

Физико-химические основы литейного производства

Редактор *Е. С. Ивашкина*

Художник *В. Я. Батищев*

Технический редактор *О. В. Рыбина*

Корректор *Ю. Н. Рыбакова*

Сдано в набор 12.10.93	Подписано в печать 14.05.94	Формат 60×90 ^{1/16}
Печать высокая.	Бумага тип. № 2. Печ. л. 20,25.	Уч.-изд. л. 23,18.
Тираж 2500 экз.	Изд. № 53.	Заказ 2046.

Издательство МГТУ. 107005. Москва, Б-5, 2-я Бауманская, 5.

Серпуховская типография Упрполиграфиздата Мособлисполкома

В 270420000—54
095(2)—94 5—93

ББК 34.61;24.46

ISBN 5-7038-0736-0

© В. А. Васильев, 1994.

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

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

Главные разделы физической химии — химическая термодинамика и химическая кинетика. Очень кратко, на уровне основ и элементов, та и другая изложены в первой части данного учебника. Там же приведены сведения о растворах, в том числе коллоидных, и о поверхностных явлениях.

Материал первой части представлен нетрадиционно. В нем практически отсутствуют выводы законов на основе рассмотрения термодинамических циклов. Некоторая потеря в наглядности компенсируется большим числом примеров и их решений. Фундаментальные закономерности даны в виде количественных соотношений. В выводах основное внимание уделяется раскрытию физического смысла явлений и определению границ применимости получаемых соотношений.

Широко использовано матричное представление термодинамических уравнений, что необходимо при исследовании таких сложных систем, как литейные. На основе анализа этих уравнений можно предсказать вид кривой для регрессионного анализа или возможность измерения отдельных термодинамических параметров. Однако такой анализ не всегда ведет к успеху (из-за сложности реальных явлений и их взаимосвязей). Поэтому приходит-

ся привлекать и другие теории и методы, например уравнения идеальных газовых систем для описания поведения реальных растворов.

Вопросы неравновесной термодинамики в большинстве своем разработаны до инженерного приложения, поэтому рассмотрены проблемы кинетики, диффузионного и конвективного массопереноса, методы определения лимитирующей стадии процесса и порядка химической реакции.

В первой части материал расположен так, что пропуск каких-либо подразделов при чтении ведет к непониманию вывода, глубины его физического смысла. Текст, выделенный петитом, при первом чтении можно пропускать.

Вторая часть учебника посвящена применению законов физической химии для исследования различных процессов литейного производства. Большое внимание уделено практическому приложению законов физической химии при исследовании и разработке литейных процессов. Впервые включены вопросы по общей теории прочности формовочных смесей; исследованию газового режима литейной формы в переменном поле температур с учетом фазовых превращений; технологии изготовления и заливки вакуумно-плечной формы; фильтрационным процессам в порах стенки литейной формы и т. д. Значительное внимание уделено исследованию различных физико-химических процессов в растворах.

В случае, когда точное математическое (термодинамическое) описание процесса невозможно, автор предлагает воспользоваться приближенной физической (а следовательно, математической) моделью, наиболее полно отражающей существо процесса или явления на определенном этапе. Так, температурное поле формы в ее произвольном сечении и в произвольный момент времени является исходным параметром при расчете газового режима влажной литейной формы. Автор останавливается на методе расчета (разработан в начале 60-х годов Г. А. Анисовичем и Н. П. Жмакиным), позволяющем провести анализ массопереноса влаги в форме по мере прогрева ее теплом отливки и оценить вклад в этот процесс теплофизических свойств формы и влаги. Им предложены алгоритмы расчета процесса на ЭВМ.

В предлагаемом издании учебника существенно увеличен материал по смесям: песчано-глинистым, быстротвердеющим на жидком стекле, жидким самотвердеющим, холоднотвердеющим, термоактивным, а также материал по исследованию процессов, протекающих на границе расплав — форма, и по окислению органических компонентов формы. Кроме того, приведен перечень учебников, пособий и монографий, позволяющих при необходимости более глубоко освоить физико-химические основы литейного производства.

По моему мнению, учебник В. А. Васильева удовлетворяет насущной необходимости альтернативного изложения учебной дисциплины и написан так, что студент должен прочитать книгу пол-

ностью. Кроме того, этот учебник пропагандирует новые перспективные научные и инженерно-технические методы с тем, чтобы будущие специалисты-литейщики использовали их при разработке и реализации литейной технологии.

*Заслуженный деятель науки и техники,
профессор, доктор технических наук
Г. Ф. Баландин*

За последнее десятилетие литейное производство обогатилось большим количеством новых технологических процессов формообразования, подготовки металлических расплавов и управления взаимодействием расплава с материалом формы для повышения эксплуатационных свойств литых деталей машин. Это стало возможным в результате широкого использования законов физической химии (включая такие разделы, как «Растворы», «Поверхностные явления и дисперсные системы», «Кинетика химических реакций», «Диффузионные процессы» и пр.). Однако современные достижения физической химии не нашли достаточного отражения в учебных курсах. В то же время традиционное преподавание физической химии перестало удовлетворять требованиям науки и промышленности. В связи с этим в 1982 г. была изменена программа курса, читаемого в Московском государственном техническом университете им. Н. Э. Баумана, которая приведена в соответствие с наиболее общими понятиями нелинейной термодинамики. С учетом этой программы были разработаны и изданы отдельные внутривузовские пособия, которые положены в основу данного учебника.

Предлагаемое издание учебника соответствует программе курса «Физико-химические основы литейного производства» для студентов, обучающихся по специальности 12.03 «Машины и технология литейного производства» Госкомитета РФ по высшему образованию.

В настоящем учебнике большое внимание уделено приложениям законов физической химии к исследованию литейных процессов как в литейной форме, в металлических расплавах, так и на границе раздела металл — форма. Впервые в учебной литературе рассмотрены процессы при литье по газифицируемым моделям и вакуумно-пленочной формовке. Важнейшие фундаментальные закономерности представлены в виде количественных соотношений; приведены выводы основных уравнений; решено большое количество примеров и задач, что позволяет глубже раскрыть физический смысл явлений и определить границы применимости полученных соотношений.

Все вышесказанное позволяет рекомендовать данный учебник не только для студентов, но и для работников промышленности, НИИ, КБ и для аспирантов.

*Президент научно-технической
Ассоциации литейщиков России
И. А. Дибров*

ВВЕДЕНИЕ

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

В данном учебнике рассмотрены следующие проблемы физической химии: химическое равновесие, включая теорию фазовых переходов; связь свойств тела с его структурой и химическим составом; поверхностные явления; скорость химических реакций.

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

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

$$\left. \frac{dS}{dV} \right|_T = \left. \frac{dP}{dT} \right|_V. \quad (\text{В.1})$$

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

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

В 1822 г. Ж. Б. Ж. Фурье представил во Французскую акаде-

мию наук работу «Аналитическая теория тепла», где наряду с теплородом фигурировало понятие времени. В 1825 г. Н. Л. С. Карно опубликовал свой труд «Размышление о движущей силе огня». Лишь два года спустя Ж. В. Понселе ввел понятие «работа». В 1827 г. Г. С. Ом открыл связь между силой тока в проводнике и разностью напряжений на его концах. В обиходе закрепились термины «ток», «сопротивление», «проводимость», при этом (исключая Фурье) мало внимания уделялось понятию времени.

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

В 1842 г. Ю. Р. Майер вводит понятие «энергия», однако спор о работе и энергии продолжается еще около 50 лет.

Понятие абсолютной температуры было введено У. Томсоном (бароном Кельвином) в 1848 г., а в 1850 г. Р. Ю. Э. Клаузиус ввел понятие «энтропия».

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

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

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

Лишь в 1931 г. Л. Онзагер ввел в уравнения термодинамики параметр времени, открыв тем самым новое направление — неравновесную термодинамику. За рубежом оно развивалось в основном представителями голландской школы — П. Мазуром, С. де Гроотом, Р. Хаазе, И. П. Пригожиным, И. Д. Дьярмати. В нашей стране в создании школы термодинамики участвовали Л. И. Седов, К. П. Гуров, Д. Н. Zubаревский, Р. Л. Стратанович, В. Эбеллинг, В. И. Татарский, А. И. Вейник, Ю. Л. Климонтович и др.

ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A	— работа, Дж
A_{ij}	— термодинамическое сопротивление системы
A	— коэффициент регрессии
a_i	— коэффициент активности компонента в растворе
a	— коэффициент регрессии
B	— коэффициент регрессии
C	— теплоемкость (C_p , C_v и т. д.)
C	— число термодинамических степеней свободы; массовая доля, %
D	— коэффициент диффузии, м ² /с
E	— модуль упругости, Па
E	— энергия в общем виде, Дж
e_i^I	— параметр взаимодействия первого порядка
F	— энергия Гельмгольца, Дж; коэффициент поверхностной активности
f_i	— коэффициент активности
G	— энергия Гиббса, Дж
H	— энтальпия, Дж
J_i	— поток (по Онзагеру)
K	— число компонентов системы; газопроницаемость
K_{ij}	— термодинамическая емкость системы
K_p ; K_v ; K_c	— константа равновесия, выраженная через давление, объем системы или концентрацию
K_v	— константа скорости
k	— постоянная Больцмана
k_i^I	— параметр взаимодействия первого порядка
L_{ij}	— термодинамическая проводимость системы
L_i	— коэффициент распределения
M	— число переменных факторов; молекулярная (атомная) масса
N_A	— число Авогадро
N_i	— молярная доля
n	— число переменных параметров (факторов); число форм движения

- n_i — число молей
- P_i — термодинамический потенциал системы
- P — давление в системе, Па
- Q — тепловая энергия, Дж
- q_i — термодинамический заряд системы
- r — радиус частицы
- R_i — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К)
- r_i^j — параметр взаимодействия второго порядка
- S — энтропия, Дж/(моль·К); поверхность, м²
- T — температура,
- U — внутренняя энергия, Дж
- V — объем системы, м³
- W — силовая функция, Дж
- Φ — число фаз в системе
- Γ_i — коэффициент адсорбции Гиббса, моль/м²
- γ_i — коэффициент активности
- ϵ — пористость сыпучих материалов
- ϵ_i^j — параметр взаимодействия второго порядка
- η — динамическая вязкость, Па·с
- Θ — доля занятой поверхности; угол смачивания, град
- ν — стехиометрический коэффициент химической реакции; кинематическая вязкость, м²/с
- ρ — плотность среды, кг/м³
- ρ_i^j — параметр взаимодействия второго порядка
- Σ — поверхность системы, м²
- σ — прочность, Па; напряжение в системе, Па; поверхностное натяжение системы, Дж/м²
- τ — время, с
- φ — коэффициент активности компонента в растворе
- ω — величина поверхности, м²; вероятность нахождения системы в данном состоянии
- κ — коэффициент формы частиц

i — подстрочный индекс для обозначения растворителя

j — надстрочный индекс для обозначения растворенного вещества

0 — надстрочный индекс для обозначения стандартного состояния вещества (компонента)

Часть 1.

ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Глава 1. ЭЛЕМЕНТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ¹

Основные понятия и определения

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

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

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

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

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

Открытая система — которая может обмениваться энергией с окружающей средой.

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

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

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

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

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

Термодинамические параметры — термодинамические признаки, характеризующие систему и ее отношение к окружающей среде. **Внутренние** параметры определяются совокупным движением и распределением в пространстве входящих в систему частиц (объектов). Поскольку само пространственное расположение входящих в систему частиц зависит от положения внешних тел, то, следовательно, внутренние параметры определяются положением и движением этих частиц и значением *внешних параметров*.

¹ См. также [1, 5, 10, 13].

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

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

Энергия — общая мера различных форм движения.

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

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

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

Таким образом, *физико-химическую систему* можно определить как многофазную многокомпонентную среду, распределенную в пространстве и переменную во времени, в каждой точке гомогенности которой и на границе раздела ее фаз происходит перенос вещества, энергии или импульса при наличии истоков (стоков) последних.

Постулаты термодинамики

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

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

Некоторые общие положения

Термодинамические заряды и потенциалы системы. В 1930 г. Л. Онзагер доказал, что между независимыми потоками системы J_i (поток — изменение экстенсивной величины во времени, dq/dt) и независимыми термодинамическими силами X_j существует однозначная взаимосвязь

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

где m — число форм движения в системе (механическая, химическая, тепловая и т. д.); L_{ij} — коэффициент пропорциональности.

Р. Хаазе вслед за Л. Онзагером показал, что движущей силой процесса, протекающего в объеме, является градиент потенциальной величины, а в случае процесса на границе раздела фаз — напор потенциальной величины. Линейные однородные уравнения (1.1) Онзагера называют *феноменологическими законами*, а величины L_{ij} — *феноменологическими коэффициентами проводимости* или взаимности. Последние не являются ни термодинамическими, ни кинетическими коэффициентами, их физический смысл выясняется только при рассмотрении конкретной термодинамической системы. Поэтому Р. Хаазе назвал эти коэффициенты *сверхтермодинамическими*.

Справедливость уравнения Онзагера при зависимых силах и потоках гарантируется только при соответствующем выборе коэффициентов.

В работах Л. И. Седова, И. Д. Дьярмати, А. И. Вейника указывается, что при исследовании конкретных систем в качестве сил и потоков могут быть выбраны различные параметры или их производные. Однако целесообразно выбирать такие, которые характеризуют процесс с качественной и количественной сторон.

Обобщенные координаты. Физическая химия и химическая термодинамика по своей сущности являются математическими науками. В них все вычисления проводятся в абстрактной сфере математических величин. Физический мир переводится на язык математических соотношений, и этот перевод совершается при помощи координат. Действительно, не существует тепловой, механической, химической и многих других форм энергии. Есть лишь одна энергия. Однако для удобства описания сложных (реальных) систем принято «делить» энергию в соответствии с «различными формами» движения материи. И для каждой формы движения устанавливают определенные соотношения между параметрами системы. В этом случае естественно принять, что координаты системы устанавливают связь между точками некоторого гиперпространства (многомерного пространства с координатами q_i) и числами. После установления этого соответствия можно оперировать алгебраическими величинами. При этом лучше даже «забыть» об их физическом смысле. После необходимых математических вычислений абстрактные числа нужно перевести в реальные физические величины.

В химической термодинамике в качестве координат удобно брать экстенсивные q параметры. О системе, для описания которой необходимо знать n экстенсивных параметров, говорят, что она обладает n формами движения, а сами параметры $q_1, q_2, \dots, q_n$ называют *обобщенными координатами*. Эти координаты в термодинамике не обязательно должны иметь геометрический смысл. От n обобщенных координат $q_1, q_2, \dots, q_n$ требуется лишь, чтобы они полностью определяли состояние системы.

Обобщенные координаты, с качественной и количественной сторон характеризующие формы движения материи, будем называть *зарядами* системы (энтропия, объем, поверхность, электрический заряд и т. д.) и обозначать их символом q .

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

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

Правомерность этого уравнения подтверждена всем житейским опытом. Впервые для механических систем оно было в подобном виде использовано К. Каратеодори. Далее, для общего случая, математическое доказательство справедливости уравнения (1.2) было дано Дж. У. Гиббсом.

Особенность уравнения (1.2) заключается в том, что при его использовании исходные силы становятся для нас несущественными. Важны лишь их символы $F_1, F_2, \dots, F_n$. Это компоненты вектора в n -мерном пространстве. Таким образом, мы чисто абстрактно вводим понятие вектора ω в n -мерном пространстве. Будем называть этот вектор *обобщенной силой*, а величины F_i — *координатами обобщенной силы*.

Предположим, что $d\omega$ — полный дифференциал ω . Тогда эта функция называется *силовой*. Ее изменение обозначается dU , т. е.

$$dU = d\omega, \quad (1.3)$$

где $U = U(q_1, q_2, \dots, q_n)$.

В химической термодинамике и физической химии силовая функция U называется *внутренней энергией*.

Из уравнения (1.3) следует, что

$$dU = \frac{\partial U}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial U}{\partial q_2} dq_2 + \dots + \frac{\partial U}{\partial q_n} dq_n,$$

откуда $F_i = \partial U / \partial q_i$.

Компоненты силовой функции, сопряженные с зарядами системы, будем называть *потенциалами* $P_i = F_i$. Потенциалы системы с количественной стороны характеризуют форму движения материи. Следовательно, для термодинамической системы

$$dU = \sum_i P_i dq_i, \quad (1.4)$$

где $P_i = dU / dq_i$.

Правила выбора зарядов и потенциалов системы:

- 1) зарядом системы может служить только экстенсивная величина;
- 2) заряд с качественной и количественной сторон характеризует форму движения материи;

3) сопряженные с зарядом потенциалы с количественной стороны характеризуют форму движения материи;

4) произведение заряда на сопряженный потенциал должно иметь размерность энергии;

5) изменение внутренней энергии системы равно сумме произведений потенциалов на изменение сопряженного заряда.

Заряды и потенциалы системы обладают рядом специфических свойств, которые можно определить следующим образом:

1) всякий процесс однозначно характеризуется изменением зарядов q_i и сопряженных с ним потенциалов P_i ;

2) заряды в системе могут самопроизвольно перемещаться в направлении убывания сопряженного с ними потенциала. При этом перемещение зарядов определяет распределение потенциалов в системе;

3) заряды в системе самопроизвольно не уничтожаются и не возникают.

Термодинамические емкость и сопротивление системы. Изменение значения заряда, проходящего через систему, зависит от распределения потенциалов внутри системы, т. е. $q_i = q(P_j)$. В этом случае изменение заряда описывают уравнением

$$dq_i = \frac{\partial q_i}{\partial P_1} dP_1 + \frac{\partial q_i}{\partial P_2} dP_2 + \dots + \frac{\partial q_i}{\partial P_n} dP_n = \sum_{j=1}^n K_{ij} dP_j, \quad (1.5)$$

где $K_{ij} = \partial q_i / \partial P_j$ — термодинамическая емкость системы².

Из уравнения (1.5) следует, что термодинамическая емкость численно равна изменению заряда при изменении сопряженного потенциала на единицу. Например, термическая емкость системы

$$K_{ST} = dS/dT = \frac{\partial Q}{T} \frac{1}{dT} = C/T,$$

где C — теплоемкость системы.

Таким образом, термическая емкость системы прямо пропорциональна теплоемкости.

В свою очередь, распределение потенциалов в системе зависит от изменения зарядов, т. е. $P = P(q_i)$:

$$dP_i = \frac{\partial P_i}{\partial q_1} dq_1 + \frac{\partial P_i}{\partial q_2} dq_2 + \dots + \frac{\partial P_i}{\partial q_n} dq_n = \sum_j A_{ij} dq_j, \quad (1.6)$$

где $A_{ij} = \partial P_i / \partial q_j$ — термодинамическое сопротивление системы, которое численно равно изменению потенциала системы при изменении заряда на единицу.

² Для удобства записи воспользуемся следующим мнемоническим правилом: в подстрочных индексах при K будем писать символ заряда и символ потенциала. Например,

$K_{SP} = \partial S / \partial P$; $K_{VP} = \partial V / \partial P$ и т. д.

В общем случае $A_{ij} \neq 1/K_{ij}$. Однако, если $i=j$, то $K_{ii}=1/A_{jj}$ и $K_{jj}=1/A_{ii}$, т. е. собственная емкость системы обратно пропорциональна ее сопротивлению.

Знание зарядов и сопротивления необходимо прежде всего для расчета энергии системы. Действительно,

$$dU = \sum_i P_i dq_i = \sum_{i,j} P_i K_{ij} dP_j. \quad (1.7)$$

Если принять, что $K_{ii} = \text{const}$, то для одной формы движения

$$\Delta U = U_2 - U_1 = K_{ii} P_i^2 / 2.$$

Между термодинамической емкостью K_{ij} системы и проводимостью L_{ij} по Онзаггеру существует однозначная взаимосвязь. Для ее установления назовем *поток* изменение произвольного заряда во времени, т. е. $J_i = dq/d\tau$. В этом случае, по уравнению Онзаггера, $J_i = L_{ij} X_j$, а из уравнения (1.5) следует, что $\partial q / \partial \tau = K_{ij} \partial P_j / \partial \tau$. Из сопоставления этих уравнений получаем

$$K_{ij} \partial P_j / \partial \tau = L_{ij} \partial P_j / \partial x, \quad (1.8)$$

или

$$L_{ij} = K_{ij} \frac{\partial P_j / \partial \tau}{\partial P_j / \partial x}.$$

Уравнение (1.8) позволяет по значениям емкости (или сопротивления) системы рассчитать численное значение проводимости в произвольном сечении. Для этого необходимо знать градиенты потенциала и его изменение во времени.

Приведем некоторые примеры выбора зарядов и потенциалов системы.

1. При тепловой форме движения зарядом является энтропия, а сопряженным ей потенциалом — температура:

$$q \equiv S; P \equiv T.$$

Изменение тепловой формы движения $dU_T = T dS$. Емкость системы (по отношению к температуре):

$$K_{ST} = dS/dT = \frac{\partial Q}{T \partial T} = C/T;$$

$$L_{ST} = \frac{C dx}{T d\tau}.$$

Поток энтропии

$$J_S = dS/d\tau = L_S dT/dx = \frac{C \cdot dT}{T d\tau} = C d \ln T / d\tau.$$

Изменение внутренней энергии при изменении температуры:

$$dU_T = K_{ST} T dT = C dT,$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = C(T_2 - T_1).$$

2. При механической форме движения зарядом системы является ее объем, а сопряженным потенциалом — давление:

$$q \equiv V; P \equiv P.$$

Изменение внутренней энергии³ $dU_{\text{мех}} = -PdV$. Емкость системы по отношению к давлению

$$K_{VP} = -dP/dV = \beta V,$$

где $\beta = -1/V \cdot dV/dP|_T$ — изотермический коэффициент сжатия. Поток объема $J_V = dV/d\tau = L_V \cdot dP/dx = \beta V dP/d\tau$, изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \beta V P^2/2.$$

3. При химической форме движения зарядом химической системы является число молей (атомов, молекул), а потенциалом — ее химический потенциал:

$$q \equiv N_i \text{ (при } \sum n_i = 1); P \equiv \mu,$$

где N_i — молярная доля i -го компонента системы⁴. Емкость химической системы по отношению к молярной доле

$$K_{N\mu} = dN/d\mu = N_i/RT.$$

Поток химического заряда

$$J_N = N/(RT) d\mu/d\tau,$$

что совпадает с уравнением де Донде. Изменение внутренней энергии

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_{N'_i}^{N''_i} K_{N\mu} d\mu = RT(N''_i \ln N''_i - N'_i \ln N'_i).$$

4. При деформационной форме движения системы (упругой деформации) $q \equiv \varepsilon$ зарядом является деформация ε , а потенциалом — напряжение σ в системе: $q \equiv \varepsilon$, $P \equiv \sigma$. Емкость системы при деформации

$$K_{\varepsilon\sigma} = d\varepsilon/d\sigma = 1/E,$$

где E — модуль упругости Юнга.

Поток деформации

$$J_\varepsilon = 1/E \cdot d\sigma/d\tau,$$

а изменение внутренней энергии (работа упругой деформации):

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \sigma^2/(2E).$$

Изменение потоков заряда во времени (без учета диссипации заряда). Количество перенесенного заряда через произвольную площадку $d\Sigma$, не связанную с внешней поверхностью, в гомогенной среде можно описать уравнением

$$J_q = \int_{\Sigma} J'_q d\Sigma d\tau = \int_V \text{div } J'_q dV d\tau.$$

Для единицы объема

$$\frac{dq}{d\tau} = \text{div } J_q = \text{div } (LX) = \text{div} \left(L \frac{dP}{dx} \right), \quad (1.9)$$

³ Знак «минус» при P появляется в связи с тем, что с повышением давления объем системы уменьшается (во всех остальных случаях с повышением численного значения потенциала сопряженный заряд системы растет).

⁴ $N_i = n_i/\sum n_i$ (где n_i — число молей i -го компонента).

или

$$\frac{dq_i}{d\tau} = L_{ij} \frac{d^2 P_j}{dx^2}$$

при $L_{ij} = \text{const}$. Учитывая, что $dq_i = K_{ij} dP_j$, получаем

$$\frac{dP_i}{d\tau} = \frac{L_{ij}}{K_{ij}} \frac{d^2 P_j}{dx^2} = \frac{L_{ij}}{\bar{K}_{ij} \rho_j} \frac{d^2 P_j}{dx^2},$$

где $\bar{K} = K_{ij}/\rho_i$ — удельная термодинамическая емкость системы, приходящаяся на единицу массы; ρ — плотность компонента в системе. Для термической формы движения $q = S$, $P \equiv T$, $L \equiv \lambda$,

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{L}{K_{ST} \rho} \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{\lambda}{C_p} \frac{d^2 T}{dx^2},$$

что совпадает с уравнением теплопроводности Фурье. Для фильтрационных явлений $q \equiv V$, $P \equiv -P$,

$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{L_V}{K_{VP} \rho} \frac{d^2 P}{dx^2} = D_\Phi \frac{d^2 P}{dx^2},$$

что совпадает с уравнением Дарси.

Для химической формы движения $q \equiv N$, $P \equiv \mu$,

$$\frac{d\mu}{d\tau} = \frac{L_N}{K_{N\mu} \rho} \frac{d^2 \mu}{dx^2} = D_\mu \frac{d^2 \mu}{dx^2},$$

что совпадает с уравнением Фика — Хартли.

В случае малых концентраций между молярной и массовой концентрациями существует линейная взаимосвязь. С учетом этого получаем

$$\frac{dC}{d\tau} = D_c \frac{d^2 C}{dx^2},$$

что совпадает с уравнением Фика.

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

$$dU = \sum_{i=1}^2 P_i dq_i = T dS - P dV,$$

т. е. внутренняя энергия используется для описания системы в том и только в том случае, если в качестве *предикторов* (т. е. независимых переменных) выбраны экстенсивные параметры — заряды системы. Это не всегда удобно для описания системы (при заданных условиях эксперимента). Часто предиктором удобно выбрать давление (а не объем системы) или температуру (а не энтропию), которые легко замерить и регулировать. В этих условиях для описания состояния системы пользоваться внутренней энергией нельзя.

зя. Необходимо выбрать новую силовую функцию. Это делается с помощью преобразования Лежандра.

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

Для двух форм движения — тепловой и механической — возможны различные их сочетания (табл. 1)

Таблица 1

Выбор силовой функции

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

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

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

Силовая функция W произвольной системы

$$dW = \sum_{i=1}^m P_i dq_i + \sum_{i=m+1}^n q_i dP_i,$$

где

$$W = U - \sum_{i=1}^{n-m} (q_i P_i); \quad m < n.$$

Расчет внутренней энергии, энтальпии и энтропии вещества.

В тех случаях, когда исследуют тепловые процессы, силовую функцию чаще всего рассчитывают через теплоемкость. По определению, теплоемкость

$$C = \delta Q / dT.$$

Так как δQ является функцией процесса, то нельзя говорить о теплоемкости вещества безотносительно к процессу. В соответствии с этим различают C_p , C_v , C_Q , C_T , C_n , т. е. теплоемкости при изобар-

ном, изохорном, адиабатном, изотермическом и политропном процессах соответственно. Существуют процессы с отрицательной теплоемкостью (они могут, например, реализоваться в камере Вильсона и пресс-форме машины литья под давлением).

Как правило, литейщики работают в области относительно высоких температур (>270 К), поэтому расчеты термодинамических параметров ведут от стандартного состояния. В качестве стандартного состояния принимается система (фаза, компонент и т. д.) при температуре 298 К, давлении 0,1 МПа и при отсутствии растворов, т. е. в свободном состоянии.

Расчет энтропии⁵. По определению $dS = \delta Q/T$. Для изохорного процесса

$$dS = \delta Q/T|_V = \frac{\delta Q}{dT} \bigg|_V \frac{dT}{T} = C_V \frac{dT}{T}$$

$$S_{TV}^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_V}{T} dT. \quad (1.10)$$

Для изобарного процесса

$$dS = \delta Q/T|_P = C_P \frac{dT}{T}, \quad S_{TP}^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT.$$

Если внутри рассматриваемого интервала температур в веществе наблюдаются фазовые превращения, то температурный интервал разбивают на несколько частей:

$$S_{TP}^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{np}} \frac{C_P'}{T} dT + S_{np} + \int_{T_{np}}^T \frac{C_P''}{T} dT + \text{и т. д.} \quad (1.11)$$

Как правило, температурную зависимость теплоемкости выражают в виде полинома

$$C = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_{-2} T^{-2},$$

где a_0, a_1, a_{-2} — коэффициенты (приведены в справочниках).

Расчет внутренней энергии вещества. Ведется по уравнению

$$\Delta U_T^0 = \Delta U_{298}^0 + \int_{298}^{T_{np}} C_V' dT + \Delta U_{np} + \int_{T_{np}}^T C_V'' dT + \text{и т. д.} \quad (1.12)$$

Расчет энтальпии. Проводят по уравнению

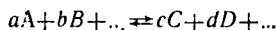
$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{np}} C_P' dT + \Delta H_{np} + \int_{T_{np}}^T C_P'' dT + \text{и т. д.} \quad (1.13)$$

Правило 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 со-

⁵ В примерах (1.10—1.13) и далее надстрочный индекс (0) параметра обозначает отсутствие раствора, а подстрочный (298) — стандартную температуру, от которой ведутся все дальнейшие расчеты.

ровождаться поглощением или выделением теплоты, а также совершением работы. Тепловой эффект реакции отождествляется с изменением: внутренней энергии для систем с $V = \text{const}$ ($Q_V = \Delta U$); энтальпии для систем с $P = \text{const}$ ($Q_P = \Delta H$). Правило Гесса устанавливает, что тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном объеме или при постоянном давлении, не зависит от промежуточных реакций и пути их протекания, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы. Во всех остальных случаях правило Гесса недействительно.

Закон Кирхгофа. Зависимость теплового эффекта от температуры определяют по уравнению Кирхгофа. Оно выводится следующим образом. Напишем химическую реакцию в общем виде



Изменение энтальпии этой реакции

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

где a, b, c, d — стехиометрические коэффициенты реакции. Изменение 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 $(\partial H / \partial T)_P = C_P$, то

$$\left. \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right|_P = dC_{PD} + cC_{PC} - aC_{PA} - bC_{PB} = \Delta C_P.$$

После интегрирования уравнения получаем

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT.$$

При условии, что $\Delta C_P = \text{const}$, интегрирование последнего уравнения дает

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{P_m}^0 (T - 298).$$

Следовательно, изменение энтальпии реакции при $\Delta C_P = \text{const}$ равно изменению ΔH_{298}^0 при стандартных условиях плюс разность сумм теплоемкостей конечных и исходных продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты и разность конечной и стандартной температур.

Изменение внутренней энергии рассчитывают аналогично, только вместо теплоемкости при постоянном давлении берут теплоемкость при постоянном объеме.

Расчет изменения энергии Гиббса. В соответствии с уравнением (1.10)

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 = & \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \\ & + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT. \end{aligned} \quad (1.13a)$$

Расчет энергии Гиббса ведут при следующих допущениях:

1) когда $\Delta C_P = 0$,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0;$$

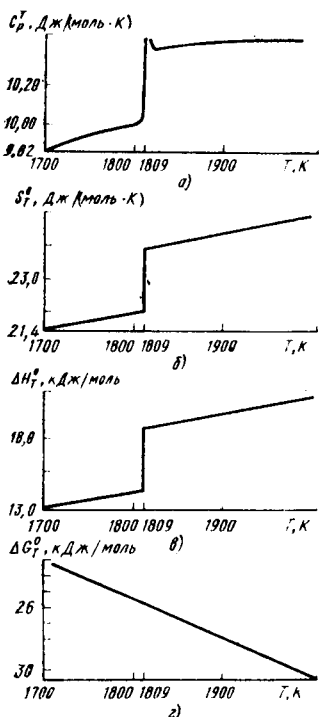


Рис. 1.1. Изменение теплоемкости (а), энтропии (б), энтальпии (в) и энергии Гиббса (г) с изменением температуры железа

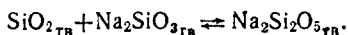
2) когда $\Delta C_p = \text{const} = \Delta C_{p_{\text{эм}}}$,

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T S_{298}^0 + \Delta C_{p_{\text{эм}}} (T - 298) - T \ln (T/298);$$

3) когда теплоемкость является функцией температуры, расчет ведут по уравнениям (1.13).

Следует отметить, что при температуре фазового превращения уравнение теплоемкости претерпевает разрыв. При этом на кривых зависимости внутренней энергии, энтальпии и энтропии появляется скачок, а на кривой изменения энергии Гиббса (и энергии Гельмгольца) — перегиб (рис. 1.1).

Пример 1. Частицы формовочной смеси при нагревании спекаются. Одной из причин спекания является реакция



Определить энергию Гиббса указанной реакции при 1000 К. Исходные данные для расчета приведены ниже

		$\text{SiO}_{2\text{TB}}$	$\text{Na}_2\text{SiO}_{3\text{TB}}$	$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{TB}$
ΔH_{298}^0 , кДж/моль		—859,3	—1518	—2398
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)		42,09	113,8	164,8
$C_{p_{298}}$, Дж/(моль·К)		44,48	111,8	156,6
a_0		46,9	130,3	185,69
$a_1 \cdot 10^3$		34,31	40,17	70,54
$a_{-2} \cdot 10^{-5}$		—11,3	—27,02	—44,64

Примечание. a_0 ; a_1 ; a_{-2} — коэффициенты в уравнении зависимости теплоемкости от температуры.

Решение. Подготовим исходные данные для расчета:

$$\Delta H_p^0 = \Delta H_{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}^0 - (\Delta H_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 + \Delta H_{\text{SiO}_2}^0) = -20700 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta S_p^0 = S_{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}^0 - (S_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^0 + S_{\text{SiO}_2}^0) = 8,91 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta C_{p, 298} = C_{p_{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}} - (C_{p_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}} + C_{p_{\text{SiO}_2}}) = 0,32 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta a_0 = 8,45; \Delta a_1 = -3,94 \cdot 10^{-3}; \Delta a_{-2} = -6,32 \cdot 10^{-5}.$$

Как следует из результатов расчета, изменение теплоемкости системы в процессе реакции мало:

$$\Delta C_{p_{\text{эм}}} = 0,32 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Следовательно, ожидать существенной зависимости энергии Гиббса от температуры не следует. Действительно, если пренебречь изменением теплоемкости процесса (т. е. принять $\Delta C_P = 0$), то

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = -20700 - 1000 \cdot 8,91 = -29610 \text{ Дж/моль.}$$

При $C_{P_{298}} = \text{const}$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 + \Delta G_{P_{298}}(T - 298) - T \Delta C_{P_{298}} \ln(T/298) = -29772,8 \text{ Дж/моль.}$$

Однако малость $\Delta G_{P_{298}}$ не всегда указывает на возможность пренебрегания температурной зависимостью. Например, для указанной реакции $\Delta C_{P_{1000}} = 4,4$ Дж/(моль·К) и вычисление ΔG_{298}^0 по уравнению (1.13) дает значение $\Delta G_{1000}^0 = -31183,8$ Дж.

В последнее время появились справочные данные для расчета энергии Гиббса по уравнениям вида

$$\Delta G = A + BT,$$

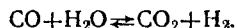
где А и В — коэффициенты, приводимые в таблицах, являются параметрами регрессивного анализа, проведенного по натурному эксперименту либо по машинному на ЭВМ.

Следует отметить, что эти уравнения имеют приближенный характер, так как ΔG не является линейной функцией от температуры (за исключением $\Delta C_P = 0$). Однако для большинства инженерных расчетов, проводящихся в сравнительно узком интервале температур, подобная аппроксимация обеспечивает достаточную точность расчетов.

Стандартные энергии Гиббса при образовании некоторых соединений (оксидов, сульфидов, нитридов, карбидов и т. д.) приведены [6, 17].

Для более точных расчетов необходимо учитывать изменения ΔH и ΔS во всем исследуемом интервале температур, однако практическая потребность в этом возникает сравнительно редко.

Пример 2. Определить энергию реакции Гана при 1650 ° (1923 К):



Решение. По следующим данным [6]:

	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂
A	—118000	—251070	—397000	0
B	—83,77	57,65	0,2	0

определяем коэффициенты уравнения стандартной энергии Гиббса

$$\begin{aligned} \Delta G_{1923}^0 &= -397000 - (-251070 - 118000) + [(0,2 - \\ &- (57,65 - (-83,77))] \cdot 1923 = -27930 + \\ &+ 26,32 \cdot 1923 = 22683,4 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Следует отметить, что реакция Гана в прямом направлении ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) протекает с выделением теплоты ($\Delta H < 0$). Однако при заданной температуре энергия Гиббса положительна, что указывает на протекание реакции в обратном направлении ($\text{CO}_2 + \text{H}_2$).

Матричная форма записи основного уравнения состояния системы. Как было показано ранее, в общем случае $dU = \sum P_i dq_i$. Для двух выбранных форм движения — тепловой и механической:

$$dU = TdS - PdV_c$$

В этом уравнении молчаливо допускается взаимонезависимость указанных форм движения, кроме выполнения энергетического баланса. Реально различные формы движения оказывают влияние друг на друга: напряженное состояние — на процесс распространения тепла; электрическое поле — на поверхностные процессы и т. д. Такое взаимное влияние можно выразить через коэффициенты емкости и сопротивления системы. Для этого в основном уравнении состояния (1.4) сделаем замену предикторов, но не по точечному преобразованию Лежандра, а путем введения емкости системы:

$$dq_i = K_{ij} dP_j.$$

При замене предикторов изменится и силовая функция, которую в общем случае будем обозначать символом W :

$$dW_i = \sum_{j=1}^2 P_j K_{ij} dP_j.$$

При $i=2$ получаем систему уравнений изменения энергии:

$$dW_{\text{тепл}} = TK_{ST}dT - TK_{SP}dP;$$

$$dW_{\text{мех}} = PK_{VT}dT - PK_{VP}dP.$$

Данную систему уравнений можно представить в матричной форме:

$$dW = [dW_{\text{тепл}} + dW_{\text{мех}}] = \begin{bmatrix} T & 0 \\ 0 & P \end{bmatrix} \cdot K_{ij} \cdot \begin{bmatrix} dT \\ dP \end{bmatrix}, \quad (1.14)$$

где

$$K_{ij} = \begin{bmatrix} K_{ST} & K_{SP} \\ K_{VT} & K_{VP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P & \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T \\ -\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P & \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \end{bmatrix}.$$

Величина K_{ij} (матрица коэффициентов термодинамических емкостей) есть не что иное, как якобиан от зарядов системы при выборе предикторами потенциалов (в данном случае T и P) системы, т. е.

$$J(S, V) = \frac{D(S, V)}{D(T, P)} \equiv J \left(\frac{S, V}{T, P} \right).$$

По записанному якобиану можно восстановить силовую функцию для заданных предикторов. Она получается по главной диагонали якобиана, где предикторы под знаком дифференциала записаны в знаменателе

$$dW = SdT + VdP = dG,$$

т. е. в данном случае силовой функцией является энергия Гиббса.

Сформулированное ранее правило выбора зарядов и потенциалов системы обеспечивает равенство перекрестных коэффициентов якобиана, что непосредственно следует из соотношения Онзагера $L_{ij}=L_{ji}$, в данном случае $K_{SP}=K_{VT}$.

Алгоритм построения якобиана не изменится, если предикторами выбраны смешанные параметры — и заряды, и потенциалы системы. Он позволяет выбирать силовую функцию для заданных ограничений на систему и все взаимосвязи внутри нее. Допустим, что необходимо определить зависимость давления паров металла от температуры. По условию, в данной задаче участвуют две формы движения — тепловая и механическая. Порядок построения якобиана и выбор силовой функции следующий:

1) в числителе якобиана — зависимые переменные, а в знаменателе — предикторы (для правильной записи необходимо располагать в одной вертикали заряды и потенциалы лишь одной формы движения):

$$J \left(\frac{P}{T} \right);$$

2) вписывают в якобиан сопряженные параметры:

$$J \left(\frac{P, S}{V, T} \right);$$

3) раскрывают якобиан. Проставляют знаки при членах якобиана. По коэффициентам главной диагонали восстанавливают силовую функцию. Из равенства перекрестных коэффициентов определяют основные закономерности для заданных условий эксперимента.

Правила выбора знаков при компонентах якобиана:

- 1) все заряды в знаменателе имеют знак «плюс»;
- 2) все заряды в числителе имеют знак «минус»;
- 3) все потенциалы в знаменателе имеют знак «плюс», кроме P ;
- 4) все потенциалы в числителе имеют знак «плюс», кроме P .

Для выбранного нами случая:

$$J \left(\frac{P, S}{V, T} \right) = \begin{bmatrix} -\frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T & -\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \\ -\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T & -\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V \end{bmatrix};$$

$$dW = -SdT - PdV = dF$$

— энергия Гельмгольца;

$$\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial Q}{\partial V} \Big|_T \approx \frac{\Delta U_{np}}{\Delta V_{np} T_{np}}.$$

В общем случае

$$J \left(\frac{q_1 \dots q_m, P_{m+1} \dots P_n}{P_1 \dots P_m, q_{m+1} \dots q_n} \right) = \begin{bmatrix} \bar{K}_{11} & \dots & K_{1,m} & A_{1,m+1} & \dots & A_{1,n} \\ K_{m,1} & \dots & K_{m,m} & A_{m,m+1} & \dots & A_{m,n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{m+1,1} & \dots & A_{m+1,m} & K_{m+1,m+1} & \dots & A_{m+1,n} \\ A_{n,1} & \dots & A_{n,m} & K_{n,m+1} & \dots & K_{n,n} \end{bmatrix},$$

где A_{ij} — термодинамическое сопротивление системы.

Вопросы для самоконтроля

1. Что представляют собой интенсивные и экстенсивные величины, их связь с обобщенными силами и обобщенными координатами?
2. В чем заключается физический смысл зарядов и потенциалов системы? Какова их взаимосвязь и отличие от обобщенных сил и координат?
3. Что такое силовая функция?
4. Каким образом выбирают силовую функцию для заданных условий эксперимента?
5. Если U и H — потенциальные силовые функции, можно ли считать, что $H=U+PV$? В чем смысл приведенного уравнения?
6. Можно ли считать закон Гесса «законом»?
7. В чем смысл термодинамической емкости системы?
8. Справедливо ли утверждение: «сопротивление системы обратно пропорционально проводимости»?
9. В чем принципиальное отличие матричной формы записи термодинамических уравнений от системы линейных уравнений?
10. Можно ли сравнивать матрицу емкостей (или смешанную матрицу) со структурной матрицей?

Глава 2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ¹

При изменении состояния равновесия гетерогенной системы вещество из одного агрегатного состояния может переходить в другое (например, кристаллизация, испарение), из одной фазы в другую (например, углерод из цементита в раствор аустенита) или в самостоятельную фазу при термообработке железоуглеродистых сталей. Такие переходы называют *фазовыми превращениями*.

¹ См. также [1, 5].

При фазовых превращениях значения многих термодинамических параметров изменяются скачкообразно. По П. Эренфесту, порядок фазового перехода определяется порядком тех производных силовой функции, которые скачкообразно изменяются в точке превращения. Например:

объем — первая производная от силовой функции по давлению

$$V = dH/dP|_S; \quad V = dG/dP|_T;$$

энтропия

$$S = dF/dT|_V; \quad S = dG/dT|_P.$$

Следовательно, испарение относится к *фазовым превращениям первого рода* и связано с тепловыми эффектами.

Фазовые переходы, при которых первые производные от силовой функции непрерывны (T , S , P , V), а вторые производные² изменяются скачкообразно, называют *фазовыми превращениями второго рода*. Эти превращения протекают без теплового эффекта (например, переход из магнитного состояния в немагнитное при температуре Кюри).

Наибольший практический интерес для литейщиков представляют фазовые превращения первого рода. Рассмотрим их на примере однокомпонентных систем.

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона

Это уравнение взаимосвязи между давлением и температурой в системе экспериментально установлено Б. П. Э. Клапейроном в 1834 г. и получено аналитическим путем в 1850 г. Р. Ю. Э. Клаузиусом.

Пример 1. Определить температуру кристаллизации цинка при 15 МПа в пресс-форме машины литья под давлением.

Решение. В данном примере фигурируют две формы движения — тепловая и механическая. Зависимость температуры кристаллизации цинка (фазового перехода первого рода) от давления определяют из условия равенства перекрестных коэффициентов якобиана:

$$J\left(\frac{T, V}{S, P}\right) = \begin{bmatrix} \frac{dT}{dS}|_P & -\frac{dT}{dP}|_S \\ \frac{dV}{dS}|_P & \frac{dV}{dP}|_S \end{bmatrix}.$$

Так как $L_{ij} = L_{ji}$, то

$$\frac{dT}{dP}|_S = -\frac{dV}{dS}|_P.$$

² Например, теплоемкость $C_P = Td^2G/dT^2|_P$, и т. д. коэффициенты термического сжатия

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dT}|_P = \frac{1}{V} \frac{d^2G}{dT^2}|_P \quad \text{и т. д.}$$

Зная, что

$$dS|_P = \delta Q/T|_P = \frac{dH}{T},$$

получаем

$$\left. \frac{dT}{dP} \right|_S = - \frac{dV}{dH} T \approx \frac{\Delta V_{кр}}{\Delta H_{кр}} T_{кр}. \quad (2.1)$$

Силовая функция, служащая для описания данного процесса, — энтальпия:

$$dW = TdS + VdP = dH.$$

Таким образом, искомую зависимость можно определять только при выборе в качестве предикторов (независимых переменных) — энтальпии и давления. Для ее нахождения необходимо знать изменение объема и энтропии системы при температурах превращения.

Справочные данные. При температуре кристаллизации цинка

$$\rho_{ж} = 6590 \text{ кг/м}^3; \rho_{пл} = 7140 \text{ кг/м}^3; \text{ атомная масса } 65,36 \text{ кмоль};$$

$$\Delta H_{кр} = 7277,7 \text{ Дж/моль}; T_{кр} = 673 \text{ К}.$$

Расчет.

$$\left. \frac{dT}{dP} \right|_S = \frac{65,37 \cdot (6590^{-1} - 7140^{-1}) \cdot 10^{-3} \cdot 693}{7277,7} = 7,17 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}.$$

При $P = 1,5 \cdot 10^7 \text{ Па}$ $\Delta T = 1,1 \text{ К}$.

Для алюминия $dT/dP = 5,88 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}$.

Пример 2. Определить давление паров магния при температуре модифицирования расплава чугуна (1673 К).

Решение. Как и в предыдущем примере, в задаче фигурируют две формы движения, однако набор предикторов в данном случае уже другой, следовательно, иной будет и силовая функция:

$$J \left(\frac{P, S}{V, T} \right) = \begin{bmatrix} - \left. \frac{dP}{dV} \right|_T & - \left. \frac{dP}{dT} \right|_V \\ - \left. \frac{dS}{dV} \right|_T & - \left. \frac{dS}{dT} \right|_V \end{bmatrix}.$$

Силовая функция для описания системы при указанных ограничениях

$$dW = -PdV - SdT = dF,$$

т. е. энергия Гиббса — Гельмгольца.

Из условия равенства перекрестных коэффициентов $L_{ij} = L_{ji}$

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_V = \left. \frac{dS}{dV} \right|_T = \frac{I_{np}}{T_{np} \Delta V_{np}} \Big|_T. \quad (2.2)$$

Внешне уравнение (2.2) похоже на уравнение (2.1), но по существу отличается от него.

При $T = \text{const}$ и относительно небольших давлениях можно воспользоваться уравнением Менделеева — Клапейрона:

$$PV = nRT.$$

Пологая $n=1$ и допуская, что объем конденсированной фазы намного меньше объема газовой, т. е. $V_{\text{газ}} - V_{\text{конд}} \cong V_{\text{газ}}$, получаем соотношение

$$V_{\text{пр}} = \left. \frac{RT}{P_{\text{пр}}} \right|_T.$$

Используя это соотношение совместно с уравнением (2.2), получаем

$$\frac{dP}{P_{\text{пр}}} = \frac{L_{\text{пр}}}{RT_{\text{пр}}^2} dT,$$

или

$$d \ln P = \frac{L_{\text{пр}}}{RT_{\text{пр}}^2} dT, \quad (2.3)$$

т. е. обобщенное уравнение Клаузиуса — Клапейрона. Его можно упростить, если принять следующие два условия.

1. $L_{\text{пр}}$ не зависит от температуры. Тогда

$$\ln P = -\frac{L_{\text{пр}}}{RT} + \text{const.}$$

Часто это уравнение представляют в виде

$$\lg P = A_0 + A_1/T + A_2 \lg T, \quad (2.4a)$$

где A_0 и A_1 , A_2 — некоторые экспериментальные коэффициенты, приводимые в справочной литературе.

Некоторые численные значения этих коэффициентов для случая испарения чистых металлов приведены в табл. 2. Если принять, что $L_{\text{пр}}/T_{\text{пр}}$, то уравнение Клаузиуса — Клапейрона будет иметь вид

$$\ln P = -\frac{\Delta S_{\text{пр}}}{R} + \text{const.} \quad (2.4b)$$

В соответствии с правилом, экспериментально установленным Ф. Т. Трутоном в 1884 г., молярная теплота ($L_{\text{исп}}$) испарения различных жидкостей при температуре их кипения под атмосферным давлением прямо пропорциональна температуре кипения (в градусах Кельвина), т. е.

$$L_{\text{исп}} = K_{\text{исп}} T_{\text{исп}},$$

где $K_{\text{исп}}$ — молярная энтропия испарения ($K_{\text{исп}} \sim S_{\text{исп}}$). Для большинства нормальных неассоциированных жидкостей

$$\Delta S_{\text{исп}} = 82...92 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для более точных расчетов необходимо при определении $S_{\text{исп}}$ учитывать температуру испарения. Кистяковский В. А. предлагает следующую зависимость:

$$\Delta S_{\text{исп}} = 36,6 + 44,095 \ln T_{\text{исп}}.$$

Для большинства металлов

$$\Delta S_{\text{исп}} = 21,2 + 4,58 \ln T_{\text{исп}},$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = -20868 + 33,83 \ln T_{\text{исп}}.$$

В крайнем случае энтропию испарения можно вычислить по энтропии плавления:

$$\Delta S_{\text{исп}}/\Delta S_{\text{пл}} = 11...12.$$

Значения экспериментальных коэффициентов

Элемент		A ₀	A ₁	A ₂
Название	Символ			
Иод	I ₂	34,953	— 168,932	15,167
Ртуть	Hg	2,281	— 2645,080	2,477
Фосфор	P ₄	38,942	— 8217,931	— 7,804
Калий	K	13,696	— 4795,961	— 1,332
Мышьяк	As ₄	65,036	— 11317,779	— 16,056
Натрий	Na	20,991	— 6423,135	— 3,414
Магний	Mg	33,460	— 9808,843	— 6,840
Серебро	Ag	18,947	— 15564,470	— 2,194
Алюминий	Al	19,057	— 17463,599	— 2,194
Медь	Cu	22,080	— 18871,408	— 3,025
Железо	Fe	39,332	— 25205,182	— 7,531
Кобальт	Co	37,821	— 26179,925	— 7,013
Палладий	Pd	40,221	— 26055,038	— 7,813
Бор	B	29,581	— 33076,735	— 4,644
Цирконий	Zr	13,767	— 29784,696	— 0,694
Молибден	Mo	19,953	— 32378,017	— 2,464
Сера суммарная	ΣS	31,278	— 5221,459	— 6,630
Селен суммарный	ΣSe	79,806	— 11480,400	— 21,071
Кадмий	Cd	18,071	— 6212,375	— 2,329
Цинк	Zn	22,799	— 7575,768	— 3,678
Теллур	Te ₂	56,342	— 11854,217	— 13,520
Кальций	Ca	28,296	— 10943,703	— 5,257
Барий	Ba	21,693	— 10310,990	— 3,414
Свинец	Pb	16,385	— 10400,668	— 1,897
Марганец	Mn	27,484	— 15932,813	— 4,599
Олово	Sn	22,356	— 18180,671	— 3,080
Бериллий	Be	8,235	— 14487,009	0,540
Хром	Cr	38,140	— 25055,598	— 7,049
Никель	Ni	58,418	— 30700,482	— 12,490
Кремний	Si	10,388	— 20957,218	0,486
Титан	Ti	42,566	— 30631,684	— 8,130
Ванадий	V	35,495	— 30699,942	— 6,176
Платина	Pt	13,656	— 27079,909	— 0,540
Углерод суммарный	ΣC	77,602	— 56999,666	— 16,284
Тантал	Ta	1,857	— 35414,934	2,617
Вольфрам	W	31,009	— 46682,551	— 4,931

2. Если принять, что теплота превращения зависит от температуры, например, в виде полинома

$$L_{np} = L_{np}^0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots + a_n T^n,$$

то решение уравнения Клаузиуса — Клапейрона примет вид

$$\ln P = \frac{L_{np}^0}{RT} + \frac{a_1}{R} \ln T + \frac{a_2}{R} T + \dots + (n-1) \frac{a_n}{R} T^{n-1}.$$

Наиболее часто это уравнение записывают в виде

$$\lg P = A/T + B \lg T + CT + \dots + D, \quad (2.5)$$

где A, B, C, D — экспериментальные (регрессионные) коэффициенты.

Для паров магния экспериментально найдена зависимость, Па:

$$\lg P = -6103,8/T + 9,26.$$

При $T = 1673$ К $\lg P = 5,61$; $P = 4,09 \times 10^5$ Па.

Если расчет вести по уравнению (2.4 а), то, пользуясь данными табл. 2, получаем следующие результаты:

$$\lg P = 5,55; P = 3,53 \times 10^5 \text{ Па.}$$

Отличие составляет около 15%, что допустимо для инженерных расчетов. При температуре кипения магния (1380 К) отличие не превышает нескольких процентов.

Для расчета условий фазовых превращений приведем некоторые значения теплофизических параметров:

а) по кристаллизации металлов:

	B	Cr	Fe	Mo	Nb
$T_{кр}, \text{К}$	2300	2171	1812	2880	2741
$\Delta H_{кр}^0, \text{кДж/моль}$	22,20	20,90	15,20	27,60	(26,40)
$S_{кр}, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	9,65	9,63	8,40	9,58	(9,63)

	Ti	V	W	Zr	Ni
$T_{кр}, \text{К}$	1940	2185	3650	2123	1726
$\Delta H_{кр}^0, \text{кДж/моль}$	15,50	(17,60)	35,20	16,70	17,6
$S_{кр}, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	7,99	(8,05)	9,64	7,87	10,2

б) по испарению металлов:

	Ca	Mg	S	Р _{красн}
$T_{исп}, \text{К}$	1765	1390	716	704
$\Delta H_{исп}^0, \text{кДж/моль}$	150,00	128,70	9,62	30,10
$S_{исп}, \text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$	84,99	92,59	13,44	42,76

в) по кристаллизации оксидов:

	Al_2O_3	CaO	SiO_2^*	TiO_2
$T_{кр}, \text{К}$	2303	2873	1986	2113
$\Delta H_{кр}^0, \text{кДж/моль}$	108,80	79,50	13,00	64,90
$S_{кр}, \text{кДж/(моль} \cdot \text{К)}$	47,24	27,67	6,55	30,72

* Кристобалит

Вопросы для самоконтроля

1. Есть ли принципиальное отличие между фазовыми превращениями первого и второго рода по Эренфесту?
2. В каких случаях с повышением давления температура фазового превращения понижается?

3. Можно ли представить условия, когда температура фазового превращения не зависит от давления?

4. Можно ли рассматривать химическую реакцию как фазовый переход?

5. Если повышение давления в системе увеличивает температуру фазового перехода, то всегда ли можно утверждать, что последнее ведет к увеличению давления в системе?

6. При $P=10^5$ Па и температуре плавления 234,3 К жидкая ртуть имеет плотность 13690 кг/м³, а твердая 14190 кг/м³. Какова температура плавления ртути при $3,78 \cdot 10^7$ Па, если теплота плавления 9,74 кДж/кг?

7. При изменении внешнего давления температура кипения жидкости меняется. Какой из следующих записей:

а) $\Delta H_{\text{исп}} = 62,5 \cdot 10^3 - 12,5T$;

б) $\Delta H_{\text{исп}} = 36,61 + 1915 \lg T$;

в) $\Delta H_{\text{исп}} = 89,12T$

можно выразить зависимость теплоты испарения от температуры и почему?

8. Какими точками начинается и кончается кривая зависимости давления насыщенного пара жидкости от температуры?

9. Зависимость давления (Па) насыщенного пара ртути от температуры выражается уравнением

$$\lg P = -2645/T + 2,477 \lg T + 2,281.$$

Каким уравнением можно выразить зависимость теплоты испарения (Дж/моль) ртути от температуры?

10. Зависимость давления (Па) насыщенного пара фреона CCl_2F_2 от температуры выражается уравнением

$$\lg P = 34,5 - 2406,1/T - 9,26 \lg T + 0,0037T.$$

Чему равно давление насыщенного пара и изменение энтропии при испарении 1 моль фреона при температуре 298 К?

11. Почему при нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический йод возгоняется?

Глава 3. СИСТЕМЫ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ. РАСТВОРЫ¹

Все металлы и сплавы, применяемые в литейном производстве, являются растворами (даже металлы, полученные методом зонной плавки, содержат до $10^{-6}\%$ примесей). Растворы существенным образом влияют на полноту протекания реакций и могут вызвать изменение направления реакции.

Растворами называют однофазные системы переменного состава, образованные не менее чем двумя независимыми компонента-

¹ См. также [1, 6, 10, 13].

ми. В этом отношении растворы схожи с механическими смесями, но отличаются от них своей гомогенностью и наличием возрастания энтропии при смешении компонентов. Растворы могут быть газообразными, жидкими и твердыми.

Для выражения состава растворов часто используют массовую долю C_i . В физической химии чаще пользуются молярными (атомными) долями N_i . Между этими концентрациями существует следующая взаимосвязь:

$$N_i = \frac{C_i/M_i}{C_1/M_1 + C_2/M_2 + \dots} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots},$$

где N_i — молярная доля компонента i ; n_i — число молей компонентов 1, 2, ...; C_i — массовые доли компонентов, %; M_i — молекулярные (атомные) массы компонентов i .

Для двухкомпонентной системы

$$N_i = \frac{C_i/M_i}{C_j/M_j + C_i/M_i}, \quad (3.1)$$

или

$$dN_i = \frac{M_j}{M_i} dC_i,$$

$$N_i = \frac{M_j}{M_i} C_i - \frac{1}{100}.$$

Таким образом, в разбавленных растворах молярная доля пропорциональна массовой доле (с коэффициентом пропорциональности $M_j \cdot 100/M_i$). Пропорциональность сохраняется и при других способах выражения концентрации в разбавленных растворах.

Для термодинамического описания состояния компонента в растворе пользуются *парциальными молярными характеристиками* g_i , под которыми понимают частные производные от соответствующих экстенсивных свойств раствора (в данном случае — зарядов системы) по числу молей данного компонента. Например, в общем случае объем системы не равен сумме объемов чистых компонентов, т. е.

$$V \neq \sum_{i=1}^n N_i V_i^0,$$

где V_i^0 — удельный объем, приходящийся на одну молекулу чистого компонента.

Объем системы можно выразить соотношением

$$V = \frac{\partial V}{\partial N_1} N_1 + \frac{\partial V}{\partial N_2} N_2 + \dots = \sum_i v_i N_i,$$

где

$$v_i = \left. \frac{\partial V}{\partial N_i} \right|_{T, P, N_{i \neq j}}, \quad (3.2)$$

поскольку $V(T, P, N_{i \neq j})$ — однородная функция первой степени относительно N_i .

Величина v_i называется парциальным объемом, отнесенным к одному молю (одной частице), или *молярным объемом*. Физический смысл заключается в приращении объема бесконечно большого количества раствора при добавлении одного моля j -го компонента.

Таким образом, парциальные молярные величины являются интенсивными. Парциальный молярный объем v_j имеет размерность 1 моль раствора, но в отличие от удельного объема может быть положительной или отрицательной величиной. Последнее означает, что добавление одного из компонентов к раствору приводит не к увеличению, а уменьшению общего объема системы. К подобным растворам относятся растворы кремния в железе и никеле.

Разбавленные растворы кремния в железе и никеле обладают не только отрицательным молярным объемом, но и отрицательной молярной энтальпией, которая составляет -41 и -111 кДж/моль соответственно. Эти значения найдены путем суммирования молярной энтальпии кремния ($\Delta H_{1873}^0 - \Delta H_{298}^0 = 91$ кДж) и изменения энтальпии растворения кремния при 1873 К в железе и никеле (-132 и -202 кДж соответственно). Следовательно, выделение энергии при взаимодействии кремния с железом и никелем превышает тот вклад в энтальпию раствора, который привносит 1 моль кремния, нагретого до 1873 К.

Приведенные примеры показывают, что парциальная молярная величина характеризует не только конкретный растворенный компонент, но и его состояние в определенном растворе.

Наряду с парциальными молярными характеристиками в теории растворов часто пользуются относительными величинами, которые в ряде случаев более четко выражают особенности растворов по сравнению с механическими смесями.

Относительная интегральная характеристика (Δg_m) — разность интегральной экстенсивной величиной (g_m) и соответствующей величиной, полученной путем аддитивного сложения характеристик чистых компонентов (g_i^0):

$$\Delta g_m = g_m - g_m^{\text{адд}} = g_m - \sum_i g_i^0 N_i. \quad (3.3)$$

Так, относительная интегральная молярная энтальпия — разность между энтальпией моля раствора и суммарной энтальпией чистых компонентов, взятых в тех же количествах: $\Delta H_m = H_m - \sum H_i^0 N_i$. Другими словами, ΔH_m выражает собой интегральную теплоту образования 1 моля раствора из чистых компонентов (интегральная теплота смешения).

Относительная парциальная величина (Δg) — разность между парциальной и соответствующей молярной характеристиками данного компонента

$$\Delta g_i = \bar{g}_i - g_i^0.$$

В качестве примера можно привести относительную парциальную энтальпию

$$\Delta H_i = \bar{H}_i - H_i^0,$$

которая представляет собой энтальпию растворения 1 моль компонента в бесконечно большом количестве раствора.

В теории растворов относительные величины принято делить на две составляющие

$$\Delta g_m = g_m^{\text{ид}} + g_m^{\text{изб}},$$

$$\Delta g_i = g_i^{\text{ид}} + g_i^{\text{изб}}. \quad (3.4)$$

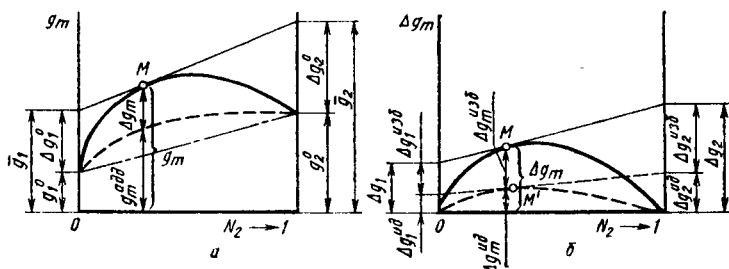


Рис. 3.1. Связь между интегральными и парциальными характеристиками в бинарном растворе:
а — абсолютные величины; б — относительные

— идеальную и избыточную соответственно. В идеальных растворах, по определению, избыточные функции равны нулю. Отклонения от идеальности характеризуются избыточной составляющей соответствующей экстенсивной величины. Связь между различными характеристиками раствора может быть выражена графически. На рис. 3.1, а верхняя кривая с точкой М отражает интегральные свойства g_m при изменении состава раствора во всем интервале концентраций. На осях ординат $N_1=0$ и $N_2=0$ молярные характеристики чистых компонентов — g_1^0 и g_2^0 соответственно. Если в точке М провести касательную к кривой, то точки пересечения этой касательной с осями ординат ($N_1=0$ и $N_2=0$) будут соответствовать парциальным характеристикам раствора ($\bar{g}_1$ и $\bar{g}_2$) при концентрации компонентов, отвечающих точке М.

Подобный графический метод удобен в практических расчетах.

Как следует из рис. 3.1, экстенсивными характеристиками являются:

$$g_m = N_1 \bar{g}_1 + N_2 \bar{g}_2 = g_1 + (1 - N_1)(\bar{g}_2 - \bar{g}_1),$$

$$\bar{g}_1 = g_m + (1 - N_1)(dg_m/dN_1),$$

$$\bar{g}_2 = g_m + (1 - N_2)(dg_m/dN_2).$$

На рис. 3.1, б верхняя кривая характеризует *относительное* значение того же интегрального свойства (Δg_m). Относительные парциальные величины Δg_1 и Δg_2 (в точке М) могут быть найдены графически — проведением касательной. Аналитические выражения для Δg имеют тот же вид, что и для g .

Не все экстенсивные величины в растворах изменяются пропорционально концентрации. К ним прежде всего относят энтропию и связанные с ней силовые функции, например ΔF и ΔG . Характер их изменения представлен на рис. 3.1, б пунктирной линией. Точки пересечения этой кривой с ординатами точки М делят величину Δg_m на две составляющие: идеальную и избыточную. Касательная к этой кривой в точке М' отсекает на ординатах $N_1 = 0$ и $N_2 = 0$ отрезки, равные $\Delta g_1^{\text{ид}}$ и $\Delta g_2^{\text{ид}}$, а отрезки Δg_1 и Δg_2 делятся на части $\Delta g_1^{\text{ид}}$ и $\Delta g_1^{\text{изб}}$ соответственно.

Знание этих парциальных величин позволяет вычислить связанные с ними другие парциальные величины. Для двухкомпонентной системы $g_m = N_1 \bar{g}_1 + N_2 \bar{g}_2$. Так как $N_1 + N_2 = 1$, $dN_1 = -dN_2$, то

$$dg_m = \bar{g}_1 dN_1 + \bar{g}_2 dN_2 = \bar{g}_1 dN_1 - \bar{g}_2 dN_1,$$

$$dN_1 = (\bar{g}_1 - \bar{g}_2) dN_1,$$

откуда

$$\bar{g}_1 = g_2 + dg_m/dN_1. \quad (3.5)$$

Химический потенциал системы с переменным числом частиц

В связи с тем, что мы ввели новую форму движения энергии — химическую, в уравнении (1.4) необходимо добавить член, учитывающий зависимость изменения энергии системы от энергии, приносимой перемещающимися частицами и пропорциональной их количеству. В соответствии с этим (при допущении $\sum n_i = 1$):

$$dU = TdS - PdV + \mu_i PN_i \quad (S, V = \text{const});$$

изменение энтальпии

$$dH = TdS + VdP + \mu_i dN_i \quad (S, P = \text{const});$$

изменение энергии Гельмгольца

$$dF = -SdT - PdV + \mu_i dN_i \quad (T, V = \text{const});$$

изменение энергии Гиббса

$$dG = -SdT + VdP + \mu_i dN_i \quad (T, P = \text{const}),$$

где μ_i — коэффициент пропорциональности:

$$\mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right|_{S, V, N}; \quad \mu_i = \left. \frac{\partial H}{\partial N_i} \right|_{S, P, N};$$

$$\mu_i = \left. \frac{\partial F}{\partial N_i} \right|_{T, V, N}; \quad \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T, P, N}.$$

Коэффициент μ_i называется химическим потенциалом компонента i и является мерой изменения характеристической функции при перемещении частиц из одной однородной части системы в другую.

В связи с тем, что в качестве предикторов системы чаще всего выбирают T и P , наибольшее распространение получило выражение химического потенциала через энергию Гиббса. Этому способствует и следующая закономерность: объем и энтропия системы, являясь величинами экстенсивными, обладают свойствами аддитивности. Таким образом, $U = f(S/N, V/N)$; $H = f(S/N, P)$; $F = f(V/N, T)$; $G = f(T, P)$. Это значит, что из перечисленных силовых функций лишь энергия Гиббса является потенциальной функцией и

$$dG/dN_i = \Delta G/\Delta N_i = \Delta G/N_i = \mu_i.$$

Уравнение Гиббса — Дюгема

Большинство литейных процессов протекает с изменением числа молей компонентов системы. Поэтому часто в качестве предиктора удобнее выбирать не число молей, а химический потенциал. В соответствии с этим изменится и выбор силовой функции. Для этого воспользуемся точечным преобразованием Лежандра при независимых переменных T, P :

$$dW = d(U + PV - TS - \sum \mu_i N_i) = -SdT + VdP - \sum N_i d\mu_i. \quad (3.6)$$

Уравнение (3.6) часто называют уравнением Гиббса — Дюгема.

Для изобарно-изотермической системы ($T, P = \text{const}$) в случае равновесия

$$dW = -\sum N_i d\mu_i = 0,$$

или

$$\sum N_i d\mu_i = 0 \quad (3.7)$$

(частный случай уравнения Гиббса — Дюгема).

Для двухкомпонентной системы при $n_1 + n_2 = 1$ уравнение (3.7) принимает вид

$$N_1 d\mu_1 + N_2 d\mu_2 = 0.$$

Разделив это уравнение на dN_1 (с учетом того, что $dN_1 = -dN_2$, а $d\mu_i/dN_j = A_{ij} = A_{\mu N}$ — термодинамическое сопротивление химической формы движения), получим еще одну форму записи уравнения Гиббса — Дюгема:

$$N_1 \frac{d\mu_1}{dN_1} = N_2 \frac{d\mu_2}{dN_2} = N_i \frac{d\mu_i}{dN_i} = N_t A_{i\mu N},$$

или

$$N_i A_i = N_i \frac{d\mu_i}{dN_i} = \text{const}, \quad (3.8)$$

т. е. произведение молярной концентрации компонента в растворе на термодинамическое сопротивление системы при равновесии есть величина постоянная. Уравнение (3.8) позволяет рассчитывать химический потенциал одного компонента по химическому потенциалу другого компонента.

Из уравнения (3.8) можно получить еще одну распространенную форму записи:

$$\frac{dP_i/dN_i}{P_i/N_i} = \frac{dP_j/dN_j}{P_j/N_j}.$$

Это уравнение справедливо для любых растворов, поэтому его часто используют в качестве критерия, позволяющего оценивать надежность экспериментальных измерений давления.

Идеальные совершенные растворы

Идеальные совершенные растворы образуют вещества с близкими физическими и химическими свойствами. В этом случае компоненты растворяются без изменения объема системы ($\Delta V_m = 0$, $\Delta v_i = 0$) и без выделения или поглощения теплоты ($\Delta H_m = 0$, $\Delta H_i = 0$) во всем интервале концентраций.

Фактором, который вызывает самопроизвольное образование раствора из чистых компонентов, является изменение энтропии. Для бинарной системы энтропия раствора

$$S = n_1 \bar{S}_1^0 + n_2 \bar{S}_2^0 + S_{\text{см}},$$

где n_1, n_2 — число молей компонентов; $\bar{S}_1^0, \bar{S}_2^0$ — парциальная молярная энтропия чистых компонентов; $S_{\text{см}}$ — энтропия смешения (растворения). Таким образом, энтропия раствора не является величиной аддитивной в полном смысле этого слова.

Появление энтропии смешения обусловлено тем, что термодинамическая вероятность нахождения частицы компонента раствора больше в объеме всей системы, чем в первоначальном объеме, приходящемся на этот компонент. Пусть ω_0 и ω_i — термодинамические вероятности нахождения частицы i -го компонента во всем

объеме $V_0 = \sum V_i$ системы или в его отдельной части V_i . Для оценки подобных систем используется информационно-структурная (или логическая мера Хартли) энтропия:

$$S_{\text{см}} = k \ln (\omega_i / \omega_0),$$

где k — постоянная Больцмана.

Преобразуем это выражение. Пусть в некотором объеме содержится M_1 молекул первого и M_2 молекул второго компонента. Если бы все молекулы были помечены, то число возможных перестановок составило $(M_1 + M_2)!$. Допуская, что молекулы каждого из компонентов неразличимы между собой, их перестановки не дадут нового состояния. Следовательно, число независимых перестановок составит $(M_1 + M_2)! / (M_1! + M_2!)$. Полученное выражение можно упростить, если воспользоваться формулой Стирлинга:

$$\ln(n!) = (n + 1/2) \ln n - n + 1/2 \ln(2\pi) \approx n \ln n - n$$

для больших n . С учетом того, что $M_1 = n_1 N_A$, $M_2 = n_2 N_A$ (где N_A — число Авогардо), $R = k N_A$, получим

$$\Delta S_{\text{см}} = -R(N_1 \ln n_1 + N_2 \ln n_2)$$

при допущении, что $n_1 + n_2 = 1$. В общем случае

$$\Delta S_{\text{см}} = -R \sum (N_i \ln N_i). \quad (3.9)$$

Уравнение (3.9) полностью совпадает с предложенной К. Э. Шенноном статистической, или вероятностной, мерой неопределенности (мерой Шеннона).

Парциальная молярная энтропия смешения

Химический потенциал компонента в растворе связан с парциальной молярной энтропией. Из уравнения (3.6) следует, что

$$\left. \frac{d\mu}{dT} \right|_{P, V} = - \left. \frac{dS}{dN} \right|_{T, P} = - \bar{S}_i|_{T, P} = R \ln N_i|_{T, P}.$$

Таким образом,

$$\Delta \bar{S}_{\text{см}} = \left. \frac{d\Delta S}{dN_i} \right|_{T, P, n, i \neq j} = -R \sum \ln N_i. \quad (3.10)$$

Но это уравнение не является точным².

² Действительно, если $S = N_i \ln N_i$, то $dS/dN_i = \ln N_i + 1$. При $N_i \rightarrow 0$ $|\ln N_i| \ll 1$. При достаточно больших молярных концентрациях пренебрегать единицей становится невозможным. Однако равноправно существуют два уравнения:

$$\Delta \bar{S}_{\text{см}} = \frac{d\Delta S_{\text{см}}}{dN_i} = -R \sum \ln N_i;$$

$$\Delta S_{\text{см}} = \int_0^N \Delta \bar{S}_{\text{см}} dN_i = -R \sum N_i \ln N_i.$$

Из уравнения (3.10) выводится уравнение химического потенциала:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln N_i. \quad (3.11)$$

Другие формы записи уравнения (3.11):

$$\mu_i = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P_i;$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, C) + RT \ln C_i;$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T, V) - RT \ln V_i$$

и т. д.

Образование раствора сопровождается также изменением других термодинамических параметров, например энергии Гиббса:

$$\Delta G_{\text{см}} = \sum (\mu_i - \mu_i^0) N_i, \quad (3.12)$$

где μ_i^0 — химический потенциал i -го компонента в свободном (до растворения) состоянии.

Полученные уравнения легли в основу определения совершенного раствора. *Совершенными растворами* называют системы, для которых выполняются следующие условия:

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{\text{см}} &= 0; \quad \Delta V_{\text{см}} = 0; \\ \Delta S_{\text{см}} &= -R \sum N_i \ln N_i; \\ \Delta \bar{S}_{\text{см}} &= -R \sum \ln N_i; \\ \mu_{\text{см}} &= \mu_i^0(T, P) + RT \ln N_i. \end{aligned} \right\} \quad (3.13)$$

Физический смысл химического потенциала. Энтальпия и энтропия системы могут быть представлены в виде двух относительных интегральных величин: связанной с количеством компонента в системе ($\Delta H_i^0, S_i^0$) и связанной с нахождением системы в растворе ($\Delta H_{i\text{см}}, S_{i\text{см}}, S_i = S_i^0 + S_{i\text{см}}$). В этом случае свободная энергия системы может быть представлена как

$$\Delta G_i = \Delta H_i^0 + \Delta H_{i\text{см}} - T(S_i^0 + S_{i\text{см}}).$$

Так как для идеального раствора $\Delta H_{i\text{см}} = 0$, $\Delta S_{\text{см}} = -R \ln N_i$, то

$$\Delta G_i = (\Delta H_i^0 - T S_i^0) + RT \ln N_i,$$

$$\left. \frac{d\Delta G_i}{dN_i} \right|_{P, T} = \frac{RT}{N_i} \Big|_{T, P}.$$

Кроме того, $dG/dN_i = \mu_i$. Следовательно, $\mu_i = RT/N_i$: химический потенциал численно равен энергии, приходящейся на 1 моль компонента в растворе, или термодинамическому сопротивлению.

Таким образом, химический потенциал характеризует состояние 1 моль компонента в растворе и связан с изменением энтропии смешения при растворении.

Расчет химического потенциала в совершенном растворе

Постановка задачи. Определить зависимость химического потенциала от температуры и концентрации компонента при образовании совершенного раствора.

Начальные и граничные условия: исходные компоненты находятся в свободном состоянии при стандартных условиях с молярной характеристикой $\mu^0(P, T)$.

Вывод уравнений. Рассмотрим систему с тремя формами движения (тепловой, механической и химической), находящимися во взаимодействии. Так как нас интересует зависимость $\mu = \mu(T, V)$ при образовании совершенного раствора, определим якобиан емкостей, в числителе которого должен находиться химический потенциал (функция), а в знаменателе — предикторы T и V :

$$J \left(\frac{\mu, S, P}{N, T, V} \right).$$

Раскроем якобиан

$$J \left(\frac{\mu, S, P}{N, T, V} \right) = \begin{vmatrix} \left. \frac{d\mu}{dN_i} \right|_{T, V} & \left. \frac{d\mu}{dT} \right|_{N, V} & \left. \frac{d\mu}{dV} \right|_{N, T} \\ - \left. \frac{dS}{dN_i} \right|_{T, V} & - \left. \frac{dS}{dT} \right|_{N, V} & - \left. \frac{dS}{dV} \right|_{N, T} \\ - \left. \frac{dP}{dN_i} \right|_{T, V} & - \left. \frac{dP}{dT} \right|_{N, V} & - \left. \frac{dP}{dV} \right|_{N, T} \end{vmatrix}. \quad (3.14)$$

Из равенства перекрестных коэффициентов $L_{12} = L_{21}$ получаем

$$\left. \frac{d\mu}{dT} \right|_{N, P} = - \left. \frac{dS}{dN_i} \right|_{T, P} = - \bar{S}_{i \text{ см}} = R \ln N_i|_{P, T}, \quad (3.15)$$

что совпадает с уравнением (3.11).

Для того чтобы найти зависимость химического потенциала от объема системы, необходимо воспользоваться равенством других перекрестных коэффициентов $L_1 = L_{31}$:

$$\left. \frac{d\mu}{dV} \right|_{N, T} = - \left. \frac{dP}{dN_i} \right|_{T, V} = - \bar{P}_i|_{T, V}.$$

Из этого соотношения получаем

$$\mu_i = \mu_i^0(V, T) - RT \ln \bar{V}_i|_{T, V}. \quad (3.16)$$

Аналогичным образом получают остальные (другие) формы записи выражения для химического потенциала.

Равновесие в гомогенной системе. Константа равновесия

При прогреве песчаной формы теплом отливки происходит термодеструкция органических компонентов с образованием оксида углерода. Перемещаясь в порах формы к внешней поверхности, оксид углерода взаимодействует с кислородом с образованием диоксида углерода. Рассмотрим условия равновесия реакции догорания монооксида углерода, протекающей в газовой среде литейной формы при независимых переменных T и P :



В результате химической реакции число частиц (молярная доля) каждого компонента газового раствора изменяется. Исчезающие компоненты увеличивают энтропию системы, а вновь образующиеся — уменьшают. В химической термодинамике принято стехиометрические коэффициенты образующихся компонентов писать со знаком «плюс», а убывающих — со знаком «минус». В этом случае изменение энтропии смешения

$$\Delta S_{\text{см}}^P = -R[(\sum n_{i_{\text{кон}}} \ln N_{i_{\text{кон}}}) - \sum (n_{i_{\text{нач}}} \ln N_{i_{\text{нач}}})] = -R \ln \Pi N_{i_{\text{нач}}}^{\nu_i},$$

где Π — произведение.

Для рассматриваемой реакции

$$\Delta S_{\text{см}} = n_{\text{CO}_2} \ln V_{\text{CO}_2} - (n_{\text{CO}} \ln N_{\text{CO}} + n_{\text{O}_2} \ln N_{\text{O}_2}).$$

Так как для химической реакции n_i есть не что иное, как стехиометрические коэффициенты ν_i реакции (коэффициенты при компонентах химической реакции), то

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{см}}^P &= -R \left[\sum_{i=1}^m (\nu_i \ln N_{i_{\text{кон}}}) - \sum_{i=m+1}^f (\nu_i \ln N_{i_{\text{нач}}}) \right] = \\ &= -R [2 \ln N_{\text{CO}_2} - (2 \ln N_{\text{CO}} + \ln N_{\text{O}_2})] = -R \ln \frac{N_{\text{CO}_2}^2}{N_{\text{CO}}^2 N_{\text{O}_2}}. \end{aligned}$$

Обозначим величину $N_{\text{CO}_2}^2 / (N_{\text{CO}}^2 N_{\text{O}_2})$ символом K_N . В этом случае

$$\Delta S_{\text{см}}^P = -R \ln K_N.$$

Покажем, что K_N есть величина постоянная в системе, где в качестве предикторов выбраны T и P . Действительно, равновесие всей системы при выбранных предикторах определяется из условия минимума изменения свободной энергии Гиббса:

$$d\Delta W = -SdT + VdP - \sum n_i d\mu_i.$$

При $T, P = \text{const}$ $\sum n_i d\mu_i = 0$ или для химической реакции

$$\sum \nu_i d\mu_i = 0.$$

Так как

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln N_i,$$

$$d\mu_i = RT d \ln N_i,$$

то

$$\sum \nu_i d\mu_i = RT \sum \nu_i d \ln N_i = RT \sum d \ln N_i^{\nu_i} = RT d \ln K_N.$$

При равновесии $d\Delta G = 0$ и $RT d \ln K_N = 0$.

Таким образом, при $T, P \neq 0$ получаем $d \ln K_N = 0$ и $K_N = \text{const}$, где

$$K_N = \prod_{N_i}^{\nu_i} = \text{const}. \quad (3.17)$$

Подводя итог, можно первоначальное уравнение изменения энергии системы в результате протекания гомогенной реакции представить в виде

$$dW = -SdT + VdP - RT d \ln K_N.$$

Величину K_N называют *константой равновесия*, выраженной через молярные доли компонентов реакции. При выбранных предикторах P и T константа равновесия не зависит от количественного соотношения участвующих в реакции веществ. Если изменить концентрацию одного из компонентов реакции, то изменятся концентрации и всех других веществ, но таким образом, что численное значение константы равновесия при выбранных численных значениях предикторов останется без изменений.

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

Другие формы записи константы равновесия (3.17)

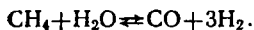
$$K_P = \prod P_i^{\nu_i}; \quad (3.17a)$$

$$K_C = \prod C_i^{\nu_i}, \quad (3.17b)$$

где K_P и K_C — значения константы равновесия, рассчитанные при $P_0 = \text{const}$ и $V_0 = \text{const}$ соответственно. Если $\sum \nu_i = \sum \nu_{i\text{кон}} - \sum \nu_{i\text{нач}}$, то $K_C = K_P = K_N$, а при $P_0 = 1$ ата (10^5 Па), $K_P = K_N$.

Учитывая, что появление константы равновесия связано с энтропией смешения компонентов, величину $-R \ln K$ можно рассматривать как заряд системы с переменным числом частиц. Для этого заряда сопряженным потенциалом является температура.

Пример 1. При изготовлении отливок методом литья по выжигаемым моделям возможна одна из реакций конверсии метана:



Определить состав газовой смеси после заливки металла в форму, если исходная смесь состояла из 1 моль метана и 0,1 моль паров воды, а $K_P=1$. Считать что других, кроме указанных в реакции, газов нет.

Решение. Составим материальный баланс реакции; моль:

	H ₂ O	CH ₄	CO	H ₂
Было до реакции	0,1	1,0	—	—
Ушло в реакцию	x	x	—	—
Образовалось в результате реакции	—	—	x	$3x$
В равновесии	$0,1-x$	$1,0-x$	x	$3x$

Общее число молей в реакции $1,1+2x$

Следовательно, уравнение константы равновесия можно записать в виде

$$K_P = \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{P_{CH_4} P_{H_2O}} = \frac{(3x/(1,1+2x))^3 (x/(1,1+2x))}{(1-x)/(1,1+2x) (0,1-x)/(1,1+2x)} = 1.$$

Решением этого уравнения является $x=0,098$ моль. Таким образом, в равновесной системе будет находиться: $CH_4=0,902$ моль; $CO=0,098$ моль; $H_2O=0,002$ моль; $H_2=0,294$ моль.

Изотерма химической реакции

Расчет направления и полноты химической реакций требует знания значения константы равновесия. Для ее вычисления рассмотрим переход гомогенной системы из неравновесного состояния в равновесное. В качестве предикторов выберем T и P . Переход из одного состояния осуществляется только при изменении концентрации компонентов системы. Обозначим неравновесную концентрацию компонента j через N'_j , а термодинамические характеристики через $\Delta S'$, $\Delta H'$ и $\Delta G'$.

Изменение свободной энергии неравновесной системы

$$d\Delta G' = -S^0' dT + V^0' dP - TR d \ln \prod N_j'^{v_j},$$

где

$$\prod N_j'^{v_j} = \frac{\prod N_{j \text{ кон}}'^{v_j}}{\prod N_{j \text{ нач}}'^{v_j}};$$

Π — знак произведения.

При $T, P = \text{const}$ $\Delta G' = -RT \ln \prod N_j'^{v_j}$.

Для равновесной системы

$$d\Delta G = -S^0 dT + V^0 dP - TR d \ln K_N = 0. \quad (3.18)$$

При $T, P = \text{const}$ $\Delta G = -RT \ln K_N = \text{const}$.

Изменение энергии перехода из неравновесного состояния в равновесное

$$\Delta G^0 = \Delta G_{\text{кон}} - \Delta G_{\text{нач}} = RT (\ln \prod N_j'^{v_j} - \ln K_N). \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) носит название полной *изотермы химической реакции*. В общем случае его решить невозможно, так как обычно число независимых переменных превышает число внешних ограничений на систему. Поэтому часто прибегают к следующему допущению: в качестве исходного (неравновесного) состояния выбирают систему, находящуюся в стандартном состоянии при отсутствии растворов, т. е. случай, когда все компоненты разделены ($N_1' = N_2' = \dots = N_n' = 1, \Sigma N_i' = 1$), так как не находятся в растворе. В этом случае $\Delta G^0 = -RT \ln K_N$, что внешне совпадает с уравнением (3.18). Но иначе и не могло быть, ведь мы искусственно выбрали систему с нулевой энтропией смешения, исключив в ней раствор.

Уравнение (3.18) является частным случаем полной изотермы химической реакции и его часто называют *изотермой химической реакции*.

Для системы с постоянным давлением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P;$$

с постоянным объемом

$$\Delta F^0 = -RT \ln K_C.$$

Учитывая, что

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S,$$

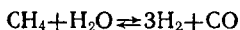
получим

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{S^0}{R};$$

$$\lg K = -\frac{\Delta H^0}{19,15 T} + \frac{\Delta S^0}{19,15},$$

если ΔH и ΔS выражены в джоулях.

Пример 2. Для реакции конверсии метана



определить константу равновесия и направление реакции при 1000 К, если

$$P'_{\text{CH}_4} = P'_{\text{H}_2\text{O}} = P'_{\text{H}_2} = P'_{\text{CO}} = 1; \Sigma P'_i = 1.$$

Решение.

$$\Delta G_P = \Delta G_{\text{CO}} + 3\Delta G_{\text{H}_2} - \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_{\text{CH}_4}$$

По работе [6] находим

$$\Delta G_P = 221470 - 249,92T, \text{ и } \lg K_P = -\frac{11565}{T} + 13,05 = 1,485; K_P = 30,55.$$

Таким образом, если исходные компоненты взяты в стандартном состоянии, то при 1000 К реакция практически полностью смещена вправо.

Однако, если $\frac{P'_{\text{H}_2} P'_{\text{CO}}}{(P'_{\text{H}_2\text{O}} P'_{\text{CH}_4})} > K_P$, то реакция будет смещена влево в том случае, если метан или пары воды будут отводиться из зоны реакции (например, вступать во взаимодействие с другими компонентами формы).

Правило фаз

Рассмотрим систему из K независимых компонентов, размещенных в Φ фазах. Обозначим химический потенциал каждого компонента μ_K^Φ (подстрочный индекс обозначает компонент, а надстрочный — фазу).

Состояние гетерогенной системы определяется температурой, давлением и концентрацией. Для того чтобы определить содержание K -го компонента в какой-либо фазе, необходимо знать содержание $(K-1)$ -компонента 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 системы должен быть одинаков при равновесии:

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

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

$$\dots \dots \dots$$

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

Таким образом, число независимых уравнений

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

Число независимых уравнений состояния термодинамической системы определяется числом термодинамических степеней свободы S и указывает, сколько независимых параметров 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. Следовательно, к числу степеней свободы необходимо добавить число неучтенных внешних параметров:

$$S = K - \Phi + f.$$

Это выражение называется уравнением Гиббса — Коновалова. В металлургии, литейном производстве, материаловедении обычно учитывают P и T или только T . В этом случае соответственно

$$S = K - \Phi + 2,$$

$$S = K - \Phi + 1.$$

Закон распределения для идеальных разбавленных растворов

Если в системе, состоящей из двух несмешивающихся фаз, находится компонент j , то он распределяется между этими фазами.

Условие равновесия третьего компонента определяется равенством химического потенциала этого компонента в различных фазах:

$$\mu_j^I = \mu_j^{II}.$$

Химический потенциал связан с концентрацией соотношениями

$$\mu_j^I = \mu_j^{0I}(P, T) + RT \ln N_j^I;$$

$$\mu_j^{II} = \mu_j^{0II}(P, T) + RT \ln N_j^{II}.$$

Из данных равенств получаем

$$\ln \frac{N_j^I}{N_j^{II}} = \frac{\mu_j^{0II} - \mu_j^{0I}}{RT}.$$

При постоянных температуре и давлении величины μ_j^{0I} и μ_j^{0II} являются постоянными, следовательно:

$$\ln \frac{N_j^I}{N_j^{II}} = \text{const},$$

$$\frac{N_j^I}{N_j^{II}} = \text{const}.$$

Величину N_j^I/N_j^{II} называют *коэффициентом распределения* и обозначают символом L_j ;

$$L_j = \frac{N_j^I}{N_j^{II}}. \quad (3.20)$$

При малых концентрациях N_j пропорциональна массовой концентрации. В этом случае

$$L_j = \frac{N_j^I}{N_j^{II}} \approx \frac{C_j^I}{C_j^{II}}. \quad (3.21)$$

В табл. 3 приведены численные значения коэффициентов распределения некоторых металлов в железе.

Коэффициент распределения есть величина постоянная, не зависящая от количества растворенного вещества, и определяется только природой растворителя и растворенного вещества, а также температурой. Зависимость L_j от температуры выражается уравнением

$$\frac{d \ln L_j}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (3.22)$$

где ΔH — изменение энтальпии при переходе компонента из одной фазы в другую.

Таблица 3

Коэффициент распределения примесей в δ -Fe и в жидком железе. Влияние 1% примеси на ПТК*

Элемент	Атомная масса	Коэффициент распределения		ПТК
		в δ -Fe	в жидком Fe	
Al	26,980	—	0,92	—
B	10,820	0,05	—	90
C	12,001	0,13	0,13	73
Co	58,940	0,90	0,92	1,8
Cr	52,010	0,95	0,95	1,0
Cu	63,540	0,56	0,56	7
H	1,010	0,32	—	—
Mn	54,940	0,84	0,84	3
Mo	95,950	0,80	0,70	2
N	14,010	0,28	—	—
Ni	58,710	0,80	0,80	3,5
O	16,000	0,62	0,10	11**
P	30,970	0,13	0,07	28
S	32,060	0,02	0,05	30
Si	28,090	0,66	0,66	12
Sn	118,690	—	—	10***
Ti	47,900	0,14	0,05	18
V	50,950	0,90	0,90	2
W	183,860	0,95	—	1

* ПТК — понижение температуры кристаллизации.

** При 0,16% растворенного кислорода.

*** При 0,03% растворенного олова.

Закон распределения имеет большое значение для анализа литейных процессов. Металл — шлак, металл — форма представляют собой пары несмешивающихся фаз, между которыми распределяются различные вещества. Например, науглероживание поверхностного слоя отливки наблюдается в формах, содержащих органические добавки или кокс. Наиболее качественная очистка металла обеспечивается диффузионным способом, когда на поверхность металла «наводят» шлак, не содержащий подлежащую удалению примесь.

Не менее важное значение имеет и распределение компонентов между жидкой и твердой фазами при кристаллизации металлов и сплавов. В этом случае

$$L_j = N_{j\text{тв}}/N_{j\text{ж}} \quad (3.23)$$

Если $L_j < 1$, то при кристаллизации (плавлении) жидкость обогащается примесью больше, чем твердая фаза. Именно это свойство распределения примесей используется при зонной очистке металлов. Если по металлическому стержню последовательно и многократно перемещать зону расплавленного металла (рис. 3.2), то примеси, распределяясь между жидкой и твердой фазами, по-

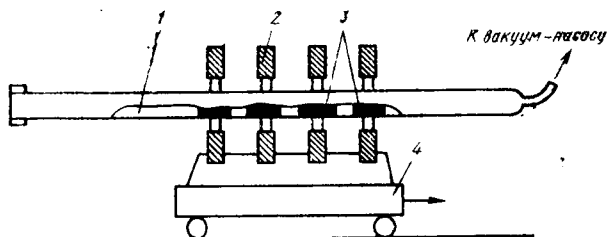


Рис. 3.2. Схема зонной плавки:
1 — слиток; 2 — нагреватель; 3 — расплавленные зоны; 4 — каретка

степенно перемещаются к концам стержня. Если перемещение расплавленной зоны по стержню идет направо, то на левом конце стержня накапливаются примеси с $L_i < 1$, а на правом — примеси с $L_i > 1$. Чем больше коэффициент распределения примеси, тем легче она удаляется. Зонная очистка позволяет получить металлы с концентрацией примеси, меньшей, чем концентрация одного атома примеси, на $10^6 \dots 10^9$ атомов основного металла.

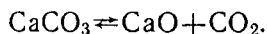
Константа равновесия гетерогенных реакций с участием газовой фазы

Рассмотрим случай, когда все участвующие в химической реакции конденсированные фазы не образуют между собой растворов. К таким реакциям может быть отнесен переход из конденсированного состояния в газообразное, например испарение или возгонка:



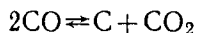
Число степеней свободы для подобных однокомпонентных систем $S = K - \Phi + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$. Это значит, что парциальное давление газа в этой системе является функцией только температуры.

К подобным реакциям можно отнести и реакции диссоциации, например карбоната кальция:



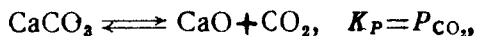
Число степеней свободы этой реакции $S = K - \Phi + 2 = 2 - 3 + 2 = 1$, т. е. парциальное давление диоксида углерода является функцией только температуры ($P_{\text{CO}_2} = f(T)$) и не зависит от количества карбоната кальция.

Для другой реакции, например Белла — Будуара,

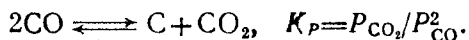


число степеней свободы $S = 2 - 2 + 2 = 2$, т. е. парциальное давление диоксида углерода в этой реакции уже зависит как от температуры, так и от начального давления CO в системе (либо от начального соотношения $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$).

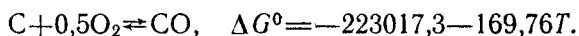
Как следует из правила фаз, количество конденсированной фазы не оказывает влияния на общее давление в системе³. Если учесть, что при переходе вещества из конденсированного состояния в газовую фазу его объем увеличивается более чем на 2 или 3 порядка, часто объемом конденсированной фазы при наличии газовой можно пренебречь. Учитывая сказанное, при написании константы равновесия, выраженной через давление, гетерогенных реакций с газовой фазой и при отсутствии растворов в конденсированных фазах, парциальные давления конденсированных фаз формально не учитываются. Следовательно, для реакции



а для реакции⁴



Зависимость константы равновесия от температуры. Величина ΔG^0 является однозначной характеристикой направления и полноты реакции только при заданной температуре. Для оценки температурной зависимости константы равновесия этой величиной пользоваться нельзя. Действительно, для реакции окисления углерода



С повышением температуры свободная энергия данной реакции понижается, из чего можно было бы сделать вывод, что и полнота реакции будет увеличиваться. В действительности это не так, и полученный вывод ошибочен.

Уравнение температурной зависимости константы равновесия, например для изобарно-изотермического процесса, определяется из уравнения (3.18):

$$\begin{aligned} \frac{d \ln K}{dT} &= \frac{d}{dT} \left(-\frac{\Delta G^0}{RT} \right) = \frac{d\Delta G^0/dT + \Delta G^0}{RT^2} = \\ &= \frac{T\Delta S^0 + \Delta G^0}{RT^2} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

Уравнение (3.24) называют *изобарой Вант-Гоффа для химической реакции*. При выборе в качестве предиктора объема системы соответственно изменится и силовая функция. В этом случае зависимость константы равновесия, выраженная через массовые или объемные доли, запишется соответственно:

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (3.24a)$$

(Это уравнение называют *изохорой химической реакции*.)

³ Это утверждение относится к сравнительно небольшим ($P < 10$ МПа) давлениям.

⁴ Обоснуйте, будет ли при сделанных допущениях изменяться численное значение константы равновесия по сравнению с исходным вариантом, когда учитываются парциальные давления компонентов над конденсированными фазами.

Из приведенных уравнений следует, что в координатах $\ln K_p - 1/T$ температурная зависимость константы равновесия (при условии $\Delta H = \text{const}$ или $\Delta U = \text{const}$) выражается прямой линией, угол наклона которой пропорционален тепловому эффекту реакции (рис. 3.3).

Как следует из уравнений (3.24) и (3.24a), равновесие обратимых реакций с повышением температуры смещается в сторону эндотермических реакций. Следует отметить, что изохора и изобара химической реакции представляют собой емкость химически реагирующей системы:

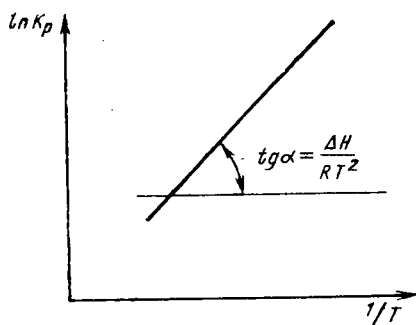


Рис. 3.3. Зависимость константы равновесия от температуры

$$K_{T,P} = \frac{dR \ln(K_p)}{dT} = \frac{R\Delta H}{T^2};$$

$$K_{T,C} = \frac{dR \ln(K_C)}{dT} = \frac{R\Delta U}{T^2}.$$

Зависимость константы равновесия от давления. Постановка задачи: требуется определить зависимость $K_N = K_N(P)$.

Решение. Так как сопряженным параметром константы равновесия (точнее, ее логарифма) является температура, а давления — объем, то для нахождения указанной зависимости требуется рассмотреть лишь две формы движения: химическую и механическую. Запишем якобиан таким образом, чтобы $R \ln K$ находился в числителе, а давление P — в знаменателе:

$$J \left(\frac{R \ln K, V}{T, P} \right) = \begin{bmatrix} \left. \frac{d(R \ln K)}{dT} \right|_P & \left. \frac{d(R \ln K)}{dP} \right|_T \\ - \left. \frac{dV}{dT} \right|_P & - \left. \frac{dV}{dP} \right|_T \end{bmatrix},$$

Из условия равенства перекрестных коэффициентов ($K_{ij} = K_{ji}$) получаем

$$\left. \frac{d \ln K}{dP} \right|_T = - \frac{1}{R} \left. \frac{dV}{dT} \right|_P = - \frac{\alpha \Delta V}{R},$$

где $\alpha = \frac{1}{V} (dV/dT)_P$ — изобарный коэффициент расширения. Из якобиана емкостей и сопротивлений системы может быть вос-

становлена и силовая функция, служащая для описания системы при данных ограничениях. В рассматриваемом случае это

$$dW = R \ln K dT - V dP = dE,$$

т. е. функция Гиббса — Дюгема.

Зависимость константы равновесия от объема. Рассмотрим якобиан, в числителе которого константа равновесия, а в знаменателе — объем:

$$J \left(\frac{R \ln K, P}{T, V} \right) = \begin{bmatrix} - \frac{dR \ln K}{dT} \Big|_V & - \frac{dR \ln K}{dV} \Big|_T \\ - \frac{dP}{dT} \Big|_V & \frac{dP}{dV} \Big|_T \end{bmatrix}.$$

Из условия $K_{ij} = K_{ji}$ получаем

$$\frac{d \ln K}{dV} \Big|_T = \frac{1}{R} \frac{dP}{dT} \Big|_V = \frac{\alpha}{R\beta} \Big|_V = \frac{\gamma P}{R} \Big|_V,$$

где $\gamma = \frac{1}{P} (dP/dT)_V$ — изохорный коэффициент давления; $\beta = -\frac{1}{V} (dV/dP)_T$ — изотермический коэффициент сжатия; $\alpha/(\beta\gamma) = P$.

Основные уравнения для разбавленных растворов

Основой для описания свойств разбавленных растворов служат два фундаментальных закона — Рауля и Генри, определяющие характер зависимости давления пара компонента над раствором от его концентрации. Оба закона первоначально установлены экспериментально и выполнялись с высокой точностью в ограниченных концентрационных интервалах.

Закон Рауля. В 1882—1888 гг. Ф. М. Рауль для разбавленных растворов малолетучих веществ сформулировал следующий закон⁵: давление насыщенного пара над раствором всегда меньше, чем давление пара над чистым растворителем, причем относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества, т. е.

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_B^0} = N_B,$$

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 ($P_i = P_i^0$ при $N_i = 1$); P_A — давление паров растворителя над раствором.

⁵ Раулем Ф. М. было установлено, что почти во всех растворах этому закону подчиняется поведение растворителя (главного компонента раствора) при низких концентрациях растворенного вещества. Таким образом, закон Рауля является предельным.

Так как для двухкомпонентной системы $1 - N_A = N_B$, то

$$P_A = P_A^0 N_A.$$

В общем случае

$$P_j = P_j^0 N_j. \quad (3.25)$$

Растворы, в которых это соотношение выполняется на всем интервале концентраций, называют *совершенными идеальными растворами*. Как правило, такие растворы образуются из компонентов, мало отличающихся по физико-химическим свойствам. Примерами могут служить расплавы Fe—Mn, Fe—Co, Cu—Ag, Ag—Au. Очевидно, что возможность описания реального раствора законом Рауля зависит от требуемой точности. Чем она ниже, тем большую часть растворов можно отнести к совершенным.

По закону Дальтона, общее давление пара P_0 над раствором равно сумме парциальных давлений паров компонентов. Для двухкомпонентной системы (рис. 3.4)

$$P_0 = P_A + P_B.$$

С учетом формулы закона Рауля

$$P_0 = P_A^0 N_A + P_B^0 N_B = P_A^0 - N_B (P_A^0 - P_B^0).$$

Рассмотрим систему, состоящую из двух компонентов А и В (рис. 3.5). Обозначим содержание этих компонентов в растворе через N_A и N_B , а в паре через N_A' и N_B' .

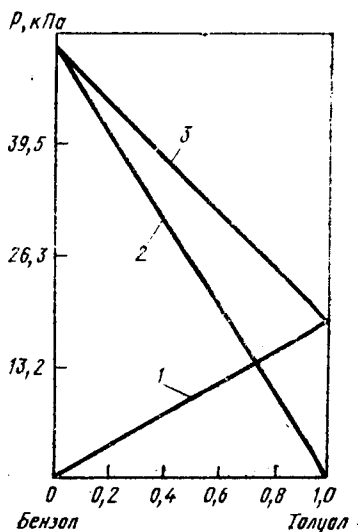


Рис. 3.4. Зависимость парциального и общего давлений в системе бензол (C_6H_6) — толуол (C_7H_8) при 298 К. Парциальные давления: 1 — толуола; 2 — бензола; 3 — общее давление

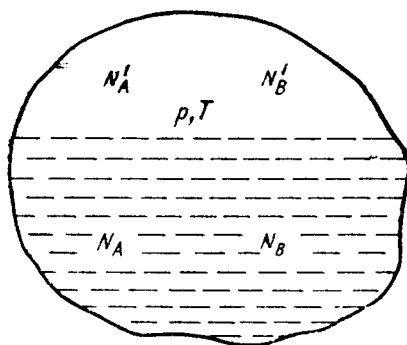


Рис. 3.5. Схема для определения состава пара над раствором

По закону Дальтона

$$P_A = PN'_A; \quad P_B = PN'_B.$$

По закону Рауля

$$P_A = P_A^0 N_A; \quad P_B = P_B^0 N_B.$$

Из приведенных уравнений получаем

$$\frac{N'_A}{N'_B} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \frac{N_A}{N_B},$$

или

$$\frac{N'_A}{1 - N'_A} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \frac{N_A}{1 - N_A}.$$

Таким образом, пар содержит относительно большее количество того компонента, парциальное давление паров которого над чистым компонентом выше.

Пример 3. Плавка и заливка литейных сплавов сопровождаются испарением металла, что изменяет химический состав отливки. Определить состав пара над расплавом стали Г13 (87% Fe и 13% Mn) при 1600 °C (1873 K), если известно, что при этой температуре $P_{Mn}^0 = 8705$ Па, а $P_{Fe}^0 = 15,9$ Па.

Решение. Определяем молярные доли компонентов стали при условии, что атомные массы железа и марганца примерно одинаковы:

$$N_{Fe} = \frac{\% Fe}{100} = 0,87, \quad N_{Mn} = \frac{\% Mn}{100} = 0,13.$$

Решая систему уравнений

$$\frac{N_{Mn}}{N_{Fe}} = \frac{8705 \cdot 0,13}{15,9 \cdot 0,87} = 81,8,$$

получаем

$$N_{Fe} = 0,012 (1,2\%); \quad N_{Mn} = 0,988 (98,8\%).$$

Таким образом, концентрация марганца в газовой фазе над расплавом стали Г13 более чем в 80 раз превышает концентрацию железа.¹

Температура кипения и кристаллизации разбавленных растворов. Необходимо найти взаимосвязь между температурой фазового превращения (тепловая форма движения) и концентрацией (химическая форма движения). Для этого исследуем якобиан, выбрав в качестве предикторов T и μ , т. е. наиболее приемлемый с точки зрения условий проведения эксперимента случай:

$$J \left(\frac{N, S}{\mu, T} \right) = \begin{bmatrix} -\frac{dN}{d\mu} \Big|_T & -\frac{dN}{dT} \Big|_{\mu} \\ -\frac{dS}{d\mu} \Big|_T & -\frac{dS}{dT} \Big|_{\mu} \end{bmatrix}.$$

Силовая функция для описания выбранной системы:

$$dG = -SdT - Nd\mu.$$

Из условия равенства перекрестных коэффициентов $K_{ij} = K_{ji}$ получаем

$$\left. \frac{dN}{dT} \right|_{\mu} = \left. \frac{dS}{d\mu} \right|_T = \left. \frac{\delta Q}{RT^2 \ln N} \right|_T = \left. \frac{\Delta \bar{Q}}{RT^2} N \right|_T,$$

учитывая, что $\delta Q/dN = \Delta \bar{Q}$ — парциальная энергия, подводимая (отводимая) к системе; $dS = \delta Q/T$. Разделяя переменные, окончательно получаем

$$\left. \frac{dT}{T^2} \right|_{\mu} = \frac{R}{\Delta H_{\text{пр}}} \left. \frac{dN}{N} \right|_T.$$

Так как закон Рауля справедлив для растворителя, то пределы изменения концентрации растворителя будем изменять от $N_0 = 1$ до $N_{\text{пр}}$; при этом температура фазового превращения будет изменяться от T_0 до $T_{\text{пр}}$. В этом случае

$$\begin{aligned} -\left. \frac{1}{T} \right|_{T_0}^{T_{\text{пр}}} &= \frac{R}{\Delta H_{\text{пр}}} \ln N \Big|_1^{N_{\text{осн}}} = \frac{R}{\Delta H} \ln N_{\text{осн}} = \\ &= \frac{R}{\Delta H} \ln (1 - N_{\text{пр}}) \approx -\frac{R}{\Delta H} N_{\text{пр}}, \end{aligned}$$

где $N_{\text{осн}}$ — молярная доля растворителя с температурой фазового превращения T_0 ; $N_{\text{пр}}$ — молярная доля примеси, при которой температура фазового превращения равна $T_{\text{пр}}$; $\Delta Q_{\text{пр}}$ — энергия, затрачиваемая внешней средой на систему.

Таким образом,

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_{\text{пр}}} - \frac{1}{T_0} &= \frac{R}{\Delta H_{\text{пр}}} N_{\text{пр}}; \\ T_{\text{пр}} &= T_0 - \frac{RT_0 T_{\text{пр}}}{\Delta Q_{\text{пр}}} N_{\text{пр}}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Правила выбора знаков: 1) для температуры фазовых превращений в процессах, связанных с подводом энергии от внешней среды, $\Delta Q_{\text{пр}} < 0$; 2) в случае выделения энергии во внешнюю среду $\Delta Q_{\text{пр}} > 0$.

В случае разбавленных растворов T_0 и $T_{\text{пр}}$ отличаются друг от друга незначительно и можно принять $T_0 T_{\text{пр}} \approx T^2$. Окончательно получаем

$$T_{\text{пр}} = T_0 - \frac{RT^2}{\Delta Q_{\text{пр}}} N_{\text{пр}}. \quad (3.27)$$

Из уравнения (3.27) следует, что изменение температуры фазового превращения не зависит от природы растворенного вещества, но

определяется только природой ($\Delta Q_{\text{пр}}$) растворителя. В фазовых переходах, связанных с подводом теплоты: кипения, испарения, возгонки и т. д., — примеси увеличивают температуру фазовых превращений, а в процессах с поглощением теплоты (например, при кристаллизации) — понижают температуры фазового перехода.

Пример 4. Определить температуру кристаллизации сплава железа с 0,51% С (точка В на фазовой диаграмме Fe—С), если температура плавления железа 1812 К, а теплота плавления 15,2 кДж/моль.

Решение. Прежде всего определим молярную концентрацию углерода в железе:

$$N_{\text{C}} = \frac{0,51/12}{0,51/12 + 99,49/55,85} = 0,0233.$$

Понижение температуры плавления железа с данной концентрацией углерода находим по формуле (3.27):

$$\begin{aligned} T_{\text{кр}} &= 1812 - 8,31 \cdot 1812^2 \cdot 0,0233 / 15200 = \\ &= 1812 - 41,85 = 1770 \text{ К } (1497^\circ\text{C}), \end{aligned}$$

что согласуется с опытными данными (1772 К или 1499 °С).

Если сплав содержит несколько компонентов примеси, то общее понижение температуры кристаллизации разбавленного раствора равно сумме парциальных понижений температур каждого компонента:

$$\Delta T_{\text{кр}} = \sum \Delta T_i,$$

где $\Delta T_i = \text{ПТК} \cdot [\%i]$ (см. табл. 2).

Пример. 5. Определить температуру кристаллизации стали, содержащей 0,25% С; 0,35% Si; 0,60% Mn; 1,00% Cr; 0,03% P; 0,04% S. Температура кристаллизации железа 1812 К.

Решение. По данным табл. 2 рассчитываем понижение температуры кристаллизации железа от каждого компонента:

0,25% С	$0,25 \cdot 73 = 18,25$
0,35% Si	$0,35 \cdot 13 = 4,55$
0,60% Mn	$0,60 \cdot 3 = 1,80$
1,00% Cr	$1,00 \cdot 1 = 1,00$
0,03% P	$0,03 \cdot 28 = 0,84$
0,04% S	$0,04 \cdot 30 = 1,20$

$$T_{\text{кр}} = 27,64 \text{ К}$$

Температура кристаллизации данной стали $T_{\text{кр}} = 1812 - 27,64 = 1784,36 \text{ К} = 1511,2^\circ\text{C}$.

Закон Генри. Если закон Рауля действует во всей области концентрации, но при этом описывает наиболее точно поведение растворителя, то закон, который был экспериментально описан У. Генри в 1803 г., наиболее точно описывает поведение растворенного вещества в области малых концентраций:

$$P_i = \Gamma_i C_i. \quad (3.28)$$

Концентрационный интервал, в котором реальные растворы подчиняются закону Генри, обычно колеблется от долей процента до нескольких процентов. Исключение составляют совершенные растворы.

Так как в разбавленных растворах между концентрациями, выраженными в различных единицах, существует прямая пропорциональность, то уравнение (3.28) справедливо при выражении концентрации в любых единицах. Чаще используют массовую процентную концентрацию.

Коэффициенты Γ_i и P_i^0 в общем случае не равны, так как последний служит коэффициентом пропорциональности в законе Рауля.

Растворы, подчиняющиеся законам Рауля или Генри, встречаются крайне редко. В большинстве случаев наблюдаются отклонения от указанных законов. Положительным отклонениям от закона Рауля соответствуют отрицательные отклонения от закона Генри, и, наоборот, отрицательным отклонениям от закона Рауля — положительные отклонения от закона Генри. Отклонение от закона Рауля связано с химической природой компонентов раствора. Если компоненты проявляют тенденцию к химическому взаимодействию при понижении температуры (например, в системе образуются химические соединения), то раствор характеризуется отрицательными отклонениями от раствора Рауля. К такому типу относятся расплавы железа с кремнием, алюминием, титаном, ванадием и рядом других элементов. Если, например, в растворе (расплаве) появилась тенденция к отталкиванию молекул, то отклонения от закона Рауля будут положительными. При больших отклонениях наблюдается расслоение на две несмешивающиеся жидкости. Примером могут служить расплавы Fe—Cu, Fe—Pb, Si—Pb, Al—K, Al—Pb и т. д. Из рис. 3.6 видно, что наибольшая степень отклонения наблюдается в области малых концентраций растворенного вещества. Подобная картина характерна для многих растворов (расплавов) металлов.

При исследовании идеальных разбавленных растворов делается допущение, что частицы растворенного вещества i находятся на достаточно большом расстоянии друг от друга и не взаимодействуют между собой. Другими словами, парциальная молярная энтальпия $\bar{H}_i$ в разбавленном растворе, а следовательно, и теплота растворения ΔH_i не зависят от концентрации:

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^\infty = \text{const}, \quad \Delta H_i = \Delta H_i^\infty = \text{const} \neq 0$$

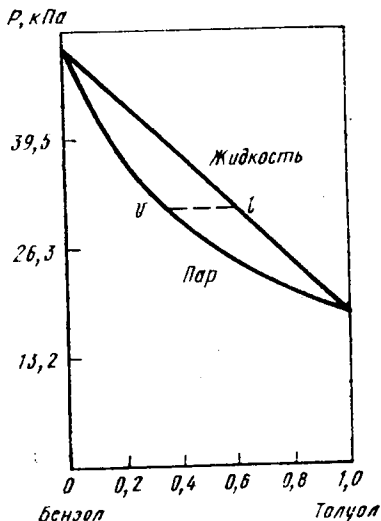


Рис. 3.6. Отклонения от закона Рауля в системе бензол — толуол при 298 К

(в данном случае ∞ означает, что величина ΔH_i относится к начальной области концентраций и имеет такое же значение, как и в бесконечно разбавленном растворе).

Следующее допущение заключается в том, что в отличие от идеальных совершенных растворов энтропию смешения представляют в виде суммы двух величин. Первая из них, A , связана с изменением состояния молекул (атомов, ионов) и, следовательно, в области разбавленных растворов не зависит от концентрации. Вторая, $R \ln C_i$, связана с увеличением объема и с изменением нахождения каждой из частиц раствора в различных объемах новой системы, т. е. пропорциональна $R \ln C_i$ (где C_i — концентрация компонента, выраженная в любых единицах). Таким образом,

$$\Delta S_i = A - R \ln C_i;$$

$$\Delta G_i = \Delta H_i^\infty - T(A - R \ln C_i).$$

Для 1 моля

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) - TA + RT \ln C_i = \psi_i^\infty + RT \ln C_i, \quad (3.29)$$

где

$$\psi_i^\infty = \mu_i^0(P, T) - TA.$$

Из уравнения (3.29) следует, что $\mu_i = \psi_i^\infty$ при $C_i = 1$. Чтобы рассчитать ΔC_i , необходимо кроме температуры и концентрации компонента знать параметры ΔH_i^∞ ; A ; ψ_i^0 . Их можно определить и экспериментально: при произвольных температуре и давлении необходимо не менее двух экспериментов для расчета ΔH^∞ и A .

Термодинамические функции растворителя в разбавленном растворе могут быть вычислены по уравнению Гиббса — Дюгема:

$$N_i \left. \frac{d\mu_i}{dN_i} \right|_{P, T} = RT,$$

откуда

$$d\mu_i = RT \frac{dN_i}{N_i} = RT d \ln N_i;$$

$$\mu_i = \mu_i^0(P, T) + RT \ln N_i.$$

Значение $\mu_i^0(P, T)$ определяют из условия $N_i = 1$.

В области малых концентраций поведение примесей в железе подчиняется закону Генри, а в области высоких концентраций — закону Рауля (см. рис. 3.7). Поведение железа (растворителя) в первом случае подчиняется закону Рауля, а во втором — закону Генри.

Активность. В реальных растворах частички растворенного вещества взаимодействуют как с растворителем, так и между собой. В этом случае необходимо учитывать энергии растворения ΔH_{ii} , ΔH_{ij} и ΔH_{jj} . Степень взаимодействия зависит от природы как растворителя, так и растворенного вещества. Величины, характе-

ризирующие термодинамические свойства раствора, в этом случае не являются аддитивными и зависят от состава раствора. Точную функциональную зависимость необходимо определять для каждой системы экспериментально.

Для подобных растворов Г. Н. Льюис (1907 г.) предложил сохранить вид закономерностей (3.9)—(3.11), введя вместо концентрации новую термодинамическую величину — активность. Она численно равна фиктивной относительной концентрации, которая, будучи подставлена в уравнения идеальных растворов, позволяет получить правильный ответ. Для идеального раствора численное значение активности компонента совпадает со значением концентрации.

По Льюису, между активностью и молярной долей компонента в растворе существует линейная зависимость

$$a_i = \gamma_i N_i, \quad (3.30)$$

где a_i — активность компонента в растворе; γ_i — коэффициент активности i -го компонента, суммарно выражающий степень отклонения исследуемого раствора от идеального.

Таким образом, для реальных систем

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_i. \quad (3.31)$$

В общем случае коэффициент активности может быть как больше единицы (положительные отклонения от закона Рауля), так и меньше единицы (отрицательные отклонения от закона Рауля).

Интегральная молярная энергия Гиббса для бинарной системы

$$\Delta G = N_1 \Delta \bar{G}_1 + N_2 \Delta \bar{G}_2 = N_1 RT \ln a_1 + N_2 RT \ln a_2.$$

При нормировке $0 \leq a_1 \leq 1$ и $0 \leq a_2 \leq 1$. Следовательно, $\Delta G < 0$ при любых значениях N_i . Выполнение этого условия возможно в следующих случаях:

если $\Delta H > 0$, то $\Delta S > 0$ и $T \Delta S > \Delta H$;

если $\Delta H = 0$, то $\Delta S > 0$;

если $\Delta H < 0$, то $\Delta S \geq 0$ и $|\Delta H| > T \Delta S$.

В случае, если $a_i = 1$, то $\mu_i = \mu_i^0$. Такое состояние называют *стандартным*. Найти стандартное состояние означает выбрать удобную начальную точку отсчета для последующих вычислений зависимости химического потенциала от состава раствора. По определению, в стандартном состоянии коэффициент активности i -го компонента должен быть равен единице.

Выбор стандартного состояния. Обычно изучают отклонение раствора либо от закона Рауля, либо от закона Генри. В металлургии и в литейном производстве за стандартное состояние для всех компонентов часто принимают состояние чистого вещества (т. е. рассматривают отклонение от закона Рауля для всех компонентов раствора) при заданных давлении и температуре ($a_i \rightarrow N_i$

при $N_i \rightarrow 1$). Такой выбор стандартного состояния принято называть *симметричным*. В этом случае стандартное значение химического потенциала μ^0 равно молярным энергиям Гиббса ΔG чистых компонентов: $\Delta G = \sum N_i \mu_i^0$. Разделение на растворитель и растворенное вещество чисто условно.

Как показывает опыт, максимальное отклонение от закона Рауля наблюдается в области малых концентраций (см. рис. 3.7). Коэффициент активности в бесконечно разбавленном растворе по отношению к чистому компоненту обозначают через γ_i^∞ . С увеличением концентрации N_i численное значение γ_i приближается к единице. Таким образом, γ_i характеризует отклонение закона Рауля от закона Генри.

При исследовании разбавленных растворов практически удобнее рассматривать отклонение в поведении раствора от закона Генри. Стандартным состоянием растворенного компонента является идеальный разбавленный раствор (при этом $\gamma_i = 1$). В этом случае предполагают, что поведение растворителя подчиняется закону Рауля, т. е. используют несимметричную нормировку:

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^0 + RT \ln(N_i \gamma_i); \\ \gamma_i &\rightarrow 1 \quad \text{при } N_i \rightarrow 1, \\ a_i^P &= N_i \gamma_i,\end{aligned}\tag{3.32}$$

где a_i^P — активность компонента в растворах по Раулю. И, наоборот, для растворенного вещества j

$$\mu_j = \mu_j^0 + RT \ln(N_j \varphi_j),\tag{3.33}$$

где φ_j — коэффициент активности растворенного компонента по отношению к бесконечно разбавленному раствору:

$$\begin{aligned}\varphi_j &\rightarrow 1 \quad \text{при } N_j \rightarrow 0; \\ a_j^\Gamma &= N_j \varphi_j,\end{aligned}$$

где a_j^Γ — активность компонента в растворе по Генри.

По закону Рауля, концентрация — безразмерная величина, поэтому может быть выражена только в молярных долях. Закон Генри инвариантен по отношению к выбору размерности концентрации. Поэтому при использовании молярных долей стандартным состоянием оказывается гипотетический раствор с концентрацией $N_i = 1$, но со свойствами идеального разбавленного раствора. Активности подобного раствора обозначают a_i^Γ , а коэффициент активности φ_i .

Значение химического потенциала не должно зависеть от выбора стандартного состояния. Следовательно, между активностью компонента по Раулю a_i^P и активностью компонента по Генри a_i^Γ должна существовать взаимосвязь. Определим ее следующим об-

разом. Запишем выражение для химического потенциала растворенного компонента, применив различную нормировку:
с одной стороны,

$$\mu_i^I = \mu_i^0 + RT \ln N_i + RT \ln \gamma_i$$

— для симметричной нормировки;
с другой стороны,

$$\mu_i^{II} = (\mu_i^0)' + RT \ln N_i + RT \ln \varphi_i$$

— для несимметричной нормировки.

При $N_i \rightarrow 0$

$$\gamma_i \rightarrow \gamma_i^\infty \quad \text{и} \quad \varphi_i \rightarrow 1,,$$

где γ_i^∞ — коэффициент активности по Раулю при бесконечном разбавлении раствора. Из условия $\mu_i^I = \mu_i^{II}$ следует, что

$$(\mu_i^0)' = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i^\infty,$$

откуда

$$RT \ln \gamma_i = RT \ln \varphi_i + RT \ln \gamma_i^\infty; \\ \gamma_i / \gamma_i^\infty = \varphi_i \quad \text{или} \quad a_i^P / a_i^G = \gamma_i^\infty. \quad (3.34)$$

Когда отклонения от закона Генри наблюдаются при массовой доле компонента более 1%, за стандартное состояние принимают раствор с массовой долей растворенного в нем компонента, составляющей 1%. В этом случае коэффициент активности обычно обозначают символом⁶ f_i и

$$a_i^G = f_i [\% i]. \quad (3.35)$$

В уравнении (3.35) связь между коэффициентами активности

$$\gamma_i / \gamma_i^\infty = f_i.$$

Это уравнение, предложенное в начале 80-х годов К. Люписом, является точным, если концентрация растворенного компонента выражена в молярных долях. Однако при использовании массовых долей для разбавленных растворов обычно ошибки малы и не превышают ошибок эксперимента в определении коэффициентов активности.

Следует отметить, что при выборе бесконечно разбавленного раствора в качестве стандартного состояния коэффициент активности f реального раствора с массовой долей 1% не равен единице.

⁶ В литературе по металлургии принято долю компонента i , например FeO, в растворе металла обозначать в квадратных скобках FeO, а в растворах шлака — в круглых (FeO).

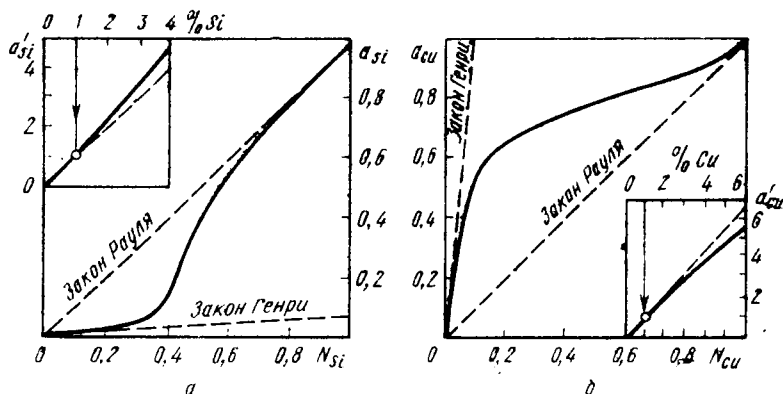


Рис. 3.7. Активность кремния при 1873 К (а) и меди при 1823 К (б) в сплавах с железом для стандартных состояний

На основных графиках (рис. 3.7) показаны активности кремния и меди в расплаве железа по отношению к чистому железу, а на вспомогательных — по отношению к 1 %-му раствору.

Некоторые экспериментальные данные о жидких разбавленных растворах на основе железа и никеля приведены в табл. 4.

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные данные о жидких разбавленных растворах на основе железа и никеля

Растворенный элемент i	Коэффициент активности γ_i^∞ при 1873 К	Теплота растворения ΔH_i^∞ , Дж/г-ат		Рекомендуемое уравнение для вычисления ΔG_i^∞ (Дж/г-ат) перехода $i_{\text{чист}} = [i]_{1\%}$
		экспериментальные данные	результаты расчета по известному значению γ_i^∞	
1	2	3	4	5

Растворитель — железо

Al	$4,90 \cdot 10^{-2}$	— 62700	—46816/—63536	—62700—23,8 Т
B	$4,00 \cdot 10^{-2}$	— 73150	50160/—67716	—73150—12,3 Т
Сг _р	$5,70 \cdot 10^{-1}$	22572	—	22572—42,2 Т
Ca	$2,27 \cdot 10^{-3}$	—	120384/163020	163020—58,5 Т
Co	$1,07 \cdot 10^0$	—	1045/1421	1421—38,9 Т
Cr	$1,00 \cdot 10^0$	—	0/0	0—37,6 Т
Cu	$8,60 \cdot 10^0$	47109	33440/45144	47109—46,6 Т
1/2 H _{2r}	—	36450	—	36450+30,4 Т
Hf	$4,30 \cdot 10^{-3}$	—114950	—	—114950—31,3 Т
Ce	$3,40 \cdot 10^{-2}$	— 71896	—	—71896—30,2 Т
Mn	$1,30 \cdot 10^0$	—	4096/5517	5518—39,1 Т
Mo	$1,00 \cdot 10^0$	—	0/0	0—10,23 Т
1/2 N _{2r}	—	1045	—	2500+20,6 Т
Ni	$6,60 \cdot 10^{-1}$	— 17974	—6521/—8819	—17974—32,6 Т
1/2 O _{2r}	—	—117040	—	—117040— 2,89 Т

1	2	3	4	5
1/2 P _{2r}	—	—140030	—	—140030—9,6 T
Pb	8,50·10 ²	212344	104918/142120	212344—106,2 T
1/2 S _{2r}	—	—71896	—	—71896—10,3 T
Si	1,30·10 ⁻²	—131670	—103664/—140450	—131670—17,3 T
Sn	2,15·10 ⁰	18810	11870/16051	18810—48,5 T
Ti	3,70·10 ⁻²	—69388	—50996/—69388	—69388—27,3 T

Растворитель—никель

Al	2,50·10 ⁻⁴	—150480	—128744/—173889	—150480—18,8 T
B	8,30·10 ⁻³	—100320	—	—100320—10,5 T
Cr _p	3,20·10 ⁻¹	40964	—	40964—47,9 T
Ca	6,10·10 ⁻¹	—	—78817/—10576	—10576—33,7 T
Cr	6,00·10 ⁻¹	—13794	—7940/—10870	—13794—34,3 T
Cu	2,21·10 ⁰	15675	11955/16135	15675—41,0 T
1/2 H _{2r}	—	20064	—	20064+35,1 T
Hf	3,60·10 ⁻⁵	—216106	—	—216106—17,4 T
Fe	3,55·10 ⁻¹	—40964	—16135/—21796	—30964—24,8 T
Ce	2,40·10 ⁻³	—128326	—	—128326—22,8 T
Mn	1,00·10 ⁰	—	0/0	0—38,2 T
1/2 N _{2r}	—	68970	—	68970+18,6 T
Nb	1,70·10 ⁻³	—134178	—	—134178—23,2 T
1/2 O _{2r}	—	—71478	—	—71478+1,8 T
1/2 P _{2r}	—	—252064	—	—252064+2,0 T
1/2 S _{2r}	—	—122056	—	—122056+17,1 T
Si	1,40·10 ⁻⁴	—201476	—137940/—186846	—201476+1,8 T
Ti	1,90·10 ⁻⁴	—183502	—133342/—179990	—183502—9,8 T
Pd	1,68·10 ⁰	11495	8067/10868	11495—45,1 T
Ta	8,20·10 ⁻⁴	—149226	—	—149226—26,8 T
V	1,10·10 ⁻²	—103664	—70224/—94886	—103664—19,2 T
Zr	3,00·10 ⁻⁵	—201894	—161765/—219450	—201894—20,5 T

Примечания: 1. В числителе — данные, полученные с использованием теории регулярных растворов, в знаменателе — данные, полученные с использованием теории квазирегулярных растворов. 2. Стандартным состоянием для всех элементов, кроме углерода и газов, служит чистая жидкость ($T=1873$ K; $P=0,1$ МПа). 3. Значения γ_i^∞ при других температурах могут быть определены из выражения: $\Delta G_i^\infty = RT \ln \gamma_i^\infty + RT \ln N_{i,1\%}$, где $N_{i,1\%} = M_i/(100 \cdot M_i)$, M_i — молекулярная масса.

Пример 6. Определить коэффициент активности, активность компонента в бинарном растворе (точка А, рис. 3.8) и парциальные молярные энергии Гиббса, если известно, что коэффициент активности компонента 2 в бесконечно разбавленном растворе $\gamma_i^\infty = 0,25$.

Решение. При молярной доле компонента 2, равной 0,7, его активность относительно чистого компонента составляет 0,35. По отношению к чистому компоненту.

1) коэффициент активности

$$\gamma_2 = a_2/N_2 = 0,35/0,7 = 0,5;$$

2) парциальная молярная энергия Гиббса

$$\Delta \bar{G}_2 = RT \ln 0,35.$$

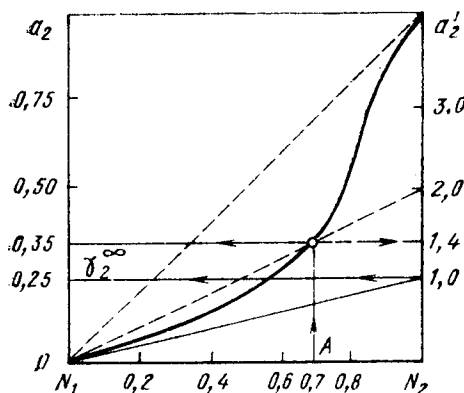


Рис. 3.8. Область выполнения законов Рауля и Генри для бинарного раствора

По отношению к бесконечно разбавленному раствору:

1) коэффициент активности

$$\varphi_2 = \gamma_2 / 8_2^\infty = 0,5 / 0,25 = 2;$$

2) активность $a_2 = \varphi_2 N_2 = 2 \cdot 0,7 = 1,4$;

3) парциальная молярная энергия Гиббса $\Delta \bar{G}_2^I = RT \ln 1,4$. Разность энергий Гиббса, обусловленная различным выбором стандартного состояния:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{G}_2 - \Delta \bar{G} &= RT \ln 0,35 - RT \ln 1,4 = \\ &= -1,386 RT. \end{aligned}$$

Пример 7. По следующим значениям активности меди в сплавах с железом (при 1823 К):

N_{Cu}	1,00	0,792	0,626	0,467	0,217	0,061	0,023	0,015
a_{Cu}	1,00	0,888	0,870	0,820	0,730	0,424	0,183	0,119

Определить коэффициент активности и активность меди относительно бесконечно разбавленного раствора.

Решение.

$$\gamma_{Cu} = a_{Cu} / N_{Cu}; \quad \varphi_{Cu} = \gamma_{Cu} / \gamma_{Cu}^\infty;$$

$$a'_{Cu} = \varphi_{Cu} N_{Cu}.$$

О г в е т ы:

N_{Cu}	1,000	0,792	0,626	0,467	0,217	0,061	0,023	0,015
γ_{Cu}	1,000	1,212	1,390	1,756	3,364	6,951	7,930	7,930
φ_{Cu}	0,126	0,141	0,175	0,221	0,424	0,877	1,000	1,000
a'_{Cu}	0,126	0,112	0,110	0,103	0,092	0,053	0,023	0,015

Примечание. Для многофазных систем допускается выбор различных стандартных состояний в разных фазах для одного и того же i -го компонента.

Определение коэффициента активности по экспериментальным данным. Если использовать уравнение Гиббса — Дюгема, то по коэффициенту активности одного компонента можно определить коэффициент активности другого. Действительно, из уравнения

$$\sum N_j d\mu_j = 0$$

можно получить для двухкомпонентной системы

$$N_1 d \ln \gamma_1 + N_2 d \ln \gamma_2 = 0,$$

откуда

$$\ln \gamma_2 = \ln \gamma_2^* - \int_{\ln \gamma_1 \text{ при } N_2=1}^{\ln \gamma_1 \text{ при } N_2=N_2} - \frac{N_1}{N_2} d \ln \gamma_1, \quad (3.36)$$

где γ_2^* — значение коэффициента активности для исходного стандартного состояния компонента 2.

Пример 8. Рассчитать коэффициент активности меди в сплаве с цинком при $N_{Zn}=0,2$. Экспериментально определено парциальное давление паров цинка $P_{Zn}^0=4,05 \cdot 10^5$ Па над жидким расплавом Cu—Zn при 1333 К.

N_{Zn}	0,8	0,6	0,45	0,3	0,2	0,15	0,1
P_{Zn} , Па	$3,2 \cdot 10^5$	$2,19 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^5$	$6,08 \cdot 10^4$	$2,40 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$

Решение. Активность цинка, по закону Рауля, $a_{Zn}=P_{Zn}/P_{Zn}^0$ и коэффициент активности $\gamma_{Zn}=a_{Zn}/N_{Zn}$.

N_{Zn}	0,800	0,600	0,450	0,300	0,200	0,150	0,100
a_{Zn}	0,790	0,540	0,319	0,150	0,069	0,030	0,015
γ_{Zn}	0,987	0,900	0,709	0,500	0,295	0,197	0,150

Интегрирование уравнения (3.36) будем вести в пределах от $\gamma_{Cu}|_{N_{Zn}=0}$ до $\gamma_{Cu}|_{N_{Zn}=0,2}$. При $N_{Zn} \rightarrow 0$ $N_{Cu} \rightarrow 1$. Выбирая симметричную нормировку, получаем $\gamma_{Cu}=1$ при $N_{Cu}=1$. Таким образом,

$$\ln \gamma_{Cu}|_{N_{Zn}=0,2} = - \int_{\ln \gamma_{Zn} \text{ при } N_{Zn}=0}^{\ln \gamma_{Zn} \text{ при } N_{Zn}=0,2} \frac{N_{Zn}}{N_{Cu}} d \ln \gamma_{Zn} = -0,13; \quad \gamma_{Cu}|_{N_{Zn}=0,2} = 0,878$$

Примечание. Решение уравнения (3.36) легче проводить графическим путем, используя, например, метод трапеций или Симпсона. Однако не представляет труда подобрать уравнение регрессии

$$N_{Zn}/N_{Cu} = f(\ln \gamma_{Zn}).$$

Например, для данного случая

$$\frac{N_{Zn}}{N_{Cu}} = 0,165 - \frac{0,161}{\ln \gamma_{Zn}} - \frac{1,447 \cdot 10^{-3}}{(\ln \gamma_{Zn})^2}.$$

Дальнейшее решение задачи на ЭВМ не представляет сложности.

Реальные растворы

Как было предложено Г. Н. Льюисом, для расчета реальных растворов используют уравнения изменения термодинамических параметров в идеальных растворах, заменяя значения истинных концентраций активностями компонентов. Если за основу выбирают идеальный совершенный раствор, то численное значение активности вычисляют по отношению к чистому компоненту. Изменение энергии Гиббса при переходе этого компонента в жидком состоянии в раствор

$$J_{ж} \rightleftharpoons [J]_{р-р}$$

составляет

$$\Delta G_i = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln N_i.$$

Первый член правой части уравнения означает избыточную энергию Гиббса при переходе компонента в раствор, которая связана

либо с тем, что $\Delta H_{\text{р-рения}}$, либо с тем, что $T\Delta S^{\text{изб}} \neq 0$, либо с тем и другим вместе. Второй член связан с энтропией смешения, пропорциональной термодинамическому заряду раствора ($-R \ln K$). При этом интегральная энергия Гиббса

$$\Delta G_m = \sum N_i \Delta G_i.$$

Для идеального совершенного раствора (раствора по Раулю) активность можно рассчитать через парциальные давления паров компонента над раствором. Учитывая, что химический потенциал компонента во всех фазах системы должен быть одинаков, можно записать:

$$\mu_{i \text{ ж}} = \mu_{i \text{ газ}} = \mu_{i \text{ газ}}^0 + RT \ln P_i$$

— для текущего состояния раствора;

$$\mu_{i \text{ ж}}^0 = \mu_{i \text{ газ}}^0 + RT \ln P_i^0,$$

где P_i и P_i^0 — парциальное давление компонента над раствором и чистым компонентом соответственно.

Вычтя из первого уравнения второе, получим

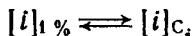
$$\mu_{i \text{ ж}} - \mu_{i \text{ ж}}^0 = RT \ln (P_i/P_i^0) = RT \ln a_i,$$

где a_i — активность i -го компонента по Раулю ($a_i = P_i/P_i^0$). В предельном случае $a_i = N_i$ и $P_i = P_i^0 N_i$, т. е. выполняется закон Рауля.

Если за основу для расчета реальных растворов в качестве стандартного состояния выбирают разбавленный раствор, то численное значение активности вычисляют по отношению к 1%-му раствору. При этом для вычисления химического потенциала используют уравнение

$$\mu_i = \psi_i^0 + RT \ln a_i^\Gamma = \psi_i^0 + RT \ln f_i + RT \ln C_i.$$

Изменение энергии Гиббса при переходе 1 моль компонента из стандартного 1%-го раствора в раствор с концентрацией C_i



составляет

$$\Delta G_i = RT \ln a_i^\Gamma = RT \ln f_i + RT \ln C_i,$$

где f_i — коэффициент активности 1%-го раствора с такими же свойствами, как и при бесконечном разбавлении.

Если для разбавленного раствора принять соотношение между массовой и молярной долями в виде⁷

$$N_j = \frac{[\% j]/M_j}{[\% j]/M_j + [\% i]/M_i} = \frac{[\% j]}{100} \frac{M_i}{M_j},$$

⁷ Это уравнение также получено К. Люписом и служит для более точных расчетов. Обычно поправками на атомные массы компонентов расплава и их концентрациями при расчете параметров взаимодействия пренебрегают.

то

$$f_j = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^\infty} \frac{100 M_j}{M_i} \frac{N_j}{[\%j]},$$

где M_i и M_j — масса моля основного i и растворенного j компонента; $[\% j]$ — массовая доля растворенного компонента, %.

В ряде случаев, когда достаточно провести качественную оценку поведения растворенного компонента, для приближенной оценки активности компонента можно воспользоваться соотношением

$$a_j = [N_j]/[N_j]_{\text{нас}},$$

где $[N_j]$ и $[N_j]_{\text{нас}}$ — текущая и насыщенная молярная доля компонента в растворе.

Параметры взаимодействия. В 1907 г. Г. Н. Льюис ввел понятия активности и коэффициента активности для бинарных растворов, и лишь в 1954 г. К. Вагнер и Г. Чипман предложили рассчитывать коэффициент активности для многокомпонентных систем. Основная идея последних сводилась к рассмотрению функции a_j в окрестностях точки N_j . Для этого необходимо разложить функцию a_j в ряд Тейлора. Если за стандартное состояние принять чистый компонент i , т. е. раствор Рауля, то

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\infty|_{T, P, N_i \rightarrow 1} + \sum_{j=2}^n \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial N_j} \Big|_{T, P, N_i \rightarrow 1} N_j + \\ + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^n \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial N_j^2} \Big|_{T, P, N_i \rightarrow 1} N_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \frac{\partial^2 \ln \gamma_i}{\partial N_j \partial N_k} \Big|_{T, P, N_i \rightarrow 1} N_j N_k. \end{aligned} \quad (3.37)$$

В большинстве случаев требуемая точность расчетов позволяет ограничиться членами нулевой и первой степени. При этом уравнение можно представить в виде

$$\ln \gamma_i(N_1, N_2, \dots, N_k) = \ln \gamma_i^\infty|_{N_k \rightarrow 1} + \ln f_2^2 + \ln f_2^3 + \ln f_2^4 + \dots$$

которое совпадает с предложенным Г. Чипменом выражением

$$\gamma_2(N_2, N_3, N_4, \dots) = \gamma_2|_{N_2, N_3=0, N_4=0, \dots} f_2^3 f_2^4 f_2^5.$$

Для расчетов повышенной точности (при наличии достаточных исходных данных) учитывают члены второй степени, члены с парными взаимодействиями и т. д. Входящие в уравнение (3.37) коэффициенты при соответствующих производных называют параметрами взаимодействия и обозначают ϵ_i^j , ρ_i^j и ρ_i^{jk} соответственно. С учетом этих обозначений уравнение (3.37) принимает вид

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\infty + \sum_{j=2}^n \epsilon_i^j [N_j] + \sum_{j=2}^n \rho_i^j [N_j]^2 + \\ + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \rho_i^{jk} [N_j][N_k] + \dots \end{aligned} \quad (3.37a)$$

Во многих случаях за стандартное состояние удобнее принять 1%-й идеальный разбавленный раствор (т. е. раствор Генри). При этом разложение функции f будет иметь вид

$$\lg f_i = \sum_{j=2}^n e_i^j [\%j] + \sum_{j=2}^n k_i^j [\%j]^2 + \\ + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n r_i^{jk} [\%j][\%k] + \dots, \quad (3.38)$$

где

$$e_i^j = \left. \frac{\partial \lg f_i}{\partial [\%j]} \right|_{[\%i] \rightarrow 100}; \\ e_i^j = \left. \frac{\partial^2 \lg f_i}{\partial [\%j]^2} \right|_{[\%i] \rightarrow 100}; \quad r_i^{jk} = \left. \frac{\partial^2 \lg f_i}{\partial [\%j] \partial [\%k]} \right|_{[\%i] \rightarrow 100}.$$

Величины e_i^j , r_i^j , r_i^{jk} называют также *параметрами взаимодействия*.

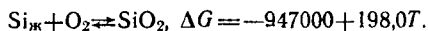
Между соответствующими параметрами взаимодействия существует взаимосвязь. Например:

$$e_i^j = \epsilon_j^i; \quad e_i^j = 230 \frac{M_j}{M_i} e_i^j + \frac{M_1 - M_j}{M_1}; \\ e_i^j = \frac{M_i}{M_j} e_i^j + \frac{M_j - M_i}{230 M_j}; \\ \rho_i^j = \frac{230}{M_1^2} (100 M_j^2 r_i^j + M_j (M_1 - M_j) e_i^j) + \frac{1}{2} \left(\frac{M_1 - M_j}{M_1} \right)^2 \text{ и т. д.}, \quad (3.39)$$

где M_1 — атомная масса основного компонента расплава.

Численные значения параметров взаимодействия первого и второго порядков приведены в табл. 5 и 6. Температурную зависимость параметров взаимодействия можно найти в справочниках и монографиях [6, 13, 17 и др.].

Пример 9. Рассчитать равновесную концентрацию кремния в расплаве железа в условиях плавки в тигле с кислой футеровкой, приняв парциальное давление кислорода в газовой среде⁸ 0,1 Па (10^{-6} ата) при 1873 К. Остаточное количество кислорода — 0,01%:



⁸ Численные значения термодинамических параметров в справочной литературе в большинстве случаев даются при $P=1$ ата, если нет специальных оговорок. Для уменьшения вероятности ошибки при расчете удобно пользоваться безразмерным давлением в долях от стандартного давления (P/P_0). В этом случае размерности исходных давлений не имеют значения. Для условий задачи это $P_{\text{отв}} = 10^{-6}$.

Решение. Прежде всего сделаем проверку выполнения правила фаз. Для заданных условий число независимых компонентов $K=3$ (Fe, Si и O_2), число фаз системы $\Phi=3$ (твердая SiO_2 , жидкая и газообразная).

При постоянной температуре число термодинамических степеней свободы

$$C=K-\Phi+1=1,$$

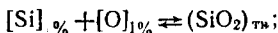
т. е. состав расплава при заданной температуре определяется парциальным давлением кислорода.

Реакция окисления кремния в расплаве развивается в основном не на границе расплав — газ, а в объеме расплава, т. е. между растворенными кислородом и кремнием. В этом случае необходимо учитывать теплоты растворения кислорода и кремния, Дж:

$$Si_{ж} \rightleftharpoons [Si]_{1\%}; \Delta G = -113800 - 17,32 T;$$

$$\frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons [O]_{1\%}; \Delta G = -117000 - 2,89 T.$$

Суммарную реакцию запишем в виде



$$\Delta G = -581200 + 221,1 T;$$

$$\lg K_{Si} = 4,66; K_{Si} = 4,55 \cdot 10^4.$$

Принимая за стандартное состояние бесконечно разбавленный раствор, константу равновесия этой реакции запишем в виде

$$K_{Si} = \frac{1}{f_{Si} f_0^2 [\% Si] [\% O]^2}.$$

Если принять $f_{Si} f_0^2 \approx 1$, что справедливо для разбавленных растворов, то получаем

$$[\% Si] = \frac{1}{K_{Si} [\% O]^2} = 0,219.$$

Если учесть численные значения коэффициентов активности по другим элементам, то

$$\lg [\% Si] = -(2 \lg f_0 + \lg f_{Si} + 2 \lg [\% O] + \lg K).$$

По табл. 8 находим

$$e_O^O = -0,2; e_{Si}^{Si} = -0,131; e_{Si}^{Si} = 0,11; e_{Si}^O = -0,23.$$

В этом случае

$$\lg f_0 = e_O^O [\% O] + e_{Si}^{Si} [\% Si];$$

$$\lg f_{Si} = e_{Si}^O [\% O] + e_{Si}^{Si} [\% Si];$$

$$\lg [\% Si] - 0,152 [\% Si] = -0,654.$$

Решением этого уравнения является $[\% Si] = 0,57\%$. Это значение несколько превышает экспериментально полученные данные, что связано, очевидно, с несколько завышенным значением теплоты растворения кислорода.

Параметр взаимодействия первого порядка $e_i^j \cdot 100$

Элемент	Примесный компонент j											
	Al	B	C	Ca	Co	Cr	Cu	H	Mn	Mo	N	Nb
Al	4,5	—	9,1	-4,7	—	—	—	24	—	—	-5,8	—
B	—	3,8	22,0	—	—	—	—	49	—	—	7,4	—
C	4,3	24,0	14,0	-9,7	0,76	-2,4	1,6	67	1,2	-0,83	11,0	-6
Ca	(9,1)	—	—	(-0,2)	—	—	—	—	—	—	—	—
Co	-7,2	—	—	—	—	-2,2	—	-14	—	—	—	—
Cr	2,2	—	2,1	—	0,22	-0,03	1,6	-33	—	0,18	3,2	—
Cu	—	—	-12	—	-1,9	1,8	2,3	-24	—	—	-19	—
H	—	—	6,6	—	—	-0,22	0,05	—	-0,14	0,22	2,6	—
Mn	1,3	5	6	—	0,18	—	—	0	—	—	—	-0,23
Mo	0,65	—	-7	—	—	-0,03	—	-31	0	—	-9,1	—
N	-2,8	—	-9,7	—	—	-4,7	0,9	-20	-2	-1,1	-10,0	—
Nb	—	—	13	—	1,1	—	—	—	—	—	0	-6
Ni	—	—	-49	—	—	-0,03	—	-61	—	—	-42,0	(0)
O	-390	—	45	-6,7	—	—	—	-25	—	—	2,8	—
P	—	-250	13	—	0,8	-4	-1,3	-310	-2,1	0,35	5,7	-14
Pb	—	—	6,6	—	—	-3	2,4	21	0	—	9,4	—
Pb	2,1	—	—	—	0	2	-2,8	—	-2,3	0	—	—
S	3,5	13,0	11,0	—	0,26	-1,1	-0,84	12	-2,6	0,27	1	-1,3
Si	5,8	20,0	18,0	-6,7	—	-0,03	1,4	64	0,2	—	9	—
Sn	—	—	37	—	—	1,5	—	12	—	—	2,7	—
Ta	—	—	-37,0	—	—	—	—	-440	—	—	-47,0	—
Ti	—	—	—	—	—	5,5	—	-110	—	—	-180	—
V	—	—	-34,0	—	—	—	—	-59	—	—	-35,0	—
W	—	—	-15,0	—	—	—	—	8,8	—	—	-7,2	—
Zr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	-410	—

Примесный компонент *i*

Элемент <i>i</i>	Ni	O	P	Pb	S	Si	Sn	Ta	Ti	V	W	Zr
Al	—	-660	—	0,65	3	—	—	—	—	—	—	—
B	—	-180	—	—	4,8	7,8	—	—	—	—	—	—
C	1,2	-34	5,1	0,79	4,6	8	4,1	-2,1	—	-7,7	-0,56	—
Ca	-4,4	—	—	—	—	-9,7	—	—	—	—	—	—
Co	—	1,8	—	0,3	0,11	—	—	—	—	—	—	—
Cr	0,02	-14,0	-5,3	0,83	-2	-0,43	0,9	—	5,9	—	—	—
Cu	—	-6,5	4,4	-0,56	-2,1	2,7	—	—	—	—	—	—
H	0	-19,0	1,1	—	0,8	2,7	0,53	-2	-1,9	-0,74	0,48	—
Mn	—	-8,3	-0,35	-0,29	-4,8	0	—	—	—	—	—	—
Mo	—	-0,07	—	0,23	-0,05	—	—	—	—	—	—	—
N	1	5	4,5	—	0,7	4,7	0,7	-3,2	-53,0	-9,3	-0,15	-6,3 (-12,3)
Nb	—	-83	—	—	-4,7	—	—	—	—	—	—	—
Ni	0,09	—	-0,35	-0,23	-0,37	-0,57	—	—	—	—	—	—
O	0,6	-20	7	—	-13,3	-13,1	-1,11	—	-60,0	-30,0	0,85	(-300)
P	0,02	13	6,2	1,1	2,8	12,0	1,3	—	—	—	—	—
Pb	—	—	4,8	—	-82,0	4,8	5,7	—	—	—	0	—
S	-1,9	-27	29,0	-4,6	-2,8	6,3	-0,44	-0,02	-7,2	-1,6	0,97	-5,2
Si	0,5	-23	11,0	1	5,6	11,0	1,7	—	—	2,5	—	-15,0
Sn	—	-11	3,6	3,5	-2,8	5,7	0,16	—	—	—	—	—
Ta	—	—	—	—	-2,1	—	—	—	—	—	—	—
Ti	—	-180	—	—	-11,0	—	—	—	1,3	—	—	—
V	—	-97	—	—	-2,8	4,2	—	—	—	1,5	—	—
W	—	5,2	—	0,05	3,5	—	—	—	—	—	—	—
Zr	—	—	—	—	-16,0	—	—	—	—	—	—	1,8

Эле- мент <i>i</i>	Примесный								
	Al	B	C	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	N
Al	—0,1	—	—0,4	—	—	—	—	—	—
B	—	0	0	—	—	—	—	—	—
C	—0,07	—	0,74	—	0	0	0	0	0
Ca	0,07	—	1,2	—	—	—	—	—	—
Co	—	—	—	0	—	—	—	—	—
Cr	—	—	—	0	0	—	—	0	—
Cu	—	—	—	—	—	0,01	—	—	—
H	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mn	—	—	—	—	—	—	0	—	—
N	0	0	0	0	0,04	0	0	0	0
Ni	—	—	—	—	—	—	—	—	—
O	170	0	0	0	0	0	0	0	0
P	—	—	—	—	0,08	0	0	—	—
Pb	0	—	0	0	0	0	0	0	0
S	0,09	0,74	0,58	0	0	0	0	0	—0,01
Si	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sn	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	0	—	—	—	—
V	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Пример 10. Рассчитать равновесную концентрацию кремния по условиям предыдущей задачи, но при $P_{O_2} = 10^{-7}$ Па ($P_{O_{\text{отн}}} = 10^{-12}$).

Решение. За стандартное состояние выбираем чистый компонент. По табл. 4 находим $\gamma_{Si}^{\infty} = 0,0013$. Подставляя численные значения P_{O_2} и γ_{Si}^{∞} в уравнение константы равновесия, получаем

$$N_{Si} = 0,0665; [\% \text{ Si}] = 3,33\%.$$

Полученный результат по количеству растворенного в расплаве кремния существенно отличается от принятого допущения. Расчет необходимо повторить, предварительно вычислив коэффициент активности по результатам первой итерации, т. е. при $[\% \text{ Si}] = 3,3\%$. Так как $f_{Si} = \gamma_{Si}/\gamma_{Si}^{\infty}$ и $\gamma_{Si} = f_{Si} \gamma_{Si}^{\infty}$, то, учитывая, что

$$\lg f_{Si} = e_{Si}^{Si} [\% \text{ Si}] + e_{Si}^O [\% \text{ O}] = 0,11 [\% \text{ Si}] -$$

$$-0,23 [\% \text{ O}] \approx 0,11 \cdot 3,3 = 0,363; f_{Si} = 2,32,$$

получаем $\gamma_{Si} = 2,32 \cdot 0,0013 = 0,00302$. Данному коэффициенту активности соответствует $N_{Si} = 0,0286$, $[\% \text{ Si}] = 1,43\%$.

По рассчитанному значению концентрации вновь определяем коэффициент активности f_{Si} и γ_{Si} (1,437 и 0,00187 соответственно), а по ним $N_{Si} = 0,0463$ и $[\% \text{ Si}] = 2,315\%$. При последующих итерациях решение сводится к $N_{Si} = 0,04$ и $[\% \text{ Si}] = 2\%$.

Если за стандартное состояние принять бесконечно разбавленный раствор, то, учитывая малую концентрацию остаточного (равновесного) кислорода в растворе, получаем

$$\lg f_{Si} \approx e_{Si}^{Si} [\% \text{ Si}];$$

порядка $r_i^I \cdot 100$

компонент j									
Ni	P	S	Si	Sn	Ta	Ti	V	W	Zr
—	—	—	—0,06	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0	—	—	—	—	—	—
0	0,41	—	0,07	0,02	—0,02	—	0,01	0	—
0	—	—	0,09	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	0,25	—	0	0	—	—	—	—	—
—	—	—	—0,03	—	—	—	—	—	—
0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
—	—0	—	0	—	—	—	—	—	—
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	0	0	0	0	0	3,1	0	0	(0)
0	—0,1	—	—0,1	0,01	—	—	—	—	—
0	0	0	0	—	—	—	—	0	—
0	0,06	—0,09	0,17	0	0	0,01	0	0,01	—0,02
0	—	—	—0,21	—	—	—	—	—	—
—	—	—	0	0	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—0,1	—	—	—
—	—	—	—0,06	—	—	—	—0,01	—	—

$$\lg [\% \text{ Si}] = -(\lg K_{\text{Si}} + \lg f_{\text{Si}} + \lg P_{\text{O}_2}) = -(11,48 + 0,11[\% \text{ Si}] - 12),$$

или

$$\lg [\% \text{ Si}] + 0,11[\% \text{ Si}] = 0,52.$$

Решением этого уравнения является $[\% \text{ Si}] = 3,31\%$, что не соответствует принятому допущению. Необходимо повторить расчет при полученной в предыдущем решении концентрации кремния:

$$\lg f_{\text{Si}} = 0,11 \cdot 3,31 = 0,364.$$

Этому значению коэффициента активности соответствует $[\% \text{ Si}] = 1,432\%$. Повторяя расчет при вновь полученном значении концентрации кремния, находим, что решение «сходится» к значению $[\% \text{ Si}] = 2\%$, что совпадает с предыдущим решением.

Примечание. С целью получения более точных значений необходимо учитывать параметры взаимодействия второго порядка, парные взаимодействия и т. д., но для качественного и полуколичественного анализа обычно ограничиваются параметрами взаимодействия первого порядка.

Приведенный пример позволяет предложить алгоритм расчета равновесия химических реакций, протекающих с участием растворов, представленный на рис. 3.9.

Учитывая ограниченные данные по коэффициентам активности и параметрам взаимодействия, в настоящее время интенсивно разрабатывают теории регулярных, субрегулярных, квазирегулярных и квазихимических растворов. В данном учебнике они не рассматриваются. Желющие с ними ознакомиться могут найти их,

например, в учебнике А. А. Жуховицкого и Л. А. Шварцмана [10], монографии В. А. Григоряна Л. Н. Белянчикова и А. Я. Стомахина [6].

Вопросы для самоконтроля

1. В чем смысл химического потенциала. Является ли он избыточной или парциальной величиной?

2. В чем отличие энтропии смешения как логической меры Хартли и вероятностной меры Шеннона?

3. Чему пропорционально изменение температуры кристаллизации раствора: молярной, массовой или объемной доле примеси?

4. Какова взаимосвязь констант равновесия, выраженных через парциальные давления, концентрации, активности и коэффициенты активности?

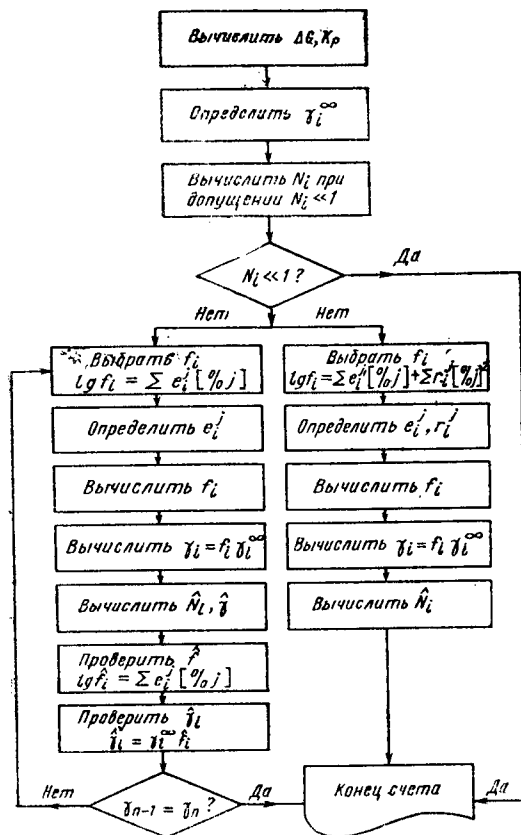


Рис. 3.9. Алгоритм расчета химических реакций

5. Можно ли коэффициент распределения примеси между двумя фазами рассматривать как частный случай константы равновесия?

6. Для некоторой реакции $\Delta G = -2000,0 + 18,5T$. В каком направлении будет смещаться реакция с повышением температуры от 1000 до 1500 К?

7. Для каких случаев в качестве стандартного состояния выбирают насыщенный раствор, бесконечно разбавленный, или 1%-й раствор?

8. Связан ли выбор стандартного состояния с реальным состоянием компонента в растворе?

9. В каких случаях состав пара над раствором равен составу раствора?

10. В каких случаях реакция идет в прямом направлении, если $\Delta G_{\text{равн}}^0 > 0$?

11. Когда температура плавления чистого вещества может изменяться в достаточно широком интервале температур?

12. В одном сосуде находится летучий растворитель, в другом — концентрированный раствор нелетучего вещества. Оба сосуда в эксикаторе и термостатированы. Изменится ли концентрация раствора по прошествии достаточно длительного времени?

Глава 4. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ¹

До сих пор мы рассматривали равновесие гетерогенных систем без учета того, что частицы на поверхности раздела фаз обладают избыточной энергией по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы. При больших обемах фаз влиянием энергии поверхности можно пренебречь, так как объем фазы растет пропорционально кубу, а поверхность — пропорционально квадрату ее размера. Однако если фаза находится в мелкодисперсном, раздробленном состоянии, обладает развитой поверхностью, то пренебрежение поверхностными эффектами может привести к существенным ошибкам. Особенно большое значение поверхностные эффекты имеют при фазовых переходах (кристаллизации, спекании, адсорбции и т. д.).

Виды адсорбции, ее количественные характеристики и их связь с параметрами системы

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

Явление поглощения газов, паров и растворенных веществ твердыми телами или жидкостями называют *сорбцией*. Различают *абсорбцию* — объемное поглощение жидкостью или твердым телом; *хемосорбцию* — поглощение с образованием химического соединения; *адсорбцию* — поглощение поверхностью твердого тела или поглощение на границе жидкость — жидкость и жидкость — газ (пар); *капиллярную конденсацию* — образование жидкой фазы в порах и капиллярах поглотителя.

Остановимся подробнее на адсорбции. В общем случае это процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между объемом и границей раздела фаз. Таким образом, подразумевается многокомпонентная многофазная система. Однако для однокомпонентной однофазной системы характерна так называемая *автоадсорбция*. В общем случае обязательным условием является наличие границы раздела фаз.

Принято фазу, определяющую форму поверхности (как правило, более плотную), называть *адсорбентом*. Вещество, которое перераспределяется (и обычно находится в газообразном или жидком состоянии) называется *адсорбатом*. Таким образом, адсорбат адсорбируется на поверхности адсорбента.

¹ См. также [10, 16].

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

Рассмотрим процесс адсорбции. Для этого предположим, что имеются смесь нескольких веществ, неограниченно или частично растворяющихся друг в друге (фаза''), и газовая фаза над ней (фаза'), например углерод в газовой фазе — CO, CO₂, CH₄, находящийся над расплавом легированной стали. Очевидно, что если система находится в равновесии, то все свойства фаз системы одинаковы внутри объемов, занимаемых ими.

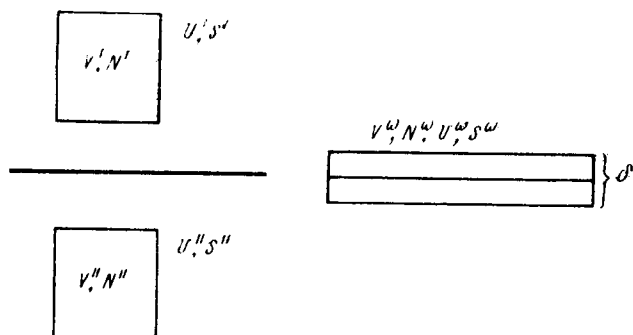


Рис. 4.1. Схема образования поверхностного слоя

Выделим внутри обеих фаз (газа и расплава) равные объемы ($V' = V''$). Свойства веществ в этих объемах характеризуются значениями внутренних энергий U' и U'' , являющихся функциями энтропий S' и S'' , концентрации N' и N'' . Предположим, что мы изменяем систему так, что объемы V' и V'' перемещаются друг к другу изохорно-изотермически ($T, V = \text{const}$) из внутренних частей системы (рис. 4.1). В результате соприкосновения этих частей возникает поверхностный слой толщиной δ и площадью ω . При этом затрачивается энергия $\sigma\omega$. Коэффициент σ численно равен энергии образования единицы поверхности и называется *поверхностным натяжением*.

Результатом этого процесса будут изменения свойств раствора вблизи поверхности раздела ω . Так как $T, V = \text{const}$, то должна измениться энергия всей системы. При выбранных предикторах (независимых переменных) T и V силовой функцией является энергия Гельмгольца F , а ее изменение выражает уравнение

$$\Delta F = -S\Delta T - P\Delta V + \sum_i \sum_j \mu_i \Delta N_i + \sigma\omega, \quad (4.1)$$

где суммирование ведется по видам молекул (i) и фазам (j).

Для изохорно-изотермического процесса

$$\Delta F = \sum_i \sum_j \mu_i \Delta N_i + \sigma\omega. \quad (4.2)$$

Как следует из уравнений (4.1) и (4.2), изменение энергии Гельмгольца связано не только с образованием новой поверхно-

сти, как обычно утверждается, но и с переносом вещества из объема к поверхности (например, углерода из газовой фазы и легирующего элемента из внутренних частей расплава). При этом происходит изменение плотности вещества в поверхностном слое по отношению к плотности в объеме фазы. Гиббс Д. У. предложил рассматривать поверхностный слой толщиной δ как некоторую новую фазу со значениями внутренней энергии, энтропии, числа молекул всех компонентов, плотности, отличающимися от соответствующих значений во внутренних областях каждой из фаз (рис. 4.2).

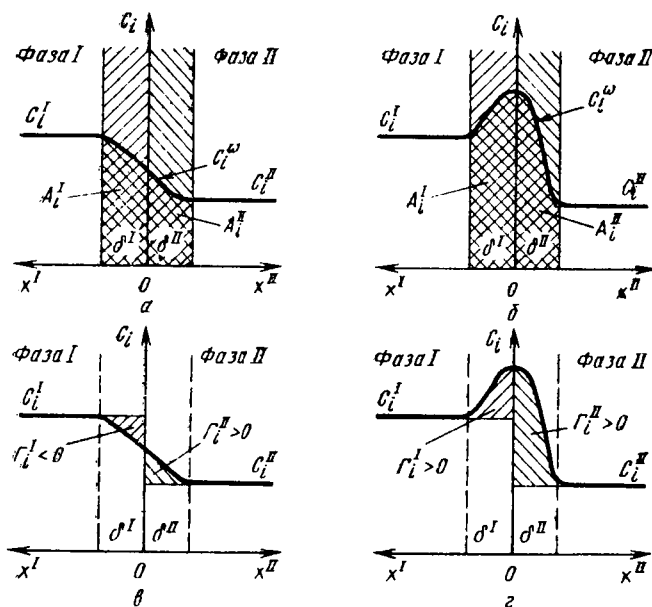


Рис. 4.2. Величина адсорбции и ее выражение:
а, б — методом конечной величины; в, г — методом избыточных потенциалов (а, в — слабоадсорбирующийся компонент; б, г — поверхностно-активный компонент)

Для количественного описания адсорбции применяют в основном две величины. Первая измеряется числом молей или массой адсорбата, приходящимися на единицу площади поверхности (а если она не известна — на единицу массы, объема) адсорбента. Эту величину принято обозначать символом A (метод слоя конечной толщины, см. рис. 4.2, а, б). Вторая определяется избытком (недостатком) вещества в поверхностном слое толщиной δ по сравнению с его количеством в таком же объеме фазы внутри системы и относится к единице площади поверхности (массы, объема) адсорбента. Эту величину называют *коэффициентом адсорбции Гиббса* и обозначают символом Γ (метод избыточных потенциалов Гиббса, см. рис. 4.2, в, г).

Природа адсорбционных сил. Эти силы, обуславливающие взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом, можно разделить на ван-дер-ваальсовы силы и химические (ионные, ковалентные и координационные связи). Ван-дер-ваальсовы силы возникают между сближающимися нейтральными частицами в результате согласованного движения электронов. Энергия ван-дер-ваальсовых сил невелика, а именно 4 кДж/моль. Их действию обязано появление дипольного момента между частицами с жестким и наведенным диполем, в результате чего частицы сближаются и занимают определенное положение относительно друг друга (ориентационный эффект).

Так как нагревание тел до температуры 1500...2000 К не оказывает заметного влияния на движение электронов, то величина ван-дер-ваальсовых сил практически не зависит от температуры. Эти силы будут максимальны в местах наибольшей напряженности электростатического поля, т. е. в выступах, углублениях и щелях.

Ковалентные и координационные связи обуславливаются обобществленными электронами и подчиняются правилу «8— N », где N — номер группы в периодической таблице Д. И. Менделеева. Правило «8— N » позволяет определять число частиц, с которыми данная частица может обмениваться электронами.

Образование ковалентной и координационной связей сопровождается возникновением химически устойчивой многоатомной системы (например, хемосорбированного состояния на поверхности). Энергия ковалентной связи достигает 80 кДж/моль.

Особенностью ковалентной и координационной связей является высокая энергия активации. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье химическая адсорбция ускоряется с повышением температуры.

Ионная или электростатическая связь возникает между ионами, а также между ионами и полярными молекулами. Взаимодействие между ионами подчиняется закону Кулона, поэтому при увеличении заряда иона силы взаимодействия возрастают. Энергия ионной связи может достигать 600 кДж/моль.

Взаимодействие между ионами и полярными молекулами имеет большое практическое значение, так как именно оно обуславливает гидратацию ионов и заряженных частиц, глины и монтмориллонитов. Электрический заряд коллоидных частиц, образующийся в результате адсорбции ионов на их поверхности, является причиной устойчивости коллоидного раствора, если частицы несут одноименный заряд, и причиной коагуляции, если частицы имеют противоположные заряды.

Теория мономолекулярной адсорбции. Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем, так как система состоит всего из двух компонентов. Впервые этот случай был рассмотрен в 1915 г. И. Ленгмюром. В своей теории он сделал следующие допущения.

1. Адсорбция молекул адсорбата происходит на активных центрах, всегда имеющих на поверхности адсорбента. Такими центрами могут быть пики, возвышения на поверхности (которые имеются даже на полированной, зеркальной поверхности), углы, ребра кристаллоз, 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 мономолекулярный 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 от поверхности адсорбента и переходят в газовую фазу. На освободившиеся места могут адсорбироваться новые молекулы.

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

Очевидно, что при равновесии число частиц, покидающих единицу поверхности адсорбента в единицу времени, должно быть равно числу частиц, адсорбирующихся на поверхности адсорбата, т. е.

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

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

В этом случае

$$\theta = \left(\frac{\alpha}{\nu} N' \right) / \left(1 + \frac{\alpha}{\nu} N' \right).$$

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

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP},$$

где $K = \alpha K' / \nu$ — константа равновесия процесса адсорбции. Полученное уравнение носит название *изотермы адсорбции Ленгмюра*. Из этого уравнения следует, что при малых парциальных давлениях адсорбата над адсорбционной поверхностью ($P \rightarrow 0$) θ стремится к K , т. е. уравнение изотермы преобразуется в уравнение Генри для растворимости газов в жидкостях. При больших парциальных давлениях адсорбата, т. е. при $P \rightarrow \infty$, $\theta \rightarrow 1$. Наступает насыщение поверхности адсорбента, и адсорбированное количество адсорбата перестает зависеть от давления (рис. 4.3).

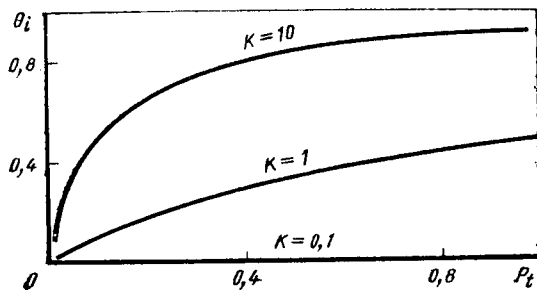


Рис. 4.3. Изотерма адсорбции Ленгмюра при различных значениях K

Для газовой смеси уравнение изотермы адсорбции (уравнение Ленгмюра) принимает вид

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{1 + \sum (K_i P_i)}.$$

Это уравнение справедливо, если адсорбция вызывается силами, близкими по своей природе к химическим, и если процесс адсорбции не осложняется рядом побочных явлений, например диссоциацией молекул адсорбированного газа на поверхности адсорбента. 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 $P=0,1$ МПа):

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

где $\Delta H_{\text{адс}}^0$ и $\Delta S_{\text{адс}}^0$ — стандартные значения энтальпии и энтропии адсорбции соответственно.

Теория полимолекулярной адсорбции (физическая адсорбция). При адсорбции паров на поверхности 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 1915 г.) предложил теорию полимолекулярной адсорбции со следующими допущениями:

- 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 ее повышением возрастает лишь десорбция.

При сделанных допущениях адсорбционный потенциал

$$\varepsilon_i = \int_P^{P_S} V dP = \int_P^{P_S} \frac{RT}{P} dP = RT \ln (P_S/P),$$

т. е. адсорбционный потенциал численно равен работе перемещения 1 моль 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 находят из эксперимента.

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

$$a = \frac{a_m c (P/P_S)}{(1 - P/P_S) [1 - (c-1)(P/P_S)]},$$

где a — полное содержание адсорбата в адсорбционном слое; a_m — константа;

$$c = q \exp \left(\frac{Q_1 - L}{RT} \right).$$

Здесь q — энтропийный коэффициент; Q_1 — теплота адсорбции в первом слое; L — теплота объемной конденсации.

На рис. 4.4 приведены численные значения изотермы моно- и полимолекулярной адсорбции следующих паров на однородной поверхности графитовой сажи при 298 К: 1 — бензола (сильное притяжение адсорбат — адсорбент, слабое притяжение адсорбат — адсорбат); 2 — четыреххлористого углерода (сильные притяжения адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат); 3 — воды (очень слабое притяжение адсорбат — адсорбент и теплота адсорбции меньше теплоты конденсации). Теория БЭТ не учитывает взаимодействия между частицами адсорбата вдоль по-

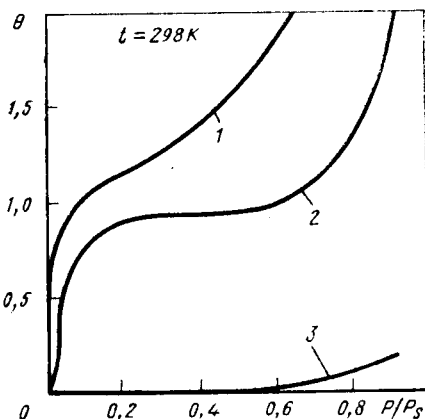


Рис. 4.4. Изотерма адсорбции паров на однородной поверхности

верхности и применима лишь к изотермам, имеющим форму кривой 1. Несмотря на это теория БЭТ в настоящее время является лучшей и наиболее полезной теорией физической адсорбции.

Капиллярная конденсация. Впадины, трещины или микропоры на поверхности частиц (адсорбента) могут вызвать появление жидкой фазы адсорбата. Подобное явление называют *капиллярной конденсацией*. Оно наблюдается в том случае, если давление паров адсорбата меньше давления насыщения. Капиллярная конденсация после покрытия поверхности адсорбента несколькими слоями адсорбированных молекул пара завершает собой процесс адсорбции.

Явление капиллярной конденсации не следует смешивать с физической адсорбцией. В отличие от последней 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 и 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 1871 г. У. Томсоном (Кельвином). Он показал, что

$$P = P_s \exp \left(- \frac{\sigma v_m}{R T} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \right),$$

где P_s — давление насыщенного пара над плоской поверхностью; P — давление пара над искривленной поверхностью; r_1 и r_2 — главные радиусы кривизны поверхности; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз.

Если $P/P_s < 1$, то над вогнутой поверхностью пар становится насыщенным при относительно малых давлениях. 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 большей 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. 4.5, а). В наиболее узкой части поры образуется шаровой мениск (радиусом r). Когда давление пара над этой поверхностью достигнет значения $P_s \exp(-\sigma V_0/r_k RT)$, он станет насыщенным и начнется капиллярная конденсация. В результате увеличится радиус кривизны мениска, что повысит давление насыщенных паров P_s . Следовательно, для продолжения процесса капиллярной конденсации необхо-

димо увеличивать P . При десорбции процесс пойдет тем же путем, но в обратном направлении.

Цилиндрический капилляр, закрытый с одного конца (рис. 4.5, б), заполняется при постоянном давлении P . Десорбция будет протекать тем же путем, но в обратном направлении.

В цилиндрическом капилляре, открытом с обоих концов (рис. 4.5, в), шаровидный мениск не образуется. Капиллярная конденсация начинается на вогнутом цилиндрическом мениске пленки. В этом случае

$$P_a = P_s \exp \left(-\frac{\sigma V_0}{r_1 RT} \right).$$

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_a . На концах жидкого столба образуются шаровидные мениски. Дальнейшее повышение давления приведет к уменьшению кривизны этих менисков до нуля.

При десорбции процесс обратим: в устье поры образуются шаровидные мениски растущей кривизны; капилляр остается заполненным. При

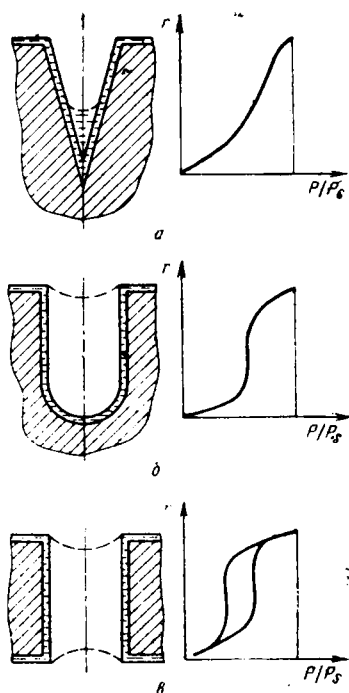


Рис. 4.5. Изотерма адсорбции и десорбции пленок в пористых порах

$$P = P_s \exp \left(-\frac{\sigma V_0}{r_2 RT} \right)$$

радиус мениска будет равен 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.

Процессы массопереноса при капиллярной конденсации имеют большое значение для процесса спекания формовочных материалов и будут рассмотрены в гл. 11.

Химическая адсорбция. Наряду с физической адсорбцией наблюдается химическая, или хемосорбция, причиной которой являются химические силы. Провести четкую грань между физической и химической адсорбциями невозможно. Адсорбция одного и того

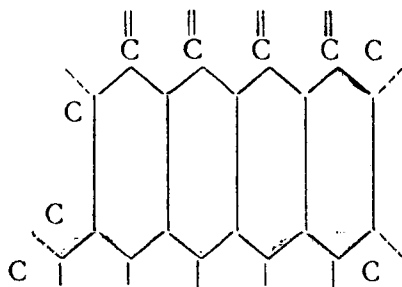
же адсорбата на одном и том же адсорбенте в одних условиях может иметь физический, а в других — химический характер. Очень часто физическая адсорбция предшествует химической: адсорбат, адсорбированный в результате действия физических сил, затем связывается с адсорбентом химическими силами.

Различие между физической и химической адсорбциями заключается в следующем. 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 800...2400 кДж/моль, т. е. имеет порядок теплоты химических реакций. Протекает хемосорбция обычно при сравнительно высоких температурах.

Влияние температуры на эти процессы также различно: с ее повышением физическая адсорбция уменьшается (по М. Поляни, за счет десорбции), а хемосорбция, как правило, увеличивается, так как требует определенной энергии активации.

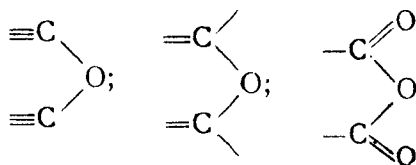
В случае образования химических связей десорбция осуществляется вследствие разложения образовавшегося в результате хемосорбции химического соединения. Хемосорбция может протекать только между определенными адсорбентом и адсорбатом.

Типичным примером хемосорбции является адсорбция кислорода на графите. Поверхностные атомы углерода в кристалле графита имеют ненасыщенные связи:



Благодаря этому на поверхности графита может адсорбироваться кислород.

Учитывая неравноценность положения поверхностных атомов графита, Н. А. Шилов указал на возможность образования трех типов адсорбционной связи углерод — кислород:



Для атомов, находящихся внутри базисных плоскостей и обладающих одной незаполненной валентной связью, адсорбцию мож-

но представить первым соединением; для атомов, расположенных по краям плоскости, — вторым; для особо активных атомов, связанных с решеткой одной валентной связью, — третьим. При этом первое соединение является наиболее устойчивым, оно существует при давлении кислорода меньше 0,3 кПа и при высоких температурах. Повышение давления стабилизирует второе соединение. При высоких температурах или при уменьшении давления оно выделяет оксид углерода CO и переходит в первое соединение. Наконец, третье соединение образуется в интервале температур 700...1000 К, а при более высоких температурах разлагается с выделением CO и CO_2 .

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 новые соединения Н. А. Шилов назвал поверхностными соединениями. Эти соединения нельзя рассматривать как новое вещество или новую фазу, так как адсорбент сохраняет химическую связь между атомами своими 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 литейной форме, см. гл. 11).

Адсорбция электролитов. Не согласуется с механизмом молекулярной адсорбции. Это связано с тем, что адсорбент (электроды) может по-разному адсорбировать ионы, на которые распадается молекула электролита в растворе. Кроме того, ионы в растворе взаимодействуют друг с другом, чему способствуют электростатические силы.

В растворе слабого электролита участки поверхности электродов, как правило, адсорбируют только противоположно заряженные ионы. При этом около поверхности электродов образуется электрический слой.

Природа ионов оказывает существенное влияние на их способность адсорбироваться. Так, в водных растворах положительно заряженные ионы электролита окружены гидратной оболочкой из гидрооксидов OH : чем меньше радиус иона, тем толще вокруг него гидратная оболочка, которая препятствует адсорбции этих ионов. Таким образом, при одинаковом заряде наибольшей склонностью к адсорбции обладают ионы с максимальным радиусом. Соотношение между истинными радиусами одновалентных ионов и их радиусами в гидратированном состоянии приведены на рис.

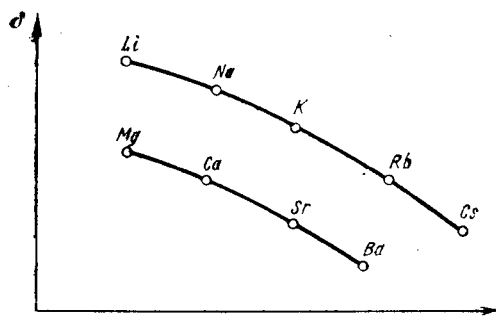


Рис. 4.6. Зависимость толщины двойного электрического слоя частиц глины от радиуса r противоионов

заряду иона. Чем выше валентность иона, тем большей способностью к адсорбции он обладает. Так, ионы металлов различной валентности можно расположить в следующий ряд по их способности к адсорбции:



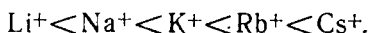
Если на поверхности адсорбента, находящегося в контакте с раствором электролита, уже адсорбированы ионы другого электролита, то почти всегда, в большей или меньшей степени, наблюдается обменная адсорбция, или (что то же самое) обмен между двойным электрическим слоем адсорбента и средой. При обменной адсорбции адсорбент, поглощая определенное количество каких-либо ионов, десорбирует в раствор эквивалентное количество других ионов, вытесненных с поверхности.

К обмену способны не только чужеродные ионы, адсорбированные адсорбентом, но и ионы, образующиеся из адсорбента в результате диссоциации его на молекулы. При этом в обмене могут участвовать ионы, расположенные в глубинных слоях адсорбента, если только к ним возможен доступ раствора электролита. В частности, это происходит при обмене ионов Ca^{2+} на ионы Na^+ при активировании монтмориллонита содой. По данным академика К. К. Гедройцу, высокодисперсная смесь нерастворимых алюмосиликатов и органоминеральных соединений обладает способностью поглощать основания.

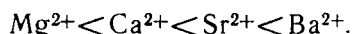
Обменная адсорбция имеет ряд особенностей. Во-первых, к обмену способны только определенные ионы. Это связано с тем, что на обменную адсорбцию влияет как природа твердой фазы и имеющегося на ней двойного электрического слоя, так и природа адсорбируемого иона. Во-вторых, обменная адсорбция не всегда обратима. В-третьих, при обменной адсорбции может происходить изменение pH среды.

В практике литейного производства обменная адсорбция имеет существенное значение при активации глин и монтмориллонитов, а также в процессе приготовления песчано-глинистых смесей.

4.6. Одновалентные ионы щелочных металлов могут быть поставлены в следующий ряд по их способности к адсорбции:



Для двухвалентных щелочно-земельных элементов аналогичный ряд имеет вид



При адсорбции ионов различной валентности основная роль принадлежит

Рассмотрим физический смысл коэффициента адсорбции Гиббса. Как было показано ранее, процесс адсорбции сопровождается изменением термодинамических параметров поверхностного слоя. Рассмотрим их изменение при примере двухфазной системы (см. рис. 4.1):

$$N_{i\omega} = N_i^{\omega} - N_i' - N_i'',$$

$$\Delta U = U^{\omega} - U' - U'',$$

$$\Delta S = S^{\omega} - S' - S'',$$

$$\Delta F = F^{\omega} - F' - F'',$$

где $N_{i\omega}$, U^{ω} , S^{ω} , F^{ω} — значение соответствующих параметров в поверхностном слое.

Величину $\Delta F = F^{\omega} - F' - F'' = F_{\omega}$ принято называть *поверхностной свободной энергией*.

Разделив уравнение (4.2) на величину поверхности ω , получим для одной фазы

$$\frac{F_{\omega}}{\omega} = \sigma + \sum_i \mu_i \frac{N_{i\omega}}{\omega}.$$

Величину

$$\frac{N_{i\omega}}{\omega} = \frac{N_i^{\omega} - N_i' - N_i''}{\omega}$$

принято обозначать символом Γ — по первой букве фамилии ее автора — Гиббса. Величина $\Gamma_i = N_{i\omega}/\omega$ называется *коэффициентом адсорбции Гиббса*, который указывает на «сгущение» молекул i -го компонента в поверхностном слое.

Если концентрация одной из фаз мала, то можно предположить, что поверхностный слой образуется из одной фазы и $V^{\omega} = V'$ при $\delta = \delta/2$. В этом случае

$$\Gamma_i = \frac{N}{\omega} (N_{i\omega} - N_i), \quad (4.2a)$$

где $N = \sum N_{i\omega} = \sum (N_i' + N_i'')$; $\sum N_i' = \sum N_i'' = N/2$.

Обозначив $F_{\omega}/\omega = \psi_{\omega}$; $u_{\omega}/\omega = u_{\omega}$; $S_{\omega}/\omega = \eta_{\omega}$, перепишем уравнение (4.2a) в виде

$$\psi_{\omega} = u_{\omega} - T\eta_{\omega} = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i.$$

При равновесии $\Delta F = F_{\omega} = 0$ и $\psi_{\omega} = 0$.

Для изохорно-изотермической системы независимыми переменными являются T , V , μ . Для выбранных предикторов силовой функцией является энергия Гельмгольца

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN + \omega d\sigma \quad (\Sigma \omega = \omega),$$

которая для T , $V = \text{const}$ при равновесии принимает вид

$$d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i;$$

$$\Gamma_i = - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i} \right|_{T, V}, \quad (4.3)$$

что и по внешнему виду, и по физическому смыслу напоминает уравнение Гиббса — Дюгема.

Для расчета численного значения величины адсорбции рассмотрим некоторую двухкомпонентную систему жидкость — газ. Поверхностный слой будем считать самостоятельной фазой, а жидкость — раствором, подчиняющимся закону Генри. Условие равновесия компонента между поверхностной и объемной фазами принимает вид:

для одного компонента

$$\mu_i^\omega = \mu_i;$$

для двух компонентов

$$\mu_{01} + RT \ln(N_1 f_1) = \mu_{01}^\omega + RT \ln(N_{1\omega} f_1^\omega),$$

$$\mu_{02} + RT \ln(N_2 f_2) = \mu_{02}^\omega + RT \ln(N_{2\omega} f_2^\omega).$$

После преобразования получаем

$$\frac{N_{1\omega}(1-N_1)}{N_1(1-N_{1\omega})} = \frac{f_1 f_2^\omega}{f_1^\omega f_2}. \quad (4.4)$$

Правую часть уравнения обозначим символом

$$F = \frac{f_1 f_2^\omega}{f_1^\omega f_2}.$$

Он представляет собой коэффициент поверхностной активности компонентов в системе.

Решая уравнение (4.4) относительно $N_{1\omega}$, получаем

$$N_{1\omega} = \frac{F N_1}{1 + (F-1) N_1},$$

где $N_{1\omega}$ — молярная концентрация первого компонента в поверхностном слое, если его концентрация в объеме равна N_1 . С учетом уравнения (4.3) коэффициент адсорбции

$$\Gamma_1 = \frac{N}{\omega} (F-1) \frac{(1-N_1) N_1}{1 + (F-1) N_1}. \quad (4.5)$$

Анализ уравнения (4.5) показывает, что при $N_1 \rightarrow 1$ адсорбция стремится к нулю. Это значит, что для чистого вещества при постоянной температуре плотность и химический потенциал постоянны, а следовательно, $d\sigma=0$ и $\sigma=\text{const}$. Обычно термин «адсорбция» применяют для многокомпонентных систем. В случае однокомпонентной системы иногда используют термин «автоадсорбция».

При $N_1 \rightarrow 0$, т. е. для чистого второго компонента, коэффициент адсорбции первого компонента Γ_1 также стремится к нулю. При этом Γ_1 пересекает ось N_1 под определенным углом, независимо от природы компонентов раствора. Из этого можно сделать вывод, что зависимость $\Gamma_1 - N_1$ должна иметь экстремум. При этом возможны варианты:

- а) при $F > 1$ $\Gamma > 0$ — кривая проходит через максимум;
- б) при $F < 1$ $\Gamma < 0$ — кривая проходит через минимум.

Дифференцируя (4.5) по N_1 , находим экстремальное значение концентрации N_1^* :

$$N_1^* = \frac{1}{1 + \sqrt{F}};$$

$$N_{1\omega}^* = \frac{FN_1}{1 + (F-1)N_1}.$$

Практика показывает, что на восходящей ветви коэффициент адсорбции Гиббса практически линейно зависит от температуры.

Термодинамика поверхностных явлений

Как было показано ранее, поверхностные процессы характеризуются несколькими термодинамическими параметрами, из которых термодинамическим зарядом является поверхность системы Σ , а сопряженным ему потенциалом — поверхностное натяжение σ . Для четырех форм движения изменение внутренней энергии принимает вид

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dN_i + \sum_i \sigma d\Sigma.$$

При выборе предикторов T , P , μ и Σ в качестве силовой функции принимается энергия Гиббса — Гельмгольца. Ее изменение

$$dE = -SdT + VdP - \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \sigma_i d\Sigma_i. \quad (4.6)$$

В этом случае матрица емкостей K_{ij} принимает вид

$$J \left(\begin{matrix} \sigma, S, V, N \\ \Sigma, T, P, \mu \end{matrix} \right) =$$

$$= \begin{vmatrix} \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \Sigma} \right|_{TP\mu} & \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_{\Sigma P\mu} & - \left. \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right|_{\Sigma T\mu} & \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \mu} \right|_{\Sigma TP} \\ - \left. \frac{\partial S}{\partial \Sigma} \right|_{TP\mu} & - \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{\Sigma P\mu} & \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{\Sigma T\mu} & - \left. \frac{\partial S}{\partial \mu} \right|_{\Sigma TP} \\ - \left. \frac{\partial V}{\partial \Sigma} \right|_{TP\mu} & - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{\Sigma P\mu} & \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{\Sigma T\mu} & - \left. \frac{\partial V}{\partial \mu} \right|_{\Sigma TP} \\ - \left. \frac{\partial N}{\partial \Sigma} \right|_{TP\mu} & - \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{\Sigma P\mu} & \left. \frac{\partial N}{\partial P} \right|_{\Sigma T\mu} & - \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_{\Sigma TP} \end{vmatrix}. \quad (4.7)$$

Из условия равенства перекрестных коэффициентов $L_{ij} = L_{ji}$ выводятся основные термодинамические соотношения.

Зависимость давления в системе от кривизны поверхности. Из условия

$$\left. \frac{d\sigma}{dP} \right|_{\Sigma} = \left. \frac{dV}{d\Sigma} \right|_P$$

получаем

$$dP = \frac{d\Sigma}{dV} d\sigma$$

или

$$P_2 = P_1 + \sigma_{12} \frac{d\Sigma}{dV},$$

где σ_{12} — поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз. Для сферической частицы радиуса r

$$\frac{d\Sigma}{dV} = \frac{2}{r}, \quad P_2 = P_1 + \frac{2\sigma_{12}}{r}. \quad (4.8)$$

Величина P_1 характеризует давление над плоской поверхностью системы, а член $2\sigma_{12}/r$ — избыточное (положительное или отрицательное) давление, связанное с наличием кривизны находящихся во взаимодействии фаз.

В общем случае кривизна поверхности определяется двумя главными радиусами кривизны (r_1 и r_2). Таким образом,

$$P_2 = P_1 + \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right).$$

Если главные радиусы кривизны находятся внутри фазы, то $r < 0$, и давление пара над вогнутой поверхностью меньше внешнего ($P_2 < P_1$).

Избыточное давление $\sigma(d\Sigma/dV)$ на границе раздела двух фаз называется *поверхностным давлением* P_σ , или *давлением Лапласа*. Оно становится соизмеримым с внешним давлением в капиллярах диаметром менее 10 мкм или для частиц размером менее 1 мкм.

Коэффициент адсорбции Гиббса. Из условия равенства перекрестных коэффициентов в уравнении (4.7) находим величину $dN/d\Sigma|_\mu$, которая, по определению, является коэффициентом адсорбции Гиббса:

$$\Gamma = \left. \frac{dN}{d\Sigma} \right|_\mu = - \left. \frac{d\sigma}{d\mu} \right|_\Sigma.$$

Это же уравнение может быть получено из уравнения (4.6). Учитывая, что $d\mu_j = RT d \ln N_j = RT dN/N_i$, получим

$$\Gamma = - \left. \frac{N}{RT} \frac{d\sigma}{dN} \right|_\Sigma. \quad (4.9)$$

В таком виде коэффициент адсорбции был записан Д. Хартли в 1931 г. Однако большее распространение получила другая форма записи:

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}. \quad (4.10)$$

Это уравнение соблюдается лишь при относительно малых концентрациях, т. е. в области разбавленных растворов (в этом случае между молярной, массовой и объемной долями соблюдается линейная зависимость).

Как следует из уравнения (4.10), для вычисления коэффициента адсорбции Гиббса нужно экспериментально определить концентрационную зависимость поверхностного натяжения от температуры и затем путем графического дифференцирования определить $d\sigma/dC$ (что, впрочем, можно сделать и любым другим способом, особенно при использовании ЭВМ).

Графическое дифференцирование связано с рядом неудобств. Учитывая, что часто необходимо знать лишь максимальное значение коэффициента адсорбции, для его определения можно воспользоваться регрессионным анализом. Вид функции отклика выбирается с учетом следующих условий: кривая адсорбции должна проходить через 0 при $C=0$ и иметь экстремум. Данным условиям отвечает полиномиальная зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации

$$\sigma = \sigma_0 + a_1 C + a_2 C^2 + \dots;$$

$$\Gamma = \frac{a_1}{RT} C + \frac{2a_2}{RT} C^2 + \dots$$

Нужно отметить, что к выбору вида регрессионного уравнения следует подходить со вниманием. Например, большую адекватность обеспечивает полулогарифмическое уравнение вида

$$\sigma = \sigma_0 + a_1 \ln C \text{ при } C > 0.$$

Однако применение подобного уравнения для расчета коэффициентов активности приводит к значению $\Gamma = \text{const}$ (при $C > 0$).

Пример 1. Определить коэффициент адсорбции Гиббса при $T=298$ К водного раствора ДС — РАС и КП газойлевого², если известны экспериментальные данные по замеру поверхностного натяжения, мДж/м²:

² ДС—РАС (торговое название натриевых солей сульфокислот, получаемых из продуктов переработки нефти) и КП (контракт Петрова) — поверхностно-активные вещества (ПАВ), применяемые для жидких самотвердеющих смесей и других формовочных материалов (см. гл. 8).

Массовая доля; %	ДС — РАС	КП
0,03	70,0	60,0
0,05	61,0	57,0
0,05	—	54,0
0,10	59,0	50,0
0,10	58,0	48,0
0,20	47,0	42,5
0,30	42,5	39,0
0,40	40,0	37,0
0,50	38,0	35,0

Решение. 1. Построим график концентрационной зависимости (рис. 4.7) по данным П. А. Борсука и А. М. Лясса для определения следующих значений ($d\sigma/dC = \text{tg}\alpha$):

Массовая доля, %	ДС — РАС $\text{tg}\alpha$	$\Gamma \cdot 10^6$	КП $\text{tg}\alpha$	$\Gamma \cdot 10^6$
0,1	95,0	3,83	100,0	4,04
0,2	65,0	5,25	52,5	4,24
0,3	38,3	4,64	30,0	3,63
0,4	23,8	3,83	20,0	3,23
0,5	16,0	3,23	14,0	2,80

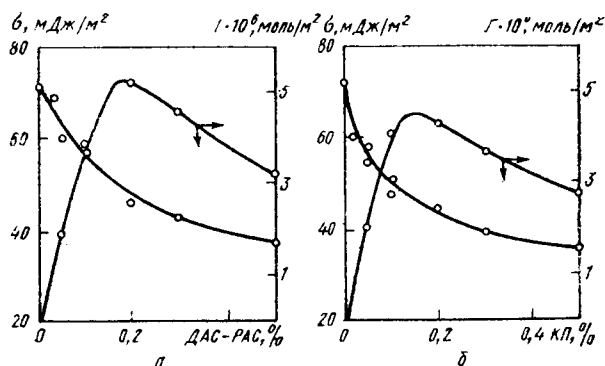


Рис. 4.7. График для определения адсорбции ПАВ на поверхности твердых фаз жидкостекольных смесей: а — водный раствор ДС — РАС; б — водный раствор КП (газойлевого)

2. Методом регрессионного анализа находим для ДС — РАС:

$$\sigma = 716,0 - 148 C + 166 C^2,$$

$$\Gamma = 5,97 \cdot 10^{-5} C - 1,34 \cdot 10^{-4} C^2,$$

где σ — поверхностное натяжение, мДж/м²; Γ — коэффициент адсорбции Гиббса, г/см²; C — массовая доля, %.

Для КП

$$\sigma = 61,0 - 119 C + 137 C^2,$$

$$\Gamma = 4,803 \cdot 10^{-5} C - 1,106 \cdot 10^{-4} C^2,$$

Из уравнений (4.9) и (4.10) следует, что если введение какого-либо вещества увеличивает поверхностное натяжение системы ($d\sigma/dC_i > 0$), то адсорбция нового вещества $\Gamma_i < 0$ (рис. 4.8). Это значит, что концентрация вещества в поверхностном слое будет меньше, чем в объеме системы на расстоянии x от поверхности. Подобный вывод полностью

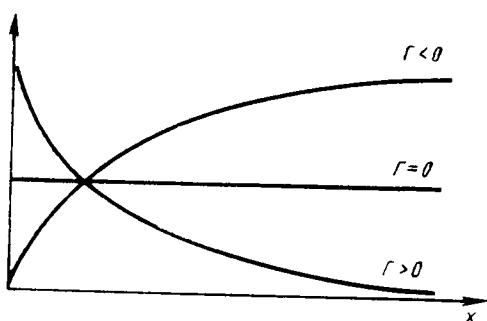


Рис. 4.8. Зависимость концентрации растворенного вещества на расстоянии x от поверхности раздела фаз

согласуется с принципом Ле Шателье, согласно которому при введении в систему веществ, увеличивающих поверхностное натяжение, в ней должны развиваться процессы, стремящиеся уменьшить произведенное воздействие, т. е. переместить примеси из поверхностного слоя в объем системы. Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение системы, называют *поверхностно-инактивными*. Неорганические соли обычно увеличивают, но не на много, поверхностное натяжение воды.

Вещества, уменьшающие поверхностное натяжение системы (раствора), называют *поверхностно-активными*.

Если поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации примеси ($d\sigma/dC_i < 0$), то $\Gamma_i > 0$. При этом концентрация в поверхностном слое больше, чем в объеме системы.

Зависимость поверхностного натяжения от температуры. Большинство литейных процессов протекает при переменной температуре. Поэтому часто необходимо знать зависимость поверхностного натяжения от температуры. Эту зависимость легко получить из уравнения (4.7), воспользовавшись правилом равенства перекрестных коэффициентов:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right|_{\Sigma} = - \left. \frac{\partial S}{\partial \Sigma} \right|_T = - \left. \frac{\partial Q}{T \partial \Sigma} \right|_T = - \left. \frac{\lambda}{T} \right|_T, \quad (4.11)$$

где $\lambda = \delta Q / d\Sigma$ — удельная теплота образования единицы поверхности при постоянной температуре ($\lambda > 0$).

В табл. 7 приведены численные значения $d\sigma/dT$ для различных металлов. Из уравнения (4.11) следует, что с повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается (так как $\lambda > 0$). Можно показать, что это сопровождается ростом энтальпии:

$$\Delta H = \Delta \Sigma [\sigma - T (d\sigma/dT)_P].$$

Так как $d\sigma/dT < 0$, то $\Delta H > 0$. Следовательно, образование новой поверхности происходит с поглощением теплоты (при $T = \text{const}$)

Поверхностное натяжение жидких металлов

Металл	$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	$-d\sigma/dT$	$\omega, \text{м}^2/\text{моль}$	$2, 3 (RT/\omega), \text{мДж/(моль}^2\text{)}$
Fe	1550	1850	0,35	17852	1955
Al	700	850	0,14	22895	814
Mn	1550	1000	0,31	18396	1897
Ni	1500	1750	0,39	17478	1942
Cr	1800	1520	—	18062	2198
			(0,42)		
Ti	1720	1330	0,26	23752	1607
Si	1550	750	0,09	24924	1400
			(0,22)		
Co	1550	1830	0,40	17047	2048
Zr	1750	1330	0,20	28164	1375
Mo	2607	2220	—	27542	2560
			(0,51)		
W	3377	2500	0,29	25365	2755
			(0,58)		

или с уменьшением температуры в изолированной системе; теплоемкость раздробленной системы также должна возрастать. Именно этим объясняется тот факт, что теплоемкость пылевидного кварца (маршаллита) больше, чем крупнокристаллического.

В общем случае λ зависит от температуры. Чтобы пользоваться уравнением (4.11) для расчета σ при исследуемой температуре, необходимо, если нет табличных данных, экспериментально определить поверхностное натяжение при трех—четырёх (или более) температурах и построить график с координатами σ и $\ln T$. Если точки при этом ложатся на прямую линию, то $\lambda = \text{const}$. В этом случае расчет ведут по уравнениям

$$\sigma_2 = \sigma_1 - \lambda \ln(T_2/T_1);$$

$$\lambda = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\ln(T_2/T_1)}.$$

Пример 2. Определить удельную теплоту образования поверхности алюминия и его поверхностное натяжение при 800°C (1073 K), если по данным В. Г. Живова:

$T, \text{ K}$	979	1023	1067	1089	1170	1197	1208
$\sigma, \text{ Дж/м}^2$	0,494	0,489	0,483	0,480	0,469	0,465	0,463

Решение. Приведенные данные описывают регрессионным уравнением

$\sigma = 0,495 - 0,1488 \ln(T/979)$; $r = -0,998$, где r — коэффициент парной корреляции (его большое числовое значение указывает на то, что в этом случае можно принять $\lambda = \text{const}$). Для заданного интервала температур $\lambda = 0,134 \text{ Дж/м}^2$.

Образование новой поверхности сопровождается увеличением энтропии³, что способствует дроблению системы. Следовательно, получить крупнозернистую отливку так же сложно, как и мелкозернистую. Наиболее часто встречаются отливки со средним размером зерен (от долей миллиметра до нескольких миллиметров), которые образуются при максимальной энтропии и минимальной энергии для конкретной системы с заданными условиями кристаллизации.

Знание температурной зависимости поверхностного натяжения дает возможность рассчитывать избыток энергии (энтальпии) поверхностного слоя:

$$\Delta H^{\sigma} = \sigma - T \left. \frac{d\sigma}{dT} \right|_p.$$

Приведем энергетические параметры поверхностей некоторых жидкостей, мДж/м²:

	T, K	U^{σ}	σ	TS^{σ}
Вода	298	118,1	71,95	46,15
Ртуть	298	542,0	473,5	68,5
Железо	1823	2269,29	1850,0	419,29

Роль поверхностного натяжения при образовании новой фазы. Изучение закономерностей образования новых фаз имеет большое значение для правильного понимания многих литейных процессов. К ним в первую очередь относят: возникновение зародышей при кристаллизации литейных сплавов; образование металлических фаз при кристаллизации и охлаждении отливки; возникновение газовой пористости и др.

Согласно современной теории образования новых фаз, развитой Д. У. Гиббсом, а в дальнейшем Я. И. Френкелем и М. Фольмером, система может находиться в метастабильном (переохлажденном, пересыщенном) состоянии сколь угодно долго при неизменных внешних условиях. Для начала выделения новой, т. е. второй, фазы необходимы центры кристаллизации (зародыши). Очевидно, что образование подобных центров связано с затратой энергии на создание поверхности раздела. Гиббс Д. У. впервые показал, что возникновение зародыша и его первоначальный рост связаны с увеличением свободной энергии. Одновременно с этим образование поверхности раздела вызывает рост энтропии, что способствует дроблению системы.

Обратимся к рис. 4.9. Допустим, что вторая фаза имеет сферическую форму, а ее объем V_2 намного меньше объема V_1 , так что рост второй фазы не изменяет объема первой. В качестве пре-

³ Решая совместно формулы (1.4) и (4.11), получаем

$$\Delta S = \Delta \sum \frac{\lambda}{T} > 0.$$

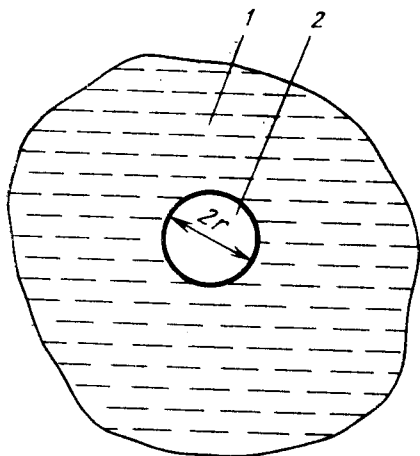


Рис. 4.9. Схема для расчета равновесия конденсированных фаз:

1 — жидкая фаза; 2 — твердая

дикторов выберем T и P , что определит и выбор силовой функции — энергии Гиббса. В этом случае изменение ΔG при образовании зародыша радиусом r описывают уравнением

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 (G_2 - G_1) \frac{\rho}{M} + 4 \pi r^2 \sigma_{12}, \quad (4.12)$$

где G_1 и G_2 — молярные свободные энергии для двух фаз при $T, P = \text{const}$; ρ, M — плотность и молекулярная масса второй фазы; σ_{12} — поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Одно слагаемое уравнения (4.12) характеризует изменение свободной энергии

при образовании второй фазы, а другое слагаемое — изменение свободной энергии при образовании поверхности раздела. Если $G_2 > G_1$, то величина ΔG будет положительной при всех значениях r . При равновесии $G_2 = G_1$ ($\Delta G = 0$), что возможно либо при $\sigma_{12} = 0$, либо при $r = 0$. Увеличение r приведет к неустойчивости новой фазы.

При $G_2 < G_1$ картина качественно меняется. При малых размерах зародыша с ростом r свободная энергия вначале растет (преобладает влияние второго члена), а начиная с некоторого критического значения r^* — уменьшается (рис. 4.10). Величину экстремума можно найти из условия $(d\Delta G/dr) = 0$, откуда

$$r^* = \frac{2\sigma_{12}M}{\rho(G_2 - G_1)}.$$

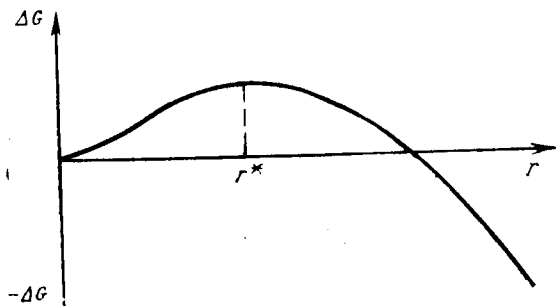


Рис. 4.10. Взаимосвязь энергии Гиббса с размером зародыша новой фазы

Учитывая, что $G_2 - G_1 = \Delta T (\Delta Q_{\text{пр}} / T_{\text{пр}})$, получаем

$$r^* = \frac{2\sigma_{12} M T_{\text{пр}}}{\rho \Delta Q_{\text{пр}} \Delta T}, \quad (4.13)$$

где ΔT — величина переохлаждения системы при температуре превращения $T_{\text{пр}}$; $\Delta Q_{\text{пр}}$ — теплота превращения. Анализ полученного уравнения показывает, что при постоянном значении σ_{12} критический размер зародыша меняется обратно пропорционально значению физического переохлаждения системы.

Пример 3. Вычислить критический радиус сферического зародыша при кристаллизации расплава железа, если переохлаждение составляет 10 и 100 К.

Исходные данные: $T_{\text{пл}} = 1812$ К; $M = 55,85$; $\rho = 7200$ кг/м³; $\Delta Q_{\text{пл}} = 1,53 \cdot 10^4$ Дж/моль; $\sigma_{12} = 0,204$ Дж/м².

Решение. При $\Delta T = 10$ К

$$r^* = \frac{2 \cdot 0,204 \cdot 55,85 \cdot 1812}{7200 \cdot 1,53 \cdot 10^4 \cdot 10} = 37,5 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 37,5 \text{ мкм.}$$

При $T = 100$ К $r^* = 3,75$ мкм.

Критический размер зародыша связан не только с физическим переохлаждением на границе превращения, но и с изменением концентрации на границе раздела, которое приводит к так называемому концентрационному переохлаждению. Выразим изменение свободной энергии при фазовом переходе как

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln (C / C_{\text{нас}}),$$

где $C / C_{\text{нас}}$ характеризует концентрационное пересыщение. В этом случае

$$r^* = \frac{2\sigma_{12} M}{\rho R T \ln (C / C_{\text{нас}})}.$$

Анализ данного уравнения показывает, что при $C / C_{\text{нас}} \rightarrow 1$ $r^* \rightarrow \infty$. Это значит, что при бесконечно малом пересыщении, как и при бесконечно малом переохлаждении, зародыш любого размера является неустойчивым (кроме $r = 0$) и его рост сопровождается увеличением свободной энергии Гиббса для системы в целом. Действительно, изменение свободной энергии ΔG^* при образовании зародыша критического радиуса r^* можно вычислить по уравнению

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \Sigma^* \sigma_{12}.$$

Для сферического зародыша

$$\Sigma^* = 4\pi r^{*2} = \frac{16\pi \sigma_{12}^2 M_{12}}{(\rho R T \ln (C / C_{\text{нас}}))^2};$$

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma_{12}^3 M^2}{(\rho R T \ln (C / C_{\text{нас}}))^3}.$$

Последнее уравнение выведено Томсоном, носит его имя и учитывает три формы движения (тепловую, химическую и поверхностную), позволяя определять влияние каждой из них на процесс образования новой фазы.

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

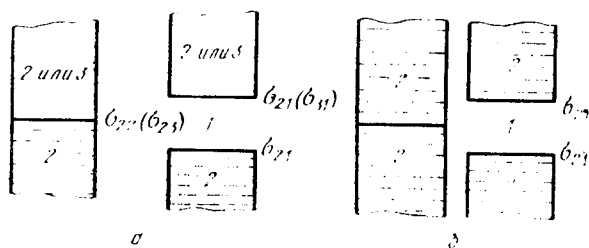


Рис. 4.11. Схема адгезии двух разнородных (а) и когезии двух однородных (б) тел:
1 — газ; 2 — жидкость; 3 — твердое тело; σ_{ij} — поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз

Адгезия измеряется работой отрыва соприкасающихся фаз на единице поверхности контакта. В изотермическом обратимом процессе адгезия равна убыли свободной энергии Гиббса на 1 м^2 поверхности. Рассмотрим схему взаимодействия поверхностных слоев двух разнородных тел (рис. 4.11, а). Обозначим через σ_{21} и σ_{31} поверхностное натяжение на границе конденсированная фаза — газ, а через σ_{23} — поверхностное натяжение на границе между конденсированными фазами. Тогда убыль свободной энергии Гиббса на единицу поверхности

$$\Delta G_{\text{адг}} = \sigma_{23} - \sigma_{31} - \sigma_{21} \leq 0.$$

В пределах изотермического обратимого процесса работу адгезии определяют из соотношения

$$W_{\text{адг}} = A_P, \tau \leq \Delta G_{\text{адг}},$$

или

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{21} + \sigma_{31} - \sigma_{23}. \quad (4.14)$$

Это — *уравнение Дюпре*. Им удобно пользоваться в случае, когда конденсированные фазы являются жидкостями. Если одна из конденсированных фаз — твердое тело, то формула (4.14) теряет практическое применение, так как поверхностное натяжение твердых тел в настоящее время измеряют с большими сложностями.

(Однако если конденсированная фаза является жидкостью, то формулу можно изменить и привести к виду, удобному для практического применения.)

Поместим каплю жидкости на твердую подложку. Капля примет форму, отличающуюся от шарообразной (рис. 4.12). Условие равновесия спокойно лежащей капли при отсутствии внешних полей

$$\sigma_{31} - \sigma_{23} = \sigma_{21} \cos \theta.$$

Данное уравнение называют *законом Юнга*. После подстановки этого уравнения в формулу (4.14) получаем

$$W_{\text{адг}} = \sigma_{21} (1 + \cos \theta), \quad (4.15)$$

где θ — краевой угол смачивания твердого тела жидкостью. Формулой (4.15) можно пользоваться при $180^\circ \geq \theta \geq 0^\circ$.

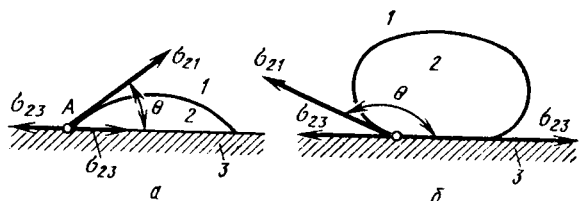


Рис. 4.12. Зависимость формы капли жидкости от угла смачивания:
 $a - \theta < 90^\circ$; $b - \theta > 90^\circ$; 1 — газ; 2 — жидкость; 3 — твердое тело

Величину $\cos \theta$ называют смачиваемостью. Ее находят так же, как и σ_{21} , экспериментально. Знак $\cos \theta$ определяют знаком разности $\sigma_{31} - \sigma_{23}$. Если разность положительна, то $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$ и $1 \geq \cos \theta \geq 0$. Это соответствует условию смачивания поверхности твердого тела жидкостью. Если разность отрицательна, то смачивания не наблюдается.

Полное смачивание характеризуется работой адгезии $A_{\text{адг}} = 2\sigma_{21}$. Из формулы (4.14) следует, что адгезия возрастает с уменьшением поверхностного натяжения на границе конденсированных фаз с увеличением смачиваемости. Это достигается при увеличении химического сродства между конденсированными фазами. Когда соприкасающиеся фазы одинаковы, работа отрыва фаз характеризует их прочность (*когезию*)⁴. В этом случае работу отрыва фаз $A_{\text{ког}}$ называют *работой когезии*. По рис. 4.12 ее можно определить при $\theta = 0$:

$$W_{\text{ког}} = 2\sigma_{21} = W_{\text{адг}}. \quad (4.16)$$

Экспериментальное определение значений адгезии и когезии твердых тел затруднено тем, что истинная поверхность контакта сос-

⁴ Когезией называют взаимодействие (сцепление) молекул, атомов, ионов внутри одной фазы (гомогенной части системы).

твляет лишь малую часть полной поверхности соприкасающихся фаз.

Рассмотрим термодинамические условия образования жидкой фазы из газообразной на готовой твердой стенке с учетом сил адгезии в процессе конденсации. В этом случае образуются:

поверхность шарового сегмента

$$\Sigma_{12} = 2\pi r^{*2}(1 - \cos \theta);$$

поверхность между твердым телом и жидкостью

$$\Sigma_{23} = \pi r^{*2} \sin^2 \theta,$$

где r^* — радиус кривизны капли.

В соответствии с формулой Гиббса

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{1}{3} \sum_i \sigma_i \Sigma_i = \\ &= \frac{1}{3} [2\pi r^{*2}(1 - \cos \theta)\sigma_{21} + \pi r^{*2} \sin^2 \theta(\sigma_{23} - \sigma_{31})]. \end{aligned}$$

С учетом формулы (4.15) получаем

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \pi r^{*2} \sigma_{21} (2 - 2 \cos \theta - \sin^2 \theta \cos \theta).$$

Обозначим величину $\Delta G_1^* = 1/3 \pi r^{*2} \sigma_{21}$ как изменение свободной энергии Гиббса гомогенного образования зародыша (без готовой поверхности или подложки). Тогда

$$\Delta G^* / \Delta G_1^* = (2 - 2 \cos \theta - \sin^2 \theta \cos \theta).$$

Если $\theta = 70^\circ$, то $\Delta G^* = \Delta G_1^*$, т. е. зародыш образуется на подложке точно так же, как и без нее. Если $\theta < 70^\circ$, то подложка способствует образованию зародыша и тем больше, чем лучше смачивание.

Растекание жидкости. Капля жидкости, нанесенная на поверхность, либо подчиняется закону Юнга, либо растекается. При полном растекании краевой угол смачивания не образуется. В этом случае $W_{\text{адг}} > W_{\text{ког}}$ и $\sigma_{31} - \sigma_{23} > \sigma_{21}$. Это уравнение записывают в несколько другой форме:

$$f = \sigma_{31} - \sigma_{21} - \sigma_{23},$$

где f — коэффициент растекания по Гаркинсу.

Если $f > 0$, то жидкость растекается по поверхности; если $f < 0$, то не растекается. Способность растекаться в большой степени зависит от когезии наносимой на поверхность жидкости и от строения поверхностного слоя адсорбента. Например, чистоту ртути проверяют по растеканию на ней воды: даже малые загрязнения ртути приводят к нерастеканию воды.

С повышением температуры увеличивается $W_{\text{адг}}$, а $W_{\text{ког}}$ уменьшается. Следовательно, с повышением температуры растекание жидкости увеличивается.

Отдельно следует отметить *эффект Марангони*, заключающийся в растекании жидкости с меньшим поверхностным натяжением по поверхности жидкости с большим поверхностным натяжением. Движущей силой в этом случае является градиент поверхностного натяжения:

$$F = -\Sigma \text{grad} \sigma,$$

где Σ — величина контактной поверхности скольжения.
В соответствии с уравнением Гиббса

$$\text{grad} \sigma = -\Gamma \text{grad} \mu = -\Gamma \frac{d\mu}{dC} \frac{dC}{dx} = \frac{\Gamma RT}{C} \frac{dC}{dx}.$$

Таким образом,

$$F = \Sigma \frac{\Gamma RT}{C} \frac{dC}{dx}.$$

Эта сила может достигать значений, превышающих значение когезионной прочности пленки. Например: 1) если в центр тонкого слоя воды капнуть спирт, то вода устремится от центра падения капли во все стороны, оставляя подложку почти сухой (при условии, что подложка плотная, без пор и трещин и не растворяется в воде); 2) если поверхность воды припудрить каким-либо порошком, а потом на эту поверхность нанести каплю ПАВ, то будет наблюдаться «разбегание» частиц припудривания от места введения ПАВ.

Механизм растекания на твердых телах (подложках) отличается от механизма растекания на поверхности жидкостей, так как в первом случае отсутствует молекулярная подвижность подложки. На твердых подложках жидкость растекается в результате диффузии, капиллярных эффектов, летучести и т. д. При этом состояние подложки оказывает существенное влияние на растекание. Например, поверхность парафина не смачивается водой. Однако если кристаллизацию парафина провести на стекле, то после разделения стекла и парафина поверхность последнего будет хорошо смачиваться водой.

Поверхностное натяжение жидких металлов

Определение поверхностного натяжения представляет трудности, часть из которых связана с техникой проведения эксперимента, часть — с чистотой исходных сплавов. В табл. 7 приведены значения σ для некоторых металлов, а также значения $d\sigma/dT$.

Зависимость от состава. Для расчета поверхностного натяжения предложено большое число уравнений. Однако в большинстве случаев они применимы лишь для двухкомпонентных и, реже, для трехкомпонентных систем.

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

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_1 = b \ln(1 + C/a), \quad (4.17)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение чистого растворителя (воды); C — концентрация ПАВ; a и b — некоторые постоянные. Теоретическое обоснование этого уравнения было дано Ленгмюром. По уравнению (4.9) можно определить зависимость $\sigma = \sigma(C)$:

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

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

Для металлических расплавов уравнение (4.17) может применяться вплоть до нескольких процентов растворенного в них вещества.

Уравнение Шишковского часто записывают в виде

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

или

$$\sigma = \sigma_0 - 2,3(RT/\omega) \lg[1 + N_i(F_i - 1)], \quad (4.18)$$

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

Приведем численные значения $2,3(RT/\omega)$ для некоторых металлов, мДж/м²:

Металл	$T, \text{ К}$	$RT/\omega,$ Дж/моль	$\omega \cdot 10^{-4},$ м ² /моль	Металл	$T, \text{ К}$	$RT/\omega,$ Дж/моль	$\omega \cdot 10^{-4},$ м ² /моль
Al	973	0,149	4,17	Mo	2800	0,601	3,99
Cr	2073	0,508	3,39	Ni	1773	0,466	3,16
Co	1823	0,476	3,19	Si	1823	0,318	4,76
Fe	1823	0,456	3,32	Ti	1993	0,474	3,49
Mn	1823	0,443	3,42	Zr	2023	0,331	5,23

Попель С. И. и Павлов В. В. рекомендуют пользоваться следующими значениями параметров F для сплавов на основе железа при 1873 К:

Элемент	$F_{\text{расч}}$	$F_{\text{эксп}}$	Элемент	$F_{\text{расч}}$	$F_{\text{эксп}}$
C	2,3	2,0	Ni	0,7	0,7
Cr	2,1	2,5	O	800	1000
Fe	1,0	1,0	P	1,8	1,5
H	—	1,0	S	150	500
Mn	3,6	5,0	Si	2,7	2,2
Mo	—	0,45	Ti	0,12	0,12
N	—	150	V	0,19	0,60

Экспериментальные значения σ для железистых сплавов и значения, рассчитанные по уравнению (4.18), различаются на более чем на 5%. Для оценки σ жидких сталей и чугунов рекомендуется следующее уравнение:

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

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 предложил следующую форму записи σ бинарного раствора в зависимости от состава:

$$\sigma = \sigma_1 - n_1 RT \lg (1 - N_2 + N_2 C) = \\ = \sigma_1 - \frac{2,3RT}{\omega} \lg (1 - N_2 + N_2 C), \quad (4.19)$$

где σ_1 — поверхностное натяжение первого компонента; N_2 — молярная доля второго компонента; n_1 — число молей первого компонента на 1 м² поверхности ($n_1 = 1/\omega_1$); $C = \exp[(\sigma_1 - \sigma_2)/(n_1 RT)]$. Из формулы (4.19) следует, что: при $N_2 = 0$ $\sigma = \sigma_1$; при $N_2 = 1$ $\sigma = \sigma_2$.

Пример 4. Найти уравнение зависимости поверхностного натяжения системы от концентрации ее компонентов Fe и Co, образующих совершенный раствор. Исходные данные: при $T = 1823$ К $\sigma_{\text{Fe}} = 1,85$ Дж/м², $\sigma_{\text{Co}} = 1,55$ Дж/м², $\omega_{\text{Fe}} = 33200$ м²/моль.

Решение.

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

$$\sigma = 1,85 - \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 1823}{33200} \lg (1 - N_{\text{Co}} + 1,929 N_{\text{Co}}) = \\ = 1,85 - 1,05 \lg (1 + 0,93 N_{\text{Co}}).$$

Вычисление концентрации. Как было показано ранее, адсорбция по Гиббсу (моль/м²) характеризует избыток примесного компонента в поверхностном слое по сравнению с объемным, т. е. избыточную концентрацию. Так как толщина поверхностного слоя мала и является величиной относительной, существует несколько ме-

тодов определения концентрации примесного (второго) компонента в поверхностном слое. Наибольшее распространение получил способ сравнения концентраций в частях как поверхностного слоя, так и объема, содержащих одинаковое число молей всех компонентов. В этом случае для разбавленного раствора поверхностную концентрацию j -го компонента можно вычислить как

$$N_j^\infty = N_j + \omega \Gamma_j,$$

где Γ_j — адсорбция по Гиббсу; N_j^∞ и N_j — молярная доля j -го компонента в поверхностном слое и объеме раствора; ω — поверхность, занимаемая 1 моль раствора. Чтобы пользоваться этим уравнением, необходимо экспериментальное определение Γ_j . Однако если поверхностное натяжение растворов описывают уравнением Шишковского, то поверхностную концентрацию j -го компонента можно вычислить по формуле

$$N_j^* = \frac{N_j F_j}{\sum_j (N_j F_j)}, \quad (4.20)$$

где F_j — параметр, характеризующий капиллярную активность.

Пример 5. Вычислить поверхностную концентрацию марганца в сплаве с 0,1% Мп, если $\Gamma_{\text{Мп}(0,1\%)} = 9,3 \cdot 10^{-6}$ моль/м².

Решение. Так как атомные массы Fe и Мп близки, то

$$N_{\text{Мп}} = 0,001; \quad \omega_{\text{Мп}} = 3,42 \cdot 10^4 \text{ м}^2/\text{моль};$$

$$N_{\text{Мп}}^* = 0,001 + 34200 \cdot 9,3 \cdot 10^{-6} = 0,319;$$

$$[\% \text{ Мп}] = 32\%.$$

Пример 6. Вычислить поверхностную концентрацию серы на границе зерна железа, если объемная концентрация серы 0,05%. Исходные данные: $F_{\text{Fe}} = 1$; $F_{\text{S}} = 500$.

Решение.

$$N_{\text{S}} = \frac{0,05/32}{0,05/32 + 99,95/55,85} = 8,72 \cdot 10^{-4};$$

$$N_{\text{S}}^\infty = \frac{8,72 \cdot 10^{-4} \cdot 500}{8,72 \cdot 10^{-4} \cdot 500 + 1} = 0,303 \text{ или } 17,36 \% [\text{S}].$$

Поверхностное натяжение шлаков

Поверхностные свойства шлаков изучены в меньшей степени, чем металлов. Это связано со сложностью строения шлаковых систем. Поэтому мы ограничимся некоторыми экспериментальными данными.

Приведем поверхностное натяжение оксидов некоторых металлов, мДж/м²:

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

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—350

Восстановительный электросталеплавильный
шлак

(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.).

Влияние поверхностных процессов на перемещение частиц в гравитационном поле. Скорость перемещения сферических частиц в гравитационном поле описывают уравнением Стокса, полученным экспериментально в 1851 г. из условия равенства силы сопротивления движения шара в вязкой среде ($F=6\pi r\eta v$) и архимедовой силы ($F_2=4/3\pi r^3g(\rho_2-\rho_1)$). При $F_1=F_2$

$$v = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta} r^2 (\rho_2 - \rho_1),$$

где g — ускорение свободного падения; η — динамическая вязкость среды; ρ_1 — плотность среды; ρ_2 — плотность частицы; r — радиус частицы.

Уравнение Стокса дает ошибку ~3% при $Re \leq 0,5$, т. е. справедливо для частиц с размерами $< 10 \dots 100$ мкм⁵. Для частиц большего размера уравнение Стокса дает завышенный результат. Это связано с тем, что при больших скоростях осаждения (всплытия) частиц сила сопротивления движению сферической частицы в вязкой среде пропорциональна квадрату скорости. По закону Ньютона, $F_1 = Kv^2\eta r^2$ (где $K=24/Re$). В этом случае

$$v^2 = \frac{4\pi}{3K} \frac{g}{\eta} (\rho_2 - \rho_1) r = \frac{Re}{18} \frac{g}{\eta} r (\rho_2 - \rho_1).$$

⁵ При движении сферической частицы в вязкой среде число Рейнольдса может быть определено по формуле

$$Re = \frac{54,5 d^3 \rho_1 (\rho_2 - \rho_1)}{\eta^2},$$

где d — диаметр частицы.

При движении жидких (газообразных) частиц в них возникают течения, изменяющие сопротивление движению. Поэтому необходимо пользоваться уравнением Рыбинского — Адамара:

$$v_1 = \frac{2}{3} \frac{g}{\eta_1} r^2 \frac{\eta_1 + \eta_2}{2\eta_1 + 3\eta_2} (\rho_2 - \rho_1).$$

Таким образом, скорость перемещения жидкой (газообразной) частицы больше скорости перемещения твердой частицы того же размера.

Большое влияние на скорость перемещения оказывает форма частиц, которая учитывается фактором формы $\kappa = r_3/r_0$ (где r_3 — эквивалентный радиус шара, объем которого равен объему включения; r_0 — стоксовский радиус шара с той же плотностью и скоростью движения). Фактор формы для шлаковых частиц колеблется в пределах 2...5.

Для несферических частиц

$$v = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta \kappa} r^2 (\rho_2 - \rho_1).$$

Влияние градиента температуры на скорость перемещения частиц. Для сферической частицы силу сопротивления движению под действием поверхностных сил описывают уравнением

$$F_1 = \Sigma \text{grad} \sigma_{23},$$

где σ — поверхностное натяжение на границе раздела конденсированных фаз; Σ — поверхность частицы (для сферы $\Sigma = 4\pi r^2$).

Для малых чисел Рейнольдса $F_2 = 6\pi r \eta v$. При равенстве $F_1 = F_2$ получаем

$$v = - \frac{\Sigma \text{grad} \sigma_{23}}{6\pi r \eta} = - \frac{2}{3} \frac{r}{\eta} \frac{d\sigma_{23}}{dx},$$

или

$$v = - \frac{2}{3} \frac{r}{\eta} \frac{d\sigma_{23}}{dT} \frac{dT}{dx}.$$

Так как $d\sigma/dT < 0$, то

$$v = \frac{2}{3} \frac{r}{\eta} \left| \frac{d\sigma_{23}}{dT} \right| \left| \frac{dT}{dx} \right|.$$

Таким образом, направление вектора скоростей совпадает с направлением вектора градиента температур.

Для железа $d\sigma/dT \approx -0,5 \text{ мДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$. В этом случае для частиц $r = 20 \text{ мкм}$ при $\eta_{\text{Fe}} = 3 \text{ мПа} \cdot \text{с}$

$$v = \frac{2}{3} \cdot \frac{2 \cdot 10^{-5}}{3 \cdot 10^{-3}} 0,5 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{dT}{dx} = 2,22 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{dT}{dx}.$$

При кокильном литье, особенно при литье под давлением, градиент температур достигает $10^6 \dots 10^{10}$ К/м. В этих условиях скорости перемещения газовых пузырей и неметаллических включений могут достигать больших значений в направлении к центру отливки.

Движение частиц в диффузионном поле поверхностно-активных частиц. Силу, вызывающую перемещение частиц в поле диффузии, описывают формулой

$$F_1 = \text{grad } \sigma_{23} \Sigma = - \frac{d\sigma}{dC} \frac{dC}{dx} \Sigma.$$

Так как

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC},$$

то

$$\frac{d\sigma}{dC} = - \frac{\Gamma RT}{C}.$$

Следовательно,

$$F_1 = \frac{\Gamma RT}{C} \frac{dC}{dx} \Sigma.$$

Для малых чисел Рейнольдса $F_2 = 6\pi r \eta v$. При равновесии $F_1 = F_2$ и

$$v = \frac{2}{3} r \frac{\Gamma RT}{C} \frac{dC}{dx}.$$

Пример 7. Рассчитать скорости движения жидкой неметаллической частицы размером $2r = 20$ мкм в жидкой стали с концентрацией кислорода 0,015%. Исходные данные: $\Gamma RT \approx 0,3$ Дж/м; при 1600°C $\eta = 3$ мПа·с; $dC/dx = 0,5 \cdot 10^{-8}$ в поверхностном слое и в окрестностях неметаллического включения.

Решение.

$$v = \frac{2}{3} \cdot 1 \cdot 10^{-8} \frac{0,3}{0,015 \cdot 3 \cdot 10^{-3}} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ м/с} = 44 \text{ мкм/с},$$

что соизмеримо со стоковой скоростью перемещения частицы, хотя и меньше ее.

Свойства ПАВ. По сложившимся представлениям, свойства ПАВ в первую очередь связывают с особенностями молекулярного строения вещества. Молекула ПАВ состоит из двух значительно отличающихся по свойствам 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 —ОН, —NH₂, —COOH, —SO₂ОН, —SO₃Na, —О—SO₂ОН и др. Такая особенность строения молекул ПАВ определяет их способность самопро-

извольно адсорбироваться из растворов на различных поверхностях раздела жидкость — газ — твердое тело, что приводит к снижению поверхностного натяжения на соответствующей границе раздела фаз. Структура молекул ПАВ представлена на рис. 4.13 (где R — углеводородный радикал). В случае водных растворов гидрофильная часть находится в воде, а гидрофобная — либо в газовой среде, либо в органических растворителях (в случае двух- или трехфазной системы) (рис. 4.14).

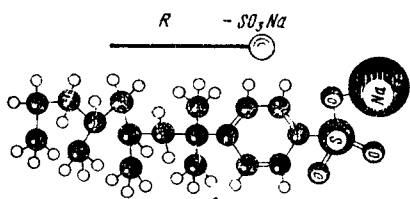


Рис. 4.13. Схематическое изображение молекулы ПАВ

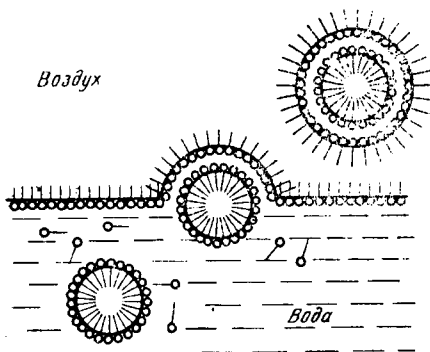


Рис. 4.14. Образование пузырька пены, стабилизированной ПАВ

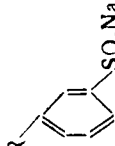
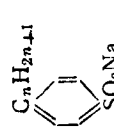
Для литейного производства основу большинства ПАВ составляет соединение — алкилбензолсульфонат натрия — производное бензола. Чтобы получить ПАВ, к кольцу бензола нужно с одной его стороны присоединить группу сульфоната натрия — SO_3Na (гидрофильную часть), а с другой — цепь атомов углерода $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, т. е. алкильную цепь (гидрофобную часть).

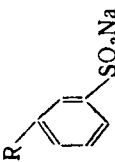
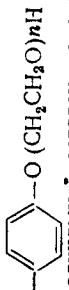
Существует целая группа алкилбензолов с различной длиной этой цепи, определяющей свойства ПАВ. Если $n=8\ldots 10$ атомов углерода, то соединение будет хорошо растворяться в воде, но коэффициент его адсорбции будет мал. При $n\sim 15$ коэффициент адсорбции ПАВ велик, но соединение плохо растворяется в воде. Компромиссное решение — это $12\ldots 15$ атомов углерода в алкильной цепи.

Молекулы ПАВ ведут себя по-разному. Одни из них не распадаются в растворах, и их называют *неионогенными*. Другие, а их большинство, диссоциируют на анионы и катионы, и их называют *ионогенными*. Последние могут быть двух видов: 1) *анионактивные* ПАВ (которые распадаются на поверхностно-активный анион, представляющий собой углеводородную цепочку, и на поверхностно-неактивный металлический катион; 2) *катионактивные* ПАВ (при диссоциации образуют положительно заряженные ионы, например — SO_3Na^+). Классификация ПАВ по активности образующихся ионов приведена в табл. 8.

Существуют и *амфолитные* ПАВ, т. е. способные проявлять кислотные или основные свойства. В зависимости от pH среды амфо-

Классификация ПАВ, используемых в литейном производстве [4]

Вещества	Торговое название	Содержание активного вещества, %	Химическая характеристика	Структурная формула
1	2	3	4	5
Анионактивные				
Алкилсульфонаты	Сульфонат	90	Смесь натриевых солей алкилсульфонатов с алкильными остатками, содержащими 12—18 атомов углерода	$C_nH_{2n+1}-SO_3Na$ ($n=12-18$)
Алкилсульфаты	Моющее средство «Прогресс»	20	Смесь натриевых солей сернокислых эфиров вторичных спиртов	$R-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-CHOSO_3Na$ (R — алкильный остаток, содержащий в основном 16 атомов углерода)
Алкиларилсульфонаты	ДС-РАС натриевый	45—55	Смесь натриевых солей алкиларилсульфокислот	 (R — алкильный остаток, содержащий 8—12 атомов углерода)
То же	Сульфонол НП-3	50—55	Смесь натриевых солей алкилбензолсульфокислот с алкильными остатками преимущественно нормального строения	 ($n=11-12$)

1	2	3	4	5
Прочие	Контакт Петрова	50—55	Смесь сульфокислот, получаемых при сульфировании керосинового или газойлевого дистиллята; углеводородный радикал имеет не менее трех боковых цепей	 (R — алкильный остаток, содержащий 8—20 атомов углерода)
То же	Мылонафт	43—45	Натриевые мыла нерастворимых в воде нафтеновых кислот, извлекаемых из отходов щелочной очистки нефтяных дистиллятов	$C_n H_{2n-2} O_2 Na$ (n колеблется от 8 до 20 в зависимости от природы нефти)
К а т и о н а к т и в н ы е				
Соли четвертичных аммониевых соединений	Катапин К	70	Алкилбензилпиридий хлорид	 (R — алкильный остаток, содержащий $C_6...C_8$)
Н е и о н о г е н н ы е				
Полиэтиленгликолевые производные алкилфенолов	Альфапол-8	—	Смесь полиэтиленгликолевых эфиров моно- и диалкилфенолов	 (R — алкильный остаток, содержащий $C_6...C_8$; $n \approx 8$)
Полиэтиленгликолевые производные эфиров циклических ангидридов спиртов	Синтанол ДТ-7	—	Смесь полиэтиленгликолевых эфиров синтетических жирных спиртов фракции $C_{10}...C_{13}$	$C_n H_{2n+1} O (CH_2 CH_2 O) n_1 H$ ($n = 10...13$; в среднем $n_1 = 7$)

литные ПАВ являются анион- или катионактивными. Следует отметить, что из всех ПАВ катионактивные наиболее токсичны и наименее биологически разлагаемы.

Практически в водных растворах ПАВ склонны к мицеллообразованию⁶. Концентрация ПАВ, при которой образуются мицеллы, называется *критической концентрацией* мицеллообразования (ККМ).

Образование мицелл в растворах происходит тогда, когда концентрация ПАВ превысит некоторое значение ККМ. При этом поверхностные и объемные свойства растворов (σ , Γ , ρ и т. д.) резко изменяются. Демченко П. А. делит ПАВ на три группы (по значениям ККМ): 1) более 7...10 г/м; 2) менее 0,1...0,2 г/л, т. е. плохо растворимые в воде; 3) 0,2...7,0 г/л. Такая классификация позволяет оценивать степень коллоидальности растворов ПАВ, размер углеводородного радикала ПАВ и т. д.

Одной из наиболее характерных особенностей ПАВ является то, что они способствуют пенообразованию растворов. По мнению П. А. Ребиндера, это обусловлено двумя факторами: 1) поверхностной активностью т. е. способностью концентрироваться в поверхностном слое (коэффициент адсорбции Гиббса); 2) механической прочностью и вязкостью адсорбированного слоя.

С повышением концентрации пенообразующая способность ПАВ почти во всех случаях сначала возрастает, достигая максимума, а потом стабилизируется или несколько падает. При этом большей пенообразующей способностью обладают анионактивные ПАВ, в частности такие, как алкиларилсульфонаты, алкилсульфонаты, мыла наftenовых кислот, синтетические жирные кислоты с числом атомов углерода в молекуле от 5 до 10. Катионактивные ПАВ являются плохими пенообразователями, неионогенные ПАВ занимают промежуточное положение.

Для каждого ПАВ существует своя оптимальная концентрация, при которой пенообразующая способность достигает максимального значения. В табл. 9 приведены концентрации некоторых ПАВ при максимальной устойчивости пены (C_1), с максимальной пенообразующей способностью (C_2) и численные значения ККМ в водных растворах и в жидком стекле.

В большинстве случаев наилучшую пенообразующую способность имеют ПАВ с меньшей величиной поверхностного натяжения ($\sigma=28...33$ мДж/м²). Так, для анионактивных ПАВ связь между кратностью K пены (величина, равная отношению объема пены к первоначальному объему жидкости) и поверхностное натяжение водных растворов может быть описана уравнением

$$\ln K = 17,4 - 4,3 \ln \sigma; \quad r = 0,95,$$

где r — коэффициент парной корреляции.

⁶ Под мицеллой ПАВ понимают ассоциат дифильных молекул, лиофильные группы которых обращены к соответствующему растворителю, а лиофобные соединяются друг с другом, образуя ядро мицеллы.

Рациональные концентрации ПАВ

ПАВ	Раствор					
	водный			в жидком стекле		
	ККМ, %	C ₁ , %	C ₂ , %	ККМ, %	C ₁ , %	C ₂ , %
Сульфонат	0,5	0,8	2,8	0,7	5,0	5,0
ДС—РАС	2,0	1,2	4,3	0,7	1,9	3,2
Сульфонол НП-3	0,12	1,8	3,5	1,41	5,0	5,0
КП керосиновый	5,0	0,9	2,8	0,5	0,4	0,5
Катапин К	1,0	1,1	5,0	1,0	3,0	1,2
Стиральный порошок «Прогресс»	0,3	0,5	3,0	0,7	1,7	5,0

Пенообразующая способность различных ПАВ зависит от вязкости растворов. Как правило, с повышением вязкости пенообразующая способность ПАВ снижается. В свою очередь, для одного и того же связующего вязкость зависит от плотности раствора или от содержания сухих веществ в этом растворе. Так, динамическая вязкость, Па·с:

для жидкого стекла с модулем 2,63 в зависимости от его плотности:

$$\ln \eta = -5,38 - 11,79 \ln \rho + 59,4 (\ln \rho)^2; \quad R^2 = 0,99,$$

где ρ — плотность растворов жидкого стекла, г/см³; R^2 — коэффициент множественной корреляции;

для СДБ⁷ в зависимости от содержания в ней сухих веществ ($C_{с.о.}$, %):

$$\ln \eta = -6,27 - 0,06 C_{с.о.} + 0,0036 C_{с.о.}^2; \quad R^2 = 0,99.$$

При повышении температуры ($T > 273$ К) пенообразующая способность анионноактивных ПАВ увеличивается до некоторого значения, затем, достигнув максимума, начинает снижаться. Температура, соответствующая максимальному пенообразованию, для разных ПАВ различна и может колебаться в интервале 315...460 К (40...90°С).

Пенообразующая способность тесно связана с устойчивостью пены. Как следует из данных табл. 9, для достижения максимальных пенообразующей способности и устойчивости пены необходимы различные концентрации ПАВ. Пенообразователи, у которых концентрации C_1 и C_2 сильно различаются, не переводят смеси в «жидкое состояние». В качестве примера можно сослаться на Катапин К (водный раствор).

⁷ СДБ — сульфитно-дрожжевая бражка, является типичным представителем гидрофиллизующих ПАВ, которые по существующим представлениям образуют на поверхности твердых частиц гидратные слои.

До сих пор мы рассматривали двухфазные пены. Формовочные и стержневые смеси являются многофазными структурами, где кроме жидкости и газа присутствует твердая фаза. Твердая составляющая оказывает существенное влияние на пенообразующую способность ПАВ и, особенно, на устойчивость пены.

Многие тонкодисперсные порошки, такие, как глина, тальк, гидраты оксидов металлов, оказывают на пену стабилизирующее действие. Так, устойчивость пены (УП) в зависимости от содержания маршаллита (М) в песке и расхода жидкой композиции⁸ ($P_{ж,к}$) может быть описана уравнением

$$УП = 44,7 + 0,043M^2 - 4,49P_{ж,к}; \quad R^2 = 0,995,$$

где М и $P_{ж,к}$ заданы в массовых частях.

Стабилизирующее действие твердых порошков объясняют механическим упрочнением пленок трехфазной пены. Кроме того, считается, что твердые частицы закупоривают каналы, по которым происходит истечение жидкости в пленках пены. Считается, что стабилизирующим действием могут обладать порошки с размером частиц не более 2...3 мкм. С уменьшением размера частиц устойчивость пены растет (массовая доля жидкой композиции, %):

$$УП = -5,1 + 9,23d - 7,36 \ln d; \quad R^2 = 0,98,$$

где d — средний размер зерен фракции, мм.

Напротив, материалы, вызывающие отсос жидкости из пленок, ее обезвоживание (гипс, цемент, алюминат кальция, силикаты кальция и т. д.), способствуют разрушению пен.

Поверхностно-активные вещества адсорбируются на поверхности как жидкой фазы, так и твердых частиц наполнителя и отвердителя в жидкостекольной смеси (ЖСС). В табл. 10 приведены экспериментальные данные по коэффициенту адсорбции Гиббса для ДС—РАС и КП (газойлевого) на поверхности твердых фаз.

Таблица 10

Адсорбция на поверхности твердых фаз

Материал	Удельная поверхность, см ² /г	Коэффициент адсорбции, г·10 ⁶	
		ДС—РАС	КП (газойлевого)
Феррохромовый шлак	2530	3,25	2,53
Алюминатный шлак (спек)	3050	3,40	2,10
Портландцемент	3330	2,02	0,69
Кварцевый песок КО2	150	1,16	0,89
Молотый кварц	8310	1,16	0,89

⁸ Состоит из водного раствора жидкого стекла и ПАВ.

Пример 8. Определить общий расход ДС—РАС для приготовления ЖСС с 5% феррохромового шлака.

Решение. Суммарная адсорбция ДС—РАС будет состоять из адсорбции на поверхности песка марки КО2, феррохромового шлака и пены:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{КО2}} \Sigma_{\text{КО2}} C_{\text{КО2}} + \Gamma_{\text{шл}} \Sigma_{\text{шл}} C_{\text{шл}} + \Gamma_{\text{п}} \Sigma_{\text{п}}.$$

По данным С. С. Жуковского, поверхность пены ориентировочно можно определить по соотношению

$$\Sigma_{\text{п}} = 336/d,$$

где d — средний диаметр пузырька пены (для ЖСС $d=0,019$ см).

Значения коэффициента адсорбции Гиббса определим по данным табл. 10:

$$\Gamma_{\text{КО2}} = 1,16 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2; \Sigma_{\text{КО2}} = 150 \text{ см}^2/\text{г};$$

$$\Gamma_{\text{шл}} = 3,25 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2; \Sigma_{\text{шл}} = 2530 \text{ см}^2/\text{г};$$

$$\Gamma_{\text{п}} = 1,165 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2; \Sigma_{\text{п}} = 17,7 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \Gamma &= 1,16 \cdot 10^{-6} \cdot 150 \cdot 95 + 3,25 \cdot 10^{-6} \cdot 2530 \cdot 5 + 1,165 \cdot 10^{-7} \times \\ &\times 17,7 \cdot 10^3 = 0,0165 + 0,0411 + 0,0021 = 0,06 \text{ г/100 г}. \end{aligned}$$

Расчетный расход ДС—РАС оказался несколько заниженным, но близким к реальному (0,10...0,12% от массы сухих компонентов). Расхождение объясняется тем, что удельная поверхность кварцевого песка КО2, измеренная методом фильтрации воздуха, составляет 150 см²/г. В реальной смеси присутствуют более мелкие частицы песка и глины, что увеличивает поверхность адсорбента. Кроме того, сам метод определения поверхности имеет большое значение. Так, поверхность того же песка, измеренная методом низкотемпературной сорбции азота, дает значение удельной поверхности 4500 см²/г.

Устойчивость и самопроизвольное разрушение пены. Пена является нестабильной системой. Свежеобразованная пена полидисперсна. Она состоит из пузырьков различного диаметра. Первоначальная форма пузырьков сферическая.

В полидисперсной системе самопроизвольно будут протекать процессы коалесценции пузырьков, т. е. слияние двух или нескольких пузырьков в один. Это происходит по следующей причине. Избыточное давление в пузырьках радиусами r_1 и r_2 , находящихся в жидкой фазе, в соответствии с уравнением Лапласа будет

$$P_1 = 2\sigma/r_1; \quad P_2 = 2\sigma/r_2.$$

После слияния двух пузырьков давление во вновь образовавшемся пузырьке радиусом r_{12} будет

$$P_{12} = 2\sigma/r_{12}.$$

Если в качестве независимых переменных (предикторов) принять объем и поверхность системы, то для описания изменения системы следует выбрать изменение энергии Гельмгольца F :

$$dF = -S dT - P_0 dV + \sigma d\Sigma,$$

где P_0 — давление в пузырьке (обычно для ЖСС $P_0 = P_{\text{атм}}$). Для изотермических условий ($T = \text{const}$) при равновесии

$$dF = -P dV + \sigma d\Sigma = 0.$$

Таким образом.

$$2P_0(r_{12}^2 - r_1^2 - r_2^2) = \sigma(r_{12} - r_1 - r_2),$$

откуда следует, что при слиянии двух пузырьков образуется пузырек с большим размером, чем пузырек максимального диаметра до слияния.

В пузырьках различного размера — разное давление. Диффузия газа происходит из пузырьков меньшего размера, так как в них давление больше. В результате маленькие пузырьки становятся меньше, крупные пузырьки увеличиваются, устойчивость последних уменьшается и пена разрушается.

Разрушение пены является следствием истечения жидкости из пленок, диффузии газа из одного пузырька в другой, разрыва отдельных пленок. В свежееобразованных пенах ведущую роль в процессе их разрушения играет истечение жидкости из пленок. Разрыв пленок может происходить и с большей скоростью, чем истечение жидкости, что наблюдается при введении в раствор пеногасителей.

Разрушение пены начинается со стороны открытой поверхности и происходит равномерно. Установлено, что устойчивость пены прямо пропорциональна высоте слоя пены. Межпленочная жидкость, стекая при разрушении верхних слоев пены, подпитывает нижние слои, несколько повышая их устойчивость.

Вопросы для самоконтроля

1

1. Может ли адсорбат полностью занять всю поверхность адсорбента?
2. Будет ли полностью удаляться вода при сушке формовочной песчаной смеси при 200 °С?
3. Зависит ли коэффициент адсорбции Гиббса от выбора размерности сил поверхностного натяжения?
4. От выбора размерности какого коэффициента зависит численное значение коэффициента адсорбции Гиббса?
5. При стремлении концентрации компонента примести к нулю коэффициент адсорбции Гиббса также стремится к нулю. С чем это связано?
6. Может ли поверхностное натяжение некоторого вещества увеличиваться с повышением температуры?
7. Можно ли рассчитать точное значение коэффициента адсорбции Гиббса, если истинная концентрация и молекулярная масса ПАВ не известны?
8. Чем определяется спонтанный заряд мелкодисперсных частиц на воздухе, в воде, в органических растворителях?
9. Какие методы повышения устойчивости дисперсных систем (суспензий, эмульсий) используются в литейном производстве?
10. Каким образом ПАВ изменяет устойчивость дисперсных систем?

11. Каким образом поверхностное натяжение на границе раздела фаз влияет на перемещение частиц в гравитационном поле?

12. Каким образом поверхностное натяжение влияет на скорость роста кристаллов?

13. Почему скорость роста кристаллов различна по разным направлениям?

Глава 5. КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ¹

Коллоиды представляют собой дисперсные гетерогенные системы, различающиеся по агрегатному состоянию фаз и размерам частиц. Наиболее широко распространенная классификация коллоидных систем по размерам дисперсных частиц (r) — достаточно условна. Так, раствор белка с $r > 100$ нм — истинный, а раствор золота с $r > 10$ нм — коллоидный.

Так как обязательным признаком коллоидной системы является гетерогенность, то она состоит как минимум из двух фаз: 1) сплошной и непрерывной (*дисперсионная среда*); 2) раздробленной и распределенной в первой (*дисперсная фаза*). В табл. 11 приведена классификация коллоидных систем.

Если компоненты коллоидной системы — конденсированные фазы, то имеются в виду 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

Таблица 11

Классификация коллоидных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Система	
		Условное обозначение	Название
Газ	Газ	г/г	—
Жидкость	»	ж/г	Туман
Твердое тело	»	т/г	Дым, пыль
Газ	Жидкость	г/ж	Пена, газовая эмульсия
Жидкость	»	ж/ж	Эмульсия
Твердое тело	»	т/ж	Коллоидный раствор, суспензия, золи
Газ	Твердое тело	г/т	Твердая пена, пористое тело
Жидкость	То же	ж/т	Твердая эмульсия
Твердое тело	»	т/т	Сплавы, минералы, композиционные материалы

¹ См. также [4, 16].

грубодисперсных систем (суспензий) — устойчивостью по отношению к седиментации и самопроизвольному расслаиванию.

Чтобы показать, в каком растворе находится коллоид, перед его названием ставят название растворителя: гидрозоль, алкозоль, органозоль для воды, спирта или какого-либо органического растворителя соответственно. Если дисперсная фаза молекулярно взаимодействует с дисперсионной средой и способна растворяться в ней, то раствор называется *лиофильным* (например, раствор желатина, глины или бентонита в воде). В отличие от них в лиофобных растворах отсутствует взаимное растворение дисперсной фазы и дисперсионной среды. Такие растворы обладают малой стойкостью и легко коагулируют. Обычно это *золи* металлов.

Размеры коллоидных частиц существенным образом влияют на физико-химические свойства систем. Так прочность сплавов зависит от размеров кристаллов: свойства глин (например, пластичность) зависят в большой степени от дисперсности частиц.

Диффузия в коллоидных растворах

При движении коллоидная частица проходит большой путь, перемещаясь в определенном направлении на малое расстояние. Впервые зависимость среднего смещения частицы от времени наблюдения была найдена А. Эйнштейном и М. Смолуховским:

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

где D — коэффициент диффузии коллоидной частицы, который зависит от многих факторов (в частности, от ее размера, формы, температуры и вязкости раствора).

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 Авогардо.

Приведем численные значения смещения x и коэффициента диффузии D в водном растворе при $\tau=1\cdot 10^6$ с для частиц различного размера:

Размер частиц, мкм		100	10	1
Смещение x , мкм		6	208	660
Коэффициент диффузии $D\cdot 10^{15}$, м ² /с		2,18	21,8	218

Из двух последних уравнений можно определить величину смещения частицы в коллоидном растворе, пм:

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

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

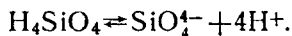
$$x = 660,9 \sqrt{(\tau/r)}.$$

Таким образом, если известно смещение частицы в жидкости за определенное время, то можно рассчитать ее размер и коэффициент диффузии. Именно этот метод положен в основу определения коллоидальности глин.

Строение коллоидных частиц

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

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



При этом ионы SiO_4^{4-} остаются на поверхности частиц, сообщая им отрицательный заряд, а ионы водорода находятся в растворе (рис. 5.1). Всю электронейтральную систему частиц с двойным электрическим слоем называют *мицеллой*. Внутреннюю часть, состоящую из m молекул основного вещества, называют *агрегатом*. Агрегат окружен потенциалопределяющими ионами, образующими вместе с агрегатом *ядро*. Потенциалопределяющими могут служить ионы вещества, способные достраивать кристаллическую ре-

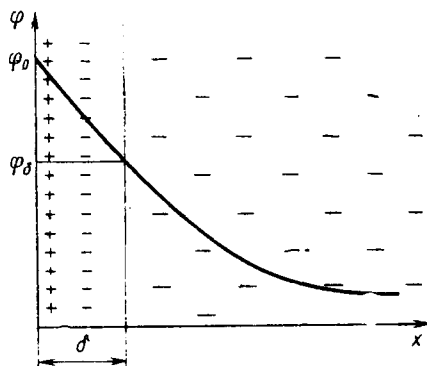
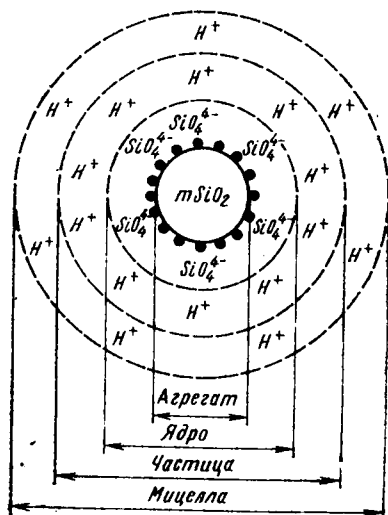
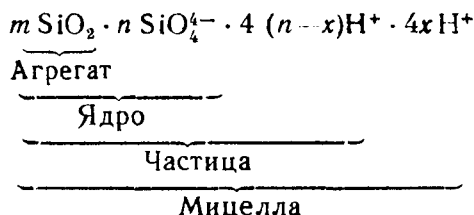


Рис. 5.2. Образование двойного электрического слоя по Штерну

Рис. 5.1. Строение мицеллы SiO_2

шетку или адсорбирующиеся преимущественно на поверхности частиц.

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 также представить формулой



(обычно $m \gg n$).

Строение двойного электрического слоя. Наиболее полно описано теорией Штерна. Первый слой (или несколько первых слоев) притягиваются к стенке под действием электростатических и адсорбционных сил и образуют плоский конденсатор (рис. 5.2). В адсорбционном слое наблюдается резкое падение потенциала $\Delta\varphi$. На расстоянии δ от поверхности частицы

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

где φ_0 — потенциал между дисперсной фазой и дисперсионной средой (раствором); φ_δ — потенциал диффузионной зоны. Остальные противоионы, необходимые для компенсации потенциалопределяющих 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 ионов 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 валентность ионов, тем тоньше двойной слой. Чем больше порядковый номер элемента, тем больше его дипольный момент и тем меньше его гидратация. Оба фактора вызывают уменьшение толщины двойного электрического слоя, так как дают возможность ионам электролита оказаться ближе к поверхности коллоидной частицы.

Зависимость толщины этого слоя на поверхности частицы в водной суспензии от радиуса некоторых противоионов представлена на рис. 5.3.

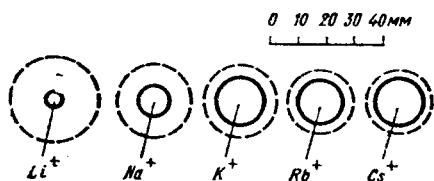


Рис. 5.3. Соотношение между радиусами одновалентных катионов (истинными и в гидратированном состоянии)

Электрофорез и электроосмос. Частица мицеллы имеет, как было показано ранее, электростатический заряд, зависящий от знака потенциалопределяющих ионов. В электрическом поле частица начинает двигаться в направлении, противоположном движению частиц противоионов, находящихся в диффузионном слое (*электрофорез*). Если

принять распределение потенциала на поверхности коллоидной частицы по Штерну, то удаление части противоионов из диффузионного слоя будет сообщать частице заряд ξ .

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

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

где ϵ — диэлектрическая проницаемость вещества между обкладками конденсатора; l — расстояние между проводниками, подводщими разность электрических потенциалов ΔE ; η — вязкость раствора.

Электрофорез позволяет опытным путем найти значение заряда ξ (потенциал поверхности) коллоидных частиц. Обычно $\xi = 30 \dots 100$ мВ. Электрофорез находит применение при окраске металлических деталей, обезвоживании пористых материалов, изготовлении керамических оболочек форм литья по выплавляемым моделям.

Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов

Коллоидные системы обладают различной агрегативной устойчивостью². Некоторые системы существуют короткое время после их образования (жидкоподвижные смеси), другие — годы (пенополистиролы и т. д.). Неустойчивость коллоидных систем может проявиться у зольей либо в виде укрупнения (роста) частиц в результате протекания собирательной рекристаллизации, либо в виде соединения частиц и образования конгломерата.

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

² Имеется в виду устойчивость по отношению к укрупнению, или агрегации, частиц дисперсной фазы при их осаждении.

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

Молекулы стабилизатора типа мылообразных веществ или полимеров образуют пространственные более или менее жесткие структуры, которые заполнены межмицеллярной жидкостью. Подобные структуры называют *гелями* или *студнями*. Исходя из этого полагают, что коллоидные системы могут быть устойчивыми вследствие образования структуры при достаточно больших концентрациях стабилизатора, когда на межфазной поверхности появляются компактные, хорошо сольватированные гелеобразные слои, обладающие высокой прочностью.

Согласно П. А. Ребиндеру, стабилизирующими свойствами обладают адсорбционные слои: ориентированных поверхностно-активных молекул, образующих кристаллоподобные структуры; коллоидные, являющиеся своеобразными пленочными (двухмерными) студнями (т. е. лиогелями, сольватированными дисперсионной средой и переходящими в межмицеллярную жидкость). К веществам, способным образовывать такие слои, относятся белки, щелочные мыла в гидрозолях, смолы, мыла многовалентных металлов, а также липиды (в олеозолях).

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

Виды коллоидных растворов

Суспензии. Взвеси твердого вещества в жидкости имеют исключительное значение в литейном производстве. К ним относятся глины, жидкоподвижные смеси, формовочные краски и др.

Частицы суспензий обладают сравнительно большим размером. Поэтому суспензии седиментационно неустойчивы, если твердая и жидкая фазы имеют разную плотность, а жидкая — малую вязкость. 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 (20...80 мВ) частиц может быть определен с помощью электрофореза или электроосмоса. Суспензии под влиянием электролитов коагулируют.

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

Эмульсии бывают: первого рода (прямые), т. е. неполярная или слабополярная жидкость в полярной, например эмульсия масла в воде (сокращенно м/в); второго рода (обратные), т. е. полярная жидкость в неполярной, например эмульсия воды в масле (в/м). Кроме того, различают разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные эмульсии.

Эмульсии неустойчивы из-за избытка поверхностной энергии. Это проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капелек с последующим их слиянием (коалесценцией). Неустойчивость эмульсии характеризуется либо продолжительностью существования отдельных капелек в контакте друг с другом, либо скоростью расслаивания.

На агрегативную устойчивость сильнее всего влияют природа и количество содержащегося в системе эмульгатора. Гидрофильные эмульгаторы способствуют образованию эмульсий первого рода (типа м/в), а гидрофобные эмульгаторы — эмульсий второго рода (типа в/м). Эмульгатор придает лиофобной системе лиофильные свойства (см. рис. 4.14) и, следовательно, должен иметь гидрофильную (полярную) и гидрофобную (неполярную) части.

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

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

Стабилизирующее действие мыл объясняется образованием: 1) двойного электрического слоя за счет адсорбции ионов мыла на поверхности капелек (для этого ионы мыла должны обладать достаточно длинной углеводородной цепью); 2) гелей эмульгатора, имеющих высокую структурную прочность и вязкость. Твердые эмульгаторы (глина, песок, сажа и т. д.) образуют на поверхности капелек так называемую броню, которая предотвращает их коалесценцию (см. рис. 4.14). Кроме того, устойчивость суспензий твердым эмульгатором определяется появлением на частицах эмульгатора двойного электрического слоя либо достаточно толстой сольватной оболочки.

Пены. Типичные пены представляют собой сравнительно грубые, высококонцентрированные дисперсии газа в жидкости в присутствии стабилизатора (пенообразователя). Прочность и продолжительность существования пены зависят от свойств пленочного каркаса, которые, в свою очередь, зависят от природы и количества присутствующего в системе пенообразователя.

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

Агрегативная устойчивость пены определяется продолжительностью существования отдельного пузырька на поверхности жид-

кости, граничащей с газовой фазой. При хранении пена рано или поздно полностью разрушается, так как пузырьки не только лопаются, но и изменяют свою форму: маленькие уменьшаются, а крупные увеличиваются.

Глава 6. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ¹

Химическая кинетика

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

Количественно скорость химической реакции принято характеризовать изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени, так как скорость химической реакции при постоянных внешних условиях изменяется во времени. Для определения этой скорости нет необходимости следить за концентрацией участвующих в реакции веществ. По уравнению химической реакции можно установить связь между концентрациями реагирующих веществ. Так, для реакции



должно сохраняться соотношение

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{a}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{a}{c} \frac{dC_C}{dt} = \frac{a}{d} \frac{dC_D}{dt} \dots$$

Скорость реакции, как было установлено Гульдбергом и Вааге, пропорциональна концентрации реагирующих веществ, т. е.

$$\vec{v} = K'_v C_A^a C_B^b \dots = K'_v \prod_{i=1}^n C_{i_{нач}}^{v_i};$$

$$\bar{v} = K''_v C_C^c C_D^d \dots = K''_v \prod_{i=1}^m C_{i_{кон}}^{v_i},$$

где K'_v , K''_v — константы скорости реакции.

При равновесии обратимой реакции скорости в прямом и обратном направлениях равны между собой. Из равенства двух последних соотношений можно найти, что константа скорости $K_v = K'_v/K''_v$ обратимой химической реакции

$$K_v = \frac{C_C^c C_D^d \dots}{C_A^a C_B^b \dots} = \frac{\prod C_{i_{кон}}^{v_i}}{\prod C_{i_{нач}}^{v_i}}. \quad (6.1)$$

¹ См. также [8, 10].

Алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов определяет порядок реакции. Порядки обратимых реакций в прямом и обратном направлениях могут не совпадать между собой.

Физический смысл величины $\sum \nu_i$ для простой гомогенной реакции заключается в указании минимального числа частиц, участвующих в столкновении (взаимодействии) между собой при протекании данной реакции. Практически порядки молекулярных реакций выражаются небольшими числами (1, 2, 3), так как вероятность одновременного столкновения большого числа частиц весьма мала.

По числу частиц, фактически участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, различают молекулярные реакции первого—третьего порядков, в также реакцию нулевого порядка.

Следует отметить, что химические реакции могут протекать через ряд последовательных превращений, поэтому к определению порядка реакции на основании общего вида уравнения реакции следует подходить осторожно.

Кинетика односторонних простых реакций в равновесных условиях

Реакции первого порядка. К ним относятся некоторые реакции разложения молекул с участием только одного вещества, например $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ или $\text{Co}_{27}^{60} \rightarrow \text{Ni}_{28}^{60} + e(\beta, \gamma)$. Для таких реакций закон действующих масс записывают в виде

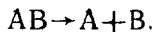
$$-\frac{dC}{d\tau} = KC. \quad (6.2)$$

Очевидно, что реакция пройдет полностью только при $\tau \rightarrow \infty$. Чтобы можно было сравнивать скорости реакций первого порядка, вводят понятие периода полупревращения — время, в течение которого исходная концентрация уменьшится вдвое. При $C=0,5C_0$

$$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K}. \quad (6.3)$$

Время полупревращения (период полураспада) не зависит от количества или концентрации исходного вещества. Оно обратно пропорционально константе скорости реакции первого порядка.

Часто применяется другая форма записи этой константы:



Обозначив через a — исходную концентрацию АВ, а через x — количество вещества АВ, прореагировавшего за время τ , получим из уравнения (6.2):

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a - x).$$

Решение этого уравнения при начальных условиях $x=0$, $\tau=0$ получаем в виде $x=a(1-\exp(-K\tau))$, или

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right). \quad (6.4)$$

Константа скорости реакции первого порядка имеет размерность обратной величины от времени (с^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1} и т. д.). Величину, обратную константе скорости реакции первого порядка, называют *продолжительностью жизни отдельной частицы*.

Пример 1. Определить, в течение какого времени интенсивность распада Co_{27}^{60} (применяется при гамма-дефектоскопии, например в аппарате ГУП Co-60) уменьшится в 10 раз, в 100 раз, если $\tau_{0,5}=5,3$ года.

Решение. При $x=0,9a$

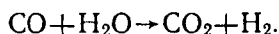
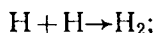
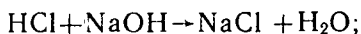
$$\tau_{0,1} = \frac{1}{K} \ln \frac{a}{a-0,9a} = \frac{1}{K} \ln 10.$$

Так как по уравнению (6.3) $K=\ln 2/\tau_{0,5}$, то

$$\tau_{0,1} = \frac{5,3}{\ln 2} \ln 10 = 17,6 \text{ года}.$$

В 100 раз интенсивность распада уменьшится за 35, 2 года.

Реакции второго порядка. Скорость их пропорциональна произведению концентраций двух реагирующих веществ, или, как особый случай, квадрату концентрации одного из реагирующих веществ. В этих реакциях принимают участие одновременно две молекулы (атома, иона и т. д.):



Пусть C_1 и C_2 — концентрации двух реагирующих веществ, x — концентрация одного из продуктов реакции. Для реакции второго порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D} + \text{E}$ уравнение закона действующих масс будет записано в виде

$$-\frac{dC}{d\tau} = KC_1C_2.$$

Если a и b — начальные количества двух веществ (в грамм-эквиваленте), то $C_1=a-x$, $C_2=b-x$ и $dx/d\tau=K(a-x)(b-x)$. Так как при $\tau=0$ $x=0$, то при условии $a>b$

$$K = \frac{1}{\tau} \frac{1}{(a+b)} \ln \left(\frac{b}{a} \frac{a-x}{b-x} \right). \quad (6.5)$$

Количество накопленного продукта

$$x = \frac{ab(e^{aK\tau} - e^{bK\tau})}{ae^{aK\tau} - be^{bK\tau}}. \quad (6.6)$$

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

Если в реакционной смеси находится эквивалентное количество исходных веществ ($a=b$), то пользоваться уравнениями (6.5), (6.6) нельзя, так как в этом случае K не определено. При $a=b$ необходимо записать выражение действующих масс в виде $dx/d\tau = K(a-x)^2$. При $\tau=0$ и $x=0$

$$K = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (6.7)$$

Период полупревращения для реакций второго порядка определяют из уравнения (6.6) подстановкой $x=0,5a$:

$$\tau_{0,5} = \frac{1}{K_2 a},$$

или в общем виде при $C_1 \neq C_2$:

$$\tau_{0,5} = \frac{\ln \left(2 - \frac{C_{A0}}{C_{B0}} \right)}{K_2 C_{B0} (1 - C_{A0}/C_{B0})}, \quad (6.8)$$

где C_{A0} и C_{B0} — концентрация компонентов А и В в начальный период времени ($\tau=0$).

Из анализа приведенного уравнения следует, что период полупревращения реакции второго порядка зависит от концентрации одного из компонентов и от соотношения концентрации исходных компонентов. Если концентрация одного из компонентов много больше, чем другого, например $C_{A0}/C_{B0} \ll 1$, то

$$\tau_{0,5} = \ln 2 / (K_2 C_{B0}).$$

Реакции третьего порядка. Требуют одновременного столкновения трех частиц с определенным соотношением энергий. Вероятность такого соударения мала, и известно лишь немного реакций третьего порядка (например, $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$). Если для реакции требуется одновременное столкновение более трех частиц, то можно быть уверенным, что она осуществляется через ряд последовательных реакций первого или второго порядков.

Для реакций третьего порядка закон действующих масс выражается следующим образом:

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a-x)(b-x)(c-x).$$

Интегрирование этого уравнения при начальных условиях $\tau=0$, $x=0$ дает следующее значение константы скорости:

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

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

$$K = \frac{1}{\tau} \frac{1}{(a-b)^2} \left[\frac{(b-a)x}{a(a-x)} + \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right].$$

Если $a=b=c$, то

$$K = \frac{1}{\tau} \frac{x}{2a^2} \frac{2a-x}{(a-x)^2}.$$

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

$$x = a_0 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 2a^2 K \tau}} \right).$$

Реакции нулевого порядка. В них скорость процесса не зависит от концентрации регулирующих компонентов (например: поглощение света в фотохимических реакциях; некоторые поверхностные реакции, когда концентрация автоматически поддерживается на уровне насыщения). В подобных случаях — $(dC/d\tau) = K$ и $(C - C_0) = K\tau$ или $K = (C - C_0)/\tau$.

Определение порядка реакции

Графический метод. Каждое кинетическое уравнение аппроксимируется прямой линией только в соответствующих координатах. Последовательность определения порядка реакции следующая.

1. По экспериментальным данным строят графические зависимости концентрации в координатах $\ln C - \tau$; $C^{-1} - \tau$; $C^{-2} - \tau$. Если, например, экспериментальные точки расположились на прямой линии на графике $\ln C - \tau$, то это указывает на реакцию первого порядка. Тангенс угла наклона этой линии характеризует константу скорости.

2. По экспериментальным данным строят графическую зависимость $C - \tau$ и графическим дифференцированием определяют $dC/d\tau$, т. е. скорость v реакции в данный момент. Далее либо строят график $\ln v - \ln C$, либо определяют регрессионную зависимость $\ln v = a_0 + a_1 \ln C$. Коэффициент a_0 пропорционален константе скорости реакции ($K_v = \exp a_0$), а коэффициент a_1 указывает на порядок реакции.

Метод Нойса и Оствальда. Время превращения компонента на $1/P$ часть однозначно связано с C_0 и n :

если $n=1$, то $\tau_{1/P}=K \ln (P/(P-1))$;

если $n \neq 1$, то

$$\tau_{1/P} = \left[\left(\frac{P}{P-1} \right)^{n-1} - 1 \right] C^{-(n-1)} K_v^{-1} / (n-1).$$

Если проводят один эксперимент и замеряют концентрацию компонента в различные моменты, то из предыдущего уравнения можно исключить константу скорости, что упрощает вычисление n :

$$\frac{\tau_{1/P}}{\tau_{1/q}} = \frac{[P/(P-1)]^{n-1} - 1}{[q/(q-1)]^{n-1} - 1}.$$

Примеры вычислений по приведенному уравнению даны в табл. 12.

Таблица 12

Зависимость периода превращения от порядка реакции

Доля времени	τ при n , равном			
	1	2	3	n
$\tau_{1/4}$	$\frac{1}{K_1} \ln \frac{4}{3}$	$\frac{1}{3K_2C_0}$	$\frac{1}{18K_3C_0^2}$	$\frac{(4/3)^{n-1} - 1}{(n-1) K_n C_0^{n-1}}$
$\tau_{1/3}$	$\frac{1}{K_1} \ln \frac{3}{2}$	$\frac{1}{2K_2C_0}$	$\frac{1}{8K_3C_0^2}$	$\frac{(3/2)^{n-1} - 1}{(n-1) K_n C_0^{n-1}}$
$\tau_{1/2}$	$\frac{1}{K_1} \ln 2$	$\frac{1}{K_2C_0}$	$\frac{3}{2K_3C_0^2}$	$\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) K_n C_0^{n-1}}$
$\tau_{3/4}$	$\frac{1}{K_1} \ln 4$	$\frac{3}{K_2C_0}$	$\frac{15}{2K_3C_0^2}$	$\frac{4^{n-1} - 1}{(n-1) K_n C_0^{n-1}}$
$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/4}}$	2,4	3,0	3,86	$\frac{2^{n-1} - 1}{(4/3)^{n-1} - 1}$
$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}}$	1,7	2,0	2,4	$\frac{2^{n-1} - 1}{(3/2)^{n-1} - 1}$
$\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{3/4}}$	0,5	0,33	0,20	$\frac{2^{n-1} - 1}{4^{n-1} - 1}$

Если проводят серию экспериментов при различных начальных концентрациях C_0 (C'_0 и C''_0) с замером одинаковой степени превращения, то

$$\ln \frac{\tau'_{1/P}}{\tau''_{1/P}} = (n-1) \ln \frac{C'_0}{C''_0}.$$

Вычисление константы скорости химической реакции

Графический метод. Рассмотрен в предыдущем подразделе.

Метод вычисления по периоду полупревращения. Период полупревращения однозначно связан с константой скорости. Для реакции первого порядка $K = \ln 2 / \tau_{1/2}$. Для реакции второго порядка при избытке компонента В

$$K = \ln 2 / (C_B \tau_{1/2})$$

и т. д.

Специальные методы расчета константы скорости. Используются в случае, когда измеряют не саму концентрацию компонента, а какое-либо физическое свойство x системы (плотность, электропроводность и т. д.), связанное с концентрацией C так, что при $C = C_0$ $x = x_0$, а при $C = 0$ $x = x_\infty$.

Метод Гуггенгейма (для реакций первого порядка). Заключается в том, что измеряют концентрации компонента реакции в произвольные моменты $\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ и через определенный интервал Δ по отношению к выбранным временам (т. е. измеряют x_1 в момент τ_1 и x_1' в момент $\tau_1 + \Delta$; x_2 в момент τ_2 и x_2' в момент $\tau_2 + \Delta$). Константу скорости определяют из уравнения

$$\ln(x_i - x'_i) = \lg[(x_0 - x_\infty)(1 - e^{-K\Delta})] - 0,43K\tau_i.$$

Метод Мангельсдорфа. Отличается лишь видом уравнения

$$x'_i = x_i \exp(-K\Delta) + x_\infty(1 - e^{-K\Delta}).$$

Метод Розвери (для реакций второго порядка). Параметр x_i измеряют через равные промежутки времени с интервалом Δ . Константу скорости вычисляют по уравнению

$$K = \frac{x_0[(x_2 - x_1) - (x_3 - x_2)]}{2C_0\Delta(x_3 - x_1)(x_2 - x_1)(x_3 - x_2)}.$$

Пример 2. При нагреве формовочной смеси на воздухе происходит газификация органических компонентов смеси. Количество выделившихся газов из формовочной смеси (литейный цех № 2 ПО «ЗИЛ») при ее изотермической выдержке приведено в табл. 13.

Определить порядок реакции газификации органических компонентов формовочной смеси и константу скорости газификации.

Решение. Прежде всего производим нормировку количества выделившихся газов, т. е. находим значение $x = (Q_0 - Q) / Q_0$. Далее, определив значения x^{-1} , x^{-2} (см. табл. 13), строим графические зависимости $\ln x - \tau$, $x^{-1} - \tau$, $x^{-2} - \tau$ (рис. 6.1, а-в).

Кинетика газовойделения (см³) при нагреве 1 г формовочной смеси

τ, с	1100 K					1300 K					1600 K				
	Q	x	—lnx	1/x	1/x ²	Q	x	—lnx	1/x	1/x ²	Q	x	—lnx	1/x	1/x ²
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16,3	0,57	0,56	1,75	3,06
30	3,09	0,74	0,29	1,34	1,81	—	—	—	—	—	21,6	0,43	0,84	2,31	5,36
40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,6	0,33	1,12	3,06	9,40
50	4,69	0,60	0,49	1,64	2,69	—	—	—	—	—	28,6	0,24	1,39	4,04	16,34
60	—	—	—	—	—	14,90	0,37	0,97	2,63	7	30,9	0,18	1,67	5,35	28,66
70	—	—	—	—	—	16,20	0,32	1,12	3,07	9	32,6	0,14	1,95	7,08	50,23
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34,0	0,10	2,25	9,49	90,18
90	70,8	0,41	0,89	2,43	5,94	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
110	7,97	0,33	1,09	2,97	8,85	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
130	—	—	—	—	—	21,00	0,12	2,07	8,00	64	36,7	0,03	3,37	29,24	851,96
150	9,29	0,22	1,48	4,42	19,61	21,90	0,08	2,43	11,43	130	—	—	—	—	—
160	9,54	0,20	1,58	4,87	23,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	—	—	—	—	—	23,50	0,02	3,87	48,08	2311	—	—	—	—	—
210	10,5	0,12	2,07	8,00	64,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	23,95	0,00	6,17	480,00	—	—	—	—	—	—

Примечание. $x = (Q_0 - Q)/Q_0$.

По виду графика (см. рис. 6.1, а) делаем вывод о преимущественном протекании реакции первого порядка с периодом полупревращения:

$$\tau_{1/2}^{1100} = 28 \text{ с}; \tau_{1/2}^{1300} = 66 \text{ с}; \tau_{1/2}^{1600} = 136 \text{ с}.$$

По данным рис. 6.1, а, б находим отношения:

	1100 К	1300 К	1600 К
$\tau_{1/2} / \tau_{3/4}$	0,56	0,565	0,478

Полученные данные, в соответствии с табл. 12, указывают на протекание реакции первого порядка.

Определим по периоду полупревращения константы скорости, 1/с:

$$K_p^{1600} = 24,76 \cdot 10^{-3};$$

$$K_p^{1300} = 10,50 \cdot 10^{-3};$$

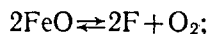
$$K_p^{1100} = 5,097 \cdot 10^{-3}.$$

Сложные реакции

Еще до сих пор математически описаны только немногие стандартные реакции, так как не все они поддаются простой математической обработке.

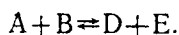
В большинстве случаев протекание реакции не подчиняется ни одному из рассмотренных ранее уравнений. Среди различных причин можно назвать следующие: обратимость реакции, параллельность и последовательность реакций.

Обратимые реакции. Если продукты реакции не отводятся из зоны реакции или не уходят в раствор, то реакция протекает обратимо. Например:



При этом скорость прямой реакции постепенно убывает, а обратной возрастает. При равновесии скорость как прямой, так и обратной реакции одинаковая.

Рассмотрим реакцию



Исходные концентрации: $C_1 = a$; $C_2 = b$; $C_3 = d$; $C_4 = e$. Состав смеси в равновесии: $C_1 = a - x$; $C_2 = b - x$; $C_3 = d + x$; $C_4 = e + x$.

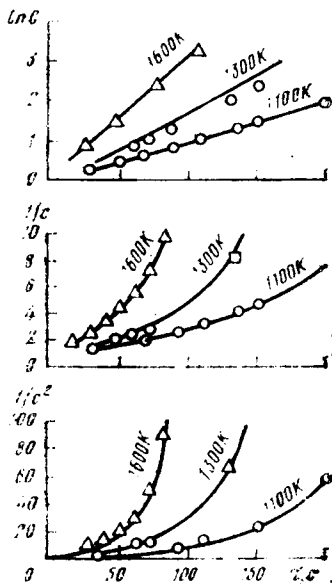


Рис. 6.1. Графический метод определения порядка реакции

Скорость прямой реакции

$$\vec{v} = -\frac{dx_{\text{нач}}}{d\tau} = -K_1(a-x)(b-x).$$

Скорость обратной реакции

$$\vec{v} = \frac{dx_{\text{кон}}}{d\tau} = K_2(d+x)(e+x).$$

Общая скорость (суммарная)

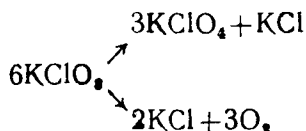
$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_{\text{кон}}}{d\tau} - \frac{dx_{\text{нач}}}{d\tau} = K_2(d+x)(e+x) - K_1(a-x)(b-x).$$

Так как при равновесии $dx/d\tau=0$, то

$$K = \frac{K_1}{K_2} \frac{(d+x)(e+x)}{(a-x)(b-x)}.$$

Константа скорости является функцией температуры.

Параллельные реакции. Если одни и те же вещества способны реагировать более чем в одном направлении, то это значит, что в системе протекают параллельные реакции. Например, реакция распада бертолетовой соли:



При увеличении давления реакция смещается в направлении верхней стрелки, а с уменьшением — нижней.

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

$$\frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau}$$

и

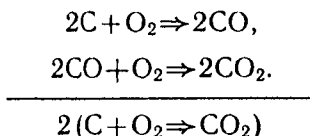
$$\frac{dx}{d\tau} = K_1(a-x) + K_2(a-x),$$

откуда

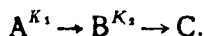
$$K_1 + K_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}.$$

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

Последовательные реакции. Под ними понимают такие реакции, в которых продукты первичного химического процесса подвергаются дальнейшему изменению в следующей реакции. Многие обычные химические реакции в действительности являются суммой ряда последовательных реакций. Например, реакция горения углевода



Рассмотрим две односторонние реакции первого порядка



Пусть в исходный момент количество вещества А составляло a моль, а веществ В и С не было вовсе. К моменту τ количество вещества А превратилось в x моль вещества В; количество вещества В, превратившегося в С, составляет y моль. В этом случае:

для первой реакции

$$\frac{dy}{d\tau} = K_1(a - x),$$

для второй реакции

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

Из уравнения первой реакции

$$x = a(1 - \exp(-K_1\tau)).$$

Подставляя x в уравнение второй реакции, получим

$$y = a \left(1 - \frac{K_2}{K_2 - K_1} \exp(-K_1\tau) + \frac{K_1}{K_2 - K_1} \exp(-K_2\tau) \right).$$

Количество вещества В:

$$x - y = \frac{K_1 a}{K_2 - K_1} (\exp(-K_1\tau) - \exp(-K_2\tau)),$$

т. е. вещество В сначала накапливается, а потом исчезает (рис. 6.2). Время, соответствующее максимальному значению количества вещества В:

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

Допустим, что $K_2 \gg K_1$, тогда

$$y = a(1 - \exp(-K_1\tau)),$$

т. е. скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленного процесса.

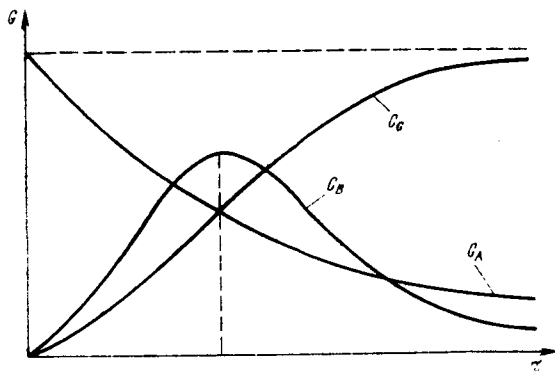


Рис. 6.2. Зависимость концентрации C_i веществ от продолжительности последовательной реакции

Цепные реакции. Отличаются от обычных тем, что при их протекании элементарные акты не независимы друг от друга, а каждый совершившийся акт вызывает один или несколько других. Ведущая роль в развитии теории цепных реакций принадлежит Н. Н. Семенову и возглавляемой им школе.

Цепные реакции характеризуются следующим.

1. В них осуществляется ряд промежуточных превращений, в которых участвуют активные частицы.

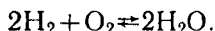
2. Взаимодействие активных частиц с неактивными приводит к появлению новых активных и неактивных частиц, т. е. активные частицы непрерывно регенерируются.

3. Наряду с образованием активных частиц происходит и их рекомбинация, имеющая как гомогенный, так и гетерогенный характер.

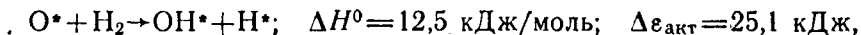
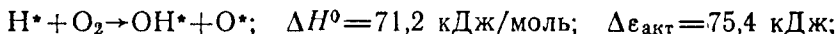
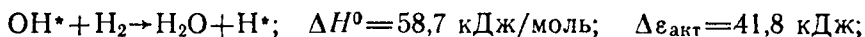
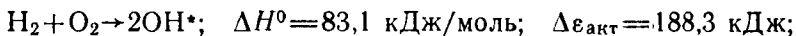
4. Лавинообразное нарастание скорости реакции возможно при условии прогрессивного накопления активных частиц. Цепная реакция протекает в три стадии: зарождение цепи (первичная реакция), ее развитие и обрыв.

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

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



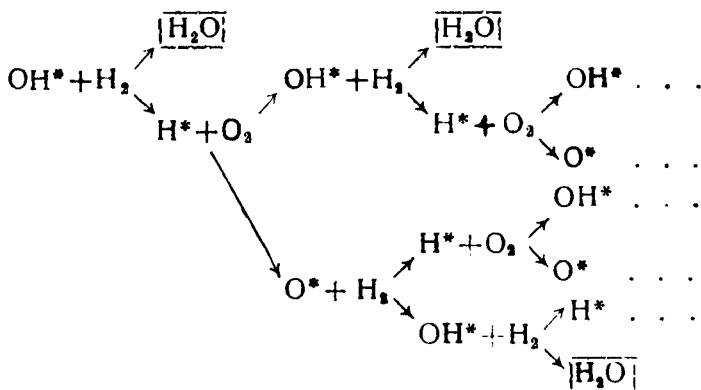
Реакция начинается с образования гидроксила:



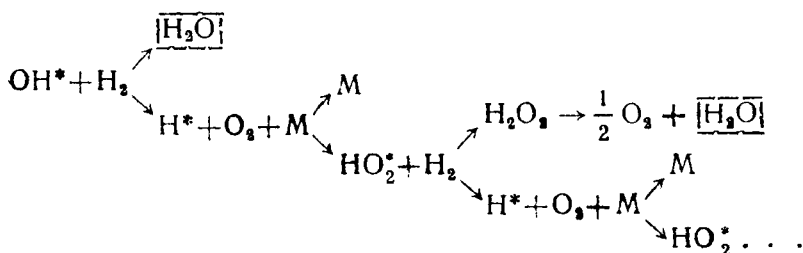
где $\Delta \epsilon_{\text{акт}}$ — избыточная энергия активных частиц.

В этих реакциях звездочкой отмечены частицы, находящиеся в активном состоянии.

Реакция с разветвленной цепью

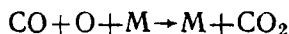


Реакция с простой цепью

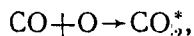


где M — молекулы реагента или примеси, а также стенки сосуда, на которых происходит обрыв цепей; $\boxed{\text{H}_2\text{O}}$ — молекула воды, потерявшая активность.

Аналогично идет реакция догорания оксида углерода:



или



CO_2^* теряет свою энергию, излучая квант $h\nu$ и придавая пламени характерное голубоватое свечение.

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

$$\frac{dN}{d\tau} = N_0 - \frac{N\beta}{\tau_{cp}} + \frac{N\delta}{\tau_{cp}} = N_0 - \frac{N}{\tau_{cp}}(\beta - \delta),$$

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

После разделения переменных и интегрирования

$$N = \frac{N_0 \tau_{cp}}{\beta - \delta} \left(1 - \exp \left(-\frac{\tau}{\tau_{cp}} (\beta - \delta) \right) \right).$$

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

$$N = \frac{N_0 \tau_{cp}}{\delta - \beta} \left(\exp \left(\frac{\tau}{\tau_{cp}} (\delta - \beta) \right) - 1 \right),$$

$$v = \frac{N_0}{\delta - \beta} \left(\exp \left(\frac{\tau}{\tau_{cp}} (\delta - \beta) \right) - 1 \right) + N_0 \left(\exp \left(-\frac{\tau}{\tau_{cp}} (\delta - \beta) \right) \right).$$

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

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

Условием перехода стационарного течения реакции к лавинообразному является $\beta = \delta$. При достаточно малых давлениях $\beta > \delta$, и процесс имеет стационарный характер. Соотношение β и δ определяется также размерами реакционного сосуда. Семенов Н. Н. установил, что 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) реакций.

Энергия активации

Уравнение изотермы химической реакции, а также уравнения изобары или изохоры реакции позволяют вычислить вероятность протекания реакции в заданном направлении при различных температурах. Однако знание константы равновесия и ее зависимость от температуры не позволяют ответить на вопрос: пойдет ли реакция при данных условиях или нет? Например, константа равновесия реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ при нормальных условиях составляет $10^{87,3}$, а реакция самопроизвольно не протекает. Чтобы начался процесс, системе необходимо сообщить некоторую дополнительную (избыточную) энергию для создания первоначальных активных частиц. Впервые на это обратил внимание С. А. Аррениус.

Изучая зависимость константы скорости химической реакции от температуры, он предложил уравнение, аналогичное уравнению (3.22) и (3.24):

$$\frac{d \ln K_v}{dT} = \frac{\Delta E_a}{RT^2},$$

где ΔE_a — разность энергий активных и неактивных частиц исходных веществ, или энергия активации.

Аррениус С. А. считал ΔE_a истинной константой и, таким образом, при интегрировании получил

$$K_v = A \exp \left(-\frac{\Delta E_a}{RT} \right),$$

где A — константа, не зависящая от температуры.

Константы A и ΔE_a находят из графика зависимости $\ln K$ от $1/T$ (рис. 6.3). При этом A определяют по отрезку, отсекаемому прямой линией на оси ординат ($1/T=0$), а ΔE_a равна тангенсу угла φ наклона прямой, умноженному на R . Если ΔE_a зависит от температуры, то энергию активации определяют по наклону касательной к кривой в заданной точке. Из уравнения Аррениуса следует, что молекулы перед реакцией должны обладать некоторой избыточной энергией по сравнению со средней энергией молекул системы.

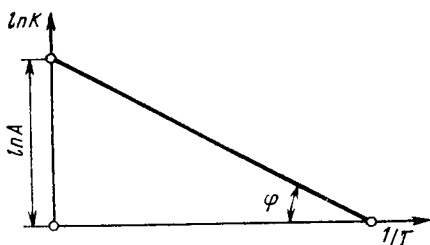


Рис. 6.3. Схема определения энергии активации химической реакции

Таким образом, энергия активации характеризует то минимальное избыточное количество энергии, которым должна обладать молекула в момент столкновения, чтобы быть способной к химическому взаимодействию. Энергия активации молекул может иметь различные формы: энергия поступательного или вращательного движения; энергия колебания атомов или атомных групп; энергия возбуждения электронов и т. д. Для химической реакции не все эти формы равноценны, так как в условиях протекания реакции не всегда успевает произойти равномерное распределение энергии между всеми степенями свободы молекул.

Для сложных реакций, как правило, ΔE_a представляет собой алгебраическую сумму энергий активации отдельных стадий (реакций), влияющих на скорость суммарной реакции. В этом случае активация может принимать и отрицательные значения.

Рассчитывать энергию активации можно по температурной зависимости:

1) скорости реакции при постоянной концентрации компонентов:

$$\Delta E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{v_2}{v_1};$$

2) константы скорости реакции:

$$\Delta E_a = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{K_2}{K_1}; \quad (6.9)$$

3) превращения (на 1/Р часть) при постоянной концентрации исходных жомпонентов:

$$\Delta E_a = \frac{RT_1T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{\tau'_{1/P}}{\tau''_{1/P}}.$$

Пример 3. Для предыдущего примера 1 вычислить энергию активации процесса газификации органических жомпонентов формовочной смеси.

Решение. По уравнению (6.9) при 1100 и 1600 К находим

$$\Delta E_a = \frac{8,31 \cdot 1100 \cdot 1600}{(1600 - 1100)} \ln \frac{24,76 \cdot 10^{-3}}{5,037 \cdot 10^{-3}} = 46,26 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Таблица 14

Признаки простых и сложных реакций

№ п/п	Реакции	
	простые	сложные
1	Состав продуктов реакции сравнительно прост и не зависит от условий ее протекания (температуры, давления и т. д.)	Состав продуктов реакции может изменяться в зависимости от концентраций, времени, температуры давления и т. д.
2	Порядок реакции может быть целочисленным	Порядок реакции может быть произвольным, даже отрицательным
3	Порядок n и стехиометрический коэффициент ν совпадают	Порядок n и стехиометрический коэффициент ν могут различаться
4	Скорость реакции не зависит от материала и размеров сосуда (реакционного пространства)	Материал и размеры реакционного пространства влияют на скорость реакции
5	Энергия активации постоянна и положительна	Энергия активации может изменяться в широком диапазоне. При изменении температуры в широком интервале $\Delta E_a = \text{const}$

Вопросы для самоконтроля

1. Как связана скорость реакции взаимодействия водорода с кислородом ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$), выраженная по водороду со скоростями этой реакции, выраженными по другим жомпонентам?

2. Обычно считают, что при повышении температуры на 10 К (например, с 295 до 305 К) скорость реакции удваивается. Какова энергия активации для этого случая?

3. Что называется лимитирующей стадией сложной химической реакции?

4. Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции?

5. Какие из следующих факторов влияют на скорость химической реакции: природа реагирующих веществ, концентрация реагирующих веществ, катализатор, растворитель, температура?

6. Сумму констант скоростей обратимой реакции первого порядка рассчитывают по уравнению

$$K_1 + K_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D}{D-x}.$$

Имеет ли какой-либо смысл величина D ?

7. Обезуглероживание поверхности стали в атмосфере водорода при 1673 К протекает в переходной области. В каком соотношении должны находиться константа скорости химической реакции $K_{\text{хим}}$ и константа скорости диффузии углерода $K_{\text{диф}}$, чтобы при стационарном течении процесса отношение поверхностной концентрации углерода к объемной (C_s/C_v) было 0,5?

Глава 7. ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Физико-химические процессы в литейной форме, как правило, многостадийны и протекают на границе раздела металл — форма (шлака) — газовая фаза. 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 существенное влияние оказывают геометрические характеристики литейных систем, что существенно усложняет их исследование. Действительно, кинетические характеристики процесса могут быть достаточно точно определены в лабораториях, но использование этих данных в промышленных условиях может привести к отрицательным результатам, так как полученная информация имеет ограниченный характер. Поэтому подобные задачи (исследование процессов, протекающих в литейной форме) часто решают с помощью методов теории подобия и критерияльных уравнений.

Молекулярная диффузия

Самопроизвольное выравнивание концентрации за счет диффузии молекул определяется законом Фика. Как было показано в

гл. 1, исходя из концепции перемещающихся зарядов, первый закон Фика устанавливает связь потока массы с распределением концентрации элемента по объему системы. Коэффициентом пропорциональности между потоком и движущей силой (градиентом концентрации) является коэффициент диффузии. Для реальных систем его приходится определять экспериментальным путем в условиях постоянного градиента концентрации, что трудно осуществимо.

Второй закон Фика описывает изменение концентрации в пространстве и во времени и более удобен 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 продиффузировавшего вещества $m = K\sqrt{t}$, что свидетельствует о диффузионном характере исследуемого процесса.

Значения коэффициентов диффузии составляют: в твердых телах $10^{-12} \dots 10^{-18}$ м²/с; в жидкостях $10^{-8} \dots 10^{-6}$; в газах $10^{-5} \dots 10^{-4}$ м²/с. Значения коэффициентов диффузии некоторых элементов в железе и энергии активации следующие:

Элемент	T, К	$D \cdot 10^9$, м ² /с	ΔE_d , кДж/моль	Элемент	T, К	$D \cdot 10^9$, м ² /с	ΔE_d , кДж/моль
Н	1873	300,0	16,8	С	1873	4,5	42,0
О	1873	12,0	21,0	Si	1833	3,8	37,8
С	1863	7,2	50,4	W	1873	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

Температурную зависимость коэффициента диффузии описывают уравнением Больцмана:

$$D = D_0 \exp(-\Delta E_d / (RT)), \quad (7.1)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель; ΔE_d — энергия активации диффузии.

Если ΔE_d зависит от температуры, то

$$\frac{d \ln D}{dT} = \frac{\Delta E_d}{RT^2}. \quad (7.2)$$

Для газов при высоких температурах $\Delta E_d \sim 5 \dots 20$ кДж/моль, а для диффузии компонентов в жидкой стали $20 \dots 80$ кДж/моль.

Если повышение температуры вызывает увеличение коэффициента диффузии, то вязкость среды при этом уменьшается:

$$\eta = \eta_0 \exp(\Delta E_\eta / (RT)),$$

где ΔE_η — энергия активации вязкого течения; η_0 — предэкспоненциальный множитель, который мало зависит от температуры и физического смысла, как и D_0 , не имеет.

Значения динамической вязкости для некоторых жидкостей следующие:

	T, K	$\eta, \text{мПа}\cdot\text{с}$
Вода	298	1,005
Глицерин	298	50,000
Железо	1873	4,500
Сталь 0,8% С	1983	6,100
Чугун СЧ 20	1873	5,400
Fe+0,02% С+1,16% S	1873	6,450
Алюминий	973	1,850
Al+12,4% Si	973	2,850
Al+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:

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

С помощью этого уравнения решают либо прямую задачу определения D , либо обратную — по экспериментальному коэффициенту диффузии рассчитывают размер диффундирующих частиц. Уравнение Эйнштейна—Стокса дает ошибку $\sim 3\%$ при $Re \sim 0,5$. При $Re \sim 100$ ошибка может достигать нескольких порядков.

Конвективная диффузия

В литейной форме молекулярная диффузия в чистом виде встречается редко. В большинстве случаев она отягощена 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 диффундирующей частицы также обратно пропорционален корню квадратному из числа Рейнольдса, т. е. $\Delta \approx d/\sqrt{Re}$ (где d — размер тела). Как показал В. Г. Левич, эффективный путь диффузии может быть вычислен по уравнению

$$\Delta \approx D^{1/3} \nu^{1/6} \sqrt{x/\nu}, \quad (7.3)$$

где x — расстояние от точки набегания потока на тело; ν — скорость потока; ν — кинематическая вязкость: $\nu = \eta/\rho$ (здесь ρ — плотность набегающего потока).

Согласно Т. фон Карману, 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 сопротивлении диффузии происходит в ламинарном слое.

Таким образом, в теории конвективной диффузии различают два пограничных слоя — гидродинамический Δ_r и диффузионный Δ_d ($\Delta_d < \Delta_r$). Размер гидродинамического слоя на расстоянии y от точки набегания потока со скоростью u на плоскую пластину может быть приближенно рассчитан по уравнению

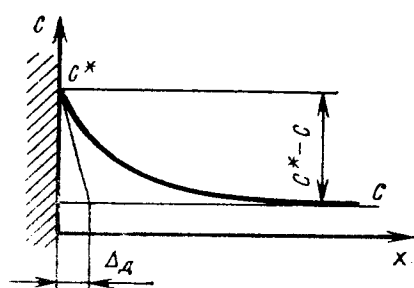


Рис. 7.1. Изменение концентрации в пограничном слое.

$$\Delta_r = 5,2 \sqrt{\frac{\nu y}{v}}. \quad (7.4)$$

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. 7.1). Пересечение касательной к кривой концентрации в точке $x=0$ с абсциссой C укажет размер диффузионного слоя Δ_d .

Во многих случаях между диффузионным и гидродинамическим слоями существует взаимосвязь:

$$\Delta_d / \Delta_r = \text{Pr}^{1/3} = (D/\nu)^{1/3},$$

где Pr — критерий Прандтля ($\text{Pr} = \eta / (\rho D)$).

Для газов $\text{Pr} = 1$ и $\Delta_d = \Delta_r$. Для расплавов металлов $\Delta_d \approx 5 \dots 20\%$ от Δ_r .

Коэффициент массопередачи

При изучении гетерогенных процессов в большинстве случаев толщина диффузионного 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 описывают уравнением

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{dC^2}{dx^2}.$$

При $dC/d\tau=0$ (стационарный поток) $d^2C/dx^2=0$ и $dC/dx=const$. 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

$$J_A = -D \frac{dC}{dx} = -D \frac{\partial C}{\Delta} = -\beta \partial C,$$

где $\beta=D/\Delta$ — коэффициент массопередачи, м/с; $\partial C=C^*-C$; Δ — эффективный размер диффузионного слоя.

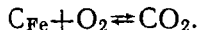
Под эффективным размером пограничного диффузионного слоя понимают значение Δ , обеспечивающее такую же величину потока, как и действительное значение Δ_D при переносе вещества в результате чисто молекулярной диффузии.

Часто коэффициент массопередачи рассчитывают не на единицу поверхности, а на единицу объема. В этом случае величина β имеет размерность c^{-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:

$$\frac{1}{\beta} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\beta_i}.$$

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 малых времен 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 $J_C = \beta(C_0 - C_x)$. Многочисленными исследованиями доказано, что эта реакция имеет первый порядок с константой скорости K_v . При сделанных допущениях скорость реакции $v = K_v C_x$. Из условия стационарности следует, что

$$\beta'(C_0 - C_x) = K C_x; \quad C_x = \beta' C_0 / (\beta' + K_v).$$

В результате получаем

$$v = \frac{\beta' K_v}{\beta' + K_v} C_0.$$

Если обозначить $\beta' \cdot K_v / (\beta' + K_v)$ через β , то $v = \beta C_0$. Очевидно, что

$$\frac{1}{\beta} = \frac{1}{\beta'} + \frac{1}{K_v}.$$

Таким образом, суммарное сопротивление складывается из диффузионного и химического. Если $\beta' \ll K_v$, то $\beta = \beta'$, т. е. процесс идет в диффузионном режиме и $C_x \rightarrow 0$.

При $K_v \ll \beta'$ $\beta = K_v$ и $C_x \rightarrow C_0$. Суммарная скорость реакции определяется скоростью химической реакции (кинетический режим процесса).

В общем случае для вывода уравнения конвективной диффузии следует учесть наличие потоков, описываемых уравнением

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{dC}{dx} \frac{dx}{d\tau} = v \frac{dC}{dx},$$

где v — скорость потока.

Если диффундирующее вещество к тому же вступает в химическую реакцию, то к уравнению конвективной диффузии должен быть добавлен член $da/d\tau$ (где a — количество прореагировавшего вещества в данном месте слоя). Для реакции первого порядка, как было показано ранее, $da/d\tau = \beta C$.

В качестве примера рассмотрим следующую задачу. Пусть через стержневой ящик с холоднотвердеющей смесью (ХТС) продувается со скоростью v инертный газ с катализатором, концентрация которого составляет C_0 . Дифференциальное уравнение в этом случае

$$-v \frac{dC}{dx} + D \frac{d^2 C}{dx^2} = \frac{dC}{d\tau} + \frac{da}{d\tau}.$$

Допустим, что скорость потока настолько велика, что вторым членом левой части уравнения можно пренебречь, т. е.

$$-v \frac{dC}{dx} \gg D \frac{d^2 C}{dx^2}.$$

Принимая поток стационарным и допуская первый порядок химической реакции, получаем

$$-v \frac{dC}{dx} = \frac{da}{d\tau} = \beta C.$$

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) концентрация газа-катализатора уменьшается в e раз.

Признаки, лимитирующие стадию процесса

Наиболее распространенными признаками, лимитирующими скорость гетерогенного процесса, являются следующие.

1. Если изменение скорости потока или интенсивности 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 кинетическом режиме процесса. Наличие градиента концентрации подтверждает диффузионный характер процесса. В этом случае практически достигается термодинамическое равновесие реакции, протекающей на границе раздела фаз.

3. Характер режима определяется по соответствию экспериментальных данных определенным решениям кинетических уравнений.

4. Температурная зависимость скорости реакции указывает на протекание процесса в кинетической области. Так как $\Delta E_a > \Delta E_d$, 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 реакции 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНОВ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ К НЕКОТОРЫМ ЛИТЕЙНЫМ ПРОЦЕССАМ

Глава 8. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ

Общая теория прочности

Свойства формовочной смеси зависят как от физико-механических и химических свойств исходных компонентов (химический, минералогический и гранулометрический составы, размер свободной поверхности, значение поверхностной энергии и т. д.), так и от технологии ее приготовления и способа уплотнения. Механические свойства формовочной и стержневой смесей влияют на прочность связи отдельных частиц смеси. В соответствии с этим различна и площадь контакта между частицами. Число частиц при изготовлении одного стержня массой 3 кг достигает $10^8 \dots 10^{12}$. В системах с таким количеством частиц действует закон больших чисел, позволяющий оперировать понятиями: «средняя прочность формовочных смесей» (или, просто, «прочность формовочных смесей»), «средняя газопроницаемость» (или, просто, «газопроницаемость»), «средний размер поверхности зерна» и т. д.

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

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

Основная масса формовочных песков и глин образовалась в результате дробления крупных массивов горных пород под воздействием температурных напряжений, влаги, ветра и механического перетирания при движении частиц относительно друг друга. Согласно правилу Колмогорова, при механическом дроблении плотность распределения $P(x)$ частиц по их размеру подчиняется нормально-логарифмическому закону:

$$f(x) = \begin{cases} \frac{1}{\beta x \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\beta^2} \right] \\ \text{при } x > 0, -\infty < \mu < \infty, \beta > 0; \\ 0 \text{ в остальных случаях,} \end{cases} \quad (8.1)$$

где μ, σ — параметры распределения: математическое ожидание $x = \exp(\mu + \sigma^2/2)$, дисперсия $D(x) = \exp(2\mu + \sigma^2)(\exp \sigma^2 - 1)$, медиана $\mu = \ln(x_{0.5})$ (делит площадь под кривой распределения на две равные части); σ — среднее квадратическое отклонение.

Доля песчинок с размерами от 0 до r пропорциональна накопленной сумме, выраженной в долях или процентах:

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

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

На рис. 8.1 показаны примеры распределения гранулометрического состава формовочных песков. Расчет параметров распределения проводят следующим образом¹.

1. Медиану распределения определяют по точке пересечения исследуемой прямой с линией, соответствующей накопленной сумме $F(x) = \mu = 0.5$.

2. Параметр β равен двум пятым разности натуральных логарифмов размеров песчинок. Эти размеры соответствуют накопленной сумме 0,9 и 0,1 (90 и 10%):

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

3. По параметрам μ и β рассчитывают остальные параметры распределения.

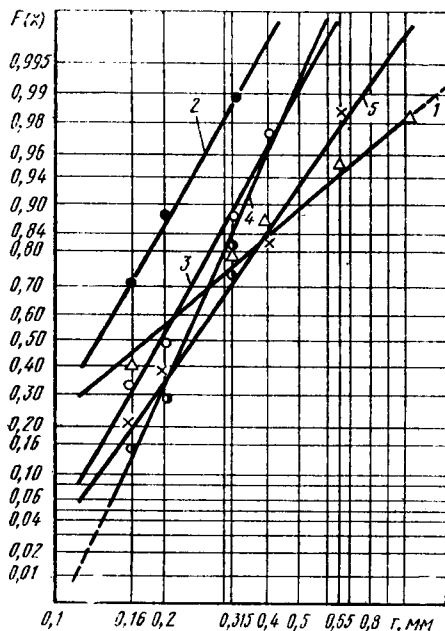


Рис. 8.1. Гранулометрический состав песков:

1 — луговницкого 4КРСА; 2 — люберецкого 1К016А; 3 — люберецкого 1К02Б; 4 — кичигинского 1К0315Б; 5 — басыновского 1К0315Б

¹ Расчет можно вести в случае, если экспериментальные точки ложатся на прямую линию в указанной шкале координат.

Приведем результаты расчета для следующих (см. рис. 8.1) формовочных песков:

Формовочный песок	$x_{0,5\mu}$, мм	$\ln x_{0,5}$	σ	Математическое ожидание	Дисперсия, мм ²
Луховицкий 4КРСА	0,18	—1,715	0,816	0,25	56,6
Люберецкий 1КО16А	0,13	—2,040	0,441	0,14	4,4
Люберецкий 1КО2Б	0,20	—1,609	0,392	0,22	7,7
Кичигинский 1КО315Б	0,23	—1,427	0,396	0,25	10,9
Басьяновский 1КО315Б	0,25	—1,386	0,439	0,28	16,1

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

Соединение разрозненных частиц формовочного материала в единую смесь осуществляется связующим. Для скрепления твердых частиц формовочной смеси необходимо, чтобы связующее находилось в жидком или пластичном состоянии. В литейном производстве в качестве связующих применяют вещества: жидкие при комнатной температуре; переходящие в жидкое состояние при растворении в соответствующих растворителях (таких, как вода, ацетон и т. д.); расплавляющиеся и приобретающие свойства жидкости при нагреве (бакелит, формальдегид и т. д.). Таким образом, процесс связывания частиц формовочной смеси можно рассматривать как скрепление твердых тел жидким веществом (возможно с последующим твердением) при определенных условиях.

Прочность связывания зависит от соотношения сил когезии и адгезии и их абсолютных величин. Если силы когезии превышают силы адгезии, то происходит отрыв пленки связующего от поверхности частиц смеси. И, наоборот, превышение сил адгезии вызывает разрушение формовочного материала по пленке связующего. Если силы когезии и адгезии превышают силы внутреннего сцепления частиц огнеупора (песка), то разрушение формовочной смеси будет проходить по частицам смеси. Подобное явление можно наблюдать в случае применения жидкого стекла для кварца в качестве связующего.

Экономическая целесообразность многократного использования формовочных смесей требует сохранения гранулометрического состава смеси. Это возможно, когда сила когезии в формовочных смесях превышает силу адгезии.

Адгезия между твердым телом и связующим зависит от многих причин. Основные из них следующие.

1. Молекулярные силы, действующие между твердым телом и связующим (ван-дер-ваальсовы силы).

2. Адсорбция связующего на поверхности твердого тела (создание «молекулярного припоя» из поверхностно-активных веществ на подложке).

3. Химические реакции между связующим и подложкой и образование химической связи.

4. Двойной электрический слой, образующийся на границе раздела фаз связующее — твердое тело.

По данным Б. Б. Гуляева, в песчано-глинистой смеси, содержащей 6% монтмориллонита и 4% воды, ван-дер-ваальсовы силы составляют около 80% от всех сил взаимодействия.

Когезия связующего в отличие от адгезии 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 больше предел прочности при растяжении. Например, для жидкой пленки

$$\sigma_p = 2,25A_{\text{ког}} + (0,545 \dots 0,665) = 4,5\sigma_{12} + (0,545 \dots 0,665),$$

где σ_p — предел прочности при растяжении жидкой пленки, МПа; σ_{12} — поверхностное натяжение на границе с газовой фазой, Дж/м².

Приведем пределы прочности при растяжении жидких пленок следующих связующих:

	σ_p , МПа
4ГУ	0,73
П	0,78
Олифа натуральная	0,79
Льняное масло	0,80
ГТФ	0,80
МСБ	0,83
Сульфитно-спиртовая барда ($\rho = 1280$ кг/м ³)	0,89
Жидкое стекло ($\rho = 1480$ кг/м ³)	0,99

Тепловая обработка формовочной смеси со связующим может существенно повлиять на силу адгезии и когезии. Например, испарение растворителя из связующего, а также отверждение связующего с изменением объема вызывают появление в нем трещин и могут изменить размер поверхности контакта с твердой фазой. В результате ухудшаются прочностные свойства смеси.

Из коллоидной химии известно, что повышение скорости испарения растворителя или скорости гелеобразования, увеличение исходной толщины пленки, отвердевающей с уменьшением объема, способствуют появлению трещин в твердой пленке. Наличие множества разветвленных трещин в пленках связующего уменьшает силу адгезии. Например, по данным А. М. Лясса, при увеличении толщины δ пленки глинистой составляющей на кварцевой подложке сила адгезии изменяется следующим образом:

δ , мкм	$A_{адг}$, МПа
21	1,615
105	1,400
145	1,177

В литейном производстве оптимальная толщина пленки связующих, затвердевающих с уменьшением объема, зависит от их физико-механических свойств и составляет 10...50 мкм. Если эти свойства не изменяются со временем (например, в песчано-глинистых смесях) или при отверждении связующих не нарушается сплошность пленки, то адгезия практически не зависит от толщины пленки. Прочность смеси с повышением содержания связующего до определенного предела будет возрастать из-за увеличения площади контактов между частицами смеси в единице объема.

Необходимо отметить, что в тонких пленках связующего, непосредственно прилегающих к склеиваемым поверхностям, молекулы могут ориентироваться определенным образом, что увеличивает силы адгезии (когезии). Эту силу можно регулировать введением в формовочную смесь нескольких связующих различного вида. Например, в зависимости от взаимодействия глинистой составляющей с вводимыми в смесь связующими, адгезия последних либо возрастает, либо уменьшается. Если в песчано-глинистую смесь вводят гидрофобные связующие (олифу, мазут, органические масла), то прочность смеси снижается, так как гидрофобные части молекул органических масел препятствуют проникновению воды к глине, уменьшая смачиваемость поверхности частиц формовочной смеси (частиц наполнителя). И, наоборот, связующие, способные к ионному обмену с глинистой составляющей, повышают прочность смеси. Согласно теории Гедройца, высокодисперсная смесь нерастворимых алюмосиликатов (глины) способна поглощать основания (например, Na^+ , K^+ , Li^+ и др.) в результате вытеснения ионов двух-, трех- и многовалентных металлов. Подобная замена способствует увеличению количества связанной воды и коэффициента адсорбции глины на поверхности зерен кварца, вследствие чего увеличивается прочность смеси. Примером ионообменных связующих являются Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , $NaCl$, Na_2PO_3 и др.

Приведенный механизм изменения сил адгезии и когезии в формовочных материалах подтвержден экспериментально (табл. 15).

Таблица 15

Адгезия пленок связующего на кварце

Третий компонент	$A_{адг}$, МПа			
	при толщине глинистого слоя, мкм			
	9	20	100	150
Отсутствует	1,670	1,610	1,400	1,180
Жидкое стекло	4,000	4,000	3,750	2,925
Олифа	1,532	0,883	0,439	0,398

Оценка максимальной прочности смеси при растяжении. В первом приближении формовочную смесь можно рассматривать как механическую смесь частиц наполнителя, скрепленных между собой жидким или твердым связующим. Максимальную прочность формовочных смесей при растяжении определяют энергиями разрушения и отрыва пленки связующего от поверхности зерен смеси. Как указывалось ранее, в зависимости от соотношения работ адгезии и когезии разрушение формовочной смеси при растяжении может происходить по связующему (разрушение пленки связующего при $A_{\text{ког}} < A_{\text{адг}}$) или по поверхности раздела связующее — зерно (при $A_{\text{ког}} > A_{\text{адг}}$). Случай разрушения смеси по объему зерна при ее растяжении маловероятен, так как прочность компонентов смеси (SiO_2 , MgO , Al_2O_3 и др.) значительно превышает прочность связующего и адгезию с материалом формы.

Прочность смеси зависит от конфигурации частиц, их взаимного расположения (упаковки частиц), толщины и равномерности нанесения пленки связующего на поверхности зерен, от давления, температуры, адгезионных и когезионных свойств пленки и многих других факторов. Еще точно не определены зависимости прочности формовочной смеси от внешних параметров и свойств формовочной смеси. Однако, приняв ряд допущений, можно оценить предельную прочность при статическом растяжении. Наиболее полная оценка была дана А. М. Ляссом с сотрудниками. Они предложили 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 имеют различное положение друг относительно друга. При наибольшей плотности упаковки координационное число $K=12$, а при наименьшей $K=6$. Координационное число реально уплотненных смесей² составляет $6 \leq K \leq 12$.

Максимальная прочность при растяжении реальной смеси составляет $\sigma_{\text{в}} \leq \sigma_{\text{в}} \leq \sigma_{\text{вн}}$.

Предел прочности смеси с учетом сил адгезии и когезии. Из анализа поверхности разрушения формовочных (стержневых) смесей на растровом микроскопе (фрактографический анализ) видно, что разрушение смеси проходит как по поверхности раздела фаз связующее — наполнитель, так и по самому связующему (рис. 8.2).

В случае применения связующего с большой когезионной прочностью, но с малой адгезией к поверхности частиц наполнителя

² В случае перечисленных допущений (п. 1—3) данное утверждение может иметь физический смысл. Однако следует помнить, что для реальных формовочных смесей понятие «координационное число» смысла не имеет. Оно может применяться как условная характеристика плотности упаковки частиц формовочной смеси.



Рис. 8.2. Характер разрушения смеси на термореактивном связующем ПК-104 (снимок)

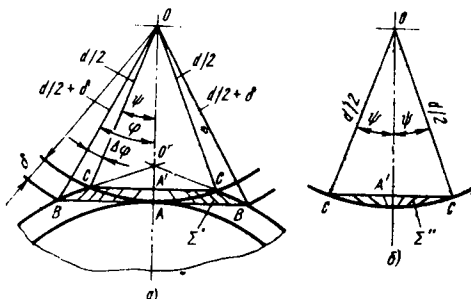


Рис. 8.3. Адгезионное (а) и когезионное (б) разрушения

ординационное число $K=6$) обратно пропорционально квадрату диаметра зерен в данном сечении:

$$n \approx 1/d^2.$$

Как показано на рис. 8.3,

$$\Sigma'_{\text{кор}} = \pi(AB + A'C)BC = \pi \left(\sqrt{(d + \delta)^2 + \delta^2} + \right. \\ \left. + \frac{d}{2} \sin \psi \right) \sqrt{\left(\frac{d}{2} + \delta \right)^2 + \frac{d^2}{4} - d \left(\frac{d}{2} + \delta \right) \cos(\varphi - \psi)}; \quad (8.3)$$

$$\Sigma''_{\text{адг}} = \pi \frac{d^2}{4} (1 - \cos \psi), \quad (8.4)$$

где $\varphi = \arccos(d/(d + 2\delta))$; ψ — текущее значение угла, при котором происходит когезионное разрушение связующего.

смесь разрушается в результате отрыва пленки связующего и разрыва самой пленки. Схема адгезионно-когезионного разрушения представлена на рис. 8.3. Максимальную прочность подобных смесей можно определить из условия аддитивности действующих сил:

$$\sigma_0 = n[\Sigma' \sigma_{\text{кор}} + \Sigma'' \sigma_{\text{адг}}], \quad (8.2)$$

где n — число контактов в единице сечения образца (в направлении, перпендикулярном разрушающей силе); Σ' — проекция площади единичного контакта, образованной при когезионном разрушении, на плоскость, нормальную разрушающей силе; Σ'' — площадь сечения связующего материала, образованная в результате адгезионного разрушения материала.

Число контактов в единице сечения образца при рыхлой укладке зерен (ко-

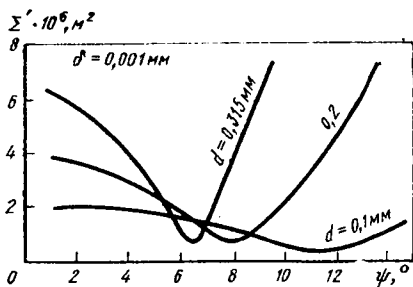


Рис. 8.4. Зависимость поверхности $\Sigma'_{\text{ког}}$ от размера угла ψ для зерен различного диаметра

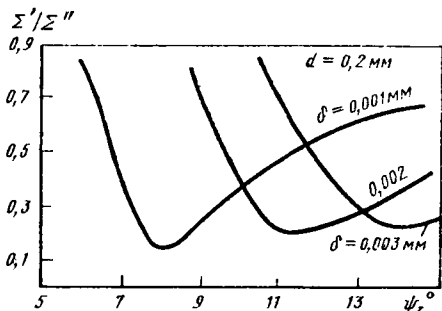


Рис. 8.5. Зависимость Σ'/Σ'' от размера угла ψ

Из уравнения (8.3) следует, что $\Sigma'_{\text{ког}}$ имеет экстремум (минимум) при $\psi = \varphi$ (рис. 8.4). При увеличении угла ψ адгезионная поверхность $\Sigma'_{\text{адг}}$ тоже увеличивается. При $\psi = \varphi$ численное значение когезионной поверхности в 2...9 раз меньше адгезионной. Учитывая, что, как правило, когезионная прочность более чем на порядок больше адгезионной, максимальную прочность смеси достигают при $\psi = \varphi$.

Зависимость $\Sigma'_{\text{ког}}/\Sigma'_{\text{адг}}$ от размера угла ψ представлена на рис. 8.5.

Соотношение $\sigma_{\text{ког}}$ и $\sigma_{\text{адг}}$, обеспечивающее равную адгезионную и когезионную прочность, можно найти, дифференцируя уравнение (8.2) по ψ после подстановки в него выражений (8.3) и (8.4) и приравнявая производную нулю. Результат решения представлен на рис. 8.6 для частиц различного диаметра и для разной толщины связующего слоя. Зависимость адгезионной и когезионной прочностей от относительной толщины связующего можно определить по уравнению

$$\sigma_{\text{адг}}/\sigma_{\text{ког}} = 0,0287 + 1,996/d.$$

Результаты расчета $\sigma_{\text{адг}}/\sigma_{\text{ког}}$ для смеси с pulverбакелитом ПК-104 отражены на рис. 8.6 в виде сплошной линии, а экспериментальные данные для смесей на различных связующих (при $K=12$) — кружками. При малых толщинах связующего преобладает когезионное разрушение (см. рис. 8.6, область I), которое с увеличением δ/d переходит в адгезионно-когезионное (область II).

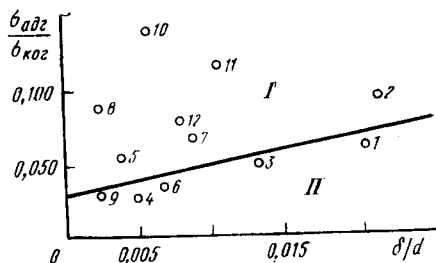


Рис. 8.6. Разрушение сухих смесей на основе кварцевого песка со следующими связующими:

1—6% pulverбакелита; 2—2% ПС-1; 3—2% олифы; 4—2% 4ГУ; 5—2% П; 6—4% ЗИЛ; 7—4% ГТФ; 8—2% МФ-17; 9—2% МСБ; 10—2% декстрина; 11—5% СБ; 12—2% ССБ

Основные свойства пленок связующих приведены в табл. 16, а предел прочности сухих образцов с различными связующими — в табл. 17.

Между толщиной пленки связующего и его количеством в смеси существует однозначная взаимосвязь. Определим это количество при следующих допущениях:

а) частицы наполнителя плотностью ρ_n имеют сферическую форму;

б) связующее в количестве $x_{св}$ и плотностью $\rho_{св}$ первоначально равномерно распределено по поверхности частиц.

В этом случае объем связующего

$$V_{св} = \frac{4}{3} \pi ((r + \delta)^3 - r^3).$$

При уплотнении смеси в месте контакта связующее выжимается и распределяется так, как показано на рис. 8.3. Изменение объема при этом составляет $K\pi\delta^2(r + \frac{2}{3}\delta)$.

Из условия соотношения масс наполнителя и связующего находим

$$V_{св}\rho_{св} = V_{св}\rho_{св}x_{св} + V_n\rho_nx_{св}$$

или, %,

$$x_{св} = \frac{V_{св}\rho_{св}}{V_n\rho_n + V_{св}\rho_{св}} \cdot 100.$$

Таблица 16

Основные свойства пленок связующих*

Связующие	$\rho_{св}$, кг/м ³	$C_{св}$	$\rho_{с.о.}$, кг/м ³	$\sigma_{адг.}$, МПа	$\sigma_{кор.}$, МПа
Пulвербакелит (30%-й раствор в ацетоне)	931	0,30	1170	7,50	120,0
ПС-1	895	0,80	1120	8,50	87,0
Олифа натуральная	930	0,90	951	2,20	48,0
4ГУ	885	0,53	1030	1,00	43,0
П	870	0,41	907	2,10	40,0
ЗИЛ	955	0,51	1280	1,10	32,0
ГТФ	931	0,63	1200	1,40	22,0
МФ-17	1220	0,79	1200	6,30	73,0
МСБ	1210	0,25	1098	1,30	620,0
СБ	1160	0,54	1130	2,10	19,0
Сульфитно-спиртовая барда	1280	0,44	1300	1,15	15,0
Жидкое стекло	1460	0,44	1662	10,00	87,0

* Данные ЦНИИТМАШа.

Таблица 17

Предел прочности при растяжении сухих образцов из смесей с различными связующими, МПа

Координационное число К	Массовая доля связующего, %	Олифа	4ГУ	Ц	ЗИЛ	ГТФ	МФ-17	МСБ	Декстрин	СБ	Сульфитно-спиртовая барда	Жидкое стекло
12	2	3,630	1,736	1,421	1,007	0,899	1,377	1,136	0,276	0,689	0,401	1,880
12	3	5,451	2,610	2,135	1,514	1,347	2,068	1,709	0,416	1,046	0,602	2,738
12	4	7,296	3,489	2,852	2,022	1,800	2,760	2,277	0,552	1,383	0,805	3,655
12	5	9,159	4,372	3,572	2,532	2,256	3,454	2,851	0,691	1,733	1,008	4,574
6	2	1,286	0,613	0,502	0,352	0,317	0,487	0,403	0,098	0,243	0,147	0,611
6	3	1,938	0,921	0,754	0,535	0,476	0,731	0,603	0,147	0,370	0,213	0,967
6	4	2,579	1,231	1,008	0,715	0,636	0,975	0,805	0,197	0,489	0,84	1,292
6	5	3,236	1,545	1,262	0,895	0,797	1,221	1,007	0,244	0,612	0,361	1,616

С учетом значения

$$x_{\text{св}} = \frac{100 \rho_{\text{св}} \left\{ \frac{4}{3} \pi [(r+\delta)^3 - r^3] - K \pi \delta^2 \left(r + \frac{2}{3} \delta \right) \right\}}{\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_{\text{н}} + \frac{4}{3} \pi \rho_{\text{св}} [(r+\delta)^3 - r^3] - K \pi \delta^2 \rho_{\text{св}} \left(r + \frac{2}{3} \delta \right)} \quad (8.5)$$

При отсутствии уплотнения смеси (например, в случае ее плакирования) $K=0$. С помощью формулы (8.5) можно рассчитать зависимость между толщиной пленки связующего при равномерном ее распределении и количеством связующего. Подобная зависимость толщины пленки от количества фенолформальдегидной смолы ($\rho_{\text{св}}=1170 \text{ кг/м}^3$) на кварцевом песке ($\rho_{\text{н}}=2650 \text{ кг/м}^3$) при $K=8$ приведена в табл. 18.

Таблица 18

Зависимость толщины пленки от количества смолы при $K=8$

Диаметр частиц d , мм	Количество смолы, %		
	при толщине пленки связующего (δ), мм		
	0,003	0,006	0,01
0,063	5,22	8,52	10,24
0,100	3,53	6,25	8,75
0,160	2,31	4,28	6,45
0,200	1,87	3,53	5,43

Если в процессе технологической обработки из связующего испаряется растворитель, то необходимо учитывать содержание сухого остатка и его плотность в исходном связующем.

Надо отметить следующее. С одной стороны, предложенная модель разрушения формовочной смеси является приближенной, так как принято, что радиус кривизны в месте контакта связующего покрытия равен нулю. В действительности в результате массопередачи связующего образуется шейка (рис. 8.7 и 8.8), которая увеличивает эффективное сечение пятна контакта, а следовательно, и прочность смеси. С другой стороны, считается, что связующее, равномерно распределенное по поверхности зерен наполнителя, является однородной гомогенной средой. В действительности, равномерного распределения связующего не происходит из-за наличия в нем дефектов (пор, трещин и различных включений). В результате в зависимости от типа связующего снижение прочности смеси может составлять от 20...40 до 200...300%.

Песчано-глинистые смеси

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



Рис. 8.7. Адгезионный характер разрушения смеси (снимок предоставлен А. П. Зыковым)



Рис. 8.8. Когезионный характер разрушения смеси (снимок предоставлен А. П. Зыковым)

Химический состав глин и песков. Основным компонентом формовочных песков является кремнезем SiO_2 , имеющий кристаллические модификации. Диаграмма состояния кремнезема приведена на рис. 8.9. Высокотемпературные модификации кремнезема — α -кварц, α -кристобалит; низкотемпературные — β и γ . Полимер-

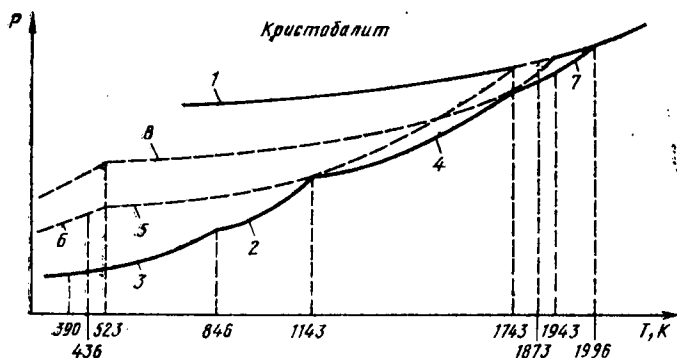


Рис. 8.9. Диаграмма состояния кремнезема:
1 — кварцевое стекло; 2 — α -кварц; 3 — β -кварц; 4 — α -тридимит; 5 — β -тридимит; 6 — γ -тридимит; 7 — α -кристобалит; 8 — β -кристобалит

Изменение объема при полиморфных превращениях кремнезема

Превращение кремнезема	Температура превращения, К	Изменение объема, %
β -кварц $\rightarrow$ α -кварц	846	+0,82
γ -тридимит $\rightarrow$ β -тридимит	390	+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

ные превращения кремнезема сопровождаются изменением объема (табл. 19), что вызывает растрескивание зерен песка при быстром нагреве и охлаждении.

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

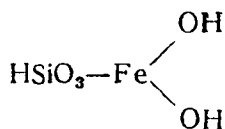
Цвет кварца зависит от примесей, содержащихся в объеме его зерен и на поверхности. Установлено, что поверхность кварца состоит из слоя высокорастворимого кремнезема. Толщина слоя около 30 нм. В присутствии воды поверхностные слои частиц кремнезема способны образовывать силикагели. Растворимость кристаллического кварца, по исследованиям Ю. С. Черкинского, мала: 0,0006% при 300 К и 0,25% при 800 К. Растворимость аморфного кварца выше — 0,015% при 300 К.

Гидратированные ионы на поверхности кремния способны вступать в ионный обмен с растворами электролитов с образованием оболочек. Академик А. Н. Соколовский отмечает четыре типа таких оболочек: с легко обменными ионами; с трудно обменными ионами; многослойные; с частично обменными ионами.

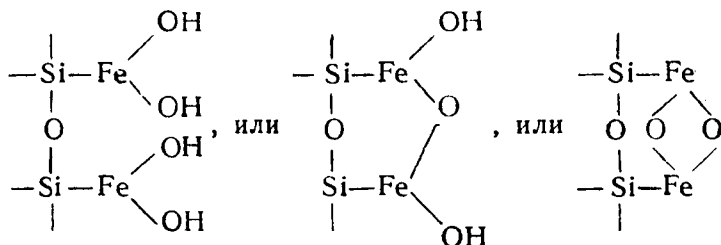
Присутствие в растворе электролита ионов кальция Ca^{2+} вызывает появление оболочки на поверхности зерна. Ион кальция является обменным катионом. Поэтому вытеснение Ca^{2+} вызывает отслаивание оболочки.

Оболочки с обменным катионом Ca^{2+} имеют слабую связь с поверхностью кремнезема. Примером песка с ионообменной оболочкой является люберецкий.

Электролиты с необменным ионом могут образовывать на поверхности кремнезема прочные трудноудаляемые оболочки, имеющие разные цветовые оттенки. Например, ион железа Fe^{3+} способен адсорбироваться на поверхности кварца с образованием необменно-адсорбированного гидроксидла железа:



Структурные схемы оболочки в этом случае:



Наличие оболочек на поверхности зерен песка существенно влияет на адгезию глинистых связующих и, как следствие этого, на прочность песчано-глинистых смесей. Оболочку удаляют с поверхности только длительным кипячением в щавелевой кислоте в присутствии алюминия. Подобные оболочки имеют, например, зерна кичигинского песка.

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

Многие глины обладают слоистой структурой. Она проявляется в правильном чередовании окта- и тетраэдрических слоев кристаллической решетки. Основу решетки составляют ионы кислорода, имеющие максимальный радиус по сравнению с ионами Al^{3+} , Mg^{2+} , Si^{4+} .

Между ионами кислорода расположены ионы Si, Mg, Al и т. д., в результате чего возникает тетраэдрический слой. Ионы гидроксидов совместно с ионами кислорода тетраэдрического слоя образуют октаэдрический слой. Несколько чередующихся тетра- и октаэдрических слоев составляют замкнутый пакет. Характер чередования слоев и расстояние между ними определяют тип глины.

Наиболее распространенной глиной является каолинит — водный алюмосиликат $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Плотность каолинита $2580 \dots 2600 \text{ кг/м}^3$, температура плавления $2023 \dots 2060 \text{ К}$. Дифференциально-термическая кривая для каолинита приведена на рис. 8.10, а. Наблюдаются два эндотермических эффекта: при $370 \dots 420$ и $900 \dots 1020 \text{ К}$, — обусловленные потерей гигроскопической и конституционной воды. Вместе с тем обнаруживаются и два экзотермических эффекта: при $1200 \dots 1300$ и около 1500 К . Первый вызван кристаллизацией аморфных продуктов распада каолинита и образованием муллита ($3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$); второй — кристаллизацией аморфной кремнекислоты и образованием кристобалита при температуре свыше 1500 К .

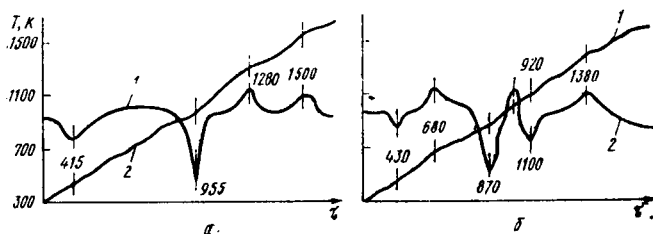


Рис. 8.10. Дифференциально-термические кривые глин:
 а — каолинитовых; б — монтмориллонитовых; 1 — кривая
 нагрева; 2 — дифференциально-термическая кривая

В каолинитовых глинах тетра- и октаэдрический слои образуют замкнутый пакет, прочно удерживающий ионы Al^{3+} , Mg^{2+} и др. Именно поэтому каолинитовые 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 одного октаэдрического между ними (рис. 8.11). Внутри пакетов ионы связаны сильнее, чем между пакетами. В условиях адсорбции влага может проникнуть между пакетами, при-

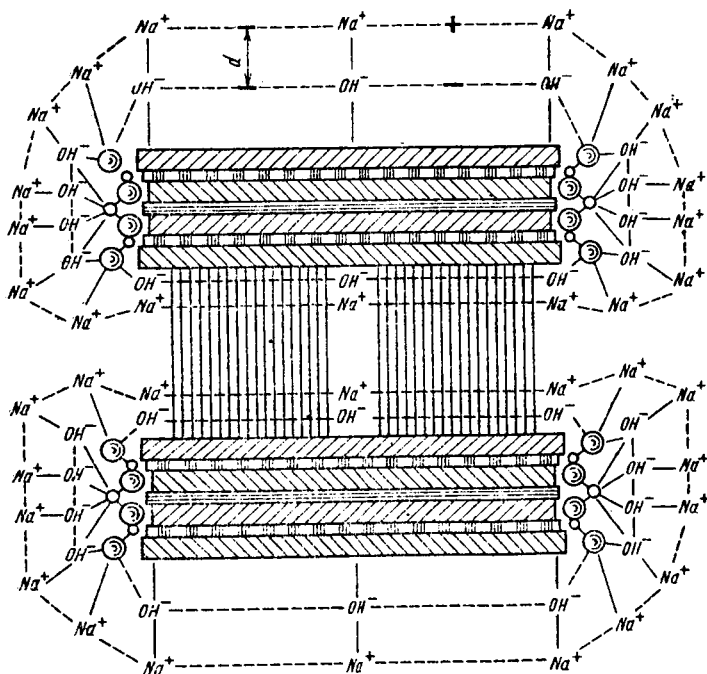


Рис. 8.11. Кристаллическая решетка Na-монтмориллонита

чем слои алюмосиликата (пакеты) могут быть разделены практически любым количеством воды.

Химическая формула монтмориллонита:

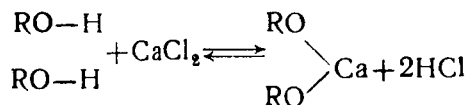


Кремний может быть замещен железом, цинком, литием, медью, магнием, кальцием, натрием и т. д. Общее количество примесей в монтмориллоните может составлять около 1,5...3%. Плотность монтмориллонита 1800...2200 кг/м³, температура плавления 1520...1570 К.

На дифференциально-термической кривой монтмориллонита (рис. 8.10, б) наблюдаются три эндотермических и два экзотермических эффекта. Первый эндотермический эффект при 420...450 К связан с потерей межслойной воды; второй при 800...1000 К — с потерей гидроксильных групп кристаллической решеткой и с ее разрушением; третий при 1100...1200 К — с разрушением решетки минерала и потерей гидроксидов (последние связаны в октаэдрическом слое с атомами магния). Что касается экзотермических эффектов, то из них первый при 600...700 К вызван окислением органических примесей, а второй — кристаллизацией аморфных продуктов разложения монтмориллонита.

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

Ионный обмен можно рассматривать как гетерогенную реакцию двойного обмена:



где RO—H — радикал алюмосиликата.

При расчете константы равновесия (константы обмена) этой гетерогенной реакции следует учитывать коэффициенты активности веществ в растворе (электролите) и сорбенте (пакетах глины). Как правило, константа обмена возрастает с увеличением заряда иона (~1 для однозарядных ионов и ~10 для трехзарядных). При этом в малоконцентрированных растворах константа обмена возрастает с увеличением истинного (негидратированного) радиуса иона.

Ионный обмен протекает сравнительно медленно, его кинетика имеет диффузионный характер (коэффициент диффузии $\sim 1 \times 10^{-10}$ м²/с). Это ведет к возрастанию скорости обмена при увеличении скорости обтекания раствором частиц глины и уменьшению размеров частиц (увеличению поверхности).

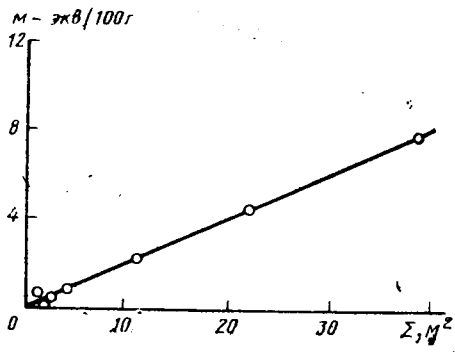


Рис. 8.12. Склонность монтмориллонитовых глин к ионному обмену в зависимости от удельной поверхности частиц

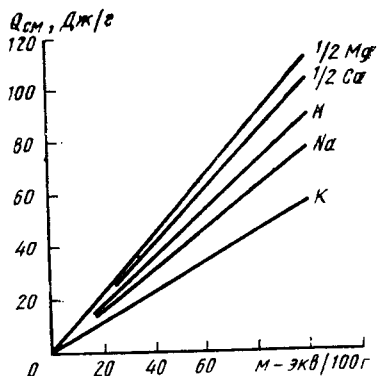


Рис. 8.13. Зависимость теплоты смачивания глин от их способности к ионному обмену

Размер поверхности частиц глины (пакетов) в большой степени зависит от их формы. Слоистость глинистых минералов определяет неравномерность размеров частиц в различных направлениях. Так, для частицы (пакета) каолинита отношение размеров в двух направлениях составляет 5/1...25/1, а для монтмориллонита 100/1...300/1. Частицы монтмориллонита имеют большую способность к ионному обмену.

Способность глин к ионному обмену выражается в миллиэквивалентах (м-экв) на 100 г глины. Каолиновые глины мало склонны к обмену, у них обменный комплекс 10...30 м-экв (т. е. в растворе глина в количестве 100 г способна обменивать до 30 м-экв ионов из своей кристаллической решетки). Однако дроблением частиц каолинита можно увеличить их удельную поверхность Σ и тем самым повысить способность к ионному обмену (рис. 8.12). Так, после двух суток помола способность к ионному обмену возрастает до 57 м-экв, после четырех суток до 70 м-экв и после пяти суток до 100 м-экв. Для монтмориллонитовых глин способность к ионному обмену составляет 120...150 м-экв.

Теплота смачивания $Q_{\text{см}}$ глин увеличивается с ростом ионного обмена (рис. 8.13).

Установлено, что свойства глин зависят от того, какой из ионов (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} и т. д.) входит в состав решетки. В соответствии с этим различают натриевые, калиевые, кальциевые, магниевые и т. д. монтмориллониты.

Вид обменных ионов прежде всего влияет на изменение степени дисперсности глин, особенно при искусственном насыщении каким-либо катионом. Одновалентные ионы Li^+ и Na^+ с малым радиусом (0,155 и 0,189 нм соответственно) и большими гидратными оболочками увеличивают дисперсность глин (т. е. являются диспергаторами), в то время как ионы двух- и трехвалентных металлов, особенно Ca^{2+} , являются коагуляторами.

Диспергирующая способность ионов Na^+ объясняется их проникновением вместе с гидратной оболочкой между пакетами кристаллической решетки глины. Ион Na^+ образует некоторую связь между пакетами, однако она значительно слабее, чем расклинивающие силы, возникающие при внедрении иона Na^+ между пакетами. Ион Ca^{2+} (радиус иона 0,197 нм), имея большой электростатический заряд, настолько прочно связывает пакеты, что диспергирование глины становится невозможным.

Если кальциевый монтмориллонит связывает до 200% воды (к массе монтмориллонита), то при замещении Ca^{2+} на Na^+ количество связанной воды может возрасти до 500%. Вследствие этого натриевый монтмориллонит обладает большей смачиваемостью зерен кварца и лучшими связывающими способностями, чем другие. Месторождений натриевого монтмориллонита немного, поэтому последний часто получают искусственным путем, обрабатывая кальций-магниевый монтмориллонит солями натрия (Na_2CO_3 , NaCl , NaOH , $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и т. д.) в количестве 2 ... 5% от массы монтмориллонита.

Большое количество ионов Na^+ , введенное в раствор электролита, вместо увеличения набухания и дисперсности глины может вызвать обратные явления. Последнее связано с изменением заряда двойного электрического слоя на поверхности частиц (пакетов) глины.

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

Недостаток влаги снижает адгезионную прочность глинистой суспензии, а излишек — ее когезионную прочность (рис. 8.14). Оптимальное количество воды в песчано-глинистой смеси определяют из условия $\sigma_{\text{адг}}/\sigma_{\text{ког}} = 0,003 \dots 0,020$ в зависимости от содержания глины в смеси.

Максимальная прочность песчано-глинистых смесей. Определяется когезионной прочностью глины и численным значением адгезии глинистой оболочки к поверхности частиц кварца. Если учитывать значительный уровень адгезии глин к поверхности кварца, то

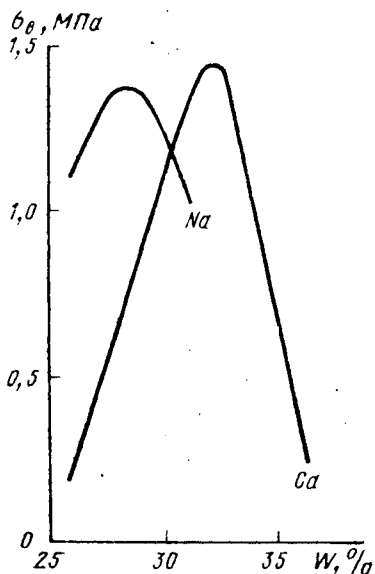


Рис. 8.14: Зависимость прочности формовочных глин от их влажности

прочность песчано-глинистой смеси будет определяться когезионной прочностью глины.

В суспензии частицы глины разделены прослойками воды. Связь между ними осуществляется ван-дер-ваальсовыми силами, а энергия молекулярного взаимодействия зависит от расстояния x между частицами:

$$U(r) = B \exp(-Ax),$$

где A, B — постоянные величины.

Для большинства молекул x изменяется от 0,25 до 0,35 нм, а энергия взаимодействия составляет 0,4...40 Дж/моль. Энергия молекулярного взаимодействия достигает максимального значения в местах наиболее плотного контакта частиц, т. е. там, где прослойки воды наиболее тонкие. Местами контакта, как правило, являются углы, ребра частиц и различные выступы на поверхности этих частиц.

Итак, частицы глины образуют в суспензии пространственную сетку, в порах которой находится вода. Подобные структуры с точечным контактом называют *коагуляционными*. Они обладают малой прочностью и легко разрушаются под механическим или тепловым воздействиями.

Однако водные прослойки обеспечивают возможность восстановления нарушенных контактов. Подобное свойство глинистых оболочек называют *тиксотропией*. Тиксотропное коагуляционное структурообразование характерно для коллоидных суспензий монтмориллонитов в воде. Стабилизация поверхности частиц резко снижает прочность коагуляционных структур, механически препятствуя сближению частиц.

Введение ПАВ в глинистую суспензию способствует уменьшению толщины водной оболочки и упрочнению коагуляционной структуры. Однако общая прочность песчано-глинистой смеси может оставаться без изменения или даже понизиться в результате уменьшения поверхностного натяжения суспензии. Кроме того, ПАВ обеспечивают большую подвижность частиц смеси и после-

Таблица 20

Свойства формовочной смеси*

ПАВ ОП-7, %	Влаж- ность, %	Газопро- ницае- мость, усл. ед.	Теку- честь, усл. ед.	Предел прочности, кПа		
				при сжатии образцов		при растяжении сухих образцов
				влажных	сухих	
—	4,08	77	15	34,0	4791	680
0,010	4,04	77	20	36,0	4747	630
0,025	4,08	77	20	36,0	4747	600
0,040	3,90	75	19	35,5	4879	510

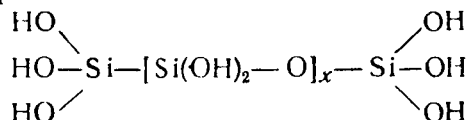
* По данным ПО «ЗИЛ».

Примечание. Состав смеси: 89% люберецкого песка, 7% дружковской глины, 4% молотого угля, 4 воды:

дующее ее уплотнение. В табл. 20 приведены свойства формовочной смеси с добавками такого ПАВ, как ОП-7.

Постепенное высушивание глинистых суспензий обеспечивает получение плотной упаковки частиц глины с образованием *фазового контакта* между ними (т. е. с контактом по внешним поверхностям частиц глины). В местах такого контакта, кроме ван-дер-ваальсовых, действуют и химические (ковалентные) силы. Энергия ковалентных связей составляет 200...400 Дж/моль. Таким образом, прочность структур с фазовым контактом должна значительно превышать прочность коагуляционных структур. Кроме того, структуры с фазовым контактом проявляют упругохрупкие свойства и их разрушение при отсутствии водных оболочек является необратимым. Подобные объемные структуры с фазовым контактом называют *конденсационными*. Прочность конденсационных структур при медленном равномерном высушивании глин может достигать нескольких мегапаскалей.

На качество песчано-глинистых смесей значительно влияет также адгезионная прочность на границе раздела кварц — глина. Поверхностный слой кварца может взаимодействовать с водой с образованием ортокремневой кислоты:



Ион Si^{4+} , находящийся на поверхности песчинки, притягивает ион OH^{1-} поверхности соседней частицы. Они сближаются, и в месте их контакта прочность может достигать 10...14 кПа.

Согласно правилу Кена³, частицы кремнезема, обладающие большей диэлектрической проницаемостью, несут положительный заряд. Мицелла SiO_2 имеет отрицательный заряд, что определяет общий заряд поверхности кварца в воде (на воздухе частицы кварца заряжены положительно).

Частицы глин в водных суспензиях имеют отрицательный заряд. Следовательно, они будут располагаться на поверхности частиц кварца.

Обычно поверхность зерен кварца покрыта адсорбированным газом или оболочками гидратированных ионов (Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др.), которые могут уменьшить смачиваемость поверхности кварца глинистой суспензией. По данным И. Е. Барлоу, зерна песка, покрытые железом или его оксидами, имеют слабую адгезию к глине. Для увеличения адгезии в песчано-глинистые смеси добавляют ПАВ. Лучшее распределение глины по поверхности зерен достигается в том случае, когда для приготовления смеси используют песок с влажностью не менее 0,1...0,2%.

Физико-химические процессы, протекающие на границе кварц — глинистая суспензия, обуславливают порядок загрузки и

³ Тела с большой диэлектрической проницаемостью должны заряжаться положительно, а с малой — отрицательно, поскольку первые обычно доноры, а вторые — акцепторы электронов.

смешения компонентов смеси. В первую очередь необходимо создать на поверхности частиц двойной электрический слой. Для этого в сухой песок необходимо ввести воду и только затем глину. Продолжительность перемешивания зависит от равномерности распределения компонентов по объему смеси и полноты протекания реакций. Например, продолжительность перемешивания смеси в бегунах должна быть не менее 2...3 мин после введения каждого компонента.

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.

Чтобы повысить прочность и придать определенные технологические свойства песчано-глинистым смесям, в них добавляют различные вещества (например, органические неводные связующие — 4ГУ, ГТФ, олифа и др.). Однако неводные связующие не смешиваются с глинистой суспензией. Для того чтобы увеличить их адгезию к глинистой оболочке на поверхности зерен песка, необходимо вместе с ними вводить ПАВ (например, мылонафт, «контакт Петрова», сульфитно-спиртовую барду и др.).

Быстротвердеющие жидкостекольные смеси

В настоящее время жидкое стекло является одним из распространенных связующих, применяемых в литейных цехах как в России, так и за рубежом (Чехо-Словакия, США, Англия, Франция и т. д.).

Жидкие стекла относят к системе щелочных силикатов, состоящих из кремнекислородных комплексов, несущих отрицательный заряд, и катионов металлов. Степень сложности и разветвленности названных комплексов может быть различной. Наибольшее распространение получили натриевые и калиевые силикаты. Для этих стекол характерно наличие связи двух типов: ионно-ковалентной (связь Si—O) и ионной (связь Me—O). Как показало изучение строения ряда силикатов, при большом содержании щелочных оксидов силикаты состоят из слоистых радикалов —Si—O—Si— , сшитых катионами щелочного оксида. В этом случае свойства стекол будут определены ионной связью. При малом содержании щелочных оксидов образуются каркасные (непрерывные) структуры, а свойства силикатов будут определяться ионно-ковалентной связью.

Диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$ приведена на рис. 8.15. Своим названием жидкие стекла обязаны способности растворяться в воде. Они обладают всеми свойствами коллоидных растворов (эффект Риндаля, электрофорез и диализ и т. д.) и получают для летельным кипячением кварца в щелочи. По представлениям К. С. Дуброво и О. А. Шмидта, взаимодействие силикатов натрия с водой и их растворение осуществляются в две стадии. На первой

происходит обмен ионов натрия стекла на ионы водорода раствора, вследствие чего на поверхности образуется слой кремневой кислоты, составляющий вместе с кремнеземом исходного стекла защитный слой на его поверхности. На второй стадии происходит взаимодействие защитного слоя с образовавшимся щелочным раствором, вызывающее растворение кремневой кислоты на поверхности. При взаимодействии силикатов натрия с водой вся переходящая в раствор кремневая кислота находится в молекулярной степени дисперсности.

Стеклообразные щелочные силикаты переходят в раствор не гидролизуясь и диссоциируют в растворе на комплексные гидратированные ионы щелочного металла и кремнекислородные анионы.

Состав жидкого стекла характеризуется модулем

$$m = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{R}_2\text{O}} \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{R}_2\text{O}}},$$

где M — молекулярная масса R_2O и SiO_2 (щелочного остатка) соответственно.

Для натриевого жидкого стекла

$$M_{\text{SiO}_2}/M_{\text{Na}_2\text{O}} = 1,032.$$

Модуль натриевого жидкого стекла составляет 1,2...3,0, т. е. используемые силикаты содержат избыток кремнезема по отношению к оксиду натрия.

Между плотностью водного раствора жидкого стекла и динамической вязкостью этого раствора существует взаимосвязь

$$\ln \eta = -2949,97 - 11,79 \ln \rho + 59,375 (\ln \rho)^2,$$

где ρ — плотность раствора, кг/м^3 .

Жидкие стекла являются малоустойчивыми термодинамическими системами. Даже под действием таких кислот, как угольная или уксусная, они разлагаются с выделением геля кремневой кислоты, обладающей вяжущими свойствами:

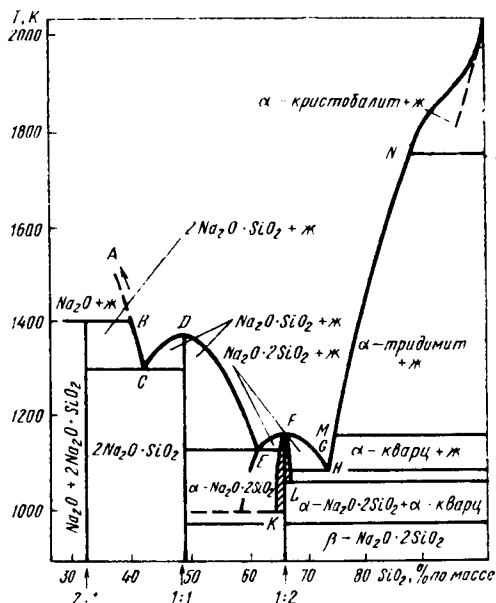
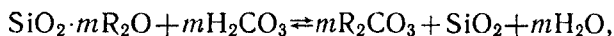
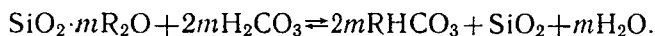


Рис. 8.15. Диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (ж — жидкость)



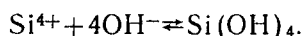
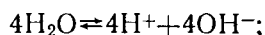
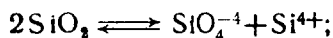
или



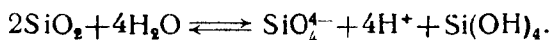
Большинство кислот очень энергично взаимодействуют с жидким стеклом, образуя хлопьевидные осадки — кремнегель. Твердение с индукционным периодом происходит только при большом разбавлении стекла (до плотности 1100) и при низкой концентрации кислот (10...20%), однако образующийся при этом гель мало пригоден в качестве связующего.

Скорость протекания реакции и размер выделяющихся частиц кремнезема зависят от концентрации исходных продуктов. Увеличение концентрации и модуля жидкого стекла, а также концентрации кислоты и степени ее диссоциации способствует быстрому протеканию реакции и выделению крупных кристаллических частиц кремнезема.

Низкие температуры и невысокие концентрации растворов позволяют получить коллоидные частицы диоксида кремния. Уменьшение размера частиц резко увеличивает их поверхность, что повышает энтропию и внутреннюю энергию диспергированной системы. Энергия может уменьшаться в результате реакции между водой и диспергированным диоксидом кремния, который хоть и слабо, но все же растворим в воде (при 300 К — 125 г/м³; при 312 К — 170 г/м³; при 370 К — 416 г/м³):



Алгебраическую сумму этих реакций представим в виде



Вследствие малой растворимости кремнезема в воде в раствор переходит только его незначительная часть.

Образующиеся при взаимодействии силиката с кислотой частицы кремнезема, согласно правилу Кена, будут иметь положительный заряд. Силикатные ионы, имея отрицательный заряд, будут располагаться вокруг частиц SiO_2 , образуя мицеллы. При этом ионы SiO_4^{4-} будут располагаться на поверхности частицы, обуславливая ее отрицательный заряд, а ионы H^+ — в растворе (см. рис. 5.1).

Под действием ван-дер-ваальсовых сил мицеллы кремнезема коагулируют с образованием крупных коллоидных частиц, способных создавать пространственные структуры — гели или силикагели (рис. 8.16).

Отдельные частицы силикагелей имеют точечные контакты. Открытые поры между этими контактами заполнены межмицеллярной жидкостью. Если на такую систему провести тепловое или ме-

ханическое воздействие, то контакты нарушаются и система теряет устойчивость. Таким образом, подобная система обладает тиксотропией.

Применение концентрированных растворов или сильных кислот может привести к тому, что выделяющиеся частицы кремнезема будут иметь не точечный контакт, а поверхностный. Образующая в этом случае система обладает большими механической прочностью и хрупкостью. Внешние механические воздействия на подобную структуру могут разрушить связи, которые не восстанавливаются. Именно этим можно объяснить повышенную осыпаемость жидкостекольных смесей при увеличении водородного показателя pH раствора.

Повысить прочность жидкостекольных смесей можно введением различных наполнителей, способствующих образованию коагуляционных структур и увеличивающих число контактов в единице объема смеси. Снизить прочность смеси до минимального значения можно введением стабилизаторов коллоидных частиц (обычно это ПАВ).

Диаметр пор силикагелей зависит от условий его получения и составляет от 2 до 20 нм. Благодаря развитой поверхности гель кремневой кислоты может удерживать до 330 молекул воды на каждой молекуле. Эта вода частично связана в гидроксильные соединения, а частично находится в порах. Как и всякий гель, силикагели способны к синерезису, т. е. к потере растворителя с уменьшением объема. По данным М. М. Дубинина, при уменьшении

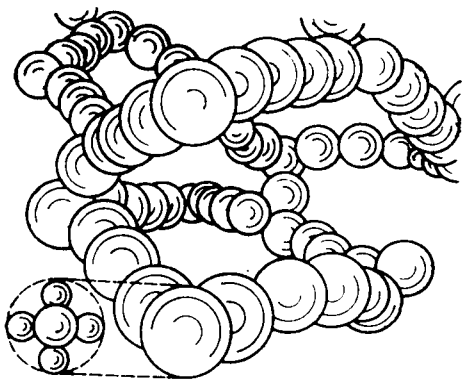


Рис. 8.16. Пространственная структура геля SiO_2

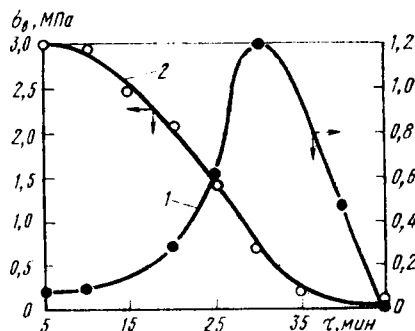


Рис. 8.17. Влияние продолжительности перемешивания на прочность жидкостекольных смесей: 1 — сырых; 2 — сухих

числа молей воды на 1 моль кремнезема от 122 до 1 объем смеси сокращается примерно в 30 раз. Резкое изменение объема в связи с обезвоживанием геля сопровождается возникновением внутренних напряжений, которые снижают общую прочность смеси.

Технологический режим приготовления жидкостекольной смеси может существенно влиять на ее механические свойства. Продолжительность перемешивания способствует, с одной стороны, более равномерному рас-

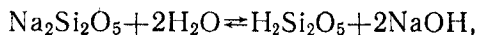
пределению жидкого стекла на поверхности зерен наполнителя, уменьшению толщины пленки связующего и увеличению прочности сырой смеси (рис. 8.17), а с другой — разрушению пленки связующего, ухудшению механических свойств смеси, особенно в сухом состоянии.

Порядок введения компонентов в смесь также влияет на ее механические свойства. Предварительное увлажнение наполнителя до 0,2...0,3% улучшает смачиваемость зерен наполнителя жидким стеклом и повышает прочность смеси на 20...30%.

Обработка жидкостекольных смесей углеродистым газом. В качестве наполнителя смеси с натриевым жидким стеклом обычно применяют кварцевый песок. Количество жидкого стекла составляет примерно 6% (при $\rho = 1480 \text{ кг/м}^3$), а влаги 2...4% по массе.

Смеси готовят в катковых бегунах, или смесителях. Ее отверждение ведут углекислым газом, который продувают через форму или стержень с помощью специальных приспособлений (трубок, вент и др.).

При продувке происходит образование угольной кислоты и связывание щелочи углекислым газом, что вызывает нейтрализацию щелочного раствора силиката натрия и создание геля кремневой кислоты, который и является связующим материалом. Принято считать, что взаимодействие описывают реакциями (для $M=2$):

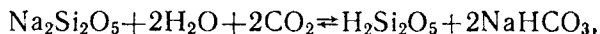


$$\Delta G = 98,9 \text{ кДж}, \ln K = -39,92;$$



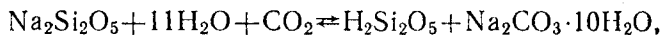
$$\Delta G = -82,3 \text{ кДж}, \ln K = 33,34.$$

Алгебраическая сумма этих реакций имеет вид



$$\Delta G = 16,6 \text{ кДж}, \ln K = -6,7.$$

Протекание суммарной реакции маловероятно, так как энергия Гиббса этой реакции больше нуля (при комнатной температуре). Более вероятна реакция с выделением кристаллогидрата соды и геля кремневой кислоты:



$$\Delta G = -43,4 \text{ кДж}, \ln K = 17,52.$$

Для смеси с массовыми долями: 4,5 жидкого стекла и 3,0 воды — шестиводный кристаллогидрат соды ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) должен быть устойчивым.

Уменьшение pH раствора способствует уменьшению заряда мицелл SiO_2 , что усиливает их коагуляцию. Зависимость pH от продолжительности продувки смеси углекислым газом следующая:

$$\text{pH} = 11,5 - 0,014\tau + 6,2 \cdot 10^{-5}\tau^2 - 0,13\ln\tau, R^2 = 0,8.$$

Если в смеси $pH \approx 10,7$, то происходит интенсивное гелеобразование. Прочность смеси при этом возрастает до 1,6 МПа. Максимальная прочность смеси зависит от размера пор в образующемся силикагеле и толщины водных оболочек. Так как сила адгезии жидкого стекла к поверхности кварца велика (свыше 4 кПа), то прочность смеси будет возрастать с увеличением поверхности геля и уменьшением толщины водных оболочек. Берг П. П. и Неймарк И. Е. показали, что по мере удаления влаги прочность кремневого геля значительно возрастает.

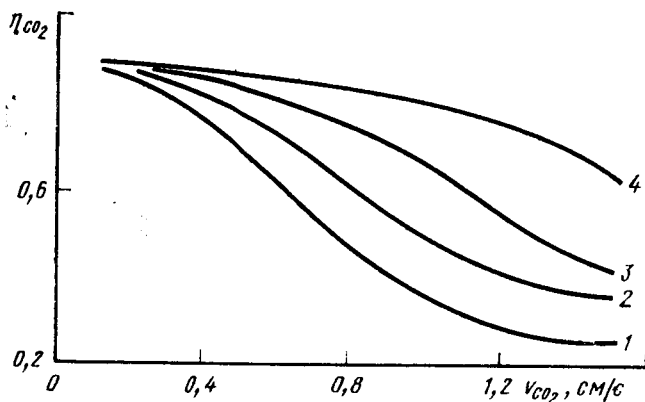


Рис. 8.18. Зависимость усвоения η углекислого газа от скорости продувки при высоте образца:
1 — 5 см; 2 — 10 см; 3 — 15 см; 4 — 20 см

Увеличения общего объема пор и поверхности геля можно достигнуть уменьшением скорости реакции между силикатом и углекислым газом. Так, уменьшение модуля жидкого стекла и скорости продувки смеси углекислым газом (или сокращение концентрации диоксида углерода в продуваемом газе) способствуют увеличению прочности жидкостекольных смесей.

Опыты показывают, что при скорости углекислого газа свыше 1,2 см/с значительная его часть попадает в атмосферу, не успевая прореагировать (рис. 8.18), и прочность смеси понижается.

По данным П. И. Побежимова, между максимальной прочностью смеси на жидком стекле и временем продувки ее углекислым газом существует определенная зависимость. Максимальная прочность достигается при условии

$$Q_{CO_2} = A (0,260 - 0,07 m),$$

$$\tau = K (320 - 90 m),$$

где Q_{CO_2} — оптимальное содержание в смеси CO_2 , %; A — количество жидкого стекла, %; K — коэффициент, зависящий от количества жидкого стекла и размера зерен наполнителя ($K \approx 1$).

Превышение времени продувки смеси углекислым газом сверх оптимального снижает механическую прочность смеси. Увеличение модуля жидкого стекла (т. е. концентрации SiO_2 в силикате) ведет к быстрому твердению смеси и к потере ею пластических свойств за короткий промежуток времени после ее изготовления.

Упрочнение жидкостекольных смесей дегидратацией. Кварцевый песок при приготовлении смеси с жидким стеклом должен содержать влагу для лучшего смачивания поверхности песчинок и обеспечения условий протекания реакции между углекислым газом и жидким стеклом. Раствор жидкого стекла, являясь коллоидным раствором, способен терять влагу с образованием геля. Это вызывает увеличение вязкости раствора и упрочнение коллоидной системы. Следовательно, для придания прочности жидкостекольной смеси необходимо удалить из нее влагу.

Основное количество влаги теряется в интервале температур 363...523 К, а практически полная потеря влаги происходит при 866...916 К. Влагу из смеси можно удалить не только нагревом, но и продувкой сухим воздухом, а также с помощью адсорбентов или вакуумной экстракции. Конечный результат каждого из этих методов позволяет считать одинаковым механизм упрочнения смеси. Зависимость прочности смеси от влажности при различных методах удаления влаги приведена на рис. 8.19.

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

Удаление влаги из внутренних областей пленки жидкого стекла диффузионным путем требует много времени. Чтобы повысить производительность при изготовлении форм и стержней, следует использовать такие комбинированные методы: кратковременный продув углекислым газом с последующей подсушкой при 473...583 К⁴; дегидратацию сжатым воздухом или вакуумирование с последующей обработкой углекислым газом; продувку углекислым газом с последующим вывяливанием форм и стержней на воздухе. Необходимо помнить, что длительная продувка углекислым газом (более 30...40 с) и последующее удаление влаги резко снижают прочность смеси из-за возникновения внутренних напряжений и трещин в силикагеле (см. рис. 8.19) при интенсивном процессе гелеобразования.

Упрочнение жидкостекольных смесей сложными органическими эфирами. В последнее время для отверждения жидкостекольных смесей стали применять сложные органические эфиры (CO_2), что позволяет улучшить выбиваемость и регенерацию формовочных смесей. Дело в том, что при использовании диоксида углерода в

⁴ При тепловой сушке или другом методе удаления влаги из смеси (вывяливание, вакуумирование) прочность достигается склеивающим действием обезвоженных пленок силиката натрия.

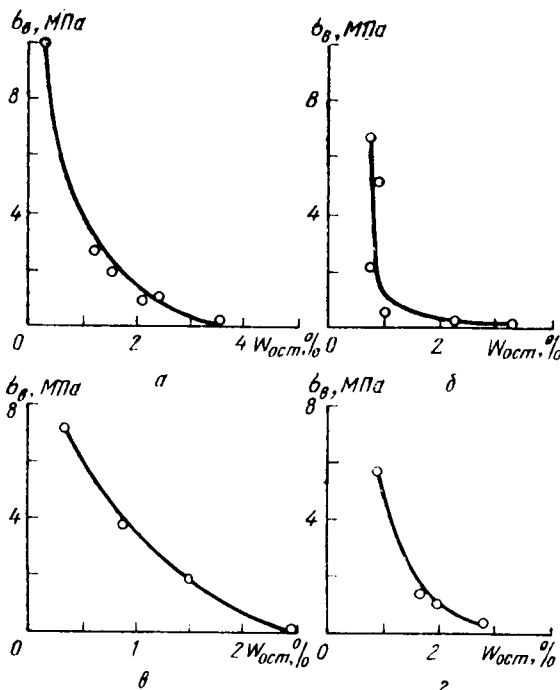
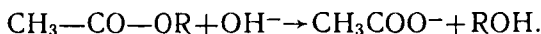


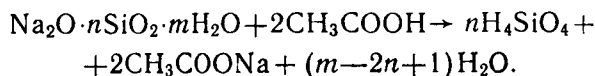
Рис. 8.19. Зависимость прочности образцов от их влажности после:
а — сушки; б — продувки сжатым воздухом; в — вакуумирования; г — выдержки на воздухе

качестве отвердителя жидкого стекла отверждение проходит последовательно, от слоя к слою. При этом, по данным А. Буриана и Д. Кристека, вяжущие свойства жидкого стекла используются лишь на 10%.

СОЭ вводят в формовочную смесь вместе с водным раствором жидкого стекла и тщательно перемешивают. Под действием воды СОЭ гидролизуются (омываются):



Эта реакция возможна лишь в щелочной среде жидкого стекла. Образующаяся уксусная кислота вступает во взаимодействие с жидким стеклом:



Ортокремневая кислота, взаимодействуя с зернами наполнителя огнеупорной основы, переходит в гель по всему объему, что является причиной повышенной прочности жидкой самотвердеющей

смеси (ЖСС) с СОЭ. Это позволяет уменьшить расход жидкого стекла для достижения заданной прочности.

В качестве СОЭ находят применение: моноацетин $C_3H_5(OH)_2-OSOCN_3$, диацетин $C_3H_5(OH)-(OSOCN_3)_2$, триацетин $(C_3H_5-O-(OSOCN_3)_3$ и их смеси; диэтиленгликоляацетат $(C_2H_4)-O-(OSOCN_3)_2$, гликольпропионат $(CH_2OSOC_2H_5)_2$, диэтиленгликоляацетат $(C_2H_4)_2-O-(OSOCN_3)_2$ и их смеси.

В настоящее время ведутся работы над дальнейшим улучшением свойств жидкостекольных смесей — отверждением эфирами; модифицированием акриловыми полимерами, использованием комбинированных связующих (например, ЖС — этилсиликат, ЖС — смола).

Жидкие самотвердеющие смеси

ЖСС сочетают в себе свойства жидкости, позволяющие получать формы и стержни свободной заливкой смеси, и способность самозатвердевать в заданное время на воздухе. Для этого обычные пластические формовочные смеси переводят в жидкое состояние с помощью ПАВ с высокими пенообразующими свойствами и относительно небольшой регулируемой устойчивостью пены. Жидкое (подвижное) состояние смеси достигается при общей влажности $W \approx 4,5...5,5\%$.

Так как жидкие и твердые пены обладают практически нулевой газопроницаемостью, необходимо после затвердевания разрушить пену, чтобы образовалась система сообщающихся пор. Таким образом, пена нужна лишь для обеспечения заливки ЖСС в опоку или стержневой ящик. ЖСС, в свою очередь, позволит превратить пенопласт в поропласт. Основным технологическим свойством ЖСС должна быть живучесть, характеризующаяся устойчивостью пены, продолжительностью твердения для получения минимальной прочности, уровнем прочности и газопроницаемости.

Типичные составы и свойства ЖСС на жидком стекле с феррохромовым и нефелиновым шламом, жидким стеклом и кремнефтористоводородной кислотой:

Компоненты по массе:

кварцевый песок	95—97	97
феррохромовый шлак ($S_{уд}=2000...2500 \text{ см}^3/\text{г}$)	3—5	—
нефелиновый шлак ($S_{уд}=7000...8000 \text{ см}^3/\text{г}$)	—	3
жидкое стекло ($M=2,6...2,8$, $\rho=1480...1500 \text{ кг}/\text{м}^3$)	6—7	3,5—4,5
вода	1,5—2,0	1,5—2,0
контакт Петрова	0,5	0,5
мылонафт	0—0,15	0—0,15

Прочность при сжатии, МПа:

через 1 ч	0,25—0,55	0,20—0,35
» 3 ч	0,5—0,85	0,50—0,65
» 24 ч	0,80—1,30	0,70—1,25

Газопроницаемость, усл. ед:

через 1 ч	200—250	200—250
» 24 ч	400—500	400—500

Устойчивость пены, мин

3—20	3—5

Для получения ЖСС принципиально пригодны основные разновидности органических и неорганических водорастворимых связующих. Классификация ЖСС, предложенная ЦНИИТМАШем для этих связующих, дана в табл. 21. В зависимости от природы и физико-химических свойств связующего отвердители представляют собой различные жидкие, твердые или порошкообразные вещества (окислители, катализаторы, гелеобразователи и др.).

В некоторых случаях отвердитель и пенообразователь являются одним и тем же компонентом. Например, в МСС на основе лигносульфонатов сульфитно-дрожжевой бражки (СДБ) связывающий материал в водных растворах обладает умеренной пенообразующей способностью. Поэтому некоторые составы ЖСС на основе СДБ могут применяться без пенообразователя.

Следует отметить, что в настоящее время около 90% литья осуществляют на смесях с жидким стеклом и двухкальцевым силикатом в качестве отвердителя. Значительную часть отливок изготовляют в ЖСС на основе СДБ и соединений шестивалентного хрома.

Механизм формирования текучести ЖСС. Обычно принято считать, что повышенная текучесть ЖСС объясняется образованием: адсорбционных слоев, что ведет к снижению поверхностного натяжения на границе раздела конденсированных фаз; адсорбционных гидратных слоев; пены.

Опыты, проведенные в ЦНИИТМАШе А. М. Ляссом и П. А. Борсуком, свидетельствуют о решающей роли пенообразования в формировании текучести смеси. С этой целью исследовались различные ПАВ, у которых явно выражены ранее перечисленные свойства. Анализ результатов эксперимента показал, что ПАВ, не дающие устойчивой пены (например, нейтрализованный черный контакт (НЧК), который, существенно снижая поверхностное натяжение жидкой фазы, имеет устойчивость пены не более 20 с), не способствуют переводу смеси в текучее состояние.

ПАВ, дающие устойчивую пену, позволяют перевести смесь в текучее состояние. При перемешивании должны создаваться условия для захвата воздуха. Так, если смесь готовят в условиях вакуума, то ни одно из известных ПАВ не поможет перевести ее в текучее состояние. Кроме того, даже в случае обеспечения воздухо-вовлечения повышение концентрации ПАВ снижает пластическую прочность P_m и увеличивает текучесть смеси. На некотором уровне концентрации ПАВ наблюдают резкое снижение предельного напряжения сдвига и повышение пористости. При переводе смесей в текучее состояние необходимо, чтобы пенообразующая способность⁵ ПАВ была не менее следующих численных значений: 2,5 — для смесей на жидком стекле; 2 — для смесей с СДБ и синтетическими смолами; 6 — для цементных (водных) смесей. С повышением устойчивости пены, как правило, уменьшается исходная газо-

⁵ Определяется как отношение V_0/V , где V_0 — объем исходной жидкой композиции (обычно 100 см³); V — объем пены после 30 с перемешивания раствора пропеллерной мешалкой с частотой вращения 4000 об/мин.

Классификация жидких самотвердеющих смесей

Водорастворимые связующие		Отвердители			ПАВ		Добавки	
Природа	Наименование	Группа соединений	Примеры соединений	Характер твердения	Класс	Наименование	Регуляторы твердения	Прочие
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Неорганические	Жидкое стекло	Силикаты натрия, кальция	CaS (феррохромовый шлак, нефелиновый шлак, доменный шлак, цементы)	Гидро-сиккативный	Анио-активные	ДС—РАС, КП, мыло-нафт	Гипс, бораты, фосфорнокислые соли	Улучшающие вы-бываемость (органические)
То же	То же	Силициды и кремнефтористые соединения	FeSi H_2SiF_6 Na_2SiF_6	Силика-гелеобразование	То же	ДС—РАС, КП	—	—
»	Фосфорные кислоты	Оксиды металлов	Оксиды железа, магния, железная руда	Кислотно-основной	»	Некаль, ДС—РАС	Лимонно-кислый аммоний	—
»	Гидратирующие* вяжущие*	—	—	Гидратационный	»	ДС—РАС	Алюминат, карбонат, хлористые соли, мелясса, полифосфаты, оксизин	—

Окончание табл. 21

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Органические	Лигносульфонаты, СДБ	Окислители	Соединения шестивалентного хрома	Окисление и комплексобразование	Анионактивные	ДС—РАС, КЧНР	Медный купорос, персульфат аммония	—
То же	То же	Алюминаты натрия и кальция	Алюминатный спек	Алюмогелеобразование	То же	ДС—РАС	Цемент	—
»	»	То же		Гидратационный	»	ДС—РАС	—	—
»	Синтетические смолы (мочевинно-формальдегидные, фурановые)	Катализаторы	Фосфатные кислоты	Каталическая полимеризация	»	ДС—РАС, алкиль-сульфаты	—	—
»	То же	То же	Сульфокислоты	То же	»	То же	—	Силаны для повышения прочности

* Портландцемент, глиноземистый цемент, гипс и др.

проницаемость смеси (после отверждения без тепловой обработки).

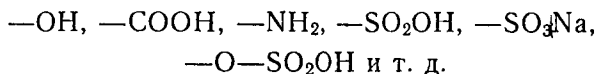
Анализ зависимости устойчивости пены от концентрации ПАВ и технологических свойств ЖСС позволяет сделать следующие предположения: ПАВ, переводящие смесь в текучее состояние и обеспечивающие ей необходимый уровень газопроницаемости, имеют заметно выраженную экстремальную зависимость устойчивости пены от концентрации ПАВ, и в особенности низкомолекулярных, не склонных к мицеллообразованию.

Обычно используемые в литейном производстве ПАВ относят к средномолекулярным соединениям, характеризующимся определенным значением критической концентрации мицеллообразования, т. е. ККМ₁, превышение которой ведет к возрастанию устойчивости пены. Однако технические ПАВ представляют собой смесь низших и средних гомологов и часто содержат много различных примесей, например минеральных масел⁶. Средние гомологи при достижении ККМ₁ будут сосредотачиваться в виде мицелл, не оказывая дальнейшего влияния на устойчивость пены. Одновременно с этим низшие гомологи, находясь в молекулярной (ионной) форме, будут накапливаться как в объеме, так и, преимущественно, в поверхностном слое, уменьшая поверхностное натяжение, а также устойчивость пены в присутствии минеральных масел и пеногасителей (например, НЧК).

Таким образом, для приготовления ЖСС должны быть рекомендованы смеси низших и средних гомологов ПАВ. Ориентировочно длина углеводородного радикала должна находиться в пределах 6...16 и, иногда, до 20 атомов углерода.

Выбрав оптимальное соотношение между низшими и средними гомологами, можно обеспечить высокую пенообразующую способность и заданную устойчивость пены. Наиболее подходящими для этой цели являются анионактивные ПАВ. Среди них наилучшие результаты обеспечивают алкиларилсульфонаты, затем алкилсульфаты и алкилсульфонаты.

Существенное влияние на повышение текучести ЖСС оказывает и адсорбция ПАВ на поверхности твердых частиц. Практически все твердые тела (в том числе и металлы) адсорбируют ПАВ, причем суммарная адсорбция на твердом теле гораздо больше адсорбции на поверхности вспененной фазы. Различные ПАВ будут адсорбироваться по-разному. Это зависит от строения молекулы ПАВ и свойств ее гидрофильной и гидрофобной частей. Полярные гидрофильные группы чаще всего бывают представлены в виде

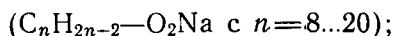


Водорастворимые ПАВ либо не диссоциируют в воде на ионы, либо диссоциируют с образованием поверхностно-активного или

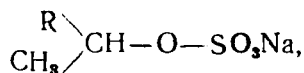
⁶ По ТУ содержание несulфированных соединений в керосиновом КП доходит до 3%, газойлевом КП — до 10, а в ДС — РАС — до 1%.

аниона (отрицательно заряженного), или катиона (положительно заряженного). В соответствии с этим различают анион- и катион-активные, а также неионогенные ПАВ, включающие в себя:

- 1) алкилсульфонаты ($C_nH_{2n+1}-SO_3Na$ с $n=12...18$);
- 2) натриевые мыла нерастворимых в воде нефтяных кислот, например, мылонафт:

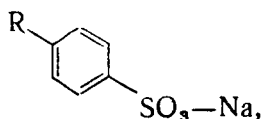


- 3) алкилсульфаты, например моющее средство «Прогресс»:



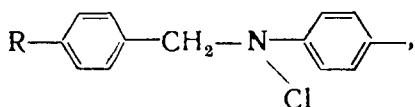
где R — алкильный остаток с $n=6...16$ атомов углерода;

- 4) алкиларилсульфонаты, например ДС—РАС:



где R — алкильный остаток с $n=8...12$ атомов углерода, имеющих не менее трех боковых ветвей.

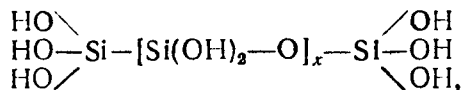
Номенклатура катионактивных ПАВ очень ограничена, так как они при высоких поверхностно-активных свойствах являются плохими пенообразователями. Как правило, эти соли четвертичных аммониевых оснований, например «Капатин К»:



где R — алкильный остаток с $n=6...8$ атомов углерода.

Неионоактивные ПАВ содержат активный водород. Их получают в основном конденсацией с окисью этилена органических веществ (жирные кислоты, жирные спирты, жирные амины, алкилфенолы и т. д., например Синтал ДТ-7: $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O) \cdot mH$, $n=10...13$, $m \sim 7$).

При влажности ЖСС 4,5...5,5% поверхность частиц кварца взаимодействует с водой с образованием ортокремневой кислоты



что приводит к образованию мицелл SiO_2 , имеющих отрицательный заряд.

Анионактивные ПАВ диссоциируют в воде на анионактивный комплекс (типа $R-SO_3^-$) и неактивный ион металла (например, Na^+). Заряженные отрицательно гидрофильные группы анионак-

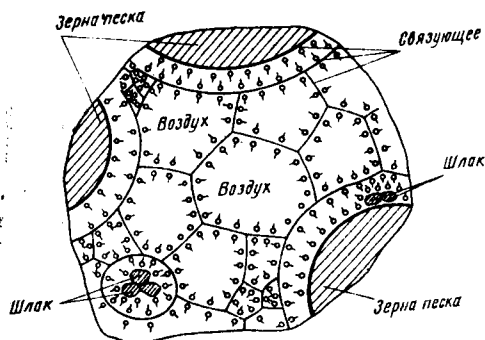
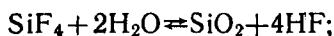


Рис. 8.20. Ориентация молекул ПАВ вокруг зерен кварцевого песка и в жидкой фазе

ности зерен, облегчая их перемещение друга и уменьшая агрегатирование.

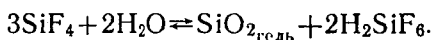
Частицы оксидов и соединений щелочных металлов при взаимодействии с водой, как правило, заряжаются положительно. Анион-активные ПАВ, адсорбируясь на поверхности частиц, гидрофобизируют их поверхность, что может привести к коагуляции этих частиц. Особенно заметно гидрофобизирующее действие на цементных смесях: анион-активные ПАВ с пенообразующей способностью менее шести не могут перевести смесь в текучее состояние (при $V_0/V \geq 6$ влияние воздухововлечения на текучесть цементных смесей начинает превалировать над агрегатированием частиц). Для цементных смесей более перспективными являются гидрофилизующие добавки СДБ либо совместное применение неионогенных ПАВ с ионогенными.

Отвердители для ЖСС на основе жидкого стекла. В ЖСС жидкое стекло является связующим компонентом. Однако для достижения большей прочности ЖСС необходимо в жидкое стекло ввести отвердитель. Как было показано ранее, силикаты натрия являются солями слабой кремневой кислоты. Под действием растворимых в воде органических и неорганических кислот силикаты натрия разлагаются с образованием геля кремневой кислоты. Индукционный период отверждения возможен лишь при большом разбавлении жидкого стекла ($\rho \leq 1100 \text{ кг/м}^3$) и малой концентрации кислоты. Из сильных кислот широкое распространение в качестве отвердителя для жидкого стекла нашла кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6 , которую получают гидролизом четырехфтористого кремния SiF_4 — побочного продукта при производстве суперфосфата и фосфорной кислоты:

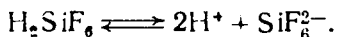


тивных ПАВ будут адсорбироваться на поверхности частиц кварца (рис. 8.20), гидрофилизуя поверхность кварцевых зерен и образуя слой «жесткой» воды. Адсорбция ПАВ, снижая поверхностное натяжение на границе раздела фаз, приводит к существенному уменьшению сил трения между твердыми частицами, разделенными прослойками «жесткой» воды и пленками воды, нивелируя влияние шероховатости поверхности (течение) друг относительно

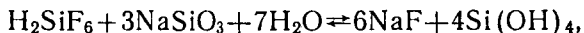
Алгебраическая сумма этих реакций:



Кремнефтористоводородная кислота диссоциирует в воде:



В щелочном растворе при взаимодействии жидкого стекла с H_2SiF_6 скорость реакции определяется разложением SiF_6^{2-} на SiF_4 и F^- , в процессе которого образуется кремнегель и плавиковая кислота, реагирующая с силикатом натрия. Суммарная реакция для одномодульного жидкого стекла



а для двухмодульного



Образующаяся при реакции ортокремниевая кислота выделяется в виде геля, который и является связывающим материалом в ЖСС. Продолжительность гелеобразования композиций, состоящих из 100 см^3 жидкого стекла различной плотности (ρ) и переменного количества (V) H_2SiF_6 (8%-я концентрация) в см^3 может быть описана уравнением

$$\ln \tau = 0,187 - 1,95 \ln V + 30,9 \ln \rho; \quad R^2 = 0,95,$$

где R^2 — коэффициент множественной корреляции.

Для отверждения силикатов натрия могут быть использованы и соли кремнефтористоводородной кислоты, например Na_2SiF_6 .

Кроме кислот, жидкое стекло легко вступает во взаимодействие с гидрооксидами щелочноземельных металлов (силикатов кальция и алюминия) с образованием гелеобразных продуктов реакции. По данным В. Ф. Журавлева, реакция между жидким стеклом и трехкальциевым силикатом $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (или C_3S) протекает весьма быстро. Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (или C_2S) взаимодействует с жидким стеклом при наличии ярко выраженного индукционного периода. Отверждение массы происходит практически одновременно по всему объему, что позволяет использовать его в качестве отвердителя для ЖСС.

Двухкальциевый силикат в чистом виде в природе не встречается. Как сопутствующий компонент C_2S может входить в состав нефелинового шлака, феррохромового, доменного, мартеновского и электродного шлаков, получаемых при производстве ферросплавов ($\text{Fe}-\text{Cr}$, $\text{Fe}-\text{Mn}$, $\text{Fe}-\text{V}$ и др.).

Ортосиликат кальция C_2S существует в виде четырех модификаций: α , α' , β и γ (рис. 8.21). При нагревании $\gamma \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha$, а при охлаждении $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$, причем превращения $\beta \rightarrow \gamma$ и $\gamma \rightarrow \alpha'$ осуществляются только в одном направлении. Переход $\beta \rightarrow \gamma$ сопровождается увеличением объема примерно на 12%, что приводит к самопроизвольному рассыпанию шлака при охлаждении.

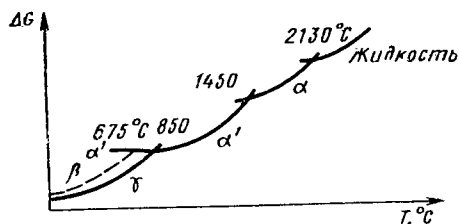


Рис: 8.21. Полиморфные превращения $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (кривая Бредига)

удельной поверхностью 1300...2300 см²/г. Активность (a , мин) шлака зависит от влажности (W , %) и удельной поверхности (S , см²/г). Например, для феррохромового шлака Серовского ферросплавного завода

$$a = 200,5 + 61,20W - 0,112S, \quad R^2 = 0,99,$$

а феррохромового шлака для Челябинского ферросплавного завода

$$a = -223,4 + 61,21\tau + 0,168S; \quad R^2 = 0,94.$$

Косвенным показателем срока хранения шлака является его влажность. Например, для шлаков Челябинского завода

$$W = 0,67 - 0,003\tau + 0,224 \ln \tau, \quad R^2 = 0,95,$$

где τ — срок хранения шлака в неделях.

Как следует из приведенных уравнений, активность шлака неоднозначно зависит от его удельной поверхности.

Нефелиновый шлам представляет собой побочный продукт производства глинозема из нефелиновых руд. Содержание в нем $\beta\text{-C}_2\text{S}$ достигает 80...85%. Это связано с тем, что повышенное содержание щелочей ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \sim 2,5...3\%$), а также примеси оксидов бора, хрома, фосфора стабилизируют β -форму ортосиликата кальция, препятствуя саморассыпанию шлама.

В процессе взаимодействия силикатов натрия и кальция происходит поглощение из раствора как SiO_2 , так и Na_2O , причем SiO_2 в большей степени. Так, кинетика поглощения, моль/л:

$$\text{SiO}_2 = (15,54 - 4,353\tau + 0,479\tau^2) \cdot 10^{-2}, \quad R^2 = 0,97;$$

$$\text{Na}_2\text{O} = (6,819 - 1,973\tau + 0,312\tau^2) \cdot 10^{-2}, \quad R^2 = 0,99,$$

где τ — время взаимодействия, ч.

Поглощение SiO_2 и Na_2O из жидкой фазы свидетельствует об образовании новых соединений между SiO_2 , Na_2O и CaO .

Согласно теории, необходимой стадией отверждения является растворение исходного связующего в водной среде с последующим образованием из этих водных растворов новой конденсированной фазы. Как показывают эксперименты, первой стадией взаимодей-

Наиболее перспективны в использовании для ЖСС шлаки феррохромового производства и нефелиновый шлам. Так, шлаки феррохромового производства содержат до 65% $\gamma\text{-C}_2\text{S}$; 5% $\beta\text{-C}_2\text{S}$; 20...25% шпинелей $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{FeO} \times (\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$. Высокое содержание $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ делает шлак саморассыпавшимся, тонкодисперсным материалом с

ствия жидкого стекла с C_2S является растворение последнего в силикате натрия. Растворимость C_2S в воде существенно меньше, чем в силикате натрия.

Растворимость C_2S в жидком стекле не зависит от природы кальциевых соединений и определяется лишь концентрацией и модулем жидкого стекла. Так, для раствора жидкого стекла с модулем 3,3 при концентрации SiO_2 19,8 моль/л кинетика растворения C_2S описывается уравнением реакции первого порядка

$$\frac{dx}{d\tau} = K_v(a - x)^n,$$

откуда

$$\ln \ln \frac{1}{1-x} = \ln K_v + n \ln \tau \quad \text{при } a=1,$$

где a — предельное количество прореагировавшего вещества, отн. ед.; x — доля прореагировавшего силиката кальция; n — порядок реакции (в данном случае $n=1$); τ — время растворения, ч; K_v — константа скорости растворения.

Обработка экспериментальных данных, полученных П. А. Борсуком (рис. 8.22), позволяет найти

$$\ln \ln \frac{1}{1-x} = a_0 + 0,78 \ln \tau,$$

$$a_0 = -3,78 + 0,114P^2; \quad R^2 = 0,999,$$

где P — количество навески C_2S , г.

Таким образом, количество навески, не изменяя порядок реакции, влияет на численное значение константы скорости реакции.

Термо-, рентгено- и электронно-графические исследования показали, что продуктами взаимодействия между силикатами натрия и кальция являются низкоосновные гидросиликаты кальция ($CaO/SiO_2 = 9,91 \dots 1,0$), которые вносят основной вклад в прочностные характеристики ЖСС.

Учитывая, что реакции практически заканчиваются, когда модуль оставшегося жидкого стекла близок к единице, реакции можно записать:

для жидкого стекла с $M=2,0$

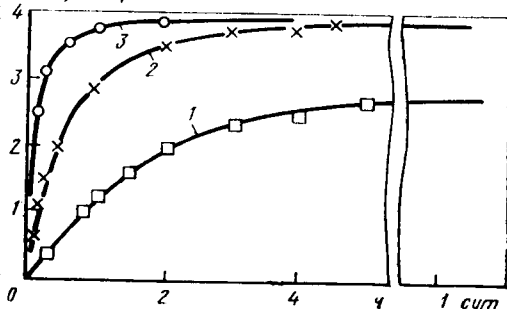
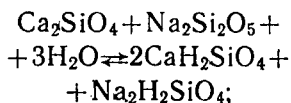
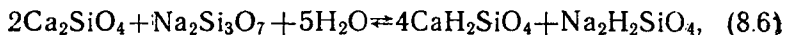
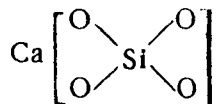


Рис. 8.22. Кинетика растворения $2CaO \cdot SiO_2$ ($m=3,3$, навеска $2CaO \cdot SiO_2$) при его количестве:
1 — 1,5 г; 2 — 3 г; 3 — 5 г

для жидкого стекла с $M=3$



где структурную формулу однокальциевого гидросиликата CaH_2SiO_4 (или CSH) можно, вслед за Э. Тило, представить в виде



Приближенные расчеты по реакции (8.6) для промышленных смесей с 4,5% феррохромового шлака (70% C_2S) и 6% жидкого стекла ($M=3,0$, $\rho=1500$ кг/м³) на 100% сухих компонентов дают следующие результаты: для взаимодействия с 3,15% C_2S в феррохромовом шлаке требуется 5% силиката натрия; если учесть, что реакция протекает примерно на 67% (модуль жидкого стекла снижается с 3 до 1), то потребуется 3,35% силиката натрия, и соотношение CaO/SiO_2 в смеси составит 0,75.

Данные рекомендации и полученные расчетные соотношения верны для смесей стехиометрического состава, выдержанных длительное время для достижения равновесия. Учитывая, что процесс отверждения является кинетическим, состав образующихся гидросиликатов непрерывно изменяют в сторону повышения основности — от 0,2 в начале отверждения до 0,75 в конце. Увеличение количества силиката натрия и его модуля вызывает повышение кислотности образующегося гидросиликата. Чем выше концентрация жидкого стекла, тем больше предельная растворимость кальция может быть достигнута и тем больше потребуется для этого времени. Кроме того, возрастает и индукционный период отверждения.

Увеличение модуля жидкого стекла уменьшает индукционный период и увеличивает интенсивность отверждения.

Между количеством вводимого в ЖСС жидкого стекла (ЖС), влажностью (W), расходом (P) и плотностью (ρ) жидкой композиции существует взаимосвязь, которая в общем виде представляется некоторой поверхностью в 4-мерном пространстве $f(P, \rho, \text{ЖС}, W)=0$. Например, для исходной плотности жидкого стекла $\rho=1480$ кг/м³ эта зависимость приобретает вид

$$1,99 \text{ ЖС} + 0,75 \rho + 3,714 W - 2,85 P = 0,$$

$$\text{ЖС} = -19,21 + 14,41 \rho + 0,722 P; \quad \text{ЖС} = -0,49 - 1,82 W + 1,91 P.$$

В графическом виде эту зависимость можно представить номограммой (рис. 8.23).

Повышение количества двухкальциевого силиката или увеличение его удельной поверхности ведут к сокращению индукционного периода отверждения и к интенсификации этого процесса. Зависимость удельной поверхности S (см²/г) феррохромового шлака от

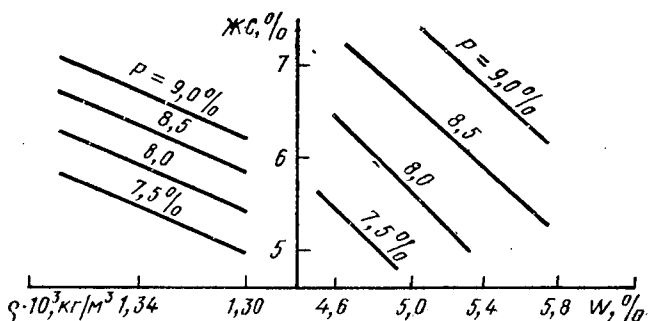


Рис. 8.23. Номограмма для определения расхода жидкого стекла

времени отверждения жидкой композиции может быть описана уравнением

$$\tau = -24,46 + 247677,2/S; \quad r = 0,99,$$

где r — коэффициент парной корреляции.

Таким образом, шлаки с очень высокой удельной поверхностью (более 7000 см²/г) обладают чрезмерной активностью, что затрудняет практическую возможность их использования.

Кинетика изменения прочностных свойств ЖСС, МПа:

$$\sigma_{сж} = 0,15 + 0,122 \ln \tau, \quad r = 0,96;$$

$$\sigma_{ср} = 0,044 + 0,028 \ln \tau, \quad r = 0,97;$$

$$\sigma_p = 0,026 + 0,166 \ln \tau, \quad r = 0,96,$$

где τ — продолжительность отверждения, ч ($\tau \leq 24$).

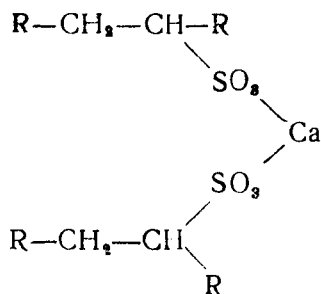
Отвердители для ЖСС на основе лигносульфонатов сульфитно-дрожжевой бражки. СДБ получают из сульфитного щелока, образующегося при сульфитной варке целлюлозы. После биохимической обработки с целью извлечения спиртов, дрожжей, органических кислот остаток упаривают и поставляют в литейные цеха как СДБ. В зависимости от содержания сухого остатка СДБ бывает двух марок: КДЖ — концентрат дрожжевой жидкий с содержанием сухих веществ не менее 50%; КДТ — концентрат дрожжевой твердый с содержанием сухих веществ не менее 76%. Вязкость водного раствора СДБ в зависимости от содержания в нем «сухих» веществ может быть описана уравнением

$$\ln \eta = -6,213 - 0,061C + 0,00355C^2; \quad R^2 = 0,99,$$

где η — вязкость, Па·с; C — концентрация «сухих» веществ, %.

Главной составной частью сухого остатка СДБ являются соли лигносульфоновых кислот. Для нейтрализации этих кислот в процессе варки в реактив добавляют соду, известь, аммиачную воду и т. д. Поэтому лигносульфонаты могут быть с натриевыми, кальциевыми, кальций-натриевыми, кальций-натрий-аммиачными осно-

ваниями. Первичный структурный элемент СДБ представляет собой цепочки лигносульфоновых кислот, связанных между собой через сульфогруппы атомом основания. Например, для СДБ с Са-основанием



В молекуле лигносульфоната основными являются сульфогруппа и гидроксильные группы — фенольные и спиртовые. В водной среде только фенольная группа проявляет слабую способность к реакции. Твердение смесей с СДБ возможно при поликонденсации, химических реакциях с образованием труднорастворимых соединений, полимеризации с участием соединений высоковалентных металлов (например, шестивалентного хрома).

Наиболее распространенные отвердители для СДБ — алюминаты щелочных и щелочноземельных металлов, содержащиеся в спеках глиноземного производства из бокситовых и нефелиновых руд, особенно двух- и трехкальциевый алюминаты: $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (или C_2A) и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (или C_3A). Последний является относительно быстротвердеющей составляющей цемента. Кроме того, могут использоваться бокситы, глина, сталерафинировочные шлаки.

Кинетика формирования пластической прочности P_m в смеси, в составе которой 5% C_3A (95% — кварцевый песок), в зависимости от количества СДБ (сверх 100%) составляет, МПа:

$$P_m = a_0 + a_1\tau + a_2\tau^2,$$

где

$$a_0 = 2,456 - 3,83 (\% \text{ СДБ}) + 1,67 (\% \text{ СДБ})^2;$$

$$a_1 = 0,155 - 0,227 (\% \text{ СДБ}) + 0,089 (\% \text{ СДБ})^2;$$

$$a_2 = -7,2 \cdot 10^{-4} + 1,3 \cdot 10^{-3} (\% \text{ СДБ}) + 4,25 \cdot 10^{-4} (\% \text{ СДБ})^2,$$

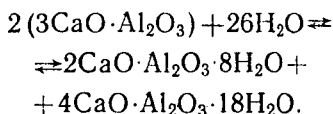
$$R^2 = 0,98.$$

Здесь τ — время твердения, ч.

На продолжительность твердения смеси и ее конечную прочность большое влияние оказывает количество вводимой воды. Так, увеличение содержания воды в 1,5...2 раза почти во столько же замедляет процесс твердения. Продолжительность твердения (по игле Вика) смеси с 5% C_3A в зависимости от содержания СДБ и воды (% по массе) составляет (рис. 8.24):

$$\tau = -16,54 + 5,02 (\% \text{ СДБ}) + \\ + 3,36 (\% \text{ H}_2\text{O}) + 0,24 (\% \text{ СДБ}) \times \\ \times (\% \text{ H}_2\text{O}); R^2 = 0,85.$$

Механизм формирования прочности ЖСС на основе СДБ, по П. А. Борсуку, следующий. Трехкальциевый алюминат C_3A взаимодействует с водой:



Гидроалюминаты кальция образуются в первую очередь на поверхностях исходных частиц C_3A , постепенно покрывая их сплошной труднорастворимой пленкой малой прочности. C_2AH_8 и C_4AH_{18} являются метастабильными фазами. Они достаточно быстро распадаются с образованием новой фазы C_3AH_6 , что еще более снижает прочность смеси.

При введении в смесь СДБ молекулы лигносульфонатов, адсорбируясь на поверхности частиц C_3A , замедляют гидратацию и способствуют образованию более крупных кристаллов гидроалюмината с большей прочностью. С увеличением содержания СДБ возрастает ее диспергирующее влияние на C_3A , что приводит к дальнейшему росту прочности. Кроме того, СДБ повышает устойчивость фаз C_2AH_8 и C_4AH_{18} , препятствуя образованию новой фазы C_3AH_6 , ведущей к снижению прочности.

Свойства ЖСС. 1. Текучесть. Характеризуется напряжением сдвига $\tau_{\text{сд}}$. Для обычных формовочных смесей, представляющих собой пористую полидисперсную систему, сопротивление сдвигу обуславливается действием сил трения и сцепления между частицами (закон Кулона):

$$\tau_{\text{сд}} = P_n \operatorname{tg} \varphi + C,$$

где P_n — нормальное напряжение, Па; φ — угол внутреннего трения; C — сцепление на единицу площади, Па.

По сравнению с песчано-глинистыми смесями в ЖСС вследствие разбегания твердых частиц и наличия пузырьков пены силы внутреннего трения и сцепления снижаются. Работами ЦНИИТМАШа (П. А. Борсук, С. С. Жуковский) доказано, что ЖСС относятся к числу структурированных жидкостей, не подчиняющихся законам Ньютона и Пуазейля.

Изучая жидкости с пространственной структурой, Е. Бингам в 1922 г. предположил, что их течение может начаться лишь в том случае, если напряжение сдвига превысит некоторое критическое значение θ , такое, что $\tau_{\text{сд}} - \theta > 0$. В соответствии с законом Нью-

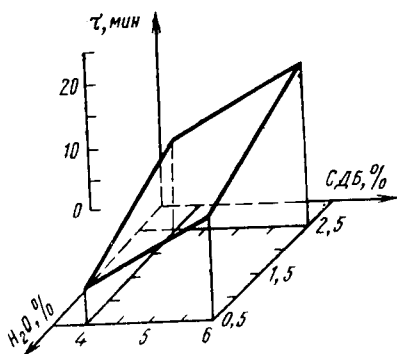


Рис. 8.24. Продолжительность твердения смеси в зависимости от количества влаги и сульфитно-дрожжевой бражки

тона напряжение сдвига пропорционально градиенту скорости при установившемся движении. Применяв принцип суперпозиции, Бингам получил уравнение

$$\tau_{сд} = \eta' \frac{dv}{dx} + \theta,$$

где η' — вязкость структурированной жидкости; dv/dx — градиент скорости.

Это уравнение Бингама — Шведова, его графическая интерпретация приведена на рис. 8.25. В связи с тем, что разрушение струк-

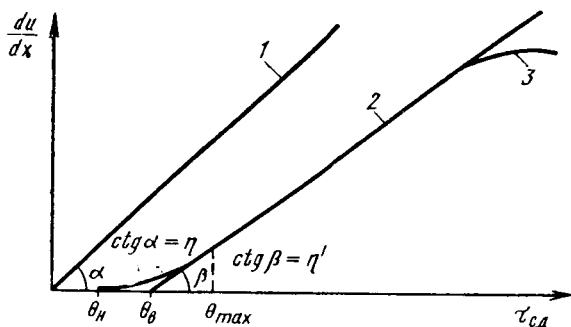


Рис. 8.25. Кривые течения нормальных (1) и аномальных (2 и 3) жидкостей

туры жидкости происходит не сразу по достижении напряжения сдвига θ , а постепенно, то зависимость $\tau_{сд}$ от градиента скорости носит нелинейный характер. В соответствии с этим различают три критических напряжения на сдвиг: θ_n — минимальное, соответствующее началу разрушения пространственной структуры; θ_v — предел текучести по Бингаму; θ_{max} — максимальный предел текучести, соответствующий полному разрушению структуры жидкости. Реологические свойства ЖСС характеризуются в основном предельным напряжением сдвига θ , а не пластической вязкостью η' .

2. Продолжительность и интенсивность перемешивания. Оказывают существенное влияние на свойства ЖСС. Увеличение продолжительности перемешивания, если оно не превышает индукционного периода, способствует увеличению воздухововлечения, что, в свою очередь, уменьшает и предельное напряжение сдвига θ смеси. Действительно,

$$V = -0,113 + 0,225\tau - 0,013\tau^2;$$

$$\theta = 0,081 + 0,1283/\tau,$$

где V — объем воздухововлечения, доля; τ — время перемешивания, мин; θ — предельное напряжение сдвига, кПа.

Прочность смеси с увеличением времени перемешивания непрерывно снижается:

$$\sigma_{\text{сж}} = 0,197 + 0,237/\tau, \quad r = 0,95.$$

Повышение интенсивности перемешивания изменением частоты вращения вала лопастного смесителя значительно увеличивает текучесть смеси без существенного влияния на ее прочность.

3. Плотность жидкой композиции. Имеет экстремальный характер. Например, для смеси без отвердителя, состоящей из 8% воды, жидкого стекла и контакта Петрова:

$$V = -401,3 + 0,754\rho - 3,17 \cdot 10^{-4}\rho^2, \quad R^2 = 0,88;$$

$$\theta = 1,635 - 2,61 \cdot 10^{-3}\rho + 1,105 \cdot 10^{-6}\rho^2, \quad R^2 = 0,96,$$

где ρ — плотность жидкой композиции, кг/м³.

С увеличением расхода Q жидкой композиции текучесть смеси возрастает, а предельное напряжение сдвига уменьшается:

$$V = -29,04 + 12,48Q - 0,495Q^2, \quad R^2 = 0,99;$$

$$\theta = -0,0457 + 1,321/Q, \quad R^2 = 0,997,$$

где Q — расход жидкой композиции, %.

При расходе жидкой композиции, составляющем более 10%, объем воздухововлечения сохраняется на постоянном уровне, а текучесть продолжает возрастать. Это связано с увеличением толщины жидкой прослойки и нарушением структурирования жидкости.

4. Состав и количество пенообразователя. Являются мощным средством управления текучестью смеси. Рассмотрим пример использования анионоактивных ПАВ — контакта Петрова (КП) и мылонафта. Свойства ПАВ в составе ЖСС:

	$-\frac{d\sigma}{dC}$	V/V_0	Теку- честь, мм	V_{30}/V	Устой- чивость пены, мин	ККМ ₁ , г/л
КП керосиновый . . .	282,6	4,0	95	0,033	6	6,5
Мылонафт	324,4	2,9	150	0,770	21	4,8

Как следует из приведенных данных, мылонафт увеличивает устойчивость пены и текучесть смеси. Добавление мылонафта к контакту Петрова должно повысить объем вовлекаемого воздуха и уменьшить предельное напряжение сдвига. Действительно, для ЖСС с 0,5% КП

$$V = 41 + 0,09M;$$

$$\theta = 0,065 + 0,0672M,$$

где M — количество мылонафта, % от КП.

Устойчивость пен можно регулировать и изменением количества минеральных масел. Так, ДС—РАС является сильным пенообразователем, обеспечивающим высокую стабильность пены (до 16 мин). По ТУ, содержание минеральных масел в ДС—РАС не должно быть более 1%. При изготовлении мелких стержней необходимо уменьшить устойчивость пены, что достигается повышением количества минерального масла до 2,5...3%. Это ведет и к увеличению газопроницаемости от 100 до 500 усл. ед. Аналогичных результатов можно добиться, введя 0,04% пеногасителя НЧК.

5. Газопроницаемость ЖСС. Зависит от многих параметров, и в первую очередь, от устойчивости пены, которая является функцией температуры. При температуре 5...10°C газопроницаемость ЖСС близка к нулю, а при 30...35°C достигает 300 усл. ед. через 2 ч и 500 усл. ед. через 48 ч твердения. Нагреванием смеси можно добиться повышения газопроницаемости ЖСС за счет быстрого разрушения пены. Этот процесс начинает интенсивно протекать при 60...80°C. Если исходная смесь имела начальную газопроницаемость порядка 100 усл. ед., то нагрев до 100°C повышает ее газопроницаемость до 650...680 усл. ед. При нулевой исходной газопроницаемости смесь необходимо нагреть до 140...150°C, чтобы поднять газопроницаемость до 500...550 усл. ед.

Пена в ЖСС должна разрушаться в твердом состоянии, так как в противном случае наблюдаются усадка смеси и нарушение геометрии рабочих поверхностей форм и стержней. При изготовлении простых форм и стержней, сечение которых по высоте увеличивается или мало изменяется, усадка приводит к самоуплотнению смеси, что ведет к повышению прочности и быстрому восстановлению газопроницаемости. В этом случае целесообразно использовать ЖСС с малой устойчивостью пены.

6. Удельная газотворная способность. Зависит от исходной влажности и температуры формы, см²/г:

$$q=0,0133\bar{T}\bar{W},$$

где $\bar{W}$ — средняя влажность смеси, %: $\bar{W}=2/3(W_H-W_n)+W_n$ (здесь W_H , W_n — влажность на расстоянии H от поверхности и на поверхности формы соответственно); $\bar{T}$ — средняя температура, К:

$$\bar{T}=T_n+N(T_H-T_n)$$

(здесь T_H и T_n — температура на расстоянии H от поверхности и на поверхности формы соответственно; N — постоянный коэффициент: для пластины $N=1/3$, для цилиндра $N=1/2$, для шара $N=3/5$).

Технология изготовления литейных форм и стержней из ЖСС, оборудование для приготовления ЖСС описаны в монографии [4].

Повышения точности и уменьшения шероховатости поверхности отливок достигают применением неразъемных форм с мелкодисперсным наполнителем. Между шероховатостью поверхностного слоя отливки и зернистостью формовочного материала существует прямая зависимость: чем мельче зерна формовочного материала, тем меньше шероховатость (рис. 8.26). Однако применение мелкозернистых материалов ограничено в связи с их плохой газопроницаемостью, которая приводит к появлению таких дефектов литья, как газовые раковины, подкорковая пористость и т. д.

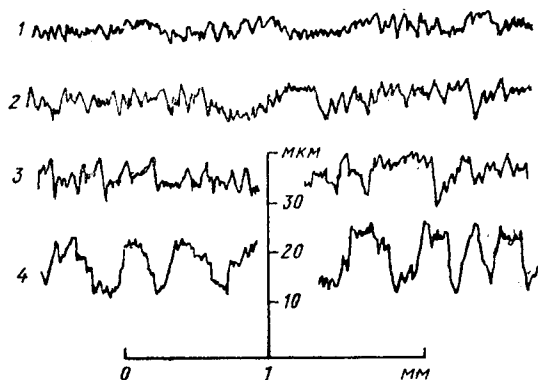


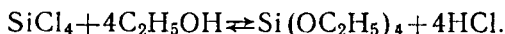
Рис. 8.26. Зависимость между шероховатостью поверхности отливки и зернистостью формовочного материала. Размеры зерен: 1 — 0,01...0,05 мм; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,1...0,16 мм

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

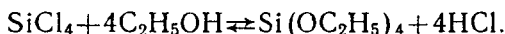
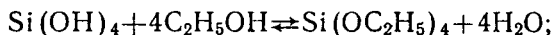
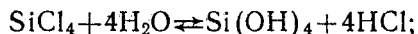
В случае применения пылевидного кварца (маршаллита) связующими могут быть вещества, образующие при твердении полисилоксаны (силиконы) или гели кремневых кислот. Материал модели необходимо выбирать с учетом обеспечения хорошей смачиваемости связующим. Если адгезия связующего к зернам наполнителя превышает адгезию связующего к поверхности модели ($\theta > 90^\circ$), то связующее под действием сил поверхностного натяжения и усадки втягивается в поры между зернами наполнителя, образуя на поверхности формы различные углубления.

Термодинамическая устойчивость водных растворов этилсиликата. Этилсиликат представляет собой прозрачную, слегка окрашенную в желтый или бурый цвет жидкость с характерным запахом. По химическому составу он относится к эфирам ортокремне-

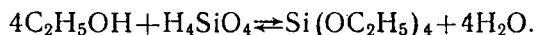
вой кислоты $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, с температурой кипения 438,5 К при атмосферном давлении. Впервые этилсиликат был получен в 1845 г. в результате реакции между ортокремневой кислотой и этиловым спиртом (*реакция этерификации*). В настоящее время этилсиликат получают из четыреххлористого кремния:



Эта реакция может быть представлена как сумма реакций этерификации и осаждения гидрата оксида кремния соляной кислотой:



Скорость суммарного процесса ограничивается скоростью наиболее медленной реакции, в данном случае — скоростью реакции этерификации. Рассмотрим эту реакцию подробнее:



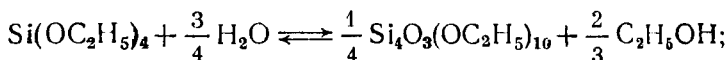
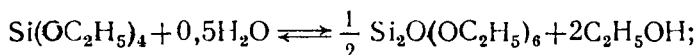
Этерификация — реакция второго порядка. Константа скорости может быть определена по формуле (6.5):

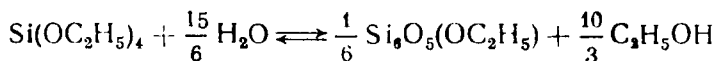
$$K = \frac{1}{\tau} \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

где a и b — концентрации спирта и кислоты соответственно; x — концентрация образующегося эфира; τ — время от начала реакции. Значения a , b и K определяют экспериментально. Так, при получении эфиров из простейших спиртов $K \approx 0,25$. Увеличение выхода эфира может быть достигнуто повышением концентрации одного из исходных компонентов реакции (обычно спирта). Сильное влияние на скорость реакции этерификации оказывает ангидрид трифторуксусной кислоты, способствующий удалению воды из зоны реакции. В соответствии с принципом Ле Шателье удаление образующейся воды смещает равновесие реакции вправо.

Что касается первой реакции, то она протекает более полно при удалении хлористого водорода при температуре 393...400 К. Однако полностью удалить его не удастся, в результате до 0,3% HCl остается в этилсиликате.

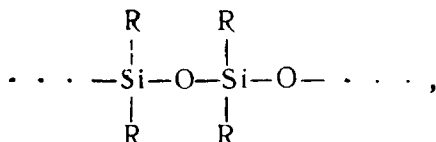
В конечной реакции образования этилсиликата вода не участвует, хотя ее присутствие коренным образом изменяет течение реакции. Кроме того, реакция этерификации обратима, т. е. эфир взаимодействует с водой, образуя кислоту и спирт:





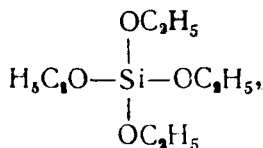
и т. д.

Таким образом, этилсиликат состоит из ряда полисилоксанов. Схему строения их молекул можно образовать следующим образом:

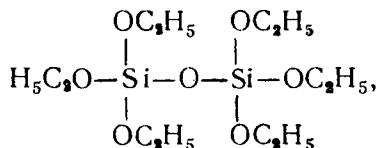


где R — углеводородный радикал (в данном случае этоксигруппа $-\text{OC}_2\text{H}_5$).

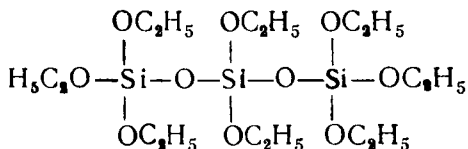
Различают моноэфир $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (тетраэтоксисилан)



диэфир $\text{Si}_2\text{O}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6$ (гексаэтоксидисилоксан)



триэфир $\text{Si}_3\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_8$ (октаэтокситрисилоксан)



и т. д.

Полисилоксаны, которые могут входить в состав этилсиликата, приведены в табл. 22.

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

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

Характер полисилоксанов

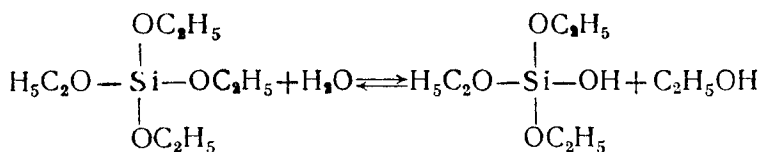
Полисилоксаны	Молекулярная масса, г	Условное содержание SiO_2 , %	Температура кипения, К
Моноэфир (тетраэтоксисилан)	208	28,8	439,7
Диэфир (гексаэтоксидисилоксан)	342	35,1	424—434 (40) *
Триэфир (октаэтокситрисилоксан)	476	37,8	
Тетраэфир (декаэтокситетрасилоксан)	610	39,3	481—485 (0,4) *
Пентаэфир (додекаэтоксипентасилоксан)	744	40,32	—
Гексаэфир (тетрадекаэтоксигексасилоксан)	878	42	515—520 (0,53) *

* Давление, Па

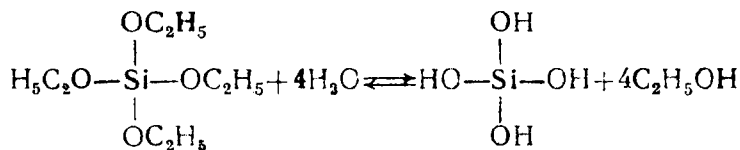
При использовании спирта-ректификата, содержащего 4% воды, увеличивается выход полисилоксанов. Этилсиликат в этом случае содержит 30...37% SiO_2 . При использовании гидролизного спирта, содержащего 7...8% воды, еще более увеличивается выход полисилоксанов, а этилсиликат содержит до 38...43% SiO_2 .

Сам по себе этилсиликат является плохим связующим. Для образования прочной массы, скрепляющей зерна наполнителя, необходимо перевести этилсиликат в коллоидное состояние с последующим превращением его в золь.

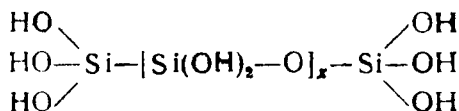
Перевод этилсиликата в золь осуществляется гидролизом, при котором этоксигруппы ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) частично или полностью замещаются гидроксильными группами ($-\text{OH}$). Например, гидролиз моноэфира можно представить схемой



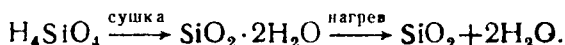
По мере замещения этоксигрупп гидроксильными состав продуктов гидролиза приближается к составу ортокремниевой кислоты:



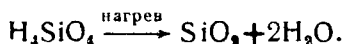
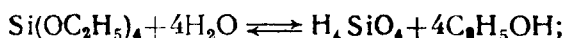
Структурная схема ортокремниевой кислоты в свежеприготовленном гидролизованном растворе имеет вид



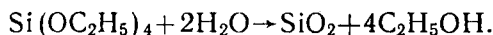
В присутствии электролита (например, кислоты) молекулы ортокремниевой кислоты соединяются поперечными химическими связями и образуют трехмерную сетку (процесс протекает с выделением воды). В результате получается раствор с коагуляционной структурой, обладающей вязкопластическими свойствами. По мере удаления воды образуются структуры с упругохрупкими свойствами. При постепенном удалении воды раствор переходит в гель. В геле кремниевой кислоты после высушивания и прокаливании можно обнаружить кристаллическую структуру



Следовательно, полный процесс гидролиза моноэфира с образованием золя SiO_2 можно описать с помощью реакции

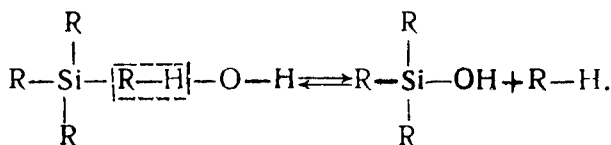


Алгебраическую сумму этих реакций представим в виде



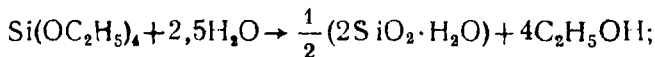
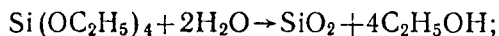
Таким образом, при гидролизе 1 моль моноэфира на 2 моль воды получается золь кремниевой кислоты, не содержащий свободной воды. Количество воды, рассчитанное по этим реакциям, является теоретически необходимым количеством для гидролиза этилсиликата, или стехиометрической нормой воды.

При гидролизе моноэфира меньшим количеством воды, чем 2 моль на 1 моль эфира, образуются продукты неполного гидролиза:

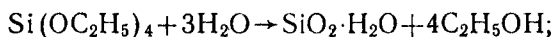


При гидролизе большим количеством воды образуются различные кремниевые кислоты:

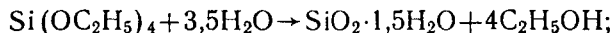
метадикремниевая кислота



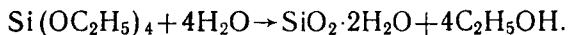
метакремниевая кислота



пирокремниевая кислота

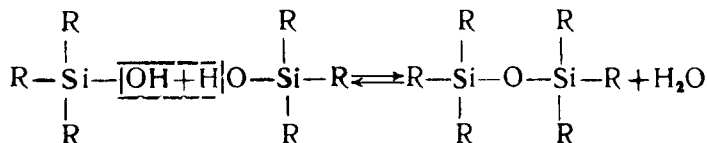


ортокремниевая кислота

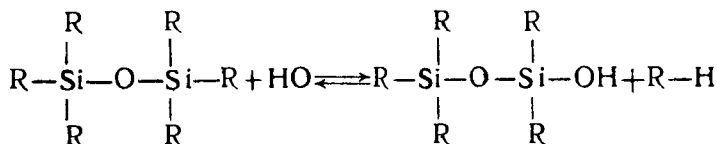


Кремниевые кислоты мало растворимы в воде. Их устойчивость зависит от pH среды. При pH=5...6 кремневые кислоты распадаются с образованием геля, переходящего в золь.

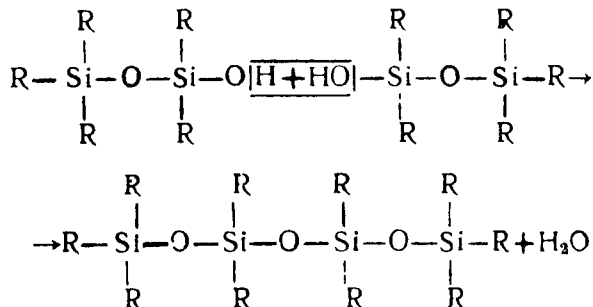
Одновременно с процессом гидролиза эфиров в растворе протекают процессы конденсации и полимеризации. Например, молекулы гидролизованного моноэфира частично укрупняются и при этом выделяется вода:



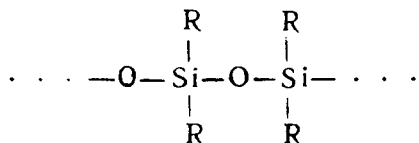
Получившийся диэфир (гексаэтоксидисилоксан) гидролизуется выделившейся при конденсации водой. В результате образуется пентаэтоксидигидроксилоксан:



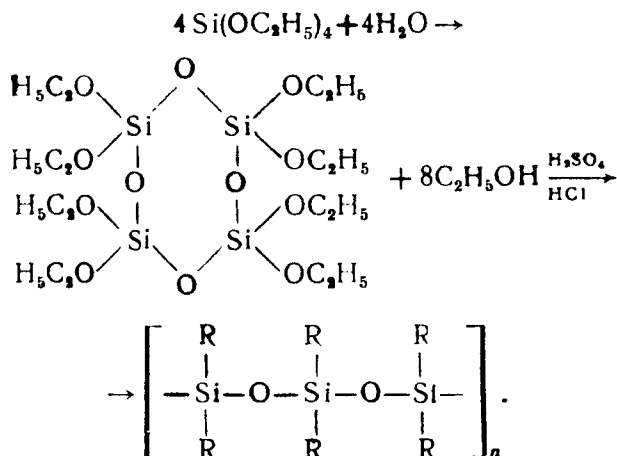
Это соединение может конденсироваться дальше с образованием тетраэфира



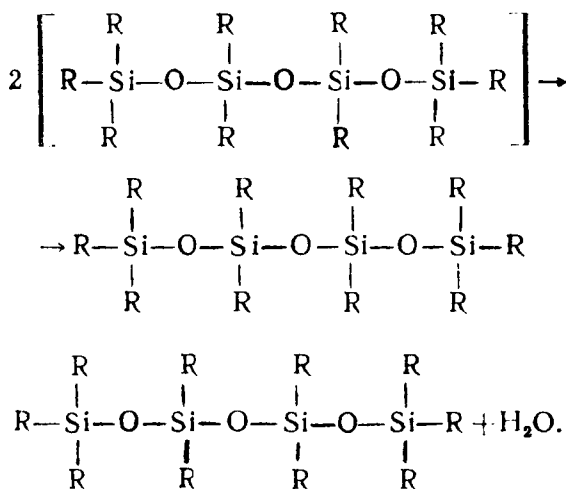
Тетраэфир вновь омыляется водой и полимеризуется, образуя полисилоксаны



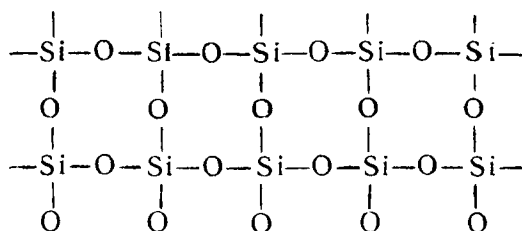
Реакция полимеризации может протекать через концевые этоксильные группы с образованием циклических полисилоксанов:



Конденсация полисилоксанов может протекать как по концевым связям, так и по внутренним. Например:



При дальнейшем гидролизе этого соединения с последующей полимеризацией может образоваться сетчатая структура



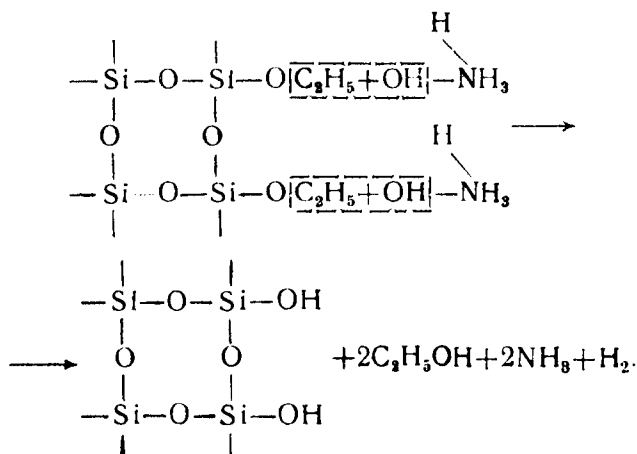
По мнению И. Н. Кривенко, гидролиз этилсиликата при комнатной температуре протекает преимущественно с образованием сетчатых структур, которые обладают лучшими вяжущими свойствами. Искусственный подогрев раствора способствует образованию линейных структур, имеющих меньшую прочность.

Реакция гидролиза этилсиликата сопровождается выделением большого количества тепла и повышением температуры раствора. Регулируя температуру реакции гидролиза, например изменением количества вводимой воды, можно управлять структурой получающегося связующего — полисилоксана. Катализаторами гидролиза и полимеризации полисилоксанов могут быть соляная и серная кислоты и их соли, изменяющие pH раствора. Например, зависимость времени гелеобразования тетракремниевой кислоты от pH раствора можно описать уравнением ,

$$\tau = 172 - 55,7\text{pH} + 4,51(\text{pH})^2,$$

где τ — время гелеобразования, ч.

На практике в качестве катализатора гидролиза широко применяют гидрат оксида аммония NH_4OH . Его действие заключается в омылении этоксильных групп и переводе их в гель:



В результате полного гидролиза поликсилосанов образуется гель кремниевой кислоты.

Из реакции гидролиза и полимеризации полисилосанов следует, что сложные эфиры, образующиеся в процессе получения этилсиликата с применением гидролизного спирта и спирта-ректификата, являются продуктами полимеризации моноэфира. Таким образом, количество воды, необходимое для гидролиза, рассчитывают по содержанию оставшегося мономера этилсиликата.

Выбор состава связующего раствора на этилсиликате. Гель кремниевой кислоты является связующим для кремнезема. Связывающие свойства геля зависят от концентрации исходных растворов и скорости коагуляции. Если скорость коагуляции будет превышать скорость релаксации напряжений, возникающих при изменении объема коагулянта, то образующиеся гели будут иметь трещины и пониженные механические свойства. Увеличение концентрации исходных растворов этилсиликата повышает скорость гидролиза и уменьшает когезионную прочность геля кремневой кислоты. Так, прочность непрокаленного образца связана с содержанием SiO_2 в исходном этилсиликате соотношением

$$\sigma_{\text{в}} = 0,12 + 0,123 (\% \text{ SiO}_2) - 0,001 (\% \text{ SiO}_2)^2,$$

а прокаленного — соотношением

$$\sigma_{\text{в}} = -3,01 + 0,425 (\% \text{ SiO}_2) - 0,011 (\% \text{ SiO}_2)^2,$$

где $\sigma_{\text{в}}$ — прочность образца, МПа.

Экспериментально установлено, что концентрация кремнезема в растворе в пересчете на SiO_2 не должна превышать 18...20%. Таким образом, для гидролиза необходимо применять разбавленный раствор этилсиликата. В качестве растворителей этилсиликата применяют спирт, ацетон, эфиральдегидную фракцию и др. Основное требование к растворителю заключается в том, что он должен растворять как этилсиликат, так и воду, а также смачивать материал модели. Оболочки максимальной прочности получают в случае применения спирта в качестве растворителя. По данным В. П. Иванова и Г. М. Зарецкой, органические растворители могут быть заменены водой без заметного снижения прочности оболочек. Этилсиликат и вода взаимно нерастворимы. При смешивании смесь воды и этилсиликата расслаивается и реакция гидролиза идет только на поверхности раздела фаз. Изменением интенсивности перемешивания раствора можно регулировать размер поверхности раздела и, тем самым, скорость реакции. Получающийся в результате реакции спирт способствует хотя и ограниченной, но взаимной растворимости воды и этилсиликата с образованием микрогетерогенной коллоидной системы.

Количество воды, необходимое для гидролиза, определяется технологическим процессом приготовления оболочковых форм на этилсиликате. Использование до 1 моль воды на 1 моль моноэфира недостаточно для полного гидролиза этилсиликата. В связи с

тем что реакции этерификации и омыления обратимы, оболочки, приготовленные на таком растворе, не высыхают на воздухе и способны набухать при смачивании их связующим раствором или растворителем в процессе нанесения последующих слоев. Чтобы сделать оболочки более прочными, их подвергают сушке в атмосфере влажного аммиака (в парах нашатырного спирта NH_4OH). Преимущество этого метода заключается в высокой эластичности оболочек после сушки их аммиаком.

• При использовании для гидролиза более 2 моль воды на 1 моль моноэфира несколько снижается прочность оболочки, однако в этом случае нет необходимости в подсушке в среде влажного аммиака.

Независимо от количества воды для гидролиза в раствор вводят при использовании органических растворителей этилсиликата — 0,2...0,3% HCl ; водных растворов — 0,6...0,8% HCl . Количество раствора рассчитывают из условия получения сплошной пленки геля на поверхности зерен наполнителя. Толщина пленки испарения растворителя и воды должна составлять 30...50 мкм. Так как пылевидный кварц способствует полноте протекания гидролиза этилсиликата, то этот процесс совмещают с приготовлением огнеупорной суспензии. Пылевидный кварц вводят в раствор до получения следующей условной вязкости: 25...30 с — для облицовочного слоя; 35...45 с — для последующих слоев (по вискозиметру ГИПИ с калибровочным отверстием $\varnothing 4$ мм).

Чтобы лучше воспроизвести поверхность модели, облицовочный слой делают менее вязким. Необходимую прочность оболочке придать последующие слои.

Практически нерационально наносить более 5 слоев. В противном случае целесообразно изготавливать оболочку либо с использованием электрофореза, либо целиком на этилсиликате (шоу-процесс).

Шоу-процесс. При этом используют приготовленный по обычной технологии гидролизованный раствор этилсиликата, отверждение которого завершается: за 10...12 ч — в тонком слое; за более длительное время — в толстом слое.

Скорость коагуляции гидролизованного раствора этилсиликата может быть увеличена нейтрализацией двойного электрического слоя на поверхности частиц SiO_2 (мицелл SiO_2). Это осуществляют введением в раствор электролита коагулятора⁷. Подобным коагулятором для гидролизованного этилсиликата является натриевая щелочь NaOH , вводимая в виде водного раствора. Количество вводимой воды составляет от 100 до 180% по объему от гидролизованного раствора, количество щелочи — от 0,2 до 0,8% по массе. Оптимальное количество щелочи определяют экспериментально по времени коагуляции раствора: для небольших форм — 2...4 мин; для крупных форм — 5...7 мин. Щелочь вводят вместе

⁷ Коагулятор — вещество, способствующее коагуляции раствора:

с водой в гидролизированный раствор этилсиликата перед введением наполнителя.

После приготовления раствор заливают в опоки или стержневые ящики, где его выдерживают до студнеобразного состояния. Коагуляция в данном случае сопровождается явлением синерезиса. В растворе в результате изменения объема от усадки возникают напряжения, которые при быстрой коагуляции не успевают релаксировать за счет эластичности формы, что приводит к появлению трещин. Коагуляция и синерезис раствора, приготовленного на воздухе, ведут к появлению сравнительно небольшого числа крупных трещин, которые незначительно повышают шероховатость поверхности отливки. Формы нагреваются в результате сгорания спирта, выделяющегося при гидролизе этилсиликата, а также в результате подогрева стержней и форм газовыми горелками. После удаления растворителя и необратимого перехода геля в золь, а также после охлаждения стержни и формы направляют на сборку. Перед заливкой готовые формы прокаливают для окончательного удаления растворителя и влаги, так как смесь для шоу-процесса хотя и в меньшей степени, но склонна к набуханию. Температура прокалки зависит от технологии изготовления отливки, от состава заливаемого металла и должна быть не менее 670 К.

Прочность форм при шоу-процессе невелика и колеблется из-за наличия трещин от 5...20 кПа в студнеобразном состоянии до 50...300 кПа после сушки. Увеличение прочности в студнеобразном состоянии для крупных стержней может быть достигнуто введением термореактивных связующих (пудербакелита, МФ-17, МФБ и т. д.).

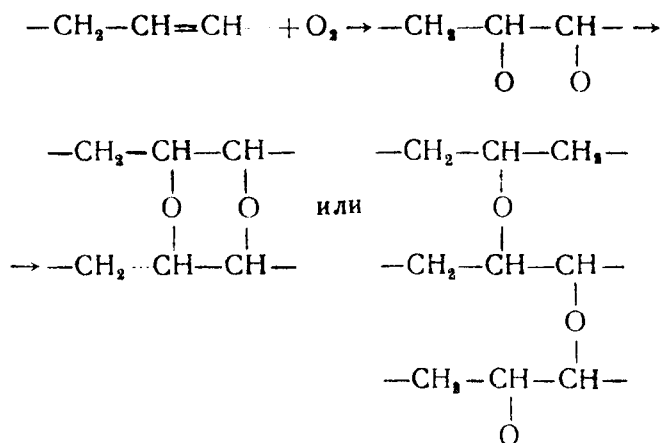
Термореактивные смеси

Термореактивные связующие представляют собой неводные и водные органические материалы, способные под действием температуры изменять физико-механические и физико-химические свойства. По характеру затвердевания их делят на:

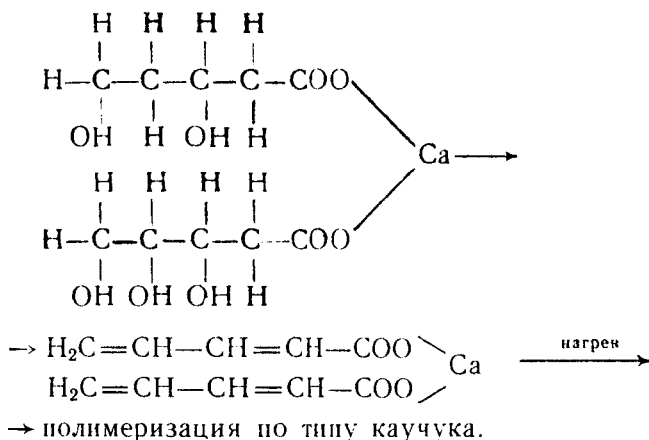
1) обратимо твердеющие термореактивные связующие (канифоль, парафин и др.). Они не нашли применения в литейном производстве. Их используют в качестве противопригарных добавок, компонентов разделительных смесей и модельных паст;

2) необратимо твердеющие термореактивные связующие. К ним относятся насыщенные углеводороды (органические кислоты и их производные, углеводороды парафинового ряда и др.), ненасыщенные углеводороды (олефины, алкены, фенилы, фенилены, винилы и др.), а также различные масла. Их особенность — способность полимеризоваться при нагревании.

Полимеризация термореактивных связующих. Может проходить как при участии кислорода, так и без него. Например, олефины под действием тепла и при участии кислорода воздуха полимеризуются по следующей схеме:



Напротив, кальцевая соль α , γ -диоксивалериановой кислоты полимеризуется без участия кислорода:



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

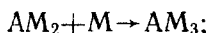
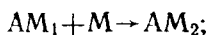
При полной полимеризации углеводородов получают твердые нерастворимые смолы со значительной адгезионной прочностью. Процесс полимеризации является диффузионным, и для его протекания требуется определенное время, что удлиняет цикл изготовления литейной формы. Производительность изготовления форм и стержней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

Частично полимеризованные смолы (вязкие жидкости или порошкообразные вещества) смешивают с наполнителем и полностью полимеризуют при дополнительной тепловой обработке совместно с формовочной или стержневой смесью. Время дополни-

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

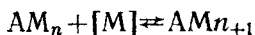
Температура полимеризации зависит не только от вида или класса связующего (насыщенный или ненасыщенный углеводород и т. д.), но и от строения молекулы углеводорода. Например, в зависимости от положения метильной группы диметилфенолы (производные фенола, применяемые в производстве фенолальдегидных смол) имеют различные температуры кипения ($T_{\text{кип}}$) и плавления ($T_{\text{пл}}$) и разную продолжительность полимеризации. Данные табл. 23 свидетельствуют о необходимости применения однородных по своим свойствам исходных материалов для термореактивных связующих.

Температура полимеризации. Может быть определена при рассмотрении термодинамического процесса. Реакцию соединения молекул мономера в полимер описывают уравнением:



где AM_i — активная частица мономера, M ($1 \leq i \leq n$).

Для произвольной стадии процесса



константа равновесия (при условии независимости K_1 от n)

$$K_1 = \frac{1}{[M]_p},$$

где $[M]_p$ — равновесная концентрация мономера в системе.

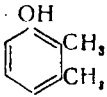
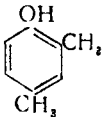
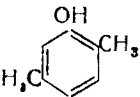
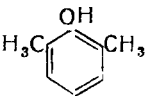
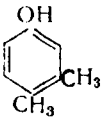
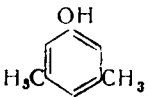
Вероятность протекания процесса полимеризации определяется изменением энергии Гиббса (при $T, P = \text{const}$)

$$RT \ln [M]_p = \Delta H^0 - T \Delta S^0. \quad (8.7)$$

Расчеты и измерения показывают, что процесс полимеризации по кратным связям (например, полимеризация фенолальдегидных смол, лактанов и др.) сопровождается уменьшением энтропии. При этом $\Delta S^0 = -105 \dots -125$ Дж/(моль·К). По формуле (8.7) можно определить, что для реакции, например при 500 К, необходимо, чтобы ΔH^0 было меньше 36 кДж/моль. В противном случае ΔG^0 будет больше нуля, что противоречит условию протекания реакции. Температура равновесного процесса

$$T_p = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]_p}.$$

**Зависимость свойства производных фенола
от положения метильной группы**

Производная фенола	Структурная формула	$T_{пл}, K$	$T_{кип}, K$	Относительное время полимеризации
Фенол		314,1	494,9	1
2,3-Диметилфенол		848,2	491,2	1,49
2,4-Диметилфенол		300,2	484,7	—
2,5-Диметилфенол		347,7	484,7	0,71
2,6-Диметилфенол		322,2	485,2	0,16
3,4-Диметилфенол		335,7	499,8	0,83
3,5-Диметилфенол		336,4	493,9	7,75

Что касается температуры полимеризации термореактивных связующих, применяемых в литейном производстве, то она не должна превышать 473...523 К. Этот предел определен из условий работоспособности конструкций.

Термическая деструкция (пиролиз). Может протекать по следующим двум законам:

1-й — по закону случая. Обычно это деструкция полимеров, полученных поликонденсацией или ступенчатой полимеризацией. Деструкция молекулы, состоящей из n мономерных звеньев, происходит в результате разрыва одной из $n-1$ равновесных связей с константой скорости K_v . В замкнутой системе уменьшение степени полимеризации вследствие деструкции подчиняется уравнению

$$\ln(1 - (\bar{P}_n(\tau))^{-1}) = \ln(1 - (P_n(0))^{-1}) \exp(-K_v \tau),$$

где $\bar{P}_n(\tau)$ и $P_n(0)$ — средняя степень полимеризации нелетучего остатка в моменты τ и 0 соответственно.

Если в ходе опыта $\bar{P}_n \gg 1$, то

$$(P_n(\tau))^{-1} - P_n(0) = K_v \tau.$$

В открытой системе, когда продукты деструкции со степенью полимеризации m улетучиваются, то

$$\bar{P}_n = \frac{n_0 + (1 - \exp(-K_v \tau)(n_0 - m)(m - 1))}{1 + (1 - \exp(-K_v \tau)(n_0 - m))},$$

где n_0 — средняя степень полимеризации исходного вещества. Скорость выделения летучих веществ (C — их массовая доля):

$$v = K(m-1)(1-C) - \exp(-K\tau)(n_0-m)(m-1)n_0^{-1};$$

$$v_0 = K(m-1)m/n \text{ при } n_0 \gg m;$$

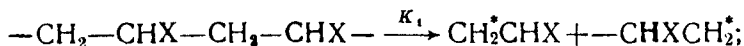
$$v_{\max} \approx K(m-1) \left(\frac{m-1}{m} \right)^{m-1},$$

$$C_{\max} = 1 - ((m-1)/m)^{m-1} (2m-1)/m.$$

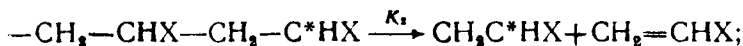
Если $m=3$, то $C_{\max}=0,26$.

2-й — по закону цепного механизма. Схема механизма деструкции следующая:

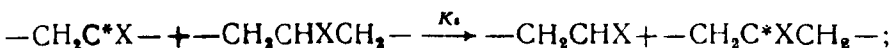
1) иницирование



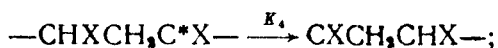
2) деполимеризация



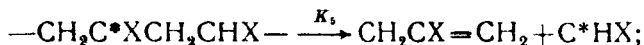
3) передача цепи (межмолекулярная)



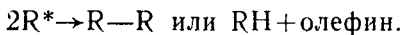
4) передача цепи (внутримолекулярная)



5) деструкция



6) обрыв цепи



Образование радикалов в системе не приводит к заметной деструкции и деполимеризации полимера, если $K_2[\text{R}^*_{\text{конд}}] + K_5[\text{R}_{\text{среди}}] < K_6[\text{R}^*]^2$, что наблюдается при невысокой температуре. Распад радикала на радикал и олефин требует значительной энергии активации ($\sim 80,0$ кДж/моль). Скорость такого распада быстро возрастает с увеличением температуры.

На деполимеризацию и деструкцию влияет отношение $K_2/(K_3 + K_4)$. Важное значение имеют и энергии активации этих процессов: 1) $E_2 \simeq q_{\text{полим}}$; 2) $E_3 \simeq E_4$ и зависит от активности радикала и прочности связей C—H в группе СНХ, обычно составляя 30...50 кДж/моль. Как правило, деполимеризация преобладает в случае полимеров с небольшим значением $q_{\text{полим}}$ (полиметилметакрилат, полиметилстирол, полистирол).

Холоднотвердеющие смеси

Холоднотвердеющие смеси (ХТС) позволяют получать формы и стержни без нагрева при выдержке на воздухе путем воздействия на отвердитель и связующее внешними твердым, жидким или газообразным компонентами. ХТС в отличие от ЖСС имеют меньшую пористость, большую прочность и, как правило, лучшую выбиаемость, а также легче поддаются регенерации.

В общем случае в состав ХТС входят наполнитель, связывающая композиция и специальные добавки. Связывающая композиция должна иметь два следующих обязательных свойства: 1) затвердевать под действием отвердителя без нагревания; 2) иметь высокую адгезионную способность к наполнителю. Перечислим компоненты связывающей композиции и их технологические назначения:

1) связующее. Является основой композиции. Затвердевая, оно как бы образует мостики связи между частицами наполнителя⁸, упрочняя этим формовочные и стержневые смеси;

2) отвердитель. Вызывает твердение связующего, но сам не обладает вяжущими свойствами и не играет важной роли в затвер-

⁸ Связывающая композиция должна содержать жидкую составляющую относительно низкой вязкости, чтобы обеспечивалась однородность распределения связующего по поверхности зерен наполнителя:

девании композиции. В тех случаях, когда отверждение имеет каталитический характер, отвердитель называют *катализатором*;

3) регуляторы скорости при отверждении. Служат для управления процессом отверждения, как правило, химически активны к компонентам смеси;

4) специальные добавки. Их вводят в ХТС для: предотвращения поверхностных и газовых дефектов на отливках; пластификации смесей; улучшения их выбиваемости и т. д.

Время отверждения составляет: для массового производства — 40...60 с; для крупносерийного — до 10 мин; для мелкосерийного и единичного производств — до 40 мин. За эти периоды смесь должна обеспечить следующую манипуляторную прочность на сжатие $\sigma_{сж}$, МПа: 0,5...1,5 — для стержней; 0,2...1,0 — для форм. Так как прочность ХТС зависит от времени, то ее принято характеризовать величиной σ_{24} , достигаемой через 24 ч после приготовления смеси. В случае единичного и мелкосерийного производств σ_{24} составляет 2...4 МПа для стержней и 0,2...1,5 МПа для форм; в случае крупносерийного и массового производств — 3...6 и 0,2...1,5 МПа соответственно.

Иногда в ХТС связующее и отвердитель представляют собой один компонент. В этом случае связующее называют *двухкомпонентным*. Компоненты связывающих композиций представлены в табл. 24.

Связывающие композиции делят на два вида — неорганические и органические. Подобное деление обусловлено принципиальными различиями механизма отверждения связующих.

Неорганические связывающие композиции. Представлены большим количеством самых разнообразных химических соединений. Согласно современным данным, неорганические связующие в состоянии отверждения могут рассматриваться как полимеры. Основными химическими связями в неорганических полимерах являются: между молекулами — полимерная; между цепями — электростатические силы взаимодействия, энергия которых близка к энергии ковалентной связи. Неорганические полимеры, как правило, характеризуются упорядоченной кристаллической структурой. Признаком этого являются высокие устойчивость к действию высоких температур и прочность.

Классификация неорганических связующих для ХТС, предложенная С. С. Жуковским, приведена в табл. 25, а технологические свойства ХТС с неорганическими связующими — в табл. 26. Общее свойство связующих класса А и Б при отверждении — образование кристаллогидратов, которые обладают достаточно высокой адгезионной и когезионной прочностью.

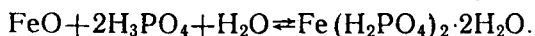
ХТС со связующими класса Б характеризуются более высокими скоростями отверждения. В составе связующих этого класса — основной оксид и кислота.

Практическое применение такие кислотно-основные связующие нашли в связывающих фосфатных композициях, содержащих смесь оксидов железа (FeO и Fe_2O_3) в виде окарины или железноруд-

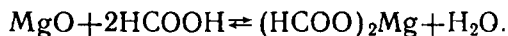
Компоненты связывающих композиций

Связующее	Двухкомпонентное связующее	Отвердитель	Регуляторы скорости	Специальные добавки
Жидкое стекло	—	Углекислый газ Кремнефтористый натрий, эфиры	—	Органические добавки для улучшения выбиваемости
Синтетические смолы	—	Органические и минеральные кислоты Третичные амины Изоцианаты	Нафтенаты тяжелых металлов	Оксиды железа, перлит, мочевины
СДБ	—	Сильные окислители	—	—
—	Цемент—вода	—	Хлористые соли, фосфаты	Органические добавки для улучшения выбиваемости
—	Цемент—СДБ	—	То же	—
—	Жидкое стекло—двухкатионный силикат	—	—	—
—	Оксиды железа—ортофосфорная кислота	—	Лимонно-кислый аммоний, мочевины	—

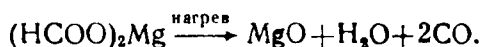
ных концентратов, а также смесь оксидов Mg и Сг в виде хромомагнезита (в сочетании с ортофосфорной кислотой). Механизм отверждения заключается в том, что в пересыщенных растворах кристаллизуются гидратированные фосфаты, например,



Кислотно-основные связующие входят и в связывающие композиции, состоящие из основных оксидов (например, MgO, Сг₂O₃, FeO) и органических карбоновых кислот (муравьиной, щавельной и др.). В этом случае продуктами отверждения будут соли соответствующих кислот, например,



Преимуществом ХТС со связующими класса Б с органическими кислотами является их легкая выбиваемость после прогрева до 1000...1100 К в результате деструкции органических составляющих



Неорганические связующие для ХТС

Класс, механизм отверждения	Связующее	Отверждение		
		на воздухе	продувкой химическими реагентами	физическими методами
А, гидратация	1. Жидкое стекло (силикат натрия, алюминат натрия) — неорганические вяжущие	+	++	++
	2. Цемент — вода	+	++	++
	3. Соли (сульфаты, фториды, хлориды и т. д.) — вода	++	++	++
Б, кислотно-основное взаимодействие	1. Неорганические кислоты — металлические оксиды	+	++	++
	2. Органические кислоты — металлические оксиды	++	++	++
В, полимеризация	1. Жидкое стекло (с органическими и неорганическими отвердителями)	+	++	++
	2. Жидкое стекло (CO ₂ -процесс)	++	++	++

Обозначения: «+» — смеси, используемые в промышленности; «++» — вновь разрабатываемые.

Таблица 26

Технологические свойства ХТС с неорганическим связующим

Связующее		Время отверждения до манипуляторной прочности	Предел прочности, МПа	Индекс выбиваемости	Область применения
Класс	№ состава*				
А	1	5—10 мин	1—5	5—7	Чугунное и стальное литье
	2	1—2 ч	1—3	5—7	
Б	1	1—1,5 мин	2—4	2—3	Стальное и чугунное литье
	2	1—1,5 »	2—4	1—2	
В	1	20—40 мин	2—3	5—7	Чугунное литье Стальное литье
	2	10—15 с	1,5—2	10	

* Состав см. в табл. 25.

Перемешивание и отверждение ХТС с кислотнo-основными связующими сопровождается тепловыми эффектами (40...60 Дж на 1 г смеси). Выделяющееся тепло, нагревая смесь, влияет на время отверждения. Так как повышение температуры смеси зависит от массы замеса (P , кг), то время отверждения составит, мин:

$$\ln \tau = a_0 + a_1/T,$$

где $a_0 = -6,87 + 0,00326P$; $a_1 = 3061,8 - 1,1856P$; T — температура исходных материалов, К.

По этому уравнению можно определить константу скорости отверждения и энергию активации. Предположим, что отверждение связующего в ХТС описывается химической реакцией первого порядка (определение порядка реакции при отверждении ХТС будет дано далее). В этом случае константа скорости K_v имеет размерность величины, обратной времени:

$$K_v = 1/\tau \ln(a/(a-x)).$$

За время отверждения в оснастке смесь приобретает 30...40% максимальной прочности ($x=0,3...0,4$ при $a=1$). В этом случае

$$\ln K_v = \ln \ln \frac{1}{1-0,3} - \ln \tau \approx -1 - \ln \tau.$$

Подставив это уравнение в исходное, получим

$$\ln K_v = -(1+a_0) - a_1/T.$$

Сравнив последнее уравнение с уравнением Аррениуса, получим

$$\ln K_v = \ln K_r - \Delta E/(RT),$$

или

$$\ln K_v \sim -(1+a_0) \quad \text{и} \quad \Delta E \sim a_1 R,$$

где $R=8,314$ Дж/(моль·К).

Пример 1. Определить константу скорости K_v и энергию активации ΔE при температуре 303 К и массе замеса $P=750$ кг.

Решение. Для заданных условий $a_0 = -4,424$; $a_1 = 2172,6$. Далее находим $\ln \tau = 2,745$ и $\tau = 15,6$ мин;

$$\ln K_v = 5,424, \quad K_v = 227, \quad \Delta E = 2172,6 \cdot 8,314 = 18063 \text{ Дж} = 18,61 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 2. По данным С. С. Жуковского, относительная прочность ХТС (x) на основе мочевинофурановой смолы с ортофосфорной кислотой (84%) при таких соотношениях смолы и катализатора, как а) 2:1; б) 2:0,8; в) 2:0,5, и следующем времени:

	1 ч	2 ч	4 ч	8 ч	12 ч	15 ч
а) x	0,27	0,49	0,73	0,905	0,95	0,97
б) x	0,08	0,16	0,33	0,62	0,82	0,93
в) x	0,03	0,08	0,16	0,28	0,43	0,51

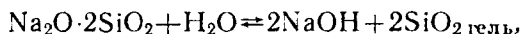
Определить порядок реакции:

Решение. Преобразуем приведенные данные к виду, удобному для расчета порядка реакции (см. табл. 13) (r — коэффициент парной корреляции)

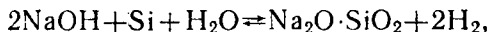
	1 ч	2 ч	4 ч	8 ч	12 ч	15 ч	r
а) x	0,27	0,49	0,73	0,905	0,95	0,97	—
$-\ln x$	0,32	0,67	1,31	2,360	2,97	3,51	0,990
$1/x$	1,37	1,95	3,70	10,50	20,00	33,30	0,970
$1/x^2$	1,88	4,23	13,70	111,00	400,00	1111,00	0,880
б) x	0,08	0,16	0,33	0,620	0,82	0,93	—
$\ln x$	0,09	0,18	0,40	0,970	1,72	2,66	0,990
$1/x$	1,09	1,19	1,49	2,630	5,56	14,30	0,860
$1/x^2$	1,18	1,42	2,23	6,930	30,10	204,00	0,780
в) x	0,03	0,08	0,16	0,280	0,43	0,51	—
$-\ln x$	0,03	0,08	0,18	0,330	0,57	0,71	0,998
$1/x$	1,03	1,08	1,12	1,400	1,76	2,04	0,991
$1/x^2$	1,06	1,18	1,42	1,950	3,10	4,17	0,972

Анализ полученных результатов показывает, что при соотношении смолы и катализатора, как 2:1, порядок реакции отверждения близок к единице. С уменьшением доли катализатора порядок реакции несколько изменяется, оставаясь близким к единице.

ХТС со связующими класса В основаны на использовании жидкого стекла (ЖС). Отверждение ЖС с помощью кислот было описано ранее. В качестве отвердителя для ЖС могут быть использованы материалы, содержащие кремний (ферросилиций, силикокальций). В этом случае при реакции гидролиза выделяется щелочь, которая связывается кремнием:



$$\Delta G = 112,04 \text{ кДж/моль};$$



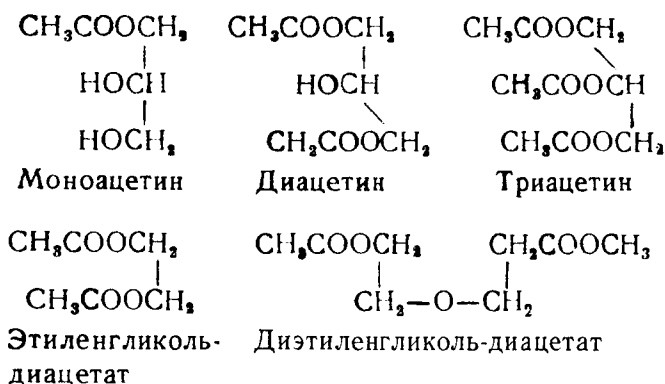
$$\Delta G = -378,96 \text{ кДж/моль}.$$

Алгебраическую сумму этих реакций представим в виде:



Энергия Гиббса последней реакции составляет -266 кДж, а константа скорости $K_v = 3 \cdot 10^9$ 1/с, что указывает на достаточную полноту и скорость протекания реакции. Связывание NaOH в силикат вызывает смещение первой реакции в прямом направлении несмотря на то, что протекание реакции связано с поглощением тепла. Суммарная реакция протекает со значительным выделением тепла, что способствует лавинообразному образованию кремнеполимера. С повышением модуля жидкого стекла скорость реакции увеличивается (при прочих равных условиях).

Относительно новым является применение жидких органических отвердителей ЖС — эфиров многоатомных спиртов, содержащих от 2 до 5 атомов углерода. Химические структурные формулы некоторых из них:



В производстве наиболее часто используют смеси двух эфиров для получения заданной живучести. Например, для смеси ди- и триацетина ($\Sigma=100\%$) живучесть ХТС на ЖС определяется как

$$\text{Ж} = 11,6 - 0,19(\text{T}) + 0,0047(\text{T})^2, \quad R^2 = 0,95,$$

где Т — содержание триацетина, %.

Как следует из приведенных данных, живучесть ХТС изменяется от 12 мин при 100% диацетина ($\text{T}=0$) до 40 мин при 100% триацетина.

Вязкость смол зависит от температуры:

$$\eta = \eta_0 \exp(E/(RT)),$$

где E — энергия сцепления; $R=8,314$ Дж/(моль·К); η — вязкость (измеренная по вискозиметру ВЗ-4), с.

Для фенолофурановых и фенолоформальдегидных смол: $\ln \eta_0 = -37,76$; $\eta_0 = 3,985 \cdot 10^{-17}$; $E = 103,8$ кДж. Таким образом,

$$\begin{aligned} \eta &= 3,985 \cdot 10^{-17} \exp(103800/(8,314T)) = \\ &= 4 \cdot 10^{-17} \exp(12485/T). \end{aligned}$$

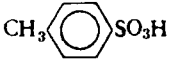
По технологическому признаку катализаторы делят на две группы: 1) для смесей с нормальным циклом отверждения 20...30 мин; 2) для смесей с коротким циклом отверждения 0,5...5 мин. Катализаторы 1-й группы — преимущественно водные и водно-спиртовые растворы ортофосфорной кислоты или сульфокислот; катализаторы 2-й группы — растворы сульфокислот в безводных растворителях, а также жидкие безводные сульфокислоты.

Характеристики катализаторов для ХТС приведены в табл. 27.

Эксперименты показывают, что процесс отверждения смол класса А может быть описан как химическая реакция. Так, для ХТС с мочевинофурановой смолой и ортофосфорной кислотой кинетику изменения прочности описывают уравнением

$$\ln \ln \frac{1}{1-x} = a_0 + a_1 \ln \tau, \quad r = 0,99,$$

**Характеристики катализаторов холодного отверждения
(водные растворы)**

Наименование и химическая формула катализатора	Концентрация водного раствора, %	Содержание катализатора в смесях, % от массы смолы	Типы отверждаемых смол
Ортофосфорная H_3PO_4	65—85	30—50	Мочевиноформальдегидные Мочевинофурановые
Паратолуолсульфокислота 	70—80	40—60	»
Бензосульфокислота 	65—80	40—60	Все смолы
Парахлорбензосульфокислота 	65—80	50—70	»

Примечание. Для сульфокислот растворителем иногда служит смесь воды и этилового спирта в соотношении 1,5:1,0:

где

$$a_0 = -10,425 + 9,52K, \quad r = 0,955;$$

$$a_1 = 3,41 - 2,575K, \quad r = 0,992.$$

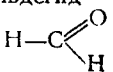
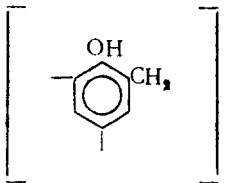
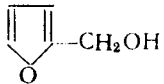
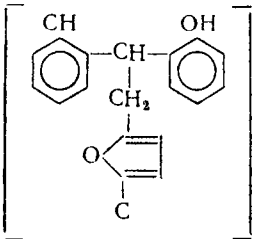
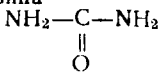
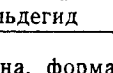
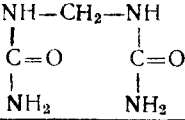
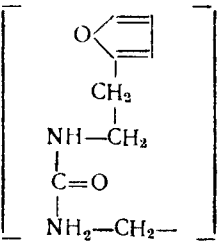
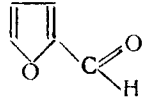
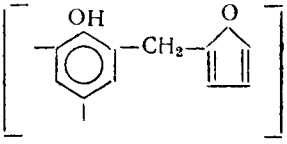
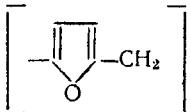
Здесь K — количество катализатора, приходящееся на 2 части смолы ($K=1,0 \dots 0,5$); τ — время отверждения, ч.

Таким образом, $K=0,346$ л/ч (1244,7 л/с) при соотношении смолы и катализатора как 2:1; $K=0,003$ л/ч (11,23 л/с) — при соотношении смолы и катализатора как 2:0,5.

Органические связывающие композиции. ХТС со смолами имеют своеобразный характер твердения, особенно при высоких скоростях, что связано со значительным экзотермическим эффектом при отверждении смол с катализаторами (теплота при этом может достигать 530 Дж на 1 кг смеси). Кроме того, ХТС со смолами весьма подвержены эффекту разупрочнения при длительном хранении. Однако низкая стоимость и недефицитность смол для ХТС, возможность гибкого управления отверждением, легкая выбываемость, возможность регенерации обеспечили широкое применение органических связывающих композиций для ХТС (см. табл. 27).

Смолы класса А имеют поликонденсатный механизм отверждения. Все они отверждаются кислотными катализаторами. Напри-

Структурные характеристики смол класса А

Мономеры для синтеза	Смола (марка)	Химическая структура
Фенол  Формальдегид 	Фенолформальдегидная (ОФ-1)	
Фенол, формальдегид, а также фуриловый спирт 	Фенолформальдегиднофурановая (ФФ-1Ф)	
Мочевина  Формальдегид 	Мочевиноформальдегидная (УКС)	
Мочевина, формальдегид, фуриловый спирт	Мочевиноформальдегиднофурановая (БС-40, КФ-90)	
Фенол, а также фурфурол 	Фенолфурфурольная	
Фуриловый спирт	Фуриловая (ФЛ-2)	

мер, бензосульфокислотой (БСК), паратолуолсульфокислотой (ПТСК) — для смесей типа 1...3 (см. табл. 39); ортофосфорной, сульфокислотами и кислотами Льюиса (хлористые соли металлов: FeCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 и др.) — для смесей типа 4 и 5. Смолы класса А составляют ~90% от общего выпуска смол для ХТС. Структурные характеристики смол класса А приведены в табл. 28, а их физико-химические свойства — в табл. 29.

Таблица 29

Физико-химические характеристики ХТС класса А

Масса смолы	Сухой остаток, %	Вязкость*, с	Свободные мономеры		Рекомендуемый срок хранения, мес.
			Фенол, %	Формальдегид, %	
ОФ-1	60—85	70—120	До 15	1,0—1,5	3—4
ФФ-1Ф	70—85	70—120	4—5	1,2—1,8	4—5
УКС	65—70	30—40	—	1,0—1,2	5—6
БС-40	60—75	20—30	—	0,8—1,8	8—10
КФ-90	70—80	30—40	—	1,0—1,6	8—10

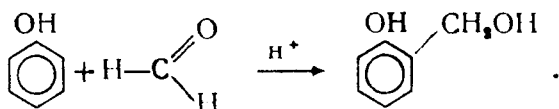
* Здесь и далее вязкость приведена по вискозиметру ВЗ-4.

Смолы класса Б в нашей стране практически не применяют из-за их высокой стоимости и дефицитности. Кроме того, отвердителями для них служат токсичные вещества: триэтиламин, диметиламин, нафтенy тяжелых металлов (Co, Pb, Sn). Следует отметить, что газы, выделяющиеся при заливке форм из ХТС со связующими класса Б, менее токсичны, чем при заливке форм из ХТС со связующими класса А.

Связующие класса В используют в небольших масштабах. Отвердителями для них служат такие сильные окислители, как хромовый ангидрид, персульфаты и трехкальциевый алюминат.

В табл. 30 приведены типовые составы ХТС.

Рассмотрим термодинамику отверждения смол класса А. Поликонденсация — реакция образования макромолекул из би- или полифункциональных соединений, сопровождающаяся отщеплением низкомолекулярных продуктов (воды, аммиака, спирта, хлористого водорода и др.). Для осуществления поликонденсации используют большое число реакций замещения или обмена между функциональными группами исходных веществ. При поликонденсации, например фенола с формальдегидом, получают фенолоформальдегидные смолы. Процесс протекает в несколько стадий. На первой образуются орто-метилфенолы (ОМФ)

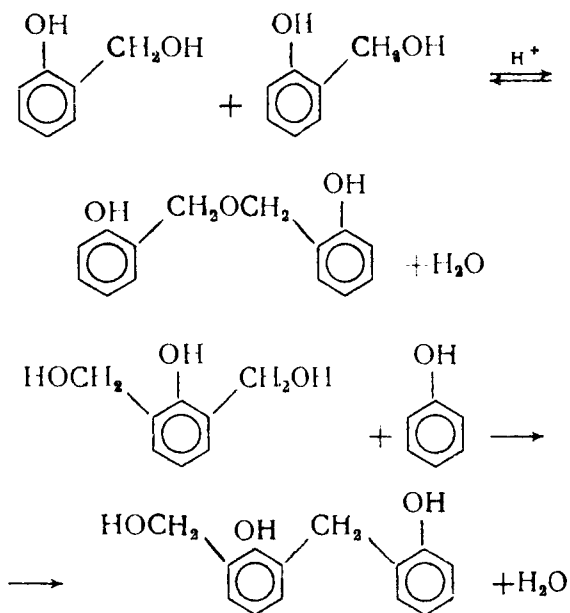


Свойства смесей с синтетическими смолами

[illegible]

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
БСКМ, НВГ, НВБТ (безорто- фосфорная кислота (60— 85 %-й вод- ный раствор)	—	—	—	1,8—1,6	1,4—1,6	1,0—1,2	—	—	—	0,5—1,1	—
	—	—	—	—	—	—	0,5—1,2	0,5—0,8	0,6—1,2	—	—
Добавки: аминосиланы (АГМ-2, АГМ-9)	—	0,5—1,0	—	0,5—1,0	0,5—1,0	0,5—1,0	—	0,3—1,0	—	—	—
	—	0,2—0,4	—	0,2—0,4	0,2—0,4	0,2—0,4	—	—	—	—	—
феноксилан 112-23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
оксиды железа (Fe ₂ O ₃ ; Fe ₃ O ₄)	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0—5,0	—	—

На второй ОМФ взаимодействуют друг с другом и с фенолом и образуют многоядерные метилолфенолы различной длины и массы. Например:



Каждая из образующихся молекул способна к дальнейшему укрупнению, вплоть до пространственного трехмерного полимера. Связь между молекулами в смолах класса А осуществляется с помощью активных функциональных метилольных ($-\text{CH}_2\text{OH}$) и метиленовых ($-\text{CH}_2-$) групп, концентрация которых и определяет способность смол к отверждению.

Поликонденсацией можно гибко управлять, изменяя скорость ее реакции в широком диапазоне — от максимального значения до нуля. При необходимости реакцию можно возобновить, создавая кислую среду. Управляют реакцией с помощью катализаторов (оксиды Mg, Ca, Ba, Cd, ацетаты Zn, Ba, Ca, Mg, Co, Mn), pH среды, изменяя температуры и концентрации метилольных групп.

Рассмотрим влияние концентрации метилольных групп в смоле на примере вышеприведенной реакции. Термодинамические параметры следующие:

Стадия реакции	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$\ln K$
1	-69,50	-51,916	9,09

Из этого следует, что реакция протекает с выделением тепла. Таким образом, количество выделяющейся теплоты q , Дж/г,

$$q = 91,2 + 1,11 (\% \text{ CH}_2) + 0,024 (\text{MC})^2, \quad R^2 = 0,999,$$

де (МС) — метиленовые связи $-\text{CH}_2-$, %[†] (при допущении, что сумма метилольных и метиленовых связей составляет 100%).
 Зависимость теплового эффекта (Дж/г) отверждения промышленных смол от концентрации катализатора приведена в табл. 31.

Таблица 31

**Зависимость теплового эффекта отверждения
промышленных смол от концентрации катализатора**

Связывающая композиция	Концентрация катализатора, %							q_1 связывающей композиции**, Дж/г
	20	30	40	60	70	80	90	
ОФ-1 — БСК*	—	—	74,5	203,5	293,5	443,8	—	292,9
ОФ-1 — БСКМ	—	—	—	—	—	482,3	519,2	342,7
БС-40 —	153,7	205,6	237,0	386,0	413,2	481,9	474,8	313,4
БС-40 — БСК	—	—	—	443,8	447,2	502,4	—	331,6
БС-40 — БСКМ	—	—	—	—	—	507,0	530,5	350,1

* Концентрация кислоты—84%.

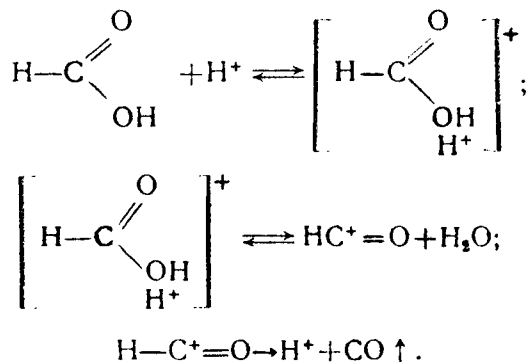
** Максимальное значение q_1 при 66%-м содержании смолы в композиции.

Экспериментальные данные показывают, что повышение температуры в процессе приготовления ХТС составляет: на основе композиции ОФ-1 и 80%-го раствора БСКМ — 6,5 К; на основе БС-40 и 80%-го раствора БСКМ — 8,7 К.

Как было отмечено ранее, скорость отверждения, а следовательно, и тепловыделение существенно зависят от свойств используемого катализатора. Ниже приведены данные по тепловому эффекту q отверждения композиции (15% ОФ-1 и 10% 70%-го раствора сульфокислоты), Дж/г:

Бензосульфокислота (80%-й раствор)	380,6	Фенолсульфокислота (76%-й раствор)	179,6
Паратолуолсульфокислота (80%-й раствор)	242,8	β -Нафталинсульфокислота (80%-й раствор)	190,1
Парасульфобензокислота (80%-й раствор)	113,9	Ортофосфорная кислота (84%-й раствор)	113,0

Исследовать активность катализаторов и кинетику отверждения смол для ХТС экспериментально достаточно сложно, так как они обладают большой вязкостью, которая меняется при тверждении. В связи с этим С. С. Жуковский предложил оценку активности катализатора проводить на «модельной» реакции. В качестве таковой им предложено необратимое разложение исследуемым катализатором муравьиной кислоты:



Выделение оксида углерода во времени может быть исследовано следующим образом. На рис. 8.27 отражены данные по экспериментальной проверке активности катализаторов (смесь ПТСК и БСК в соотношении 9:1). Обработка этих данных показывает, что в представленных координатах экспериментальные точки ложатся на прямые линии, описываемые следующими уравнениями:

$$\ln \ln \frac{1}{1-x} = -3,159 + 0,933 \ln \tau, \quad r=0,995;$$

$$\ln \ln \frac{1}{1-x} = -1,547 + 0,915 \ln \tau, \quad r=0,997,$$

где x — относительное давление выделяющегося монооксида ($P_0 = 8,550$ кПа); τ — время, мин.

Из приведенных данных следует, что порядок реакции не зависит от количества H_2SO_4 и практически равен единице.

Константа скорости K_v отверждения для каждой смолы, взятой с различными катализаторами (или в разном соотношении смолы и катализатора), характеризует активность катализатора. С увеличением K_v активность катализатора возрастает. Следовательно, чтобы резко увеличить скорость отверждения смол, надо повысить концентрацию кислоты в растворе. В этом случае водные растворы не могут считаться подходящими, так как молекулы воды связывают протоны (H^+) кислоты в термодинамически прочный ион гидроксония:

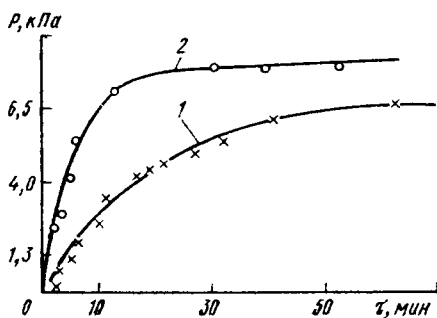
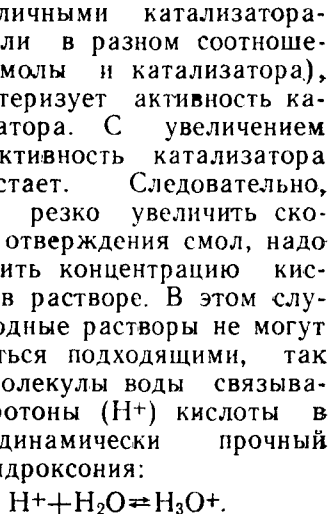


Рис. 8.27. Кинетика разложения муравьиной кислоты кислотными катализаторами:

1 — смесь ПТСК и БСК (9:1) с 2% H_2SO_4 ; 2 — смесь ПТСК и БСК (9:1) с 8% H_2SO_4

Наилучшим для отверждения является растворитель, не способный присоединять протоны кислоты и, в крайнем случае, жидкие кислоты (без растворов). Ниже приведены константы скорости отверждения смолы ОФ-1 с высокоактивными катализаторами:

Композиция	$K_v \cdot 10^2 \cdot \text{с}^{-1}$
БСК — 80 %-й водный раствор	18,36
БСКМ — 90 %-й раствор в метаноле	47,50
БСКМ — 90 %-й раствор в глицерине	36,70
БСК — 90 %-й раствор в этиленгликоле	31,30
БСК — 85 %-й раствор в H_3PO_4	21,20
БСК — 90 %-й раствор в H_3PO_4	37,40
БСК — 93 %-й раствор в H_3PO_4	74,90

Таким образом, для повышения активности катализаторов необходимо их обезвоживать, например, пятиоксидом фосфора или концентрированной серной кислотой (олеумом). Подобные катализаторы применяют для ХТС с коротким циклом отверждения.

Присутствие воды в наполнителе ХТС (например, песке, хромагнетите, цирконе, дистен-силлиманите) и в других компонентах смеси резко снижает активность катализатора, что замедляет отверждение. Так, прочность ХТС из 96 % песка, 2 % ОФ-1 и 2 % БСКМ может быть выражена уравнением

$$\sigma_{\text{сж}} = 2,05 + 0,226 \sqrt{\tau} - 4,42W + 0,575W\sqrt{\tau},$$

где W — влажность смеси, % ($W=0,05\%$); τ — время выдержки смеси после ее приготовления, с ($\tau=5\ldots 60$ с).

Количество катализатора зависит от влажности смеси:

$$\% \text{ катализатора} = 89,1 - 35W, \quad r = -0,997.$$

Глина оказывает аналогичное влияние. Дело в том, что она активно адсорбирует протоны. Эксперимент показывает, что каждый процент глины связывает около 6 % протонов, содержащихся в катализаторе. Это ведет к снижению прочности ХТС, МПа:

для ХТС на основе смолы ОФ

$$\sigma_1 = -0,24 + 1,63/\text{Гл},$$

$$\sigma_{24} = -0,04 + 2,11/\text{Гл};$$

для ХТС на основе смолы ОФ с силаном

$$\sigma_1 = -0,14 + 2,69/\text{Гл},$$

$$\sigma_{24} = 0,1 + 3,24/\text{Гл},$$

где Гл — содержание глины в смеси, %; цифра в подстрочном индексе при σ — время отверждения до испытания, ч.

Влияние катализаторов на скорость отверждения и прочность ХТС зависит от количества примесей и параметров процесса сульфирования. Основные примеси катализатора, образующиеся при

сульфировании, — серная кислота, углеводороды, сульфоны. На пример, для ХТС на основе 2,5% смолы ОФ-1 и 1,5...1,8% катализатора НВТ⁹, песка 1КО16А при температуре 289...291 К влияние серной кислоты на кинетику отверждения может быть выражено уравнением, МПа

$$\sigma_{сж} = 0,7 + 0,336 \ln \tau - 0,027K + 0,0492 \ln C,$$

или

$$\sigma_{сж} = 0,617 + 0,296 \ln \tau + 0,532 \ln C - 0,179 (\ln C)^2,$$

где К — расход катализатора, % ($K = 2,0...1,5$); С — содержание серной кислоты в катализаторе, % ($C = 0...15\%$); τ — время от начала твердения, мин ($\tau = 5...1500$ мин). Из последнего уравнения следует, что повышение содержания H_2SO_4 до 4,5% способствует увеличению скорости отверждения, а свыше 4,5% — ее замедлению. В литературе можно встретить рекомендации о повышении концентрации H_2SO_4 в катализаторе до 8...10%. Очевидно, это связано с тем, что в начальный период отверждения (до 5 мин) в момент извлечения стержня (формы) из оснастки действительно наблюдается максимальная прочность смеси при указанной концентрации H_2SO_4 . Однако в последующие периоды повышение концентрации кислоты в отвердителе ведет к снижению максимальной прочности ХТС. Для вышеприведенного состава ХТС максимальная прочность достигается при следующих концентрациях H_2SO_4 в НВТ:

$$(\% H_2SO_4) = 8,6 + 0,018\tau - 0,002\tau^2, \quad R^2 = 0,92,$$

где τ — время отверждения, мин.

Обезвоживание сульфомассы можно проводить не только химическим путем (например, олеумом), но и парофазной отгонкой. Но в этом случае получается следующий эффект: чем больше степень обезвоживания, тем больше сульфонов образуется в катализаторе:

$$(\% \text{ сульфонов}) = 0,41 + 2,07/W, \quad r = 0,96,$$

где W — остаточное содержание воды в катализаторе, %.

Присутствие сульфонов изменяет кинетику отверждения ХТС. Так, для ХТС на основе смолы ОФ-1 (2,5%), катализатора с различным содержанием сульфона (1,5...2,0%) на 96% песка 1КО16А изменение прочности, МПа, при отверждении описывают уравнением

$$\sigma_{сж} = 0,591 + 0,381 \ln \tau + 0,628 \ln C - 0,276 (\ln C)^2,$$

где С — содержание сульфона в катализаторе, % ($C = 0...20\%$); τ — время отверждения, мин ($\tau = 1...1500$ мин).

При небольшой продолжительности отверждения содержание сульфона в катализаторе свыше 3% ведет к снижению прочности смеси. Очевидно, поэтому предельным содержанием сульфона в

⁹ Представляет собой безводную паратолуолсульфоокислоту ПТСК.

катализаторе принято считать 5...8%. Предельную концентрацию сульфона для вышеприведенного состава ХТС можно определить по уравнению

$$, \% \text{ сульфоно}в = 4,0 + 0,167\tau - 1,08 \cdot 10^{-4}\tau^2, \quad R^2 = 0,88.$$

С целью компенсации сульфоно в при небольшой продолжительности отверждения парофазный метод обезвоживания совмещают с химическим (уксусная кислота, олеум, фосфорный ангидрид, бензосульфохлорид, тионилхлорид, тиосульфохлорид и др.).

Катализаторы взаимодействуют со всеми щелочными и щелочноземельными оксидами, снижая прочность ХТС. Так, введение в кварцевый песок 1% MgO снижает σ_1 с 1,6 МПа, а σ_{24} — с 2,4 МПа до нуля. Введение даже 1% FeO или 1% Fe₃O₄ отрицательно влияет на скорость отверждения ХТС. Fe₂O₃ практически не изменяет скорость отверждения и прочность смеси. Существенно снижают прочность смеси карбонаты Са и Mg, а также NaHCO₃.

Влияние примесей в наполнителе сказывается не только на поглощении протонов катализатора, но и на снижении адгезионной прочности смол. Нормальный цикл отверждения обеспечивает следующие адгезионно-когезионные характеристики смол:

Связующее	$\sigma_{\text{ког}}, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{адг}}, \text{ МПа}$
ОФ-1	40,1	6,9
ФФ-1Ф	41,8	8,1
БС-40	18,1	10,4
УКС	15,7	11,8
КФ-90	21,2	10,9

Кинетика изменения когезионной прочности указанных смол соответственно:

$$\ln \ln \frac{40,1}{40,1 - \sigma} = 0,25 \ln \tau,$$

$$\ln \ln \frac{41,4}{41,4 - \sigma} = -0,25 + 0,3 \ln \tau,$$

$$\ln \ln \frac{18,1}{18,1 - \sigma} = -7 + 2 \ln \tau,$$

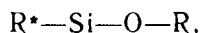
$$\ln \ln \frac{21,2}{21,2 - \sigma} = -5,65 + 1,64 \ln \tau,$$

$$\ln \ln \frac{15,7}{15,7 - \sigma} = -5,5 + 1,4 \ln \tau,$$

где σ — текущее значение прочности (МПа (ко времени τ)).

Использование короткого цикла отверждения уменьшает когезионную прочность отвержденных смол. Это связано с высокой скоростью реакций, что ведет к увеличению интенсивности выделения паров (воды, формальдегида, фурилового спирта и др.) и к повышению интенсивности тепловыделения. Последнее способствует развитию термических напряжений. Выделяющиеся пары еще более увеличивают напряжения в смеси. В результате в объеме смеси возникают поры, трещины, а когезионная прочность и пластичность отвержденных смол и соответственно ХТС уменьшаются, особенно в конце отверждения.

Прочность ХТС можно улучшить, повысив когезионную прочность смолы и адгезию на границе наполнитель — смола. Для этой цели используют кремнийорганические полимеры — силаны. В литейном производстве чаще используют мономерные силаны с общей формулой



где R^* — реакционная функциональная группа, связанная с атомом кремния через короткую алкильную цепь, например пропильный радикал $—(CH_2)_3$; R — алкогруппа, присоединенная к атому кремния (чаще всего этоксигруппа $—OC_2H_5$).

В соответствии с теорией химической адгезии одна часть молекулы силана должна образовывать связь с поверхностью частиц наполнителя, а другая — сополимеризовываться со смолой. Химическая структура некоторых силанов приведена в табл. 28.

Адсорбция смол при использовании аminosилана АМГ-9 и 112-23 на поверхности частиц кварца представлена на рис. 8.28.

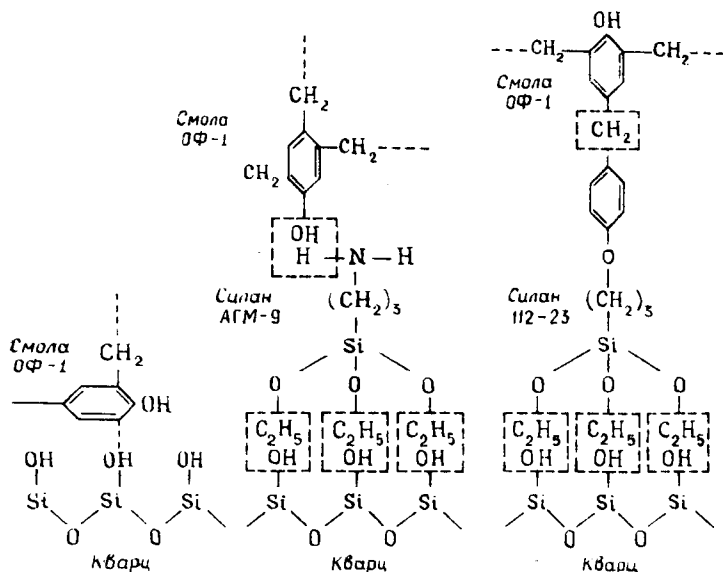


Рис. 8.28. Схема адгезии смолы с силианом к поверхности частиц кварца

Схема построена на предположении, что этоксигруппа взаимодействует с поверхностью кварца, а фенокси- или аминогруппы участвуют в полимеризации смолы с образованием метиленовых связей. В соответствии с этим в смолах с мочевиной более активными должны быть аminosиланы, а в фенольных смолах — феноксисиланы. Действительно, эксперименты показывают, что кинетику отверждения, замеренную как повышение прочности на сжатие ХТС на основе фенолформальдегидной смолы ОФ-1 с катализатором БСКМ (в соотношении 2:1,5) при 0,2% силана 112-23, можно описать уравнением

$$\ln \ln \frac{7}{7-\sigma} = -1,8 + 0,4 \ln \tau,$$

а при 3% аminosилана АМГ-9 — уравнением

$$\ln \ln \frac{10}{10,0-\sigma} = -2,5 + 0,4 \ln \tau,$$

где τ — время от начала твердения смолы, мин.

Первый член в правой части уравнений есть не что иное, как логарифм константы скорости (1/мин).

Из приведенных уравнений следует, что константа скорости отверждения смолы при 0,2% силана 112-23 ($K_v = 0,165$ 1/мин) в 2 раза больше, чем при 3% аminosилана АМГ-9 ($K_v = 0,082$ 1/мин).

Различные феноксисиланы оказывают разное влияние на кинетику отверждения ХТС и ее конечную прочность. Так, для ХТС со смолой ОФ-1 кинетику изменения прочности описывают уравнением:

без силана

$$\ln \ln \frac{2,2}{2,2-\sigma} = -1,0 + \ln \tau;$$

с 0,2% силана $C_6H_5O(CH_2)_3 \cdot Si(OC_2H_5)_3$ (γ -феноксипропил-этоксисилан)

$$\ln \ln \frac{8,0}{8,0-\sigma} = -1,2 + \ln \tau;$$

с 0,2% силана $1,2-CH_3C_6H_4O \cdot (CH_2)_3 \cdot Si(OC_2H_5)_3$ (1,2-метилфеноксипропилтриэтоксисилан)

$$\ln \ln \frac{10,0}{10,0-\sigma} = -1,5 + \ln \tau,$$

где τ — время отверждения смолы, ч.

В этих трех уравнениях кинетика нарастания прочности описана как процесс протекания химической реакции первого порядка с константами скорости 0,37; 0,30 и 0,22 1/ч соответственно.

Изменение прочности ХТС при модифицировании смолы силиконом может быть объяснено адгезионно-когезионным характером разрушения. Как было показано ранее, для улучшения механических свойств смеси необходимо увеличить как адгезионную, так и когезионную ее прочность. Однако «вклад» когезионной прочности меньше, чем адгезионной. Формирование когезионной прочности смолы в меньшей степени зависит от ее модифицирования силиконом и в большей от интенсивности отверждения. И, наоборот, адгезионная прочность оказывает большее влияние на прочность ХТС. Так, для смолы ОФ-1, модифицированной следующими силиконами, $\sigma_{адг}$ на кварцевой подложке составляет, МПа:

Без силиана	6,9
Феноксисилан 112-2	10,1
Феноксисилан 112-2	11,4
Аминосилан АМГ-9	10,7
Аминосилан	11,0
Эпоксидный силиан ЭС-1	9,2

Приведенные данные свидетельствуют о повышении прочности смеси в несколько раз. Однако следует иметь в виду, что срок хранения смол, модифицированных силиконом, снижается: для смолы ОФ-1 с силиконом 112-23 он составляет 6...7 дней, для БС-40 с АМГ-9 — 20...30 дней. Поэтому наиболее рационально вводить силиан в смолу во время подачи ее в смесеприготовительную установку.

С повышением температуры скорость отверждения смол увеличивается. Если за основу принять манипуляторную прочность 0,5; 1,5 и 5,0 МПа, то время ее достижения составит соответственно, с:

$$\ln \tau_{0,5} = -56,02 + 17993,0/T, \quad r = 0,994;$$

$$\ln \tau_{1,5} = -37,14 + 11747,9/T, \quad r = 0,998;$$

$$\ln \tau_{5,0} = -37,08 + 11597,7/T, \quad r = 0,994.$$

Приведенные уравнения позволяют определить константу скорости:

$$\ln K_v = -40,230 + 0,208\sigma_i, \quad r = -0,997;$$

$$(\Delta E)/R = 11765,8 - 46,10\sigma_i, \quad r = -0,997,$$

$$\Delta E = 97820,86 - 383,3\sigma_i,$$

где σ_i — требуемая манипуляторная прочность, МПа.

Из этих соотношений следует, что с повышением прочности смеси энергия активации снижается, хотя и незначительно. Одновременно снижаются и прочностные характеристики смеси. Так, для ХТС прочность на изгиб составляет:

на основе ОФ-1 с силиконом

$$\sigma_{из} = -2,4 + 896,4/T, \quad T = 273...1100 \text{ K}, \quad r = 0,994;$$

на основе КФ-90

$$\sigma_{из} = 0,7 + 73,0/T, \quad r = 0,96;$$

на основе ОФ-1

$$\sigma_{\pi}=4,0+161,5/T, \quad r=0,92,$$

где T — температура, К; σ — прочность, МПа.

Для ХТС на основе ОФ-1 модуль упругости E связан с прочностью линейной зависимостью $E=120\sigma$.

Свойства ХТС. Рассмотрим следующие свойства холоднотвердеющих смесей.

1. Живучесть. За показатель живучести принимают время выдержки ХТС (мин) до изготовления образца, в течение которого его прочность падает на 30% по сравнению с максимальной прочностью, полученной в данной серии испытаний. Живучесть определяют скоростью отверждения, температурой окружающей среды, временем и интенсивностью перемешивания смеси. Как было показано ранее, температура смеси возрастает в результате экзотермической реакции полимеризации. В смесителях температура повышается и в результате перемешивания смеси: чем интенсивнее перемешивание, тем выше температура смеси. Так, в лопастном смесителе ($n=750$ об/мин) емкостью 1,5 л

$$T_{\text{см}}=269,7+5,33\tau,$$

а в лопастном смесителе емкостью 2,5 л

$$T_{\text{см}}=283,8+0,792\tau,$$

где τ — время перемешивания смеси, с.

Обычно с целью повышения живучести смеси уменьшают концентрацию отвердителя, % по массе:

для фенольных связующих с БСК количество модификатора (КМ)

$$\text{КМ}=-11,43+3630/T, \quad r=0,995;$$

для ХТС на основе мочевинофурановых смол с ортофосфорной кислотой в смесителях периодического действия

$$\text{H}_3\text{PO}_4=-8,2+3142/T;$$

для смесителей непрерывного действия

$$\text{H}_3\text{PO}_4=-9,3+2884/T,$$

где T — температура песка, К.

Время перемешивания имеет большое значение, особенно для ХТС с коротким циклом отверждения. Например, для ХТС с фенольной смолой и катализатором НВТ при использовании смесителя периодического действия с $n=600$ об/мин живучесть составляет, с:

$$\text{Ж}=4-0,46\tau+1,07\ln\tau, \quad R^2=0,985.$$

2. Текучесть. Определяется в исходном состоянии количеством жидкой фазы ХТС, достигающей 3...5%, в результате чего трение между частичками наполнителя заменяется трением по пленкам

жидкой композиции. Если принять, что для ХТС угол внутреннего трения близок к нулю, то в этом случае текучесть определяет прочность смеси в исходном состоянии. Опыт показывает, что смеси с $\sigma \leq 0,01$ МПа можно отнести к сыпучим материалам, а при $\sigma \geq 0,1$ МПа — к пластичным.

Для ХТС в качестве технологической оценки сил сцепления используют следующий предложенный Дитертом способ определения сыпучести: смесь (300 г) через 2 мин после приготовления помещают в стандартный ситовый барабан (размер ячейки 2,5 мм, $n=60$ об/мин) на 10 с; затем определяют процентное отношение массы просыпи смеси к исходной навеске — это и есть сыпучесть.

От содержания связующего зависит прочность смеси на сжатие в исходном состоянии, кПа:

$$\sigma_{сж}^{исх} = 4,0 + 0,255(\% Св), \quad r = 0,996.$$

Между сыпучестью и прочностью на сжатие в исходном состоянии имеется линейная зависимость, %

$$Сып = -380 + 100 \sigma_{сж}^{исх}.$$

Текучесть можно регулировать: гранулометрическим составом, составом и количеством модификатора и связующего; модифицированием смолы; режимами перемешивания.

3. Хрупкость. Зависит от пластичности. Критерием хрупкости для затвердевших ХТС служит деформация стержней 30·20·200 мм при изгибе после часового отверждения. ХТС на основе ОФ-1, модифицированной силаном, а также на основе БС-40 и КФ-90 имеют достаточно высокую пластичность. Смесь на основе ОФ-1 без силана менее пластична.

Пластичность ХТС повышают введением пластификаторов (глицерина, дибутилфталата, диоктилфталата), но при этом прочность ХТС уменьшается.

4. Гигроскопичность. Зависит от природы связующего. Как правило, гидрофильные связующие, содержащие мочевины, более гигроскопичны. Например, гигроскопичность (Γ , %) ХТС:

на основе ОФ-1 с БСК (2:1,2) и с добавлением 0,2% силана 112-23

$$\Gamma = 0,017 + 0,0304\tau - 0,00123\tau^2, \quad R^2 = 0,94;$$

на основе ФФ-1Ф с БСК (2:0,9) и с добавлением 0,2% силана 112-23

$$\Gamma = 0,02 + 0,04\tau - 0,002\tau^2, \quad R^2 = 0,94;$$

на основе БС-40 с H_3PO_4 (2:1)

$$\Gamma = 0,08 + 0,073\tau - 0,003\tau^2, \quad R^2 = 0,94;$$

на основе СДБ (6%) с глиной (6,5%), (сушка 2 ч при 473 К)

$$\Gamma = 0,08 + 0,135\tau - 0,0057\tau^2, \quad R^2 = 0,97.$$

Повышенная влажность ХТС на основе мочевиноформальдегидных смол ведет к снижению прочности через 1 сут — в 1,5...2 раза, а через 10 сут — в 3...4 раза и более.

Фенольные смолы, обладая гидрофобными свойствами, имеют меньшую гигроскопичность, поэтому формы и стержни из ХТС на их основе можно хранить длительное время.

5. Газопроницаемость. Зависит от гранулометрического состава наполнителя и содержания связующего. Так, газопроницаемость ХТС составляет, усл. ед.: с феррохромовым шлаком — 300...400; с СДБ (6%) — 120...150. (Для сравнения газопроницаемость песчано-глинистой смеси на основе песка КО2 с 1,5% связующего составляет 280...300 усл. ед., а с 3% связующего — 200...210 усл. ед.)

6. Газовыделение. ХТС при их отверждении выделяют в окружающую среду газы (формальдегид, метанол, фенол, фурфурол, ацетон и др.), что связано с протеканием экзотермической реакции полимеризации. Количество и состав выделяющихся газов не зависят от химического состава связующего и характера процесса полимеризации. Действительно, ацетон, метанол не являются продуктами полимеризации. Количество свободного формальдегида в ФФ-1Ф в 3 раза меньше, чем в ОФ-1. Однако скорости его выделения в указанных смолах одинаковы, но ОФ-1 за 3 ч выделяет в 1,7 раза меньше формальдегида, чем ФФ-1Ф.

Скорости газовыделения при отверждении ХТС приведены в табл. 32.

Таблица 32

Скорости газовыделения при отверждении ХТС

Выделяющийся газ	Скорость* газовыделения, мг/ (кг·мин)			
	из смесей со смолами			
	ОФ-1	ФФ-1Ф	БС-40	УКС с фурфуролом и спиртом
Формальдегид	0,082/0,023	0,085/0,013	0,26/0,076	0,005/0,014
Метанол	0,19/0,076	0,36/0,11	4,0/1,05	6,7/2,5
Фенол	0,016/0,012	0,012/0,011	— —	— —
Фурфурол	— —	0,022/0,01	0,014/0,006	0,031/0,008
Ацетон	6,9/2,42	— —	— —	— —

* В числителе — максимальная скорость, в знаменателе — средняя.

При отверждении ХТС с 2% смолы удельное газовыделение в пересчете на формальдегид составляет, мг/ (кг·мин):

Смола	При заполнении ящиков смесью	При первичном отверждении
ОФ-1	0,122	0,103
ФФ-1Ф	0,142	0,070
БС-40	0,661	0,407
УКС-Ф	0,726	0,578

Количество и состав выделяющихся газов при отверждении ХТС необходимо учитывать при расчете общей и местной вентиляции рабочих мест, а также при разработке мероприятий по охране труда, технике безопасности и охране окружающей среды.

7. Термостойкость. Является одной из основных характеристик ХТС. В химии полимеров под *термостойкостью* понимают максимальную температуру, при которой сохраняются эксплуатационные свойства полимеров. Подобное определение предусматривает статические испытания. Литейная форма и стержни подвержены тепловому удару в процессе заливки их металлом. В этом случае нельзя говорить о температуре изменения физико-механических свойств ХТС безотносительно скорости нагрева и времени выдержки при заданной температуре. Так, ХТС на основе фенолформальдегидной смолы (ФФС) могут сохранять эксплуатационные свойства при температуре 1300...1600 К в течение секунд; при 800...1100 К — в течение минут; при 520...770 К — в течение часов; при 470...520 К — в течение суток; при менее 470 К — длительное время. Поэтому введено понятие *условной термостойкости* — продолжительности (в с) сохранения ХТС прочности под нагрузкой при определенной температуре. С физической точки зрения условная термостойкость (УТС) связана с прочностью (количеством связующего) при высоких температурах и кинетикой потери прочности (кинетикой разложения или деструкции связующего ХТС).

Влияние указанных параметров на условную термостойкость ХТС на основе связующего ОФ-1 может быть представлено уравнением

$$УТС = -250,4 + 42,35(ОФ-1) + 327296/T,$$

где (ОФ-1) — количество связующего, %; T — температура, К. Как следует из приведенной зависимости, с увеличением количества связующего возрастает и условная термостойкость, что обычно объясняют повышением прочности смеси. Однако это положение нельзя распространять на модифицированные силаном смолы и смолы различных классов.

Зависимость условной термостойкости от исходной прочности объясняется сохранением относительно высоких адгезионных и когезионных свойств связующих ХТС в процессе термодеструкции и карбонизации. Так, при 973 К модифицированная силаном смола ОФ-1 сохраняет $\sigma_{адг} = 3,2$ МПа (для исходной смеси $\sigma_{адг} = 8,0$ МПа), тогда как для немодифицированной смолы $\sigma_{адг} = 0,6$ МПа (исходная $\sigma_{адг} = 5$ МПа).

На термостойкость смеси оказывает влияние материал наполнителя: большую термостойкость имеют смеси из циркона и рутила, а меньшую — смеси из дистен-силлиманита и кварца. Модифицирование смолы силаном дает возможность получить на формах с кварцевым песком такие же результаты, как и на дистен-силлиманите.

Повышать термостойкость смесей можно и с помощью специальных добавок, увеличивающих при нагревании выход твердого

остатка после карбонизации (т. е. материалов, термостойких при 1300...1500 К и имеющих большую адгезионную прочность к наполнителю).

Кинетика термодеструкции связующего также оказывает влияние на термостойкость смеси. В качестве оценки кинетики термодеструкции принимают относительную массу (в %) остатка связующего, %:

$$\text{Остаток} = 585 - 72,9 \ln v - 81,5 \ln T + 11,72 \cdot \ln v \cdot \ln T,$$

где v — скорость нагрева, К/с; T — температура термодеструкции. Данное уравнение справедливо для смеси на основе смолы ОФ-1 с БСКМ (10:1).

Анализ приведенного уравнения показывает, что при низких температурах скорость нагрева смеси практически не влияет на кинетику деструкции. Наоборот, при больших температурах увеличение скорости нагрева повышает выход остатка (снижает скорость деструкции). Кроме того, повышение температуры во всех случаях понижает выход остатка, особенно при малых скоростях нагрева.

Степень деструкции f_1 ($f_1=0$ в случае отсутствия деструкции и $f_1=1$ при полной деструкции связующего) составляет:

для смолы с ОФ-1

$$\ln f_1 = -19,02 + 2,665 \ln T, \quad r=0,97;$$

для смеси с БС-40

$$\ln f_1 = -14,05 + 2,014 \ln T, \quad r=0,95,$$

где T — температура термодеструкции смеси.

Таким образом, смола ОФ-1 имеет меньшую степень деструкции и большую термостойкость.

В реальных условиях интенсивность и глубина прогрева формы зависят от соотношения (С:М) масс смеси и металла. При чугуном литье степень выгорания связующего из ХТС составляет, %:

$$A = 12,54 + 47,53 / (C:M) \pm 5,$$

где (С:М) — относительное количество смеси, приходящееся на единицу массы жидкого чугуна.

Вакуумно-пленочная формовка

Способ вакуумно-пленочной формовки (V-процесс) был разработан в начале 70-х годов и с тех пор интенсивно развивается. Основной особенностью V-процесса является использование сыпучего огнеупорного материала (наполнителя) без связующего для изготовления формы.

Качество поверхности, размерная точность отливок зависят от вида наполнителя, его гранулометрического состава, формы зерен, влажности, количества глинистой составляющей и т. д. При прочих равных условиях лучшие результаты получаются при исполь-

зовании тощих песков с содержанием глинистой составляющей не более 1% и влажностью менее 0,2%. Это необходимые условия для обеспечения требуемого перемещения зерен наполнителя относительно друг друга при виброуплотнении и для достижения равномерной прочности по объему. Большую прочность форм обеспечивают пески с различным гранулометрическим составом и угловатой формой зерен. Фирма *Sinto Kogio* (Япония) рекомендует следующий состав наполнителя: песок КО2 — 70% и песок КОО5 — 30%. При литье чугуна лучшие результаты дает использование песка КО1.

Возможность многократного использования наполнителя делает экономически обоснованным применение сравнительно дорогостоящих огнеупорных материалов (цирконовые, хромитовые, оливковые пески и др.) с высокими эксплуатационными характеристиками.

Большое влияние на качество отливки оказывают и герметизирующие покрытия, к которым предъявляют следующие требования:

- а) отсутствие токсичных газовыделений;
- б) плотное прилегание к модели и отсутствие разрывов при обтяжке;
- в) малая зависимость пластичности от длительности нагрева;
- г) малое термическое расширение (усадка) при нагреве;
- д) минимальное развитие процессов карбонизации и газификации расплавленной пленки;
- е) небольшое поверхностное натяжение;
- ж) хорошие клеящая способность и свариваемость при нагреве;
- з) отсутствие тенденции к слипанию при хранении;
- и) незначительное различие по толщине и ширине пленки;
- к) низкая стоимость.

Наибольшее распространение получили полимерные пленки EVA (Япония), СЭВИЛЕН и МИРАВИТЕН (СНГ) толщиной 75...100 мкм. Основу указанных материалов представляет сополимер этилена и винилацетата (1:2).

При литье высокотемпературных сплавов для уменьшения шероховатости поверхности отливок и устранения пригара рекомендуется красить форму (пленку). Обычно краску наносят на поверхность пленки, соприкасающуюся с наполнителем, что позволяет избежать влияния толщины нанесенной краски на точность размеров отливки. Оптимальная толщина нанесенного слоя краски 10...30 мкм. При толщине до 5 мкм ухудшается качество поверхностного слоя отливки, появляется эрозия формы; при толщине свыше 40 мкм появляются газовые раковины; при толщине 110 мкм качество поверхности отливки резко ухудшается, краска при сушке отслаивается.

К краске предъявляют следующие требования:

- а) устойчивость к седиментации;
- б) отсутствие взаимодействия с полимерной пленкой;
- в) высокая адгезия к полимерной пленке;
- г) быстрое высыхание;

- д) отсутствие растрескивания и отслаивания;
- е) высокая огнеупорность;
- ж) малый краевой угол смачивания металлическим расплавом;
- з) нетоксичность в жидком и газообразном состоянии;
- и) не дефицитность и низкая стоимость компонентов.

Обычно краски состоят из четырех компонентов: наполнителя, связующего, растворителя, а также суспензионной составляющей (для поддержания наполнителя во взвешенном состоянии). В качестве наполнителя используют тальк, графит, циркон, алюминиевую пудру и др.; связующим могут быть фенольные смолы, этилсиликат, лак, бентолит; растворителем чаще всего бывают спирт, кетоны, ацетатэфиры; суспензионной составляющей — лигнинные, сульфоновые или натрий-альгинитовые кислоты.

Технологический режим изготовления формы. Процесс изготовления литейной формы по V-процессу включает в себя ряд специфических операций, из которых наиболее значимые — виброуплотнение и вакуумирование. Исследования, проведенные Ю. А. Степановым и В. И. Семеновым, показали, что виброуплотнение сыпучих материалов мало зависит от частоты вибрации и определяется массой и ускорением (т. е. чем больше инерционные силы, тем больше ускорение). При постоянной частоте вибрации уплотняемость зависит от амплитуды.

Уплотняемость D_r сыпучих материалов характеризуется изменением пористости:

$$D_r = \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty},$$

где ϵ_0 — максимальная пористость сыпучего материала; ϵ_∞ — пористость при предельном уплотнении.

Дифференциальное уравнение виброуплотнения имеет вид

$$\frac{d\epsilon}{dn} = \beta_r(\epsilon - \epsilon_\infty),$$

где n — отношение ускорения колебаний к ускорению свободного падения ($n = a/g$); β_r — коэффициент виброуплотняемости сыпучего материала:

$$\beta_r = -\operatorname{tg} \alpha_0 / (\epsilon_0 - \epsilon_\infty).$$

В результате

$$\epsilon = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \exp(-\beta_r n).$$

Таким образом, уплотняемость сыпучего материала описывают уравнением

$$D_r = 1 - \exp(-\beta_r n).$$

Коэффициент β_r определяют опытным путем по кривым виброуплотнения (рис. 8.29). Численное значение относительного ускорения $n = A\omega^2/g$ (где A — амплитуда; ω — угловая частота колебаний).

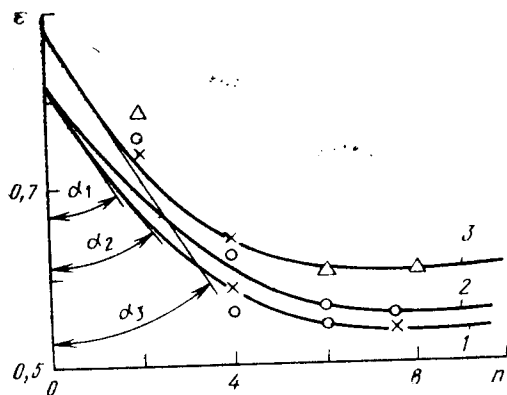


Рис. 8.29. Виброуплотняемость кварцевых песков: 1—гусаровского; 2—ореховского; 3—часов-ярского; α_1 — α_3 — углы наклона кривой уплотнения при $n=0$

Охарактеризуем физические свойства сырых кварцевых песков (некоторые из свойств приведены в табл. 33).

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

2. Газопроницаемость.

Зависимость газопроницаемости песков от объемной массы: для гусаровского песка $K=3275-1,75\rho$; для ореховского $K=587-0,275\rho$; для часов-ярского песка $K=360-0,15\rho$ и т. д. (где K — газопроницаемость песка; ρ — плотность песка, кг/м^3).

3. Скорость уплотнения. Как показали исследования Ю. А. Степанова (рис. 8.30), виброуплотнение с частотой 50 Гц в течение 20 с обеспечивает получение максимальной плотности песка. Виброуплотнение в течение длительного времени без повышения плотности песка ведет к перераспределению гранулометрического состава смеси по высоте опоки: мелкая фракция скапливается в верхней части опоки, а крупные частицы опускаются вниз. В ре-

Таблица 33

Физические свойства кварцевых песков

Песок	Масса			Пористость, %		Угол внут- реннего трения, град.		Относительная уплотняемость, %	Удельная поверхность, м²/г	Коэффициент виброуп- лотняемости грунта R _г
	Объемная, кг/м³	Насыпная, кг/м³		при свободной засыпке	после вибро- уплотнения	при свободной засыпке	после вибро- уплотнения			
		при свободной засыпке	после вибро- уплотнения							
Гусаровский	2640	1450	1730	45	35	35	46	16,5	1,110	2,3
Ореховский	2640	1470	1700	45	36	35	49	13,5	0,276	2,7
Часов-яр- ский	2640	1390	1630	47	38	37	52	14,7	0,182	2,1

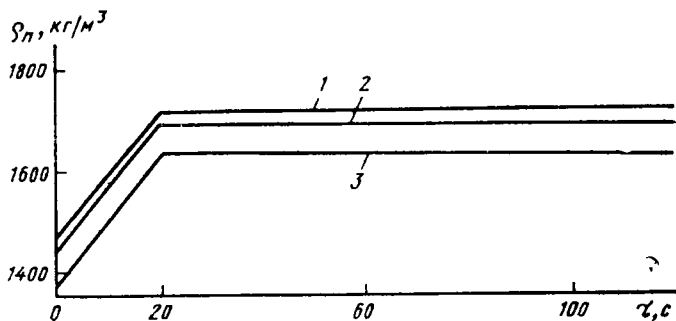


Рис. 8.30. Зависимость изменения объемной плотности следующих кварцевых песков от продолжительности их вибрации: 1 — гусаровского 2 — ореховского; 3 — часов-ярского

зультате отмечается неоднородность напряжений по объему формы, что повышает вероятность расслоения и обвала формы при заполнении ее расплавом материала отливки.

4. Угол внутреннего трения (табл. 34). Пески с остроугольной формой зерен имеют максимальное внутреннее трение, что объясняет их сравнительно плохую уплотняемость. Однако эти пески значительно лучше противостоят давлению и обеспечивают большую прочность формы.

Таблица 34
Коэффициент внешнего трения кварцевых песков

Материал	Гусаровский		Ореховский		Часов-ярский	
	неуплотненный	уплотненный	неуплотненный	уплотненный	неуплотненный	уплотненный
Сталь	0,256	0,520	0,174	0,483	0,140	0,417
Д16	0,320	0,614	0,258	0,561	0,195	0,433
Пенополистирол	0,515	0,730	0,318	0,672	0,260	0,548
Пенополистирол окрашенный	0,533	0,840	0,338	0,719	0,296	0,694

Фильтрационные процессы в вакуумно-пленочной форме. Механизм формирования прочности такой формы в первую очередь определяется фильтрационными процессами в объеме наполнителя между коллектором отсоса и местами разгерметизации формы на стадии заливки и охлаждения.

Работами И. В. Матвеевко и Т. Д. Ахвледиани показано, что течение газа в вакуумно-пленочной форме (ВПФ) наблюдается при $Re < 1$, что позволяет принять для расчетов процесса фильтрации газа в порах формы законы¹⁰:

¹⁰ По данным В. И. Аравина и С. Н. Нумерова, ламинарное течение газа в недеформируемой пористой среде наблюдается при $Re < 4 \dots 6$.

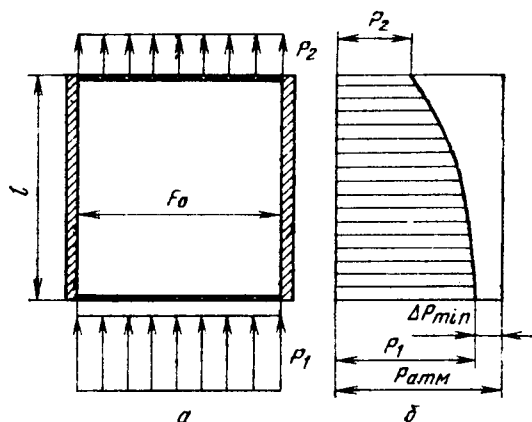


Рис. 8.31. Расчетная схема фильтрации газа в вакуумно-пленочной форме (а) и распределение давления в ней (б)

— площадь фильтрующегося потока, м²; m — масса профильтрованного газа, кг.

Ахвледиани Т. Д. выполнено решение одномерной плоской задачи фильтрации воздуха при условиях: стандартных $T=298$ К, $P_{атм}=10^5$ Па; начальных — $P(z, 0)=P_{атм}$, $P(0, \tau)=P_{атм}$; граничных — $P(H, \tau)=P_1=\text{const}$. Это решение отражено на рис. 8.31 и 8.32. Оно позволяет выбрать необходимый режим вакуумирования ВПФ:

1) на этапе изготовления формы

$$\Delta P \geq \frac{\gamma_n a_{он}(1-\xi^{3/2})}{2\xi \operatorname{tg} \varphi};$$

2) на этапе заливки формы для потолка формы

$$\Delta P \geq \gamma_n h_1.$$

и для боковой стенки

$$\Delta P \geq \gamma_n h_2 \operatorname{tg}^2(45 - \varphi/2);$$

3) на стадии охлаждения для верхней полуформы

$$\Delta P \geq \frac{a_{отл}(K_a \gamma_{ж} - \gamma_n)(1-\xi^{3/2})}{2\xi \operatorname{tg} \varphi};$$

и для нижней

$$\Delta P \geq \frac{a_{отл}(K_a \gamma_{ж} h_{отл} + H_n \gamma_n)(1-\xi^{3/2})}{2\xi H_n \operatorname{tg} \varphi},$$

Дарси

$$Q = \frac{K}{\eta} \frac{dP}{dl} \Sigma;$$

Лейбензона

$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{K}{m\eta} \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 P}{dx^2} + \frac{d^2 P}{dy^2} + \frac{d^2 P}{dz^2} \right),$$

где Q — объемный расход фильтрующегося газа, м³/с; K — коэффициент проницаемости, м²; η — коэффициент динамической вязкости газа, Па·с; l — путь фильтрации, м; Σ —

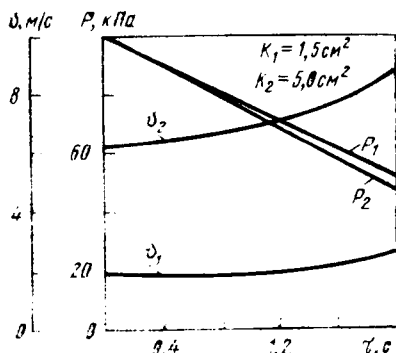


Рис. 8.32. Кинетика роста давления P и скорости v фильтрации

где $\gamma_{ж}$ и $\gamma_{п}$ — удельная масса заливаемого металла и песка соответственно, кг/м³; $a_{оп}$ — характеристический размер опоки, м; ξ — коэффициент сыпучести по Ренкину; φ — угол внутреннего трения, град; h_1 и h_2 — высота столба песка над рассматриваемым сечением формы, м; H_n — средняя высота формы над отливкой по периметру проекции отливки на плоскость разъема, м; $a_{отл}$ — приведенный размер отливки, м; K_d — коэффициент динамичности, учитывающий явление гидродинамического удара в конце заливки.

Разность давлений ΔP , возникающая при вакуумировании формы, фиксирует уплотненное состояние наполнителя. Для того чтобы предотвратить обрушение стенки (потолка) при извлечении модели, транспортировке, кантовке и т. д., форма должна иметь достаточную манипуляторную прочность. Экспериментально установлено, что для опок средних размеров (до 600×800 мм) манипуляторная прочность может быть обеспечена твердостью формы в 85...95 усл. ед., что достигается при $\Delta P = 20...25$ кПа. С учетом обеспечения запаса прочности формы для указанных опок $\Delta P = 40$ кПа, а для опок размером до 1500×1500×400 мм $\Delta P = 60$ кПа.

Глава 9. ГАЗОВЫЙ РЕЖИМ ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЫ

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

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

По мере прогрева все большее количество формовочной смеси вовлекается в этот процесс, что уменьшает максимальную температуру смеси в зоне прогрева. Таким образом, газовый режим литейной формы необходимо рассматривать совместно с тепловым режимом прогрева формы.

Температурное поле песчаных форм характеризуется многими особенностями. Главная заключается в следующем: во влажной форме происходят испарение и фильтрация влаги, поскольку песчаная смесь представляет собой капиллярно-пористое тело; в неводных песчаных смесях — плавление и термодеструкция связующих компонентов (катализаторов, пластификаторов и др.), а также фильтрация парагаза. Эти процессы могут существенно повлиять на распределение температурного поля формы. Расчет тепловых полей отливки и формы подробно рассмотрен в учебном пособии [4].

Расчет газового режима влажной формы. Под действием тепла отливки влага испаряется, переносится совместно с продуктами деструкции и окисления органических компонентов формы в более холодные участки последней, конденсируются там, образуя слой с повышенной концентрацией.

Процесс испарения можно описать химической реакцией n -го порядка

$$dQ/d\tau = K_v(Q_0 - Q)^n, \quad (9.1)$$

где dQ/dt — текущее значение скорости газообразования, $\text{м}^3/\text{с}$; Q_0 — удельная максимальная газотворная способность формовочной смеси, $\text{м}^3/\text{кг}$; Q — текущий объем выделившихся газов к моменту τ , $\text{м}^3/\text{м}^2$; K_v — константа скорости газообразования (размерность зависит от порядка реакции). Величина $(Q_0 - Q)$ представляет собой удельный газотворный запас формовочной смеси при заданной температуре.

Опыт показывает, что в большинстве случаев численное значение Q_0 можно выразить уравнением

$$\ln Q_0 = b + cT, \quad (9.2)$$

а порядок реакции — уравнением

$$n = d + eT + f/T, \quad (9.3)$$

где b, c, d, e, f — некоторые коэффициенты регрессии; T — температура, К ; Q_0 — $\text{м}^3/\text{кг}$.

Численные значения коэффициентов b – f для некоторых компонентов формовочных смесей и для самих этих смесей чугунолитейных заводов ПО «ЗИЛ», ПО «ГАЗ», а также КЗ (Кировского завода санитарно-технических изделий):

	b	$c \cdot 10^3$	d	$e \cdot 10^5$	f
Формовочная смесь:					
ПО «ЗИЛ»	–8,41	3,45	0,94	0,63	15,4
ПО «ГАЗ»	–5,63	1,36	0,70	8,74	108,2
КЗ	–8,38	3,39	0,52	25,4	108,2
Уголь гранулированный Жилевского завода	–3,24	1,53	0,99	1,26	–108,2
Уголь ГК (газовый конденсат)	–3,80	1,73	0,42	27,5	216,5
Моторное топливо ДТ-1	–6,75	3,31	0,01	38,3	432,0
Этилсиликат 32	–5,36	1,63	0,93	3,83	—
Пульвербакелит ПК-104	–7,20	5,51	0,64	19,9	—
Поливинилбутираль	–8,71	6,19	0,81	6,67	—
Глицерин	–6,04	2,77	0,98	–2,07	–108,2

Константа скорости K_v зависит от температуры. Эта зависимость определяется уравнением Аррениуса:

$$K_v = K_{v_0} \exp(-\Delta E/RT) \quad (9.4)$$

Значения энергии активации ΔE и константы скорости K_{v_0} следующие:

	ΔE , кДж/моль	$K_{v_0} \cdot 10^3$, 1/с
Формовочная смесь:		
ПО «ЗИЛ»	31,30	0,30
ПО «ГАЗ»	17,50	0,10
КЗ	49,85	2,00
Уголь гранулированный Жилевского завода	42,00	0,90
Уголь ГК (газовый концентрат)	59,50	1,90
Моторное топливо ДТ-1	30,50	0,60
Этилсиликат 32	9,10	0,10
Пульвербакелит ПК-104	32,00	0,80
Поливинилбутираль	57,20	7,40
Глицерин	10,80	0,15

Подставляя температуру как функцию расстояния от поверхности отливки и времени $T(x, \tau)$ уравнение (9.1) с учетом уравнений (9.2)...(9.4) можно представить как

$$v_r(x, \tau) = \frac{dQ}{d\tau} = K v_0 \exp \left(- \frac{\Delta E}{RT(x, \tau)} \right) \times \\ \times \exp (b + cT(x, \tau) - Q)^{(d+eT(x, \tau)+f/T(x, \tau))}. \quad (9.5)$$

Начальные и граничные условия для решения уравнения (9.5) определяют из следующих допущений.

В момент $\tau_{нг}$ (время начала газовыделения в некотором слое формы, отстоящем на расстояние $x_{нг}$) объем выделившихся газов равен нулю, т. е.

$$\tau = \tau_{нг} \Big|_{x=x_{нг}} \\ Q_0 = 0$$

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

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

$$T_{нг} = F(x_{нг}, \tau_{нг})$$

или

$$\tau_{нг} = f(x_{нг}).$$

Решая уравнение (9.5) относительно Q , получаем выражение, описывающее зависимость удельного газовыделения Q от времени охлаждения отливки и положения рассматриваемого слоя x ;

$$Q = Q(x, \tau). \quad (9.6)$$

Дифференцируя выражение (9.6) по τ , получаем зависимость для определения удельной скорости газовыделения

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

Пренебрегая сжимаемостью газового потока и учитывая принцип неразрывности, можно записать

$$w_r(x, \tau) = \int_0^x v_r(x, \tau) dx,$$

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

На рис. 9.1—9.3 показаны результаты расчета удельной скорости газовыделения, удельного газового потока и положения газотворной зоны при охлаждении чугуновой плоской отливки толщиной 30 мм. Таким образом, максимальное газовыделение наблюдается в пределах 150...200 с. За это время глубина просушенного слоя составит 2,5...3,0 мм.

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

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

где K — коэффициент проницаемости, м^2 ; η — динамическая вязкость газа, $\text{Па}\cdot\text{с}$; v_ϕ — линейная скорость газа в порах формовочной смеси, м/с .

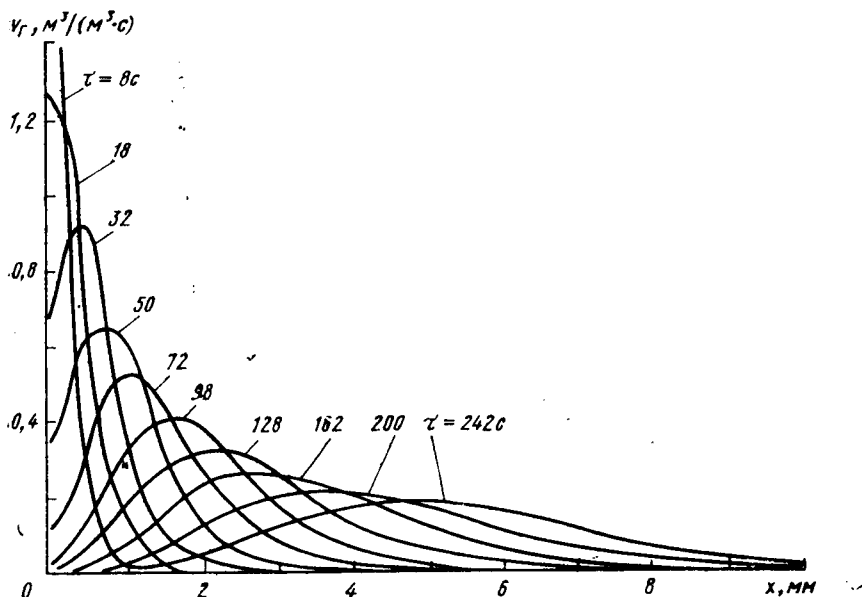


Рис. 9.1. Изменение удельной скорости v_r по толщине формы в различные моменты τ

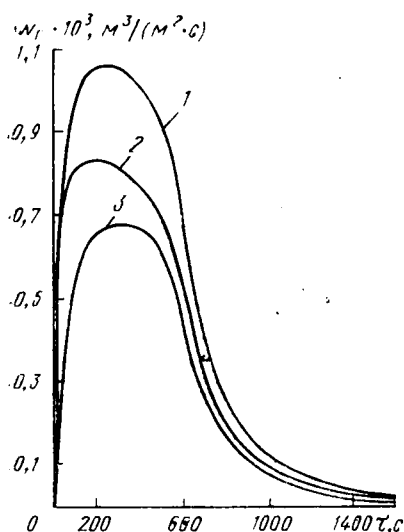


Рис. 9.2. Изменение величины удельного газового потока в процессе охлаждения чугуновой отливки. Формовочная смесь: 1 — ПО «ЗИЛ»; 2 — ПО «ГАЗ»; 3 — Кировского завода

Расчет встречной диффузии паров воды к поверхности отливки (выполнен В. П. Кузнецовым). Испаряясь в процессе прогрева формовочной смеси, влага отгоняется (диффундирует) в глубинные слои формы под действием избыточного давления в зоне испарения, образуя зону конденсации. Концентрация паров воды в зоне конденсации, как показывают расчеты и результаты эксперимента, достигают 90...99%, а у поверхности отливки близка к нулю. В этих условиях влага из зоны конденсации начинает диффундировать к поверхности отливки. Движущей силой в этом процессе является химический потенциал. Для расчета потока паров воды из зоны конденсации к поверхности отливки сделаем следующие допущения:

1) плоская полубесконечная отливка находится в однородной формовочной смеси, состоящей из идеальных круглых песчинок одного диаметра;

2) исходная влажность формовочной смеси постоянна;

3) при температуре кипения влага с поверхности зерен испаряется мгновенно;

4) взаимодействие влаги с материалом формы отсутствует;

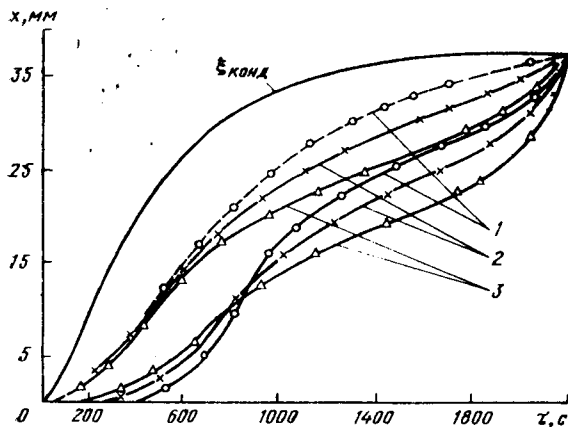


Рис. 9.3. Положение зоны конденсации ζ и газотворной зоны в формовочных смесях (в различные моменты времени):
 1 — ПО «ГАЗ»; 2 — ПО «ЗИЛ»; 3 — Кировского завода (верхние кривые указывают положение зоны начала газовыделения; нижние — конца газовыделения)

5) газовый поток направлен в сторону от отливки перпендикулярно ее поверхности. Плотность газового потока зависит лишь от температуры (при заданном химическом составе газового потока);

6) химический состав газа постоянен по сечению формы и не меняется во времени;

7) с зоне испарения влаги газ, фильтрующийся через поры смеси, смешивается с водяным паром, образуя однородный газовый поток;

8) температура парогазового потока постоянна и определяется температурой формы в данном сечении.

В этом случае процесс диффузии водяного пара к поверхности отливки можно описать уравнением

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{d^2C}{dx^2} - v_r \frac{dC}{dx} \quad (9.7)$$

при граничных условиях

$$\begin{cases} C = C_{\Pi} & \text{при } x=0, \\ C = C_{\zeta} & \text{при } x=\zeta, \\ C_{\Pi} = 0 & \text{при } \tau=0, \end{cases}$$

где C — концентрация паров воды в парогазовом потоке, моль/м³; C_{Π} и C_{ζ} — концентрация паров воды у поверхности отливки и в зоне конденсации; x — расстояние рассматриваемого слоя формы от поверхности отливки, м; v_r — линейная скорость газового потока, м/с; D — коэффициент диффузии, м²/с.

Для принятой идеализированной смеси площадь межзеренных каналов составляет ~10% от общей площади рассматриваемого сечения формы. Следовательно, можно принять, что

$$v_r \sim 10 \omega_r.$$

Если учесть постоянство концентрации паров воды в зоне конденсации за длительный промежуток времени ($dC/d\tau|_{x=\xi}=0$), то решением уравнения (9.7) является выражение

$$C = \frac{C_{\xi}}{\exp\left(\frac{10w_{\Gamma}}{D}\xi\right) - 1} \left[\exp\left(\frac{10w_{\Gamma}}{D}x\right) - 1 \right]. \quad (9.8)$$

Коэффициент диффузии D водяного пара в многокомпонентной газовой среде:

$$D = D_0(T/273)^{1,78},$$

где D_0 — коэффициент диффузии паров воды в потоке при $T_0 = 273$ К. Для газовой среды сырой песчаной формы $D_0 = 2,65 \cdot 10^{-5}$ м²/с; $C_{\xi} \approx 32,7$ моль/м³.

Из уравнения (9.8), учитывая первый закон Фика, можно получить выражение для удельной скорости диффузионного потока паров воды, отстоящего от поверхности отливки на расстояние x :

$$w_D = \frac{10 C_{\Phi} w_{\Gamma} \exp\left(\frac{10w_{\Gamma}}{D}x\right)}{\exp\left(\frac{10w_{\Gamma}}{D}\xi\right) - 1}.$$

При $x=0$ скорость диффузионного потока

$$w_D = \frac{327w_{\Gamma}}{\exp\left(\frac{10w_{\Gamma}}{D}\xi\right) - 1}. \quad (9.9)$$

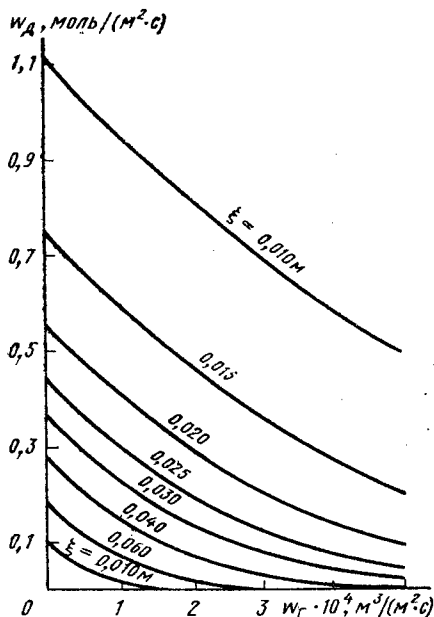


Рис. 9.4. Зависимость интенсивности диффузионного потока w_D водяного пара от скорости газового потока w_r при различных положениях зоны конденсации ξ

На рис. 9.4 представлена зависимость w_D от скорости встречного потока w_r и положения зоны конденсации ξ влаги (расчет сделан при $T = 1223$ К).

Эксперимент и расчеты показывают, что наиболее интенсивно диффузия паров воды к поверхности отливки происходит в начальный период охлаждения отливки, когда зона конденсации находится в непосредственной близости от поверхности отливки. В дальнейшем, по мере продвижения зоны конденсации в глубинные слои формы, интенсивность диффузионного потока w_D влаги заметно снижается. Следовательно, подсушка рабочей поверхности форм способствует снижению диффузионного потока паров воды и прочих кислородсодержащих компонентов из периферийных слоев к поверхности отливки.

Знание динамики и кинетики газового режима литейной песчаной формы позволяет в достаточной степени эффективно регулиро-

вать характер газовой среды пограничного слоя формы, способствуя получению отливок с заданной шероховатостью поверхности и с требуемыми эксплуатационными свойствами.

Расчет газового режима вакуумно-пленочной формы (ВПФ). Общая схема остается прежней. Отличия связаны с характером термодеструкции и окисления газотворных добавок и связующих органического и неорганического происхождения и с технологическими особенностями процесса. Так, температура деструкции органических компонентов протекает в довольно большом интервале температур; при этом изменяется как константа скорости, так и энергия активации. Учитывая, что фильтрация газов в ВПФ протекает в ламинарном режиме, скорость фильтрации v_f газа в произвольный момент определяют по уравнению Дарси:

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

где η — коэффициент динамической вязкости газа, Па·с (для воздуха при 523 К $\eta = 2,78 \cdot 10^{-5}$ Па·с); l — путь фильтрации, м; K — коэффициент проницаемости, м²:

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

Здесь n — теоретический просвет между песчинками ($n = 0,625m^{1/4}$; d_n — диаметр песчинок, м; m — пористость наполнителя).

Удельный газовый поток при вакуумировании залитой формы

$$Q_v = v_f m \frac{P}{\rho_0},$$

где ρ_0 — плотность воздуха при нормальных условиях ($\rho_0 = 1,205$ кг/м³); ρ — плотность воздуха при температуре формы в рассчитываемом сечении кг/м³ ($\rho = 352,32/T$).

Количество выделившихся газов рассчитывают по уравнению (9.1). Численные значения параметров b—f следующие ($P = 50 \dots 70$ кПа):

	EVA (50 мкм)	EVA (100 мкм)	СЭВИЛЕН (100 мкм)
b	—0,26(—0,82)	0,10(0,91)	— 0,09(0,92)
c·10 ⁵	2,60(13,21)	3,39(2,46)	3,11(2,30)
d	—7,92(13,04)	1,98(—3,31)	7,88(—0,71)
e·10 ⁵	—6,46(—1,46)	—97,80(169,00)	— 356,00(350,00)
f	942,40(—559,3)	— 0,30(2570,4)	—3238,50(1434,2)

Значения энергии активации ΔE и константы K_0 для различных полимерных пленок следующие ($P = 50 \dots 70$ кПа):

	EVA (50 мкм)	EVA (100 мкм)	СЭВИЛЕН (100 мкм)
ΔE , кДж/моль	24,7(36,7)	34,5(27,7)	25,6(30,6)
K_0	3,6(8,2)	7,6(2,4)	4,5(4,7)

На рис. 9.5—9.7 приведены примеры результатов расчета на ЭВМ интенсивности газовыделения, общего количества выделившихся газов и положение зоны фильтрации при литье чугуновых отливок с толщиной стенки 40 мм (время кристаллизации $\tau_{кр} = 432$ с).

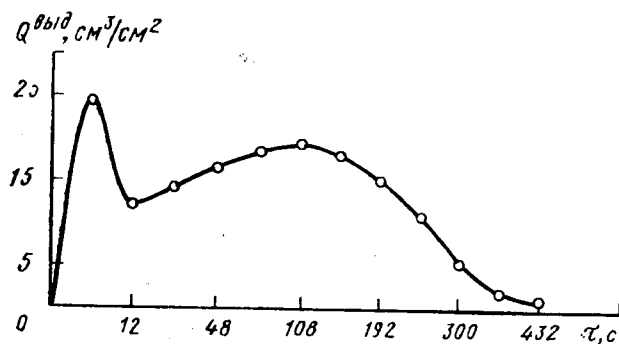


Рис. 9.5. Интенсивность газовыделения в ВПФ в различные моменты времени

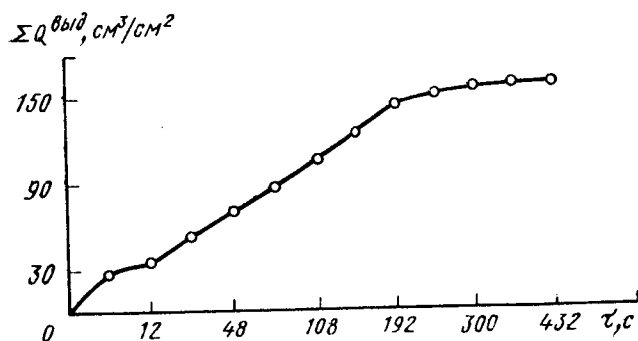


Рис. 9.6. Общее газовыделение в ВПФ

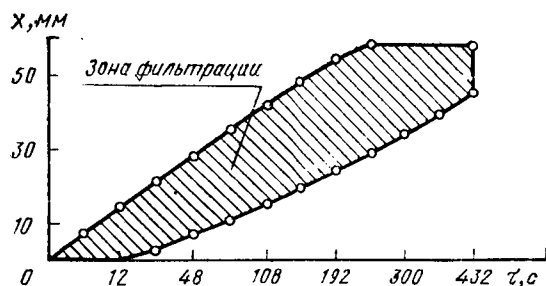


Рис. 9.7. Положение зоны фильтрации в поверхностном слое ВПФ

Наполнитель — кварцевый песок ИКО16А, полимерная пленка — СЭВИЛЕН толщиной 100 мкм. Сначала при заливке формы отмечается скачкообразное выделение газов (см. рис. 9.5) — первый пик, затем интенсивность газовыделения падает, а далее образуется второй, более продолжительный по времени пик. Кривая интенсивности газовыделения характеризует собой физику процесса. Действительно, под действием теплового удара пленка плавится и начинает разлагаться на газообразные компоненты. Одновременно под действием перепада давлений в ВПФ жидкая газифицирующая пленка фильтруется в поверхностные слои наполнителя формы и конденсируется на холодных зернах песка. Вследствие этого интенсивность газовыделения уменьшается. Затем происходит нагрев поверхностных слоев наполнителя теплом отливки, в результате чего постепенно возрастает интенсивность газообразования. Далее, с уменьшением газотворного запаса фильтрата интенсивность газовыделения постепенно вновь уменьшается. Деструкция пленки полностью заканчивается через 9...12 мин от начала заливки (для чугуна и литья).

Надо отметить, что при толщине стенки отливок до 30 мм кристаллизация прекращается ранее окончания процесса газовыделения. Это свидетельствует о том, что вокруг отливки во время ее затвердевания имеется слой наполнителя, содержащего фильтрат. При толщине стенок более 30 мм кристаллизация по верхностного слоя отливки практически полностью осуществляется в условиях, когда деструкция пленки в слое формы, контактирующем с отливкой, уже завершена и весь несвязанный материал в разгерметизированном состоянии контактирует с жидким металлом, воздействуя на него всей массой.

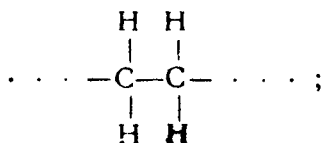
В результате прогрева формы теплом отливки газотворный слой в наполнителе меняет свое положение (см. рис. 9.7). Причем газовыделение в слое формовочного наполнителя, непосредственно прилегающего к поверхности отливки, прекращается через 10...15 с от начала контакта металла и пленки. В ходе перемещения фронта газовыделения в глубь формы постепенно расширяется зона фильтрации. Одновременно увеличивается слой наполнителя без фильтрата. При литье чугуна размягченная пленка и продукты деструкции фильтруются в поверхностный слой наполнителя до 60 мм.

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

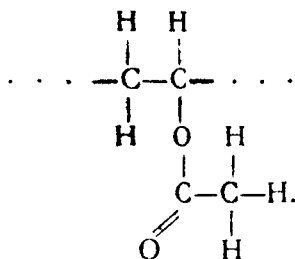
Приведенные расчеты показывают, что использование пленок EVA и СЭВИЛЕН предопределяет схожесть результатов как по количеству, так и по составу выделяющихся газов.

Состав парогазовой фазы, образующейся при термодеструкции полимерной пленки

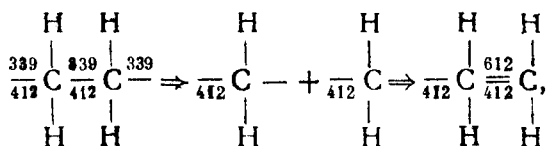
Пленки, используемые при изготовлении вакуумно-пленочной формы (EVA и СЭВИЛЕН), представляют собой сополимер этилена и винилацетата (их соотношение 1:2). Молекула этилена



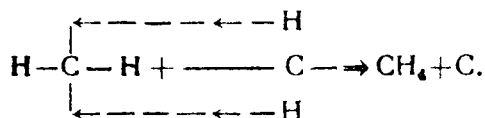
молекула винилацетата



Энергия разрушения связи Н—Н составляет 433 кДж/моль; О—О — 142; О=О — 491; С—С — 399; С=С — 613; С≡С — 837; С—Н — 412; С—О — 356; С=О — 741; Н—О — 460 кДж/моль. В соответствии с этим реакция термодеструкции этилена

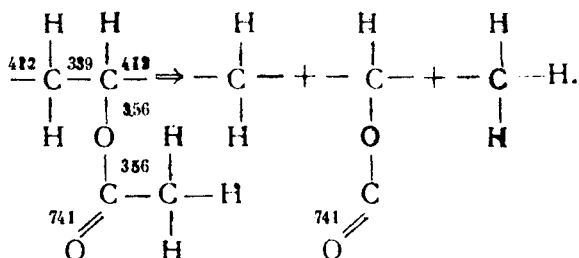


или

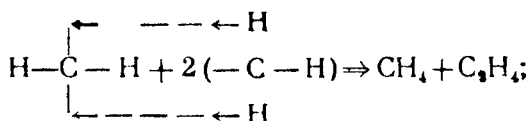


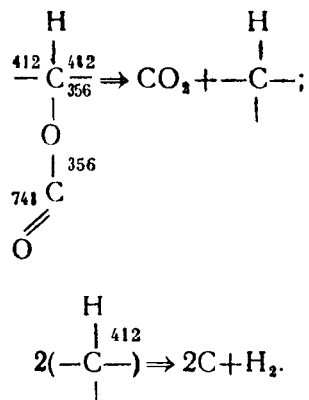
При низких температурах возможно образование углеводородов непредельного ряда (от С₃ до С₅).

Термодеструкция винилацетата:



Далее протекают реакции:





При низких температурах возможно образование уксусной кислоты CH_3COOH или уксусного альдегида (ацетальдегида) CH_3CONH , а также воды H_2O .

Таким образом, основными продуктами реакции разложения полимерной пленки должно быть C , CO_2 , CH_4 , H_2 , углеводороды от C_2 до C_5 , уксусная кислота или уксусный альдегид и вода.

Экспериментальное исследование состава парогазовой смеси на двух последовательно соединенных хроматографах ЛХМ-8МД и ХТ-8 с четырьмя газоадсорбционными насадочными колонками с использованием гелия в качестве газа-носителя при температуре 473 К было проведено А. Н. Гавришиным и М. Ю. Солнышковым. Состав парогазовой смеси в среде воздуха ($P=50$ кПа; соотношение воздуха и продуктов деструкции 1:1) дан в табл. 35, а в среде воздуха, а также гелия при термоударе — в табл. 36. Из сравнения этих таблиц особенно заметно различие состава парогазовой смеси в области высоких температур при деструкции в атмосфере воздуха и в гелии. В первом случае уже при 1573 К газовая смесь состоит в основном из простейших газов, а во втором — из всей гаммы обнаруженных компонентов. Основная закономерность, наблюдаемая с повышением температуры, — это увеличение концентрации водорода и, соответственно, уменьшение концентрации паров воды. Пиролиз в среде гелия позволяет установить, что метан образуется из газов группы $\text{C}_3 \dots \text{C}_5$, а вода — из материала полимерной пленки при термодеструкции.

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

Состав парогазовой смеси, образующейся при термодеструкции на воздухе полимерной пленки

Марка пленки	T, К	τ, с	Компоненты, % по объему													
			CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	Изо- C ₄ H ₁₀	Н- C ₄ H ₈	Изо- C ₄ H ₈	T- C ₄ H ₈	Н- C ₅ H ₁₂	H ₂ O
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
EVA	1573	0	6,1	64,1	4,2	15,0	10,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1573	10	2,8	59,0	7,4	26,3	4,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1573	60	—	40,9	12,3	44,3	2,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1573	180	—	19,9	17,4	62,2	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1373	0	21,7	40,9	2,8	8,0	18,9	6,1	—	0,4	—	—	—	0,2	—	0,6
»	1373	10	16,4	45,3	3,4	10,6	19,0	5,0	—	0,1	—	—	—	—	—	0,2
»	1373	60	13,4	51,1	3,4	10,9	18,5	2,5	—	0,1	—	—	—	—	—	0,1
»	1373	180	6,1	25,5	13,2	47,1	6,5	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1173	0	30,7	22,1	2,7	9,8	13,5	10,9	—	3,4	—	—	—	0,8	—	6,1
»	1173	10	27,7	23,0	5,5	14,4	9,2	10,0	—	3,4	—	—	—	0,7	—	6,4
»	1173	60	19,5	24,7	8,6	27,3	7,5	7,9	—	1,3	—	—	—	0,4	—	2,8
»	1173	180	7,5	18,9	14,5	48,2	7,0	3,7	—	—	—	—	—	—	—	0,5
»	973	0	19,6	4,0	8,0	21,5	6,4	7,1	2,0	6,7	0,2	1,4	Следы	1,2	0,3	21,6

Окончание табл. 35

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
ЕВА	973	10	22,1	7,2	7,6	26,2	4,6	7,0	—	6,6	0,2	1,3	—	1,1	0,3	15,8
»	973	60	19,8	14,4	8,1	27,8	4,3	6,1	—	4,9	0,2	1,0	—	1,0	0,2	12,2
»	973	180	8,2	6,2	15,4	54,6	1,4	3,5	—	3,0	Следы	0,1	—	0,1	—	7,5
СЭВИЛЕН	1573	0	6,6	57,2	5,0	17,9	11,2	2,1	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1573	10	2,4	55,6	8,6	30,5	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1573	60	0,5	43,2	12,0	42,7	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1573	180	3,5	12,5	16,7	54,6	11,1	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1373	0	23,3	37,7	4,7	14,9	11,5	6,1	—	0,5	—	—	—	0,2	—	1,1
»	1373	10	18,9	37,7	5,7	16,5	15,1	4,0	—	0,5	—	0,2	—	0,2	—	1,0
»	1373	60	12,0	44,5	6,1	19,7	14,3	2,7	—	0,3	—	0,1	—	0,1	—	0,2
»	1373	180	3,5	12,5	16,7	54,6	11,1	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—
»	1173	0	26,6	13,0	5,1	14,3	7,3	10,4	0,7	5,0	0,4	0,5	0,1	1,3	—	15,3
»	1173	10	23,2	12,9	5,7	16,2	12,4	9,9	0,7	4,8	—	0,2	Следы	0,9	—	13,1
»	1173	60	18,6	23,8	7,6	26,4	12,2	5,6	0,2	1,4	—	Следы	—	0,5	—	3,7
»	1173	180	13,7	1,7	18,9	54,8	8,1	2,0	—	0,5	—	—	—	—	—	0,3
СЭВИЛЕН	973	0	22,2	6,5	6,0	21,8	4,3	8,7	2,1	7,4	—	1,4	0,1	1,8	0,5	17,2
»	973	10	18,3	3,3	8,5	36,1	8,1	4,9	1,2	4,3	0,2	1,0	Следы	0,9	0,2	13,0
»	973	60	16,6	9,6	9,6	38,5	7,5	4,4	0,7	4,0	0,1	0,9	—	0,9	0,2	7,0
»	973	180	13,0	1,0	16,8	59,0	4,9	1,3	—	1,3	—	Следы	—	Следы	—	2,7

Состав парогазовой смеси, образующейся при термоударе полимерной пленки

Среда	T, К	Марка пленки	Компонент, % по объему									
			CO ₂	H ₂	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	C ₂ H ₄	C ₃ ...C ₅	H ₂ O	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Воздух	1773	Е	16,40	32,60	4,70	30,40	5,70	2,00	5,85	0,90	1,33	
	1773	С	22,20	27,30	4,90	25,40	7,10	2,26	8,27	1,17	1,30	
	1573	Е	19,80	21,70	5,17	32,70	3,16	0,70	12,70	2,60	1,47	
	1573	С	18,90	18,50	3,60	33,30	4,90	3,10	12,70	3,00	2,30	
	1273	Е	21,00	19,40	3,86	31,28	9,10	1,90	5,20	2,46	5,80	
	1273	С	20,20	15,10	3,60	29,50	10,20	2,95	6,20	2,65	7,70	
	973	Е	14,40	0,76	4,76	35,00	—	6,03	14,70	3,45	20,90	
	973	С	16,00	0,99	5,04	37,90	—	3,33	13,10	4,43	19,20	
Гелий	1773	Е	23,70	45,16	—	—	14,40	3,35	10,26	2,57	0,70	
	1773	С	22,80	43,54	—	—	13,80	4,12	11,77	3,40	0,57	
	1573	Е	30,08	38,70	—	—	11,50	1,27	14,50	2,88	1,70	
	1573	С	29,10	37,30	—	—	10,00	1,57	15,10	4,42	1,70	
	1273	Е	37,80	15,70	—	—	7,70	—	21,90	12,49	4,30	
	1273	С	38,80	13,30	—	—	7,60	0,10	22,30	12,94	3,70	
	973	Е	29,40	—	—	—	—	4,38	17,76	29,96	21,50	
	973	С	29,15	1,13	—	—	—	4,52	19,60	25,30	19,70	

Условные обозначения: Е — пленка EVA, С — пленка СЭВИЛЕН.

Поэтому достаточно привести состав газов, образующихся при термодеструкции пленки СЭВИЛЕН в течение 3 с на воздухе, % по объему:

Газ	1173 К	1573 К
CO ₂	19,8	28,2
H ₂	37,0	29,0
O ₂	3,7	2,7
N ₂	22,9	29,2
CH ₄	5,6	2,9
CO	2,7	—
C ₂ H ₄	3,3	5,1
C ₃ ... C ₅	0,3	1,6
H ₂ O	0,2	1,3

Новый материал — полимерная пленка МИРАВИТЭН по термодеструкции мало отличается от предыдущих, за исключением отсутствия СО во всем исследуемом интервале температур. Приведем состав газов, образующихся при пиролизе пленки МИРАВИТЭН в течение 3 с на воздухе, % по объему:

Газ	1773 К	1573 К	1273 К	973 К
CO ₂	18,7	18,3	22,5	25,2
H ₂	21,1	16,6	11,3	6,4
N ₂	38,0	38,7	37,5	39,6
O ₂	7,4	7,0	6,5	3,6
CH ₄	8,0	11,7	6,9	3,6
C ₂ H ₄	3,5	3,0	3,0	2,9
C ₃ ... C ₅	1,3	0,5	2,0	2,4
H ₂ O	1,8	3,2	7,2	11,7

Количество и состав парогазовой смеси дает возможность рассчитать процесс взаимодействия ее с материалом отливки при заливке формы и последующем охлаждении отливки. Знание этого необходимо для управления технологическими режимами изготовления отливки и формирования ее эксплуатационных свойств.

Глава 10. ФИЛЬТРАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РАСПЛАВА В ПОРЫ ПЕСЧАНОЙ ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЫ

Большинство литейных форм, исключая металлические, имеют пористое строение. При заполнении формы жидкий расплав повторяет ее внутреннюю очертания и стремится проникнуть в поры между частями формы. Металл скрепляет частицы формовочной смеси (рис. 10.1), что вызывает повышенный износ инструмента при механической обработке отливок и ухудшает товарный вид литья.

Знание закономерностей проникновения металла в поры стенки литейной формы необходимо для правильного выбора зернового и химического состава смеси. Силами, способствующими проникновению металла в поры формы, являются гидростатический напор и поверхностное натяжение; параметрами, препятствующими



Рис. 10.1. Металл, проникший между зерен формовочной смеси ($\times 100$)

проникновению металла, являются газовое давление в форме и низкая температура ее прогрева.

Жидкий металл не может проникнуть в глубь формы, если ее температура ниже температуры ликвидуса металла. Таким образом, максимальная глубина проникновения жидкого металла лимитируется глубиной прогрева формы до температуры плавления металла. Движение жидкого металла в порах формы подчиняется законам термодинамики.

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

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

Рассмотрим систему при следующих допущениях:

- 1) движение расплава проходит в единичном капилляре произвольного радиуса R_i , имеющем температуру расплава;
- 2) металлический расплав представляет собой несжимаемую жидкость. Действительно, для большинства металлов коэффициент сжатия $\beta = (20 \dots 200) \cdot 10^{-6}$ Па;
- 3) в тонком пограничном слое изменение всех величин в направлении, перпендикулярном поверхности твердого тела, происходит быстрее, чем в тангенциальном направлении;
- 4) движение расплава в капилляре настолько медленное, что может быть описано законами стационарного движения. При малых скоростях течение жидкости имеет ламинарный характер. Действительно, при эффективном сечении капилляра $4 \cdot 10^{-5}$ м ламинарное течение расплава чугуна (стали) будет наблюдаться вплоть до скорости 11 м/с ($Re=2400$; $v=0,26$ м/с при $Re=60$). Обычно скорость фильтрации расплава металла в поры формы не превышает 1 мм/с;
- 5) расплав течет вдоль капилляра в направлении x (течений в других направлениях нет). Круговым движением расплава в капилляре пренебрегаем;

6) диаметр капилляра значительно меньше его длины. При этом условии можно пренебречь влиянием кривизны поверхности головной части капилляра на характер движения расплава;

7) на поверхности расплава, заполняющего капилляр, действует капиллярная сила

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

где σ — поверхностное натяжение расплава, Н/м; θ — угол смачивания материала формы расплавом, град;

8) внешнее избыточное давление на поверхность расплава намного меньше капиллярного. В реальной песчаной форме избыточное давление газовой среды составляет 2 кПа, в то время как капиллярное давление для указанного ранее капилляра 200 кПа.

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

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

где dP/dx — градиент давления в движущемся металле.

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

$$\frac{dP}{dx} = \frac{\Delta P}{x}, \quad (10.1)$$

где ΔP — перепад давления в капилляре на участке длиной x .

Для вертикально расположенного цилиндрического капилляра

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{R_i} \cos \theta - \rho g x, \quad (10.2)$$

где ρ — плотность жидкого металла, кг/м³.

После подстановки формулы (10.2) в формулу (10.1) получаем

$$\frac{dP}{dx} = \frac{2\sigma/R_i (\cos \theta - \rho g x)}{x}; \quad (10.3)$$

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

где h — максимальная высота подъема металла в капилляре.

Расчетная скорость капиллярного проникновения стали, заливной в песчаную форму при 1750 К ($\sigma=1,6$ Дж/м²; $\theta=135^\circ$; $\eta=2,5\ldots 4,5$ мПа·с; $R=20\ldots 4$ мкм), составляет 2...10 мм/с, что хорошо согласуется с опытными данными К. Фурзунда.

Продолжительность движения жидкого металла по капилляру определяют по уравнению

$$\tau = \int_0^x \frac{1}{v} dx. \quad (10.4)$$

С учетом формулы (10.3)

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

Решением этого уравнения является

$$\tau = \frac{4\eta h^3}{\sigma R_i \cos \theta}. \quad (10.5)$$

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

Формула (10.5) выведена при условии, что высота подъема металла в капилляре есть величина постоянная. Однако эта формула справедлива и в более общем случае. Действительно, при подъеме жидкого металла по цилиндрическому капилляру меняется как статический напор ρgh , так и путь $h-x$, пройденный металлом в капилляре (рис. 10.2). В этом случае член формулы (10.5), учитывающий градиент давления, можно представить в виде

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

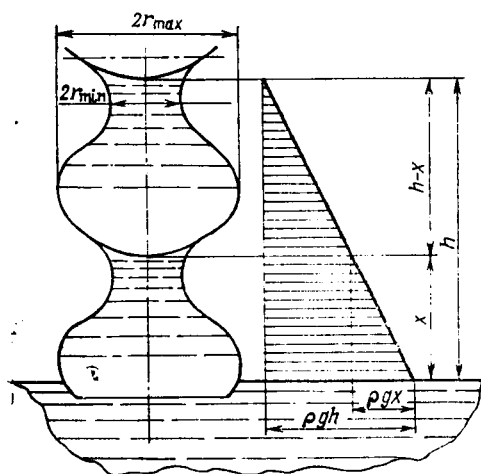


Рис. 10.2. Движение расплава по капилляру переменного сечения

Продолжительность подъема жидкости в капилляре на высоту h

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

Решением этого уравнения является

$$\tau = \frac{4\eta h^3}{\sigma R_i \cos \theta}.$$

Эта формула ничем не отличается от формулы (10.5). Следовательно, ею можно пользоваться для расчета продолжительности проникновения жидкого металла в поры формы.

Можно доказать, что при движении по горизонтальному каналу время проникновения металла на глубину h определяется по формуле (10.5).

Поры в стенке литейной формы имеют самое разнообразное сечение. Для определения времени и глубины проникновения жидкого металла в поры литейной формы используют два метода: 1) задают определенную периодичность изменения формы сечения капилляра; 2) вводят в формулу (10.1) поправочный коэффициент, учитывающий форму капилляров. Более точным, хотя и более сложным, является первый метод. Второй чаще используют в производстве, но он не дает возможности установить закономерность изменения времени проникновения металла в поры формы в зависимости от зернового состава смеси.

Форму струек металла, проникших в поры, при рассмотрении их под микроскопом (см. рис. 10.1) можно описать в первом приближении уравнением синусоиды с периодом λ :

$$R_i = \alpha + \beta \sin(\gamma h), \quad (10.6)$$

где

$$\alpha = 1/2(R_1 + R_2); \quad \beta = 1/2(R_1 - R_2); \quad \gamma = 2\pi/\lambda.$$

Высота подъема жидкости при равновесии должна быть такой, при которой

$$v = \frac{\partial x}{\partial \tau} = 0. \quad (10.7)$$

После подстановки (10.2) в (10.4) с учетом (10.7) получаем

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{\alpha + \beta \sin(\gamma h)} - \rho g h = 0.$$

Это равенство справедливо для различных значений h_i , причем все действительные и положительные значения находятся в пределах

$$h_{\min} \leq h_i \leq h_{\max};$$

$$h_{\min} = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g} \frac{1}{\alpha - \beta};$$

$$h_{\max} = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g} \frac{1}{\alpha + \beta}.$$

Таким образом, глубина проникновения жидкого металла в поры формы не является величиной постоянной и может меняться в довольно широком диапазоне (гистерезис проникновения). Глубина проникновения будет зависеть от свойств формы (размера пор и их геометрии).

Гистерезис проникновения увеличивается при уменьшении размера зерен смеси. Поэтому глубина проникновения металла в поры формы может увеличиваться в случае применения мелко-

зернистой смеси. Влияние размера зерна на глубину проникновения жидкой стали в поры формы:

Средний диаметр зерна, мкм 128 90

Глубина проникновения, мм 0,1 0,18

Движение жидкого металла в порах литейной формы в интервале $h_{\min} \leq h_i \leq h_{\max}$ происходит скачкообразно, с задержкой: в широких частях капиллярах — при наличии смачивания; в узких — при несмачивании материала формы жидким металлом. Для дальнейшего продвижения после задержки необходимо внешнее воздействие (например, дополнительное внешнее давление на металл). В результате жидкий металл пройдет узкую часть капилляра и вновь задержится в следующем расширении. Чем больше отличаются по размеру частицы формовочной смеси, тем больше гистерезис проникновения металла.

Внешнее давление влияет незначительно на глубину проникновения жидкого металла в поры стенки формы и существенно — на шероховатость поверхностного слоя отливки. Так как формовочные смеси подбирают из условия несмачиваемости их жидким металлом, силы капиллярного давления препятствуют проникновению металла в поры формы.

Если давление металла на стенку формы превысит капиллярное давление, то металл проникает в поры формы на глубину до половины диаметра частиц (при условии, что стенка формы холодная). Проникновение в глубь формы лимитирует изотерма температуры плавления металла. Давление, при котором начинается проникновение металла в поры слоя формы, зависит от угла смачивания и называется *критическим*. Приведем критические давления для некоторых формовочных смесей, кПа:

Хромомагнетитовая смесь:	
с жидким стеклом	250
содержащая 5% сульфитно-спиртовой барды	60
Песчано-глинистая смесь:	
с жидким стеклом	60
с пылевидным кварцем и жидким стеклом	150
Хромистый железняк:	
с жидким стеклом	250
содержащий 3% сульфитно-спиртовой барды	60
Магнетит с жидким стеклом*	60

* 6% жидкого стекла и 1..1,5% 10%-го раствора NaOH.

Если формовочная смесь смачивается жидким металлом, то металл проникает в поры формы независимо от внешнего давления и металлостатического напора. В этом случае глубина проникновения металла зависит от глубины прогрева формы до температуры плавления металла. Внешнее давление будет способствовать такому проникновению, облегчая продвижение металла в узких капиллярах.

Глубину проникновения металла в поры формы можно уменьшить закупоркой пор специально введенными в формовочную смесь мелкодисперсными наполнителями (например, пылевидным кварцем, цирконовой мукой, асбестовой крошкой и др.). Имея большую площадь поверхности, смесь мелких и крупных зерен обладает повышенной теплоемкостью и низкой теплопроводностью. Нагреваясь в более тонком слое до высоких температур, смеси в результате тер-

мического расширения дополнительно уплотняются, отсекая проникающие струйки металла и затрудняя его дальнейшее перемещение. Механические свойства формовочной смеси не ухудшаются при введении 20...30% мелкозернистой фракции.

Глубина проникновения металла в поры формы зависит от степени уплотнения формы. Например, повышение плотности с 1400 кг/м³ (твердость 65 ед.) до 1600 кг/м³ (твердость 85 ед.) удваивает критическое давление проникновения металла. Это связано с тем, что при увеличении плотности глина выжимается с поверхности частиц в поры и закупоривает их. В результате повышенную чистоту поверхности следует ожидать на отливках, полученных в формах с использованием высоких давлений.

Давление жидкого металла на стенку формы влияет главным образом на скорость и лишь незначительно — на глубину проникновения металла в поры формы. Эту закономерность подтверждает следующий опыт. Песчано-глинистый стержень помещали в пресс-форму литья под давлением так, что одна из его плоскостей сообщалась с атмосферой. В пресс-форму заливали сталь Х18Н9Т при температуре 1870 К. Металл не проникал в поры стержня в местах, где толщина отливки не превышала 4...5 мм, даже при давлении в полости пресс-формы до 46 МПа. В местах большей толщины отливки стержень успевал прогреться на достаточную глубину и расплав проникал в поры стенки.

Механизм фильтрации расплава в поры стенки литейной формы

Попадая в полость литейной песчаной формы, расплав повторяет микрошероховатость поверхностного слоя формы. Точность воспроизведения зависит от поверхностного натяжения на границе расплав — форма и угла смачивания θ . В головной части фильтра интенсивно охлаждается. Скорость охлаждения расплава можно приближенно оценить, если принять, что расплав с коэффициентом теплоотдачи α_1 охлаждается в капилляре с постоянной температурой $T_{кр}$. При ламинарном движении расплава в круглом капилляре диаметром d_k коэффициент α_1 определяют из условия

$$\alpha_1 = 1,61 \left(\frac{\lambda^2 \omega C_p}{y d_k} \right)^{1/3}, \quad y \leq 0,08 \frac{\bar{\omega} d_k^2}{a}.$$

Принимая для СЧ20 $\lambda = 42$ Вт/(м·К), $C = 838$ Дж/(кг·К), $\rho = 7200$ кг/м³, $\bar{\omega} = 0,01$ м/с, $r = d_k/2$ (где r — радиус капилляра, м), $R = r/2 = d_k/4$ (где R — приведенный размер капилляра), получаем

$$\alpha_1 = \frac{763}{(y d_k)^{1/3}} = \frac{480,65}{(y R)^{1/3}},$$

где y — расстояние от заданного сечения капилляра до поверхности отливки (входа в капилляр).

Значения α_1 и Bi , приведенные в табл. 37, свидетельствуют о большой интенсивности теплообмена в «головной части» фильтра.

Учитывая переменную (по сечению капилляра) скорость охлаждения, время кристаллизации расплава в капилляре можно определить по модифицированному уравнению Хворина:

$$t_1 = \left[\frac{C_1 \rho_2 R (T_{зл} - T_{кр})}{1,128 b_2 (T_{зл} - T_{ф})} \left(1 + \frac{b_2}{b_1} \right) \right]^2, \quad (10.8)$$

где R — приведенный размер капилляра.

Расчетные значения α_1 и Bi для капилляров различного сечения

Параметр	Значение при $R \cdot 10^6$, мм			
	2,5	12,5	25	250
Коэффициент теплоотдачи $\alpha \cdot 10^{-5}$, $м^2/с$:				
при $y=1$ мм	3,50	2,07	1,64	7,63
при $y=2$ мм	2,81	1,64	1,30	0,61
при $y=10$ мм	1,64	0,96	0,76	0,35
Критерий Bi :				
при $y=1$ мм	8,34	4,93	3,91	1,82
при $y=2$ мм	13,40	7,83	6,21	2,88
при $y=10$ мм	39,10	22,90	18,20	8,43

Анализ расчетов при $T_{\text{зал}} - T_{\text{кр}} = 140$ К показывает, что в первоначальный момент, когда разница температур ($T_{\text{кр}} - T_{\text{ф}}$) достаточно велика, расплав в узком сечении капилляра практически мгновенно затвердевает. С целью проверки этого предположения в пресс-форму литья под давлением помещали песчаный стержень, изготовленный из плакированного пульвербакелитом ПК-104 песка КОО63А. На поверхность песчаного стержня наносили маршаллитовую краску с этилсиликатом (толщина покрытия 0,02...0,03 мм). На пресс-форме с нерабочей стороны песчаного стержня устанавливали венты.

Отливки изготавливали из стали Х18Н9Т, температура запрессовки 1873...1923 К (1600...1650 °С). Отливка представляла собой пластину шириной 30 мм, толщиной 5 и 30 мм. Общее усилие прессования 0,5...1,3 МПа.

После охлаждения отливку вместе со стержнем извлекали из пресс-формы. Как показали результаты эксперимента, поверхность отливки в местах с малым сечением (до 5 мм) оказалась с малой шероховатостью, а в местах с большим сечением — со значительным пригаром.

Время прогрева поверхностного слоя формы до T_d на глубину около 1 мм при толщине стенки отливки 20 мм составляет 200...300 с. Если в это время провести выбивку отливки (помня о том, что сердцевина ее еще находится в твердо-жидком состоянии), то на поверхности этой отливки следов пригара не обнаруживается.

По мере прогрева формы теплом отливки головные части струек расплава в капиллярах формы расплавляются. К этому времени температурный «напор» на границе головная часть потока — стенка капилляра уменьшается, что значительно увеличивает время кристаллизации расплава в капиллярах формы (табл. 38). Увеличению времени кристаллизации способствует и то, что теплопроводность металла много больше, чем теплопроводность формы (в данном случае 42 и 1,18 Вт/(мК) соответственно). Следова-

Время кристаллизации чугуна СЧ20
в песчано-глинистой форме (по уравнению Хворинова)

Разница температур ($T_{\text{залив}} - T_{\text{ф}}$), К	Время кристаллизации t_1 , с			
	при приведенном размере $R \cdot 10^6$, мм			
	2,5	12,5	25	250
1300	$861 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-3}$
1200	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
1000	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
800	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
600	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
400	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-2}$
100	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,37
50	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$	5,49
10	$1,4 \cdot 10^{-2}$	0,343	1,37	137,2

тельно, плотность теплового потока в головной части струйки металла значительно превышает плотность теплового потока в материале формы (условие $Bi < 1$).

Расплавление головной части струйки металла не приводит к развитию капиллярной фильтрации. Это связано с переменной формой сечения капилляров и гистерезисом глубины капиллярной фильтрации. Для нового движения расплава в капилляре необходимо внешнее воздействие (возмущение). Им могут быть: изменение металлостатического напора (во время заливки формы); микровзрывы в полости литейной формы; «хлопки» газового потока при выходе из формы в атмосферу цеха; вибрация и т. д. В результате внешнего воздействия расплав перемещается в глубь стенки формы до следующего сужения ($\theta < 90^\circ$) или расширения ($\theta > 90^\circ$). Следующее перемещение требует очередного внешнего воздействия и будет продолжаться до тех пор, пока температура в головной части фильтра не опустится ниже некоторого значения $T_{\text{ост}} > C_c$.

Таким образом, глубина фильтрации расплава контролируется глубиной прогрева поверхностного слоя литейной формы до температуры $T_{\text{ост}}$. Характер движения расплава в капиллярах определяется их геометрией и в реальной форме имеет скачкообразный характер. Впервые экспериментально это обнаружил К. Фурзунд (1953 г.).

Неоднородность формы по объему и неравномерность уплотнения приводят к тому, что при «одинаковых» внешних условиях (P_k , σ , θ , $T_{\text{залив}}$, $T_{\text{кр}}$, $T_{\text{ф}}$ и др.) глубина фильтрации на соседних участках оказывается различной. Существенное влияние на глубину фильтрации расплава оказывает конфигурация отливки. Наличие тепловых узлов и стержней ведет к значительному перегреву материала формы и, как следствие, к увеличению пригара. На рис. 10.3 10.4 отражена фильтрация расплава металла в поры стенки фор-

мы и стержня соответственно. Из них видно, что глубину фильтрации лимитирует температурное поле формы.

Глубину фильтрации расплава в поры формы можно уменьшить закупоркой пор, специально введя для этого в формовочную смесь мелкодисперсные материалы.

Вследствие особенностей гидродинамики фильтрации расплава в капилляры литейной формы и физико-химических процессов на границе металл — форма температура остановки расплава $T_{ост}$ может оказаться менее $0,8(T_{л}-T_c)+T_c$ и даже $T_{ост}<T_c$. На последнее обстоятельство, в частности, указывал А. М. Михайлов, отмечая, что при фильтрации расплава в капилляры литейной формы температура в фиксированном сечении канала повышается. Разницу температур в заданном сечении и на поверхности отливки (вход в капилляр) можно вычислить по уравнению Баландина:

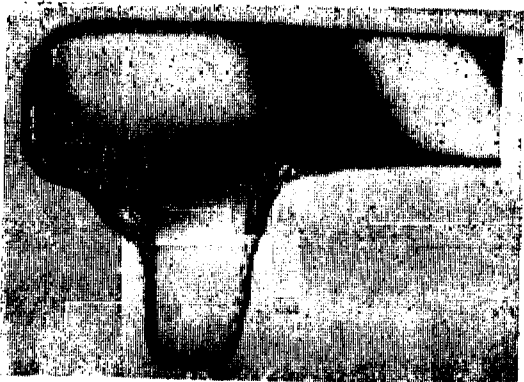


Рис. 10.3 Пригар на отливке «Тормозной барабан»

$$\vartheta_{зал} - \vartheta_1 = \frac{1,13 b_s \vartheta_{зал}}{C \rho r_k} \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\tau - \frac{y_0^2}{\omega}} \right), \quad (10.9)$$



Рис. 10.4. Пригар на стержне (светлое пятно — проволочный каркас диаметром 5 мм)

где y_0 — расстояние от заданного сечения капилляра до поверхности отливки.

По экспериментальным данным К. Фурзунда, $\bar{\omega} = 1 \cdot 10^{-3}$ м/с. Для песка 1КО2Б $r_k = 2,2 \cdot 10^{-5}$ м. Принимая $\vartheta_{зал} = 1520$ К, получим значения $\vartheta_{зал} - \vartheta_1$, приведенные в табл. 39.

Таким образом, температура фильтрующего расплава выше, чем температура неподвижного расплава в капилляре формы. Кроме того, фильтрация резко увеличивает поверхность и, следовательно, массу расплава, контактирующего с материалом и газовой средой литейной формы.

Если газовая фаза восстановительная, то происходит насыщение

Разница температур ($\vartheta_{\text{ал}} - \vartheta_1$)
в потоке расплава СЧ20 в горизонтальном канале
песчано-глинистой формы

τ , с	Разница температур ($\vartheta_{\text{ал}} - \vartheta_1$), К						
	при расстоянии λ_0 , мм						
	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2	5
1	28,5	60,8	99,2	140,0	—	—	—
5	12,2	24,6	37,4	50,4	63,7	—	—
10	8,6	17,3	26,0	34,9	43,8	90,1	—
100	2,7	5,4	8,1	10,8	13,5	27,1	68,0
500	1,2	2,4	3,6	4,8	6,0	12,1	30,3
1000	0,8	1,7	2,6	3,4	4,3	8,5	21,4

струек расплава углеродом. В результате уменьшаются $T_{\text{л}}$ и $T_{\text{л}} - T_{\text{с}}$ (для чугунов), что ведет к большему прогреву поверхностных слоев литейной формы, а следовательно, и к большей глубине фильтрации. Изменение химического состава расплава ведет к изменению $T_{\text{л}}$ и $T_{\text{с}}$ фильтрата, создавая иллюзию фильтрации расплава при температурах $T_{\text{ост}} < T_{\text{с}}$, где $T_{\text{с}}$ относится к исходному составу.

Возрастание углеродного эквивалента увеличивает скорость фильтрации. В полости литейной формы при восстановительной газовой среде оба этих фактора имеют небольшое влияние, так как глубина прогрева до $T_{\text{ост}}$ меняется незначительно.

Совсем иная картина, когда газовая среда в полости литейной формы имеет окислительный характер. Свежеобразованные оксиды металла обладают повышенной активностью и, вступая во взаимодействие с материалом формы, способствуют образованию легкоплавких шлаков. Последние смачивают как материал формы, так и расплав. Угол смачивания снижается от $135 \dots 160^\circ$ в начальный период до $35 \dots 0^\circ$ в окислительной газовой среде. Наличие легкоплавких шлаков увеличивает конвективную составляющую теплообмена, а следовательно, и глубину прогрева литейной формы до $T_{\text{ост}}$. Капиллярные силы в этом случае способствуют фильтрации расплава и, тем самым, работе так называемого капиллярного насоса. Как следствие, глубина фильтрации резко возрастает, что ведет к увеличению пригара.

Таким образом, окислительно-восстановительные свойства газовой среды на границе раздела металл — форма оказывают существенное влияние на глубину фильтрации расплава, его величину и прочность сцепления с поверхностью отливки.

Глава 11. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМЕ МЕТАЛЛ—ФОРМА

Окисление поверхности отливок в среде кислорода

От чистоты поверхности в значительной степени зависят физико-механические свойства отливок. Литейная корочка, которая часто снимается при механической обработке, обладает повышенной прочностью, хорошей износостойкостью, повышенной коррозионной стойкостью. Оксиды снижают эти положительные свойства поверхности отливок.

Металл или сплав взаимодействуют с кислородом на границе раздела конденсированных фаз (твердое тело — газ, твердое тело — жидкость, жидкость — газ). Реакции, протекающие на поверхности раздела фаз, очень чувствительны даже к незначительным дефектам, будь они химического или кристаллографического происхождения. Наличие примесей в металле оказывает основное влияние на протекание поверхностных реакций. Ничтожное количество примесей, сконцентрированных в поверхностном слое (поверхностно-активные вещества), может вызвать селективное окисление. Кроме того, физические свойства оксидов, их коэффициент диффузии изменяются даже от следов примесей, что в значительной степени влияет на ход реакции взаимодействия металла с кислородом.

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

Адсорбция является обратимым процессом. Согласно И. Ленгмюру, изотерму адсорбции описывают формулой

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

или

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

Для газовой смеси

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

где K_1 и K_2 — константы, приближенно учитывающие притяжение адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат соответственно. Значения K_1 и $\Delta G_{\text{адс}}$ зависят от коэффициента θ заполненности поверхности.

Если между адсорбированными частицами существуют силы взаимного притяжения, то с увеличением θ возрастают K_i и $|\Delta G_{\text{адс}}|$. И, наоборот, если адсорбированные частицы взаимно отталкиваются, то с увеличением θ уменьшаются K_i и $|\Delta G_{\text{адс}}|$. Опыт показывает, что с увеличением θ константа равновесия адсорбции на никеле возрастает, а на серебре и платине — уменьшается.

При низких температурах возможны физическая и химическая адсорбции кислорода на поверхности металла. Количественно адсорбция характеризуется теплотой процесса, которая зависит от коэффициента заполненности θ поверхности. Как правило, с увеличением θ теплота адсорбции уменьшается. Зависимость теплоты адсорбции при 300 К от числа слоев n кислорода на никеле отражена на рис. 11.1. В справочниках обычно дают значения теплоты адсорбции при наиболее низкой степени заполненности поверхности. Приведем некоторые данные по теплоте образования оксидов и адсорбции кислорода:

Металл	Оксид	$\Delta H_{\text{обр.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{адс.}}$ кДж/моль
Ag	Ag ₂ O	—30,5	—226
Pd	PdO	—88,0	—101
Pt	PtO ₂	—71,0	—111
Cu	CuO	—172	—500
Co	CoO	—240	—500
Ni	NiO	—245	—628
Fe	Fe ₃ O ₄	—277	—
W	WO ₃	—280	—628

Значения теплот адсорбции на начальном ее этапе всегда больше значений теплот образования соответствующих оксидов. Кроме того, энергетически более выгодна связь металл — кислород адсорбированный, чем связь металл — кислород в оксиде. Таким образом, взаимодействие металла с кислородом начинается с адсорбции кислорода.

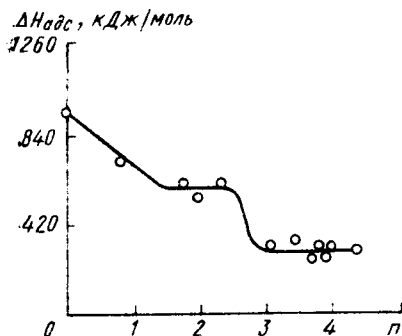


Рис. 11.1. Зависимость теплоты адсорбции от числа слоев атомов кислорода на никеле при 300 К

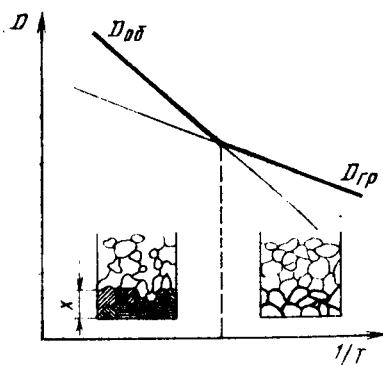


Рис. 11.2. Схема механизма диффузии кислорода в зависимости от температуры

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

Атомы кислорода на поверхности металла можно рассматривать как двумерный газ, который может диффундировать как по границам зерен металла, так и по всему объему. По данным С. Таммана, при высоких температурах энергия поверхностной (граничной) диффузии меньше объемной:

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

Под действием концентрационных сил атомы кислорода проникают внутрь металла. Изменение температуры в различной мере влияет на изменение коэффициентов граничной ($D_{\text{гр}}$) и объемной ($D_{\text{об}}$) диффузии. Из уравнения изохоры процесса можно сделать вывод, что при низких температурах преобладает граничная диффузия, а при высоких — объемная (рис. 11.2).

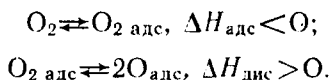
При диффузии кислорода по объему металла атомы металла и кислорода стремятся к пространственному распределению, которое имеется в оксиде. Такая перестройка требует значительной энергии активации.

Хемосорбированный кислород и кислород оксида не всегда четко различаются. На поверхности жидкого металла или достаточно крупного кристалла оксиды имеют определенную структуру, которую можно обнаружить рентгено- или электронографическими методами. В том случае, когда металл настолько измельчен, что размеры частиц не превышают размера нескольких элементарных кристаллических ячеек, или когда масса металла пориста, а поры сообщаются с окружающей средой, отличить хемосорбированный кислород от кислорода оксида практически невозможно.

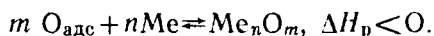
Хемосорбированный кислород изменяет физические и химические свойства металла. Например, поверхностная пленка кислорода может вызвать увеличение коэффициента упрочнения металла при одновременном возрастании хрупкости; угла смачивания металла оксидами (своими и оксидами других металлов); химической стойкости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

Термодинамика газового окисления металлов при отсутствии растворов

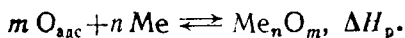
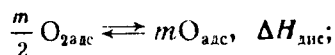
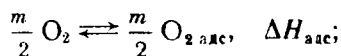
Процесс окисления металлов начинается с адсорбции кислорода и его диссоциации на поверхности металла:



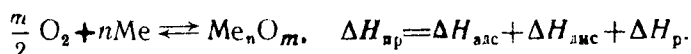
Адсорбированный атомарный кислород вступает во взаимодействие с металлом:



Разделить эти три процесса практически невозможно. Обычно их суммируют и рассматривают процесс окисления без деления на этапы (при этом пользуются правилом Гесса):



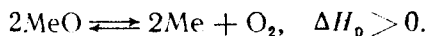
Алгебраическую сумму этих реакций представим в виде:



Энергия адсорбции кислорода на поверхности металлов и энергия его диссоциации близки по абсолютной величине, но противоположны по знаку. В связи с тем, что $\Delta H_{\text{адс}}$ для большинства металлов не известно, в предварительных термодинамических расчетах $\Delta H_{\text{адс}}$ и $\Delta H_{\text{дис}}$ считают взаимоскомпенсированными.

При расчетах процессов окисления в качестве независимых параметров (предикторов), как правило, выбирают температуру и давление в системе. Выбор этих предикторов определяет и силовую функцию — энергию Гиббса. Знак ΔG зависит от записи направления реакции: ΔG прямой реакции соответствует $-\Delta G$ обратной реакции.

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



В этом случае константа равновесия примет вид $K_p = P_{\text{O}_2}$, (при отсутствии растворов):

$$\Delta G_p = -RT \ln K = -RT \ln P_{\text{O}_2}. \quad (11.1)$$

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

Для реакций типа $2\text{MeO} \rightleftharpoons 2\text{Me} + \text{O}_2$ изменение энтропии¹ $\Delta S_p > 0$. Следовательно, с увеличением температуры значение ΔG будет уменьшаться.

Металлы с переменной валентностью образуют с кислородом несколько оксидов. Например: железо образует группу оксидов $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO}_3$; титан — $\text{TiO} - \text{Ti}_2\text{O}_3 - \text{Ti}_3\text{O}_5 - \text{TiO}_2$; медь — $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ и др. Чем выше валентность металла в окси-

¹ В реакциях диссоциации для абсолютного большинства устойчивых оксидов металлов $\Delta S > 0$. Исключение составляют CO и CO_2 , разлагающиеся с образованием свободного углерода, а также некоторые субоксиды металлов.

де, тем больше энергия его образования в пересчете на один атом металла. Это означает, что с повышением валентности металла термодинамическая прочность его оксидов уменьшается. Приведем некоторые свойства оксидов металлов:

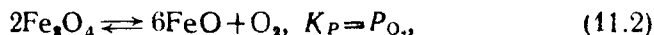
Оксид	ΔH° , кДж/моль	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$T_{пл}$, К
Fe ₂ O ₃	—1117,7	5,25	1838
Fe ₃ O ₄	— 821,3	5,20	1813
FeO	— 269,6	5,70	1633
CuO	— 162,0	6,42	1073
Cu ₂ O	— 173,2	6,11	1515
NiO	— 239,7	7,45	2228
TiO ₂	— 943,9	4,3	2143
Ti ₃ O ₅	—2458,7	—	2103
Ti ₂ O ₃	—1518,4	4,60	2103
TiO	— 518,4	4,90	Окисляется
Al ₂ O ₃	—1676,0	3,96	2323
AlO	— 558,0	—	
Al ₂ O	—1037,0	—	

Система Fe—O (по В. А. Кистяковскому). Изменение устойчивости оксидов железа проследим по диссоциации Fe₂O₃. При нагревании гематит, или красный железняк, Fe₂O₃ диссоциирует с образованием магнитного железняка:



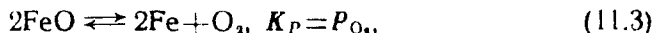
$$\ln P_{\text{O}_2} = -26066/T + 20,12.$$

При $T=1648$ К $P_{\text{O}_2}=20$ кПа. Это означает, что при 1648 К (1375 °С) гематит диссоциирует в атмосфере воздуха с образованием магнетита и кислорода. Дальнейший нагрев или уменьшение парциального давления кислорода ведут к диссоциации магнетита:



$$\ln P_{\text{O}_2} = -32056/T + \ln T + 14,56.$$

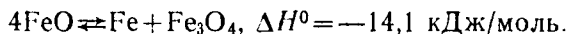
Еще более высокие температуры или дальнейшее понижение парциального давления кислорода ведут к диссоциации, или к полному восстановлению, закиси железа:



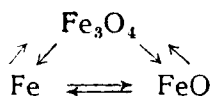
$$\ln P_{\text{O}_2} = -26868/T + \ln T + 8,41.$$

Термодинамические расчеты показывают, что железо не может существовать одновременно со всеми своими оксидами. Действительно, для системы Fe—FeO—Fe₃O₄—Fe₂O₃—O₂ число степеней свободы $S=-1$. Это означает, что такая система не может существовать ни при каких значениях температур и парциальных давлений кислорода (при $f=2$). Если исчезает одна из фаз, то

$\text{C}=0$. Такая система существует при строго определенных парциальном давлении кислорода и температуре. Изменение одного из параметров влияет на общее число фаз системы. При низких температурах закись железа неустойчива и распадается:



Повышение температуры способствует исчезновению либо Fe, либо Fe_3O_4 . В точке A сосуществуют четыре фазы: Fe, Fe_3O_4 , FeO и O_2 (рис. 11.3). Температуру T_A можно определить из условия сосуществования фаз:



$$(\ln P_{\text{O}_2})_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = (\ln P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}} = (\ln P_{\text{O}_2})_{\text{Fe}}$$

После подстановки значений упругости диссоциации оксидов железа, например из уравнений (11.2) и (11.3), получаем

$$-32056/T + \ln T_A + 14,46 = -26868/T_A + \ln T_A + 8,41,$$

откуда $T_A = 843 \text{ К}$. По результатам эксперимента, $T_A = 845 \text{ К}$.

Зависимость энергии Гиббса различных оксидов железа от температуры отражена на рис. 11.4. Значения упругости диссоциации оксидов железа приведены в табл. 40. В области I (см. рис. 11.4) устойчив гематит Fe_2O_3 , в области II — магнетит Fe_3O_4 , а в области III — устойчиво свободное железо.

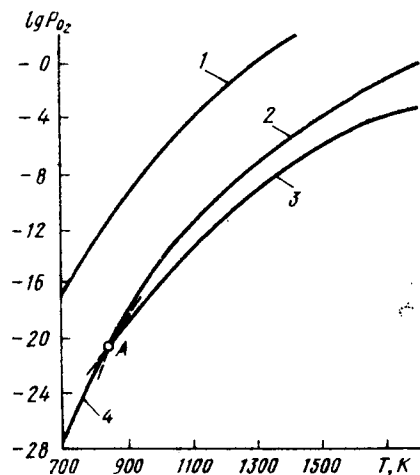


Рис. 11.3. Парциальное давление кислорода над оксидами железа при различной температуре: 1 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$; 2 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{FeO}$; 3 — $\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe}$; 4 — $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons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

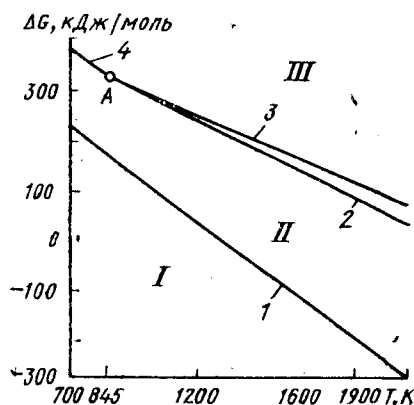


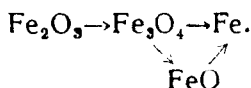
Рис. 11.4. Изменение энергии Гиббса для оксидов железа в зависимости от температуры (1—4 — как на рис. 11.3)

Упругость диссоциации оксидов железа

T, K	lg P _{O₂} [*]			
	Fe ₂ O ₃ ⇌ Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ ⇌ FeO	FeO ⇌ Fe	Fe ₃ O ₄ ⇌ Fe
700	—17, 12	—28, 39	—27, 13	—27, 45
845	—10, 72	—20, 45	—20, 46	—20, 44
1200	— 1, 60	—9, 07	—10, 90	—10, 40
1800	5, 64	0, 01	— 3, 26	— 2, 37
2000	7, 087	1, 83	— 1, 72	— 0, 75

* Давление P — в паскалях.

Таким образом, диссоциацию оксидов железа можно представить такой последовательностью:



Необходимо отметить, что в реальных (неравновесных) условиях в окалине на поверхности отливки могут сосуществовать все три оксида железа. Это связано с тем, что для достижения равновесия требуется определенное время, которое при низких температурах измеряется годами. Однако с течением времени один из неравновесных оксидов исчезает.

Рост оксидной пленки. Оксиды, образующиеся на поверхности, затрудняют дальнейшее окисление металла. Защитными при постоянной температуре являются пленки оксидов, которые удовлетворяют условию сплошности Пиллинга и Бедвортса: объем оксида должен быть больше объема металла, израсходованного на образование оксида, т. е. $V_{\text{ок}}/V_{\text{м}} > 1$, или

$$V_{\text{ок}}/V_{\text{м}} = (M_{\text{ок}}\rho_{\text{м}})/(M_{\text{м}}\rho_{\text{ок}}m) > 1,$$

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

Приведем значения отношений объемов оксида металла и самого металла:

Металл	Оксид	$V_{\text{ок}}/V_{\text{м}}$	Металл	Оксид	$V_{\text{ок}}/V_{\text{м}}$
K	K ₂ O	0,48	Al	Al ₂ O ₃	1,31
Li	Li ₂ O	0,57	Sn	SnO ₂	1,33
Na	Na ₂ O	0,59	Ni	NiO	1,52
Ca	CaO	0,63	Pt	PtO	1,56
Ba	BaO	0,73	Nb	NbO	1,57
Mg	MgO	0,79	Ag	AgO	1,58
Pb	PbO	1,15	Zn	ZnO	1,58

Металл	Оксид	$V_{ок}/V_{м}$	Металл	Оксид	$V_{ок}/V_{м}$
Zr	ZrO	1,60	Cr	Cr ₂ O ₃	2,02
Cu	Cu ₂ O	1,67	Fe	Fe ₃ O ₄	2,09
Be	BeO	1,67	Fe	Fe ₂ O ₃	2,14
Cu	CuO	1,74	Mo	MoO ₂	2,18
Co	CoO	1,75	Ta	Ta ₂ O ₅	2,32
Ti	TiO ₂	1,76	Co	Co ₂ O ₃	2,42
Fe	FeO	1,77	Nb	Nb ₂ O ₅	2,81
W	WO ₂	1,86	W	WO ₃	3,36
V	VO ₂	1,96	Mo	MoO ₃	3,45
Co	Co ₃ O ₄	2,00			

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

Но даже плотные защитные пленки оксидов не предохраняют полностью металл от окисления, причиной которого является перемещение или катионов металла, или анионов кислорода по слою оксидов. Катионы металла перемещаются следующим образом. Атомы кислорода, адсорбируясь на поверхности оксида, диссоциируют и, притягивая электроны металла, превращаются в ионы кислорода (прохождение электронов через пленку возможно путем взаимного обмена вдоль ионных цепей). Ионы кислорода, в свою очередь, притягивают катионы металла с поверхности оксида, образуя дополнительный слой оксидов. На освободившихся местах остаются пустоты, переходящие в оксидный слой (дефект Шоттки). В частности, они могут собираться на границе металл — оксид и образовывать поры. Подобный механизм перемещения катионов металла наблюдается, например, в оксиде меди CuO, магнетите Fe₃O₄ и, частично, в закиси никеля NiO. В этом случае поверхностный слой оксидных пленок повторяет вид и геометрию исходной поверхности металла, а также «наследует» внутренние напряжения поверхности металла.

В зависимости от механизма переноса окислителя скорость роста оксидной пленки описывают различными уравнениями.

Рост пористой пленки. Пленки, не образующие сплошного плотного покрытия, не являются защитными, так как кислород может сравнительно свободно проникать через них к поверхности металла. Скорость реакции в данном случае практически не зависит от толщины пленки. Эту скорость описывают уравнением химической реакции первого порядка:

$$dh/d\tau = K_v C,$$

где h — толщина образующейся пленки; τ — продолжительность окисления; K_v — константа скорости химической реакции; C — концентрация окислителя на поверхности металла, %.

После разделения переменных и интегрирования получаем

$$h = K_v \tau + \text{const}$$

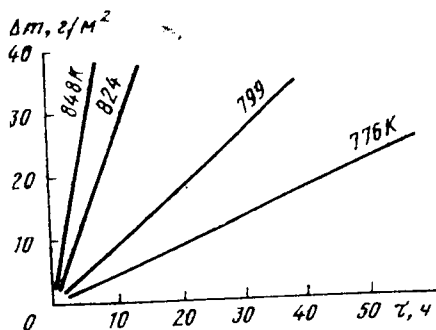


Рис. 11.5. Линейный закон роста пленки оксида магния на воздухе

— линейный закон роста толщины пленки, или, как говорят, скорость роста пленки. Действие этого закона можно наблюдать при окислении на воздухе щелочных металлов, магния (рис. 11.5), вольфрам молибдена (их оксиды при высоких температурах возгоняются), а также сплавов, содержащих значительное количество этих металлов.

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

Процесс образования сплошной защитной пленки может протекать в такой последовательности.

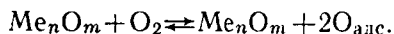
1. Переход ионов и электронов из металла в оксид



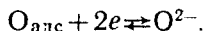
2. Перемещение ионов Me^{n+} и электронов в слое оксида Me_nO_m .

3. Перенос кислорода к поверхности раздела оксидная пленка — газ.

4. Адсорбция кислорода на поверхности оксидной пленки

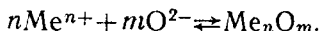


5. Ионизация адсорбированного кислорода



6. Перемещение ионов O^{2-} в слое оксида Me_nO_m .

7. Реакция образования оксида



Реакции, указанные в п. 2 и п. 6, протекают параллельно, остальные — последовательно. Суммарную скорость процесса представляет скорость самой медленной реакции: при низких температурах — это диффузия анионов и катионов, при высоких — реакция окисления. В первом случае скорость роста пленки описывают формулой

$$\frac{dh}{d\tau} = K_D \frac{C_0 - C}{h},$$

где K_D — коэффициент диффузии иона кислорода (например, в FeO или Fe_2O_3), либо иона металла (например, в CuO) в оксидной пленке; C_0 и C — концентрация кислорода на внешней и внутренней поверхностях оксидной пленки.

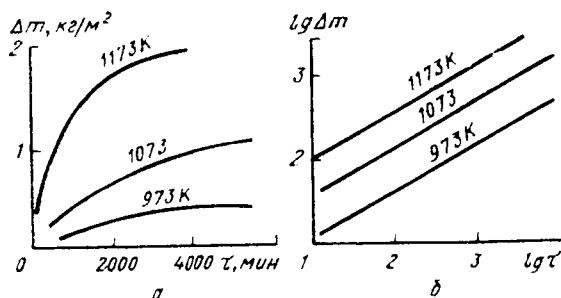


Рис. 11.6. Параболический закон роста пленки окиси железа на воздухе: а — в обычных координатах; б — в логарифмических

После разделения переменных и интегрирования получаем

$$h^2 = K_2 \tau + \text{const},$$

т. е. параболический закон роста (рис. 11.6).

Во втором случае, когда скорость роста пленки ограничивается скоростью реакции окисления и диффузией, суммарная скорость диффузионного и кинетического процессов

$$K_v C = K_D \frac{C_0 - C}{h},$$

или

$$C = \frac{K_D}{K_D + K_v h} C_0.$$

Подставив значение C в уравнение (6.2), получим

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{K_D K_v}{K_D + K_v h} C_0.$$

После разделения переменных и интегрирования получаем

$$\frac{h^2}{2K_D} + \frac{h}{K_v} = C_0 \tau + \text{const};$$

$$K_1 h^2 + K_2 h = K_1 K_2 \tau + \text{const}$$

— степенной закон роста, где

$$K_1 = K_v C_0; \quad K_2 = 2K_D C_0.$$

Степенной закон роста окалины на поверхности отливки углеродистой стали (0,6% C) при 1073 K на воздухе, насыщенном парами воды, представлен на рис. 11.7.

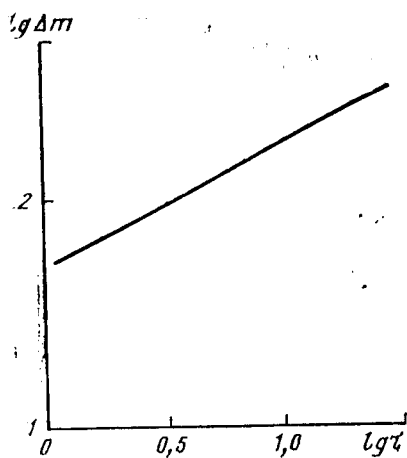


Рис. 11.7. Степенной закон роста окислы на углеродистой стали

Следует отметить, что окисление ряда металлов при изменении внешних условий осуществляется по разным законам. Кроме того, на характер окисления металлов значительно влияет наличие примесей. Например: небольшое количество магния в расплавленном алюминии изменяет характер окисления алюминия (сплав Al—Mg окисляется не по параболическому закону, как алюминий, а по линейному, так как образуется рыхлая пленка MgO); добавка 0,002% Be к расплаву магния практически предотвращает окисление магнивого расплава.

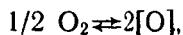
Окисление металлов при образовании растворов

Переход оксида в раствор изменяет число степеней свободы химически реагирующей системы. Это изменение наблюдается до тех пор, пока раствор не станет насыщенным и оксид не выделится отдельной фазой. Количество выделившейся фазы не оказывает влияния на условия равновесия.

Экспериментально установлено, что металл может растворять свои низшие оксиды (закиси, например FeO в Fe), а также соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами (например, FeS в Fe или Cu_2O в Cu). Металлы никогда не растворяют солей и оксидов других металлов.

Кислород в расплавах металлов. Как было показано ранее, адсорбция кислорода на поверхности металла сопровождается выделением большей теплоты, чем при реакции окисления. В настоящее время нет единой точки зрения по вопросу существования кислорода в металлических растворах: находится ли он в виде соединения (оксида), либо в растворенном состоянии? Это обуславливает равнозначность расчетов по равновесию химических реакций, где кислород представлен или как [FeO] или как [O]. Критерием выбора является удобство при расчете того или иного состояния кислорода в растворе.

Экспериментально подтверждено, что растворение кислорода, например в железе, подчиняется закону Сивертса при низких давлениях кислорода. Это свидетельствует о том, что процесс растворения сопровождается диссоциацией молекул кислорода на атомы и их переходом в раствор:



$$K_P = f_0 [\% \text{O}] / P_{\text{O}_2} = [\% \text{O}] / P_{\text{O}_2}, \quad f_0 = 1.$$

В области повышенных давлений (и концентраций кислорода) наблюдаются отклонения от закона Сивертса. Эти отклонения можно выразить концентрационной зависимостью

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

Для многокомпонентных растворов значение коэффициента активности кислорода можно определить через параметры взаимодействия.

Дальнейшее повышение давления кислорода способствует переходу количества в качество — появляется новая (третья в двухфазной системе) самостоятельная фаза (оксидная). Раствор становится насыщенным и концентрация кислорода в растворе при постоянной температуре перестает зависеть от давления кислорода над расплавом. Подобную концентрацию кислорода называют *пределом растворимости* (не следует путать с количеством растворенного кислорода при данных условиях).

Температурная зависимость растворимости кислорода в железе может быть найдена из условий уравнивания

$$1/2 O_2 \rightleftharpoons [O]_{1\%}, \quad \Delta G^\circ = -117000 - 2,89 T;$$

$$\lg K = \lg (f_o [\% O] / \sqrt{P_{O_2}}) = 6120/T + 0,151,$$

где $[O]$ — растворимость кислорода в железе при заданных режимах плавки.

Из этого следует, что растворимость кислорода в расплаве железа с повышением температуры уменьшается.

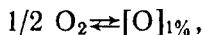
Предел растворимости закиси железа в железе (уравнение Доброхотова) составляет

$$\lg [\% N_{FeO}]_{\text{нас}} = -6000/T + 3,36, \quad (11.4)$$

т. е. с повышением температуры предел растворимости закиси железа в расплаве железа увеличивается. В пересчете на кислород

$$\lg [\% O]_{\text{нас}} = -6000/T + 2,707.$$

Действительно, объединив два уравнения



получаем

$$FeO_{\text{ж}} \rightleftharpoons Fe_{\text{ж}} + [O]_{1\%}, \quad \Delta G^\circ = 121000 - 52,38 T;$$

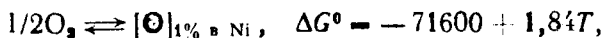
$$\lg K = \lg (f_o [\% O]) = -6320/T + 2,735,$$

или

$$\lg [\% O]_{\text{нас}} = -6320/T + 2,735, \quad (11.5)$$

где $[\% O]_{\text{нас}}$ — предел растворимости кислорода, что практически совпадает с ранее приведенным уравнением.

Никель обладает значительно меньшим сродством к кислороду. Следовательно, давление кислорода над расплавом никеля при тех же температурах будет выше, чем над расплавом железа:



$$\lg K = \lg (f_0 [\% \text{O}] / \sqrt{P_{\text{O}_2}}) = 3740/T - 0,0961.$$

Коэффициент активности f_0 в никеле может быть принят равным единице для достаточно большого интервала концентраций кислорода. В случае многокомпонентных расплавов коэффициент активности необходимо рассчитывать через параметры взаимодействия.

Предел растворимости кислорода в никеле определяют соотношением²

$$\lg [\% N_{\text{NiO}}]_{\text{нас}} = -9460/T + 4,847. \quad (11.6)$$

Уравнение (11.6) справедливо при $N_{\text{Ni}} < 1$.

Термодинамика окисления в системах, растворяющих оксиды

Диаграмма состояния бинарной системы Fe—O приведена на рис. 11.8. Рассмотрим поведение этой системы на примере образования монооксида железа

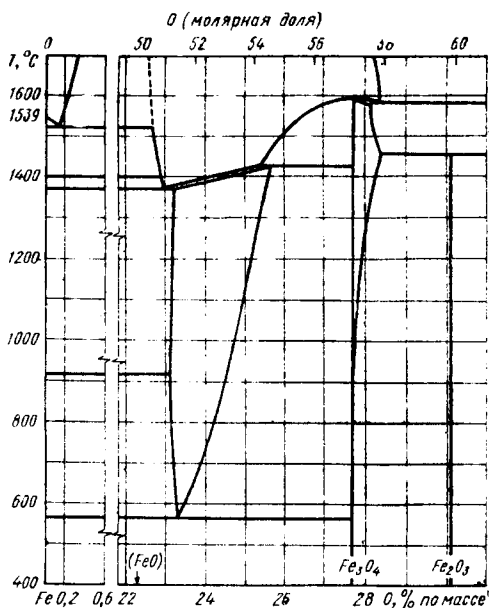
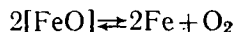


Рис. 11.8. Диаграмма состояния бинарной системы



при температурах выше $T_{\text{пл}}$.

Константа равновесия этой реакции

$$K_P = P'_{\text{O}_2} a_{\text{Fe}}^2 / a_{\text{FeO}}^2.$$

Значение $a_{\text{FeO}} \approx 1$ — для низколегированных сталей. Для определения активности FeO в расплаве воспользуемся соотношением

$$a_i \approx [N_i] / [N_i]_{\text{нас}}. \quad (11.7)$$

В этом случае

$$\lg P'_{\text{O}_2} = -\lg K_P +$$

$$+ 2\lg [N_{\text{FeO}}] - 2\lg [N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}}.$$

С учетом уравнений Добровольского и (11.5)

$$\lg P'_{\text{O}_2} = -14868/T + \lg T + 5,69 + 2\lg [N_{\text{FeO}}],$$

где N_{FeO} — молярная доля закиси железа в расплаве.

² Попробуйте вывести это уравнение сами.

Анализ полученного уравнения показывает, что при $[N_{FeO}] \rightarrow [N_{FeO}]_{\text{нас}}$; $\lg P'_{O_2} \rightarrow \lg P_{O_2}$ и $P'_{O_2} \rightarrow P_{O_2}$,

т. е. в насыщенном растворе в термодинамическом отношении компоненты раствора ведут себя так же, как и в свободном состоянии.

Напротив, при $[N_{FeO}] \rightarrow 0$ $\lg P'_{O_2} \rightarrow -\infty$ и $P'_{O_2} \rightarrow 0$, т. е. окисление железа, не содержащего растворенного кислорода, будет протекать и при бесконечно малом парциальном давлении кислорода над расплавом (или твердой фазой). Графическая зависимость давления кислорода P_{O_2} в системе $[FeO]-[O]-Fe$, представлена на рис. 11.9.

Из приведенных данных следует, что металлы, растворяющие свои низшие оксиды, обладают неограниченным средством к кислороду при $[N_{FeO}] \rightarrow 0$.

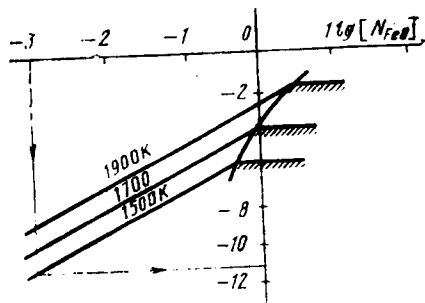
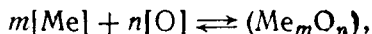


Рис. 11.9. Зависимость парциального давления кислорода от концентрации закиси железа в растворе в равновесной системе

Термодинамика окисления в системах, не образующих растворов с оксидами

Как было указано ранее, металлы могут растворять свои низшие оксиды, но никогда не растворяют оксидов и солей других металлов. Таким образом, указанные в заголовке системы не образуют раствор с оксидами тогда, когда происходит окисление металла, растворенного в небольшом количестве в другом металле. Как правило, для основного металла справедлив закон Рауля, а для растворенного вещества — закон Генри. При исследовании окисления компонентов сплава в объеме расплава реакцию окисления записывают в виде



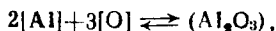
$$a_{Me_mO_n} \equiv 1; a_{Me} = f_{Me}[\%Me]; a_{[O]} = f_0[\%O];$$

$$\lg f_{Me} = \sum_2^n e_{Me}^i[\%j] + \sum_2^n r_{Me}^i[\%j]^2 + \dots \text{ и т. д.};$$

$$\ln f_0 = \sum_2^n e_0^i[\%j] + \sum_2^n r_0^i[\%j]^2 + \dots \text{ и т. д.}$$

Пример. Определить условия окисления алюминия в низкоуглеродистой стали.

Решение. Окисление алюминия в растворе протекает по реакции



$$\Delta G = -1242200 - 394,85T,$$

$$\lg K_{\text{Al}} = 64900/T - 20,63.$$

Константу равновесия этой реакции записывают как

$$K_{\text{Al}} = \frac{1}{[\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3 f_{\text{Al}}^2 f_{\text{O}}^3} \approx \frac{1}{[\% \text{Al}]^2 [\% \text{O}]^3}.$$

Параметры взаимодействия определим по уравнениям

$$\lg f_{\text{Al}} = e_{\text{Al}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + e_{\text{Al}}^{\text{O}} [\% \text{O}],$$

$$\lg f_{\text{O}} = e_{\text{O}}^{\text{Al}} [\% \text{Al}] + e_{\text{O}}^{\text{O}} [\% \text{O}].$$

По табл. 6 находим $e_{\text{Al}}^{\text{Al}} = 0,045$, $e_{\text{Al}}^{\text{O}} = -6,60$, $e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -3,90$, $e_{\text{O}}^{\text{O}} = -0,20$. Таким образом

$$\ln K_{\text{Al}} - 2 \ln [\% \text{Al}] - 2 \ln f_{\text{Al}} - 3 \ln [\% \text{O}] - 3 \ln f_{\text{O}} = 0.$$

Анализ уравнения показывает, что между содержанием алюминия и содержанием кислорода в расплаве железа существует неоднозначная зависимость. Так как $e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$ и e_{O}^{Al} имеют различные знаки, то это уравнение имеет экстремум, определяемый из условия

$$\frac{d \ln [\% \text{O}]}{d [\% \text{Al}]} = 0,$$

или, при 1873 К,

$$\frac{d \ln [\% \text{O}]}{d [\% \text{Al}]} = \frac{1}{3} \left(-\frac{2}{[\% \text{Al}]^*} - 4,6 e_{\text{Al}}^{\text{Al}} - 6,9 e_{\text{O}}^{\text{Al}} \right) = 0,$$

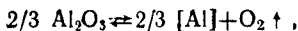
откуда $[\% \text{Al}]^* = 0,075$. При такой концентрации алюминия содержание кислорода имеет минимальное значение: $[\% \text{O}] = 1,19 \cdot 10^{-4}$. При этом $f_{\text{Al}}^2 f_{\text{O}}^3 = 0,132$.

Если параметр взаимодействия $e_{\text{Me}}^{\text{Me}}$ и e_{O}^{Me} с одинаковыми знаками, а растворенный компонент имеет большее сродство с кислородом, чем основной компонент, то между содержанием растворенного компонента и содержанием остаточного (равновесного) кислорода существует однозначная взаимосвязь, которая может быть описана уравнением неравнобокой (в общем случае) гиперболы

$$[\text{Me}]^m [\text{O}]^n = \text{const} \tau$$

при условии, что $f_{\text{Me}}^m f_{\text{O}}^n \approx 1$.

Растворенный компонент может взаимодействовать и с газообразным кислородом по границе раздела фаз. Для того же алюминия эту реакцию можно записать в виде



$$K_P = P'_{\text{O}_2} a_{\text{Al}}^{2/3} \quad (a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1).$$

В первом приближении $a_{\text{Al}} = [N_{\text{Al}}]/[N_{\text{Al}}]_{\text{нас}}$.

В случае этого предположения

$$\lg P_{O_2}' = \lg K_P + 2/3 \lg [N_{Al}]_{\text{нас}} - 2/3 \lg [N_{Al}],$$

где $[N_{Al}]_{\text{нас}}$ — численное значение, определяемое по диаграмме плавкости Me—Al .

Первые два члена правой части уравнения есть величина постоянная при заданной температуре. Если $[N_{Al}] = [N_{Al}]_{\text{нас}}$, то $P_{O_2}' = K_P = P_{O_2}$, т. е. реакция окисления в этом случае протекает точно так же, как и при отсутствии растворов: при заданных допущениях алюминий начинает окисляться, если парциальное давление кислорода больше или равно равновесному.

При $[N_{Al}] \rightarrow 0$ $\lg P_{O_2}' \rightarrow \infty$ и $P_{O_2}' \rightarrow \infty$.

Последнее означает, что для полного окисления алюминия, находящегося в растворе, необходимо бесконечно большое давление кислорода.

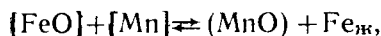
На условия окисления компонентов, находящихся в растворе, большое влияние оказывают состав и свойства материала тигля и шлака. Так, например, изменение основности шлака может существенно повлиять на процесс окисления марганца в стали или чугуна.

Металлотермия. Это восстановление металлов из их соединений другими металлами, химически более активными, имеющими большее сродство к кислороду. Впервые металлотермические реакции изучил и подробно описал Н. Н. Бекетов (1865 г.).

Классическим примером металлотермической реакции является реакция восстановления гематита Fe_2O_3 алюминием. Реакция протекает со значительным выделением тепла. Температура в зоне реакции может достигать 2500...3000 К. В литейном производстве металлотермические реакции наблюдаются очень часто и, прежде всего, — при раскислении расплавов металлов. Для железистых сплавов это в основном ферросплавы марганца, кремния, титана, кальция и т. д., имеющих большее сродство с кислородом, чем железо.

Раскисление может проводиться либо введением раскислителя в расплав (раскисление осаждением), либо диффузионным путем на границе раздела металл — шлак (диффузионное раскисление).

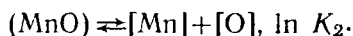
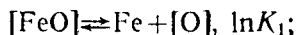
Раскисление осаждением. Рассмотрим пример взаимодействия жидкой стали с ферромарганцем:



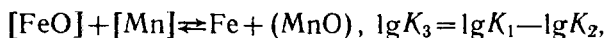
$$\Delta G = -123260 + 56,46 T,$$

$$\lg K_{\text{Mn}} = \lg \frac{N_{\text{MnO}}}{[N_{\text{FeO}}][N_{\text{Mn}}]} = 6440/T - 2,95. \quad (11.8)$$

Данную реакцию можно представить суммой двух реакций:



Алгебраическую сумму этих реакций представим в виде



$$\Delta G_3 = \Delta G_1 - \Delta G_2.$$

Уравнение (11.8) позволяет определить взаимосвязь между равновесным количеством марганца в расплаве стали и закиси марганца в шлаке. Например при 1873 К и $[\% \text{Mn}] = 0,5\%$ $\lg K_{\text{Mn}} = 0,488$, $K_{\text{Mn}} = 3,076$. Допуская, что закиси железа и марганца образуют совершенный раствор и что $N_{\text{MnO}} + N_{\text{FeO}} = 1$, получим

$$K_{\text{Mn}} = \frac{N_{\text{FeO}}}{N_{\text{FeO}}(\% \text{MnO})} = \frac{x}{(100-x) \cdot 0,5} = 3,076,$$

откуда $x = N_{\text{MnO}} = 60,6\%$; $(100 - x) = N_{\text{FeO}} = 39,4\%$.

Основность футеровки (шлака) оказывает существенное влияние на полноту реакции. Так как низшие оксиды *d*-металлов проявляют основные свойства, а высшие — кислые, в среде с кислыми свойствами реакция раскисления марганцем будет смещаться в прямом направлении, а с основными — в обратном. По данным А. Д. Крамарова:

в печах с кислой футеровкой

$$\ln K_{\text{Mn}} = \ln \frac{(\% \text{MnO})}{[\% \text{Mn}](\% \text{FeO})} = \frac{5550}{T} - 1,865;$$

а в печах с основной футеровкой

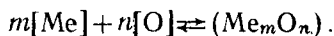
$$\ln K_{\text{Mn}} = \frac{6400}{T} - 3,00.$$

Раскисление высокопроцентными ферросплавами эффективнее, чем низкопроцентными. Действительно, если чугун или сталь содержат 1% Mn, то 0,2% ферромарганца (например, ФМн 45) будет раскислять железистый сплав, так как марганец в ферромарганце существенно активнее, чем в стали, и тем выше, чем больше его концентрация в ферросплаве.

Продукты раскисления железистых сплавов различны. Если для этого процесса используют марганец или его ферросплавы, то образуются расплавы FeO—MnO переменного состава; если комплексный раскислитель (например, Mn и Si), то — силикаты марганца MnO·SiO₂ (т. е. MnSiO₃); если кремний, то — силикаты железа FeO·SiO₂ (т. е. FeSiO₃). По мере увеличения остаточного кремния в расплаве количество силиката уменьшается, а кремнезема возрастет. Этот процесс протекает непрерывно. Аналогичным образом ведут себя и другие раскислители. Итак, чем выше сродство раскислителя с кислородом, тем при меньших концентрациях последнего в металле наблюдается выделение продукта раскисления в виде чистого оксида.

В литейном производстве и в металлургии широко применяют комплексные раскислители, представляющие собой сплавы или смеси двух и более компонентов (силикобарий, силикомарганец, ферросиликобор, медистый силикомишметалл и др.). Так, менее активный марганец повышает раскислительную способность кремния. Однако, если продуктом раскисления является шлак, насыщенный кремнеземом (a_{SiO_2}), то марганец не влияет на раскислительную способность кремния.

Часто реакцию раскисления осаждением записывают в виде



Основные реакции раскисления и их термодинамические свойства приведены в табл. 41.

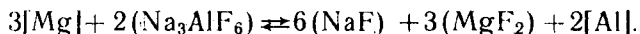
Таблица 41

Основные реакции раскисления

Реакция*	Зависимость логарифма константы равновесия от температуры	Активность кислорода при 1600 °C и при 1 % [Me]	Исследователь
$2[\text{V}] + 3[\text{O}] = \text{V}_2\text{O}_3$	$(-14270/T) + 5,70$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	Чипман
$[\text{Nb}] + 2[\text{O}] = \text{NbO}_2$	$(-14360/T) + 5,92$	$5,4 \cdot 10^{-2}$	Эллиот и Чипман
$[\text{Si}] + 2[\text{O}] = \text{SiO}_2$	$(-14575/T) + 5,50$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	Гоккен и Чипман
$2[\text{B}] + 3[\text{O}] = \text{B}_2\text{O}_3$	$(-14897/T) + 5,14$	$7,15 \cdot 10^{-3}$	Чино и Вада
$[\text{Ti}] + 2[\text{O}] = \text{TiO}_2$	$(-15350/T) + 5,17$	$3,16 \cdot 10^{-3}$	Ляулис и Самарин
$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = \text{Al}_2\text{O}_3$	$(-21630/T) + 6,87$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Чино и Вада
$[\text{Zr}] + 2[\text{O}] = \text{ZrO}_2$	$(-20685/T) + 6,04$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	Чипман
$2[\text{La}] + 3[\text{O}] = \text{La}_2\text{O}_3$	$(-20670/T) + 4,67$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	Кинне и др.
$2[\text{Ce}] + 3[\text{O}] = \text{Ce}_2\text{O}_3$	$(-25330/T) + 7,00$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	»

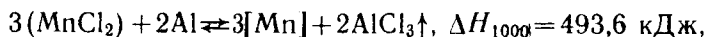
* С образованием твердых оксидов.

Металлотермические реакции широко используют и при рафинировании литейных сплавов. Так, алюминиевые сплавы очищают от примеси магния обработкой криолитом



Реакция $2\text{Na} + \text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + 2\text{NaCl}$ более активная в расплаве свинца или алюминия, в которых кальций растворяется, а натрий — нет.

Образование растворов способствует протеканию энергетически невыгодных эндотермических реакций. Примером может служить реакция в расплаве алюминия с хлористым марганцем



которую используют при модифицировании алюминиевых сплавов солями марганца (церия, титана и др.). Переход марганца в рас-

вор (марганец образует твердые и жидкие растворы с алюминием) способствует протеканию реакции в прямом направлении. Тому же способствуют возгонка треххлористого алюминия AlCl_3 и уход его из зоны реакции. Таким образом, для смещения реакции в прямом направлении необходимы высокая температура и вакуум.

Металлотермические реакции широко используют в литейном производстве при изготовлении: экзотермических смесей — для обогрева прибылей и тепловых узлов; эндотермических смесей — для подхлаживания направляющих и т. д.

Поверхностное легирование отливок. Цель — обеспечение различных свойств по сечению литых деталей машин. Легированный слой образуется либо при диффузионном переходе легирующего компонента из формы (формовочная краска) в отливку, либо при восстановлении легирующего компонента из его оксида или соли, которые содержатся, как правило, в формовочной краске или облицовочном слое формы. Процессом восстановления легирующих компонентов и перевода их в поверхностный слой отливки можно управлять. Рассмотрим условия поверхностного легирования чугуной гильзы цилиндра ванадием.

Ванадий — один из сильнейших модификаторов для железуглеродистых сплавов. В чугунах ванадий (так же, как хром и титан) способствует образованию ледебурита и подавляет склонность к раздельной кристаллизации цементита и аустенита. Не входя в атомную решетку цементита в значительном количестве, ванадий образует собственный термодинамически прочный карбид VC . В результате ванадиевые чугуны имеют пластичную основу с твердыми карбидами, что придает чугунам высокую прочность, большую пластичность и хорошую износостойкость.

Ванадий — дефицитный материал, поэтому его экономичнее вводить в поверхностный слой отливки через формовочные краски на основе ванадиевого шлака, содержащего кислородные соединения ванадия (например, V_2O_5).

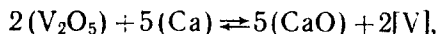
Ванадий имеет большее сродство с кислородом, чем железо. Так, для реакции $(\text{V}_2\text{O}_5) + 5\text{Fe} \rightleftharpoons 2[\text{V}] + 5(\text{FeO})$

$$\Delta G = -453600 - 130,85T.$$

Для более полного восстановления пятиоксида ванадия в состав краски вводят порошок алюминия А0 и силикокальция СК-25:



$$\Delta G = -3707800 + 713,8 T;$$



$$\Delta G = -1968600 + 558,6 T.$$

Как следует из приведенных данных, при температуре заливки чугуна основное развитие получает реакция восстановления оксида ванадия алюминием, а силикокальций активизирует эту реак-

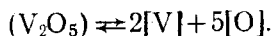
цию. Наличие остаточного растворенного кислорода влияет на полноту реакции. Сварика А. А. экспериментально установил степень восстановления V_2O_5 железом при 1923 К в зависимости от количества остаточного кислорода:

[% FeO]	[% O]	[% V]
0,0128	0,0028	70,20
0,0390	0,0087	7,07
0,0770	0,0170	1,27
0,1280	0,0280	0,36
0,3900	0,0870	0,02

Из его данных можно сделать вывод, что

$$[\% O]^5 [\% V]^2 = 2,3 \cdot 10^{-9} = \text{const.}$$

Аналогичное решение можно получить аналитическим путем. Рассмотрим реакцию



Свободная энергия этой реакции с учетом перехода ванадия и кислорода в раствор составляет, Дж:

$$\Delta G = 771400 - 250,15T,$$

при 1923 К

$$\lg K_V = -8,37, \quad K_V = 4,2 \cdot 10^{-9},$$

что довольно точно совпадает с экспериментальными данными, указывая на правильность выбранной модели восстановления ванадия.

Аналогичные расчеты необходимо делать и при использовании оксидов и солей других легирующих компонентов.

Окисление органических компонентов формы

Степень окисленности поверхностного слоя отливки уменьшается при создании восстановительной или нейтральной газовой атмосферы в полости литейной формы. Подобная атмосфера может быть получена пропусканием через полость формы специального газа или введением в формовочную смесь органических добавок. При взаимодействии с кислородом органические добавки способствуют созданию нейтральной или восстановительной атмосферы в полости формы за счет результата образования CO , CO_2 , H_2 , H_2O , CH_4 , и др. Остаточное давление кислорода в форме зависит от многих параметров — давления и температуры газов в форме, вида и количества органических добавок, их химической активности. Реакции окисления органических компонентов формовочной смеси в значительной степени влияют на качество поверхности отливки.

Гомогенные реакции в атмосфере литейной формы. Полость формы до заливки содержит воздух и некоторое количество паров.

воды. 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 $T < 1800$ К и действует только как разбавитель реагирующих газов, поэтому его, как правило, не учитывают при расчете константы равновесия.

Между перечисленными газами протекают следующие гомогенные реакции:

$$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2, \Delta G = -279000 + 83,97T, \\ \lg K_p = 14569,19/T - 4,385; \quad (11.9)$$

$$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}, \Delta G = -251070 + 57,65 T, \quad (11.10) \\ \lg K_p = 13110,7/T - 3,01;$$

$$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2, \\ \Delta G = -32126,9 - 190,7T, \quad (11.11) \\ \lg K_p = 1677,65/T + 9,957;$$

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}, \\ \Delta G = -813266,9 + 8,58 T, \quad (11.12) \\ \lg K_p = 42468,25/T - 0,448;$$

$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2, \\ \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2, \\ \Delta G = -27930,0 + 26,32T, \quad (11.13) \\ \lg K_p = 1458,49/T - 1,374$$

$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2, \\ \Delta G = 246873,08 + 274,66 T, \quad (11.14) \\ \lg K_p = -12891,5/T + 14,34.$$

Рассмотрим влияние температуры и состава газовой среды на реакции окисления монооксида углерода и водорода — реакции (11.9) и (11.10) соответственно. Их константы равновесия составляют:

$$\lg K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (11.9')$$

или

$$\lg P_{\text{O}_2} = -\lg K_p + 2 \lg \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}};$$

$$\lg K_P = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \quad (11.10')$$

или

$$\lg P_{O_2} = -\lg K_P + 2 \lg (P_{H_2O}/P_{H_2}).$$

Отношения P_{CO_2}/P_{CO} и P_{H_2O}/P_{H_2} характеризуют способность газовой атмосферы литейной формы. При постоянной температуре увеличение окислительной способности газовой атмосферы повышает давление кислорода при равновесии, и наоборот (рис. 11.10). Кроме того, чем меньше сродство металла с кислородом, тем больше давление кислорода при равновесии и тем больше должна быть окислительная способность газовой среды для окисления металла.

Восстановление оксидов происходит в случае, если окислительная способность газовой атмосферы превышает некоторое определенное значение. Процесс сопровождается непрерывным увеличением этой способности. Если не поддерживать заданный состав газовой атмосферы, то в некоторый момент времени восстановление может прекратиться полностью.

Например, логарифм парциального давления кислорода (в Па) над оксидами меди CuO , свинца PbO и никеля NiO при 1500 К составляет 4,23; 2,17 и 1,25 соответственно. Если эти значения нанести на диаграмму равновесия реакции окисления CO или H_2 при той же температуре, то можно определить состав газовой атмосферы, необходимый для восстановления указанных оксидов.

Наличие растворов оксидов в металле смещает парциальное давление кислорода в сторону низких значений и требует повышения восстановительной способности газовой атмосферы по сравнению с равновесной.

С возрастанием температуры значения константы равновесия реакций (11.9) и (11.10) уменьшаются, причем в первом случае в большей степени, чем во

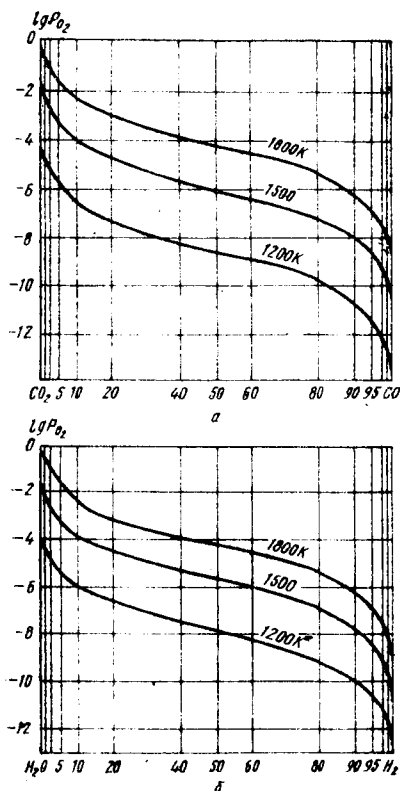


Рис. 11.10. Парциальное давление кислорода в реакциях догорания закиси углерода (а) и горения водорода (б)

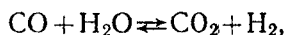
втором. При температуре T^* они приобретают одинаковое значение. В этом случае

$$14569,2/T^* - 4,385 = 13110,7/T^* - 3,01,$$

откуда $T^* = 1061$ К (экспериментальное значение 1083 К).

Из уравнений (11.9) и (11.10) следует, что при температурах более 1083 К водород обладает большим сродством с кислородом, чем углекислый газ. Таким образом, восстановление оксидов металлов при температурах свыше 1000...1100 К осуществляется преимущественно водородом, а при температурах меньше 1100 К — монооксидом углерода (это верно только относительно стандартных условий при отсутствии растворов).

В полости формы до ее заливки металлом свободный водород практически отсутствует, но может образоваться в результате реакции Гана



$$\Delta G = -27930 + 26,32 T,$$

$$K_P = (P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}})(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (11.15)$$

Реакцию (11.15) рассматривают как разность реакций (11.9) и (11.10), ее энергию — как разность энергий этих же реакций. Константа K_P включает в себя четыре переменные величины, которые связаны одним уравнением:

$$P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} = P_0.$$

В общем случае данное уравнение относительно указанных парциальных давлений не имеет решения. Поэтому, задав начальные концентрации P_{CO} , P_{H_2} , P_{CO_2} , $P_{\text{H}_2\text{O}}$, получим два дополнительных уравнения:

$$P_{\text{CO}}^* + P_{\text{CO}_2}^* = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2},$$

$$P_{\text{H}_2}^* + P_{\text{H}_2\text{O}}^* = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Обозначим $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}} = a$, $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2} = b$. Теперь решением системы из четырех уравнений будет

$$a = bK_P.$$

Данная формула описывает семейство прямых, выходящих из одной точки (рис. 11.11). При $T = 1083$ К $a = b$, т. е. сродство с кислородом у водорода и монооксида углерода одинаково. С ростом температуры реакция смещается в сторону образования монооксида углерода и паров воды, а с понижением — в сторону образования свободного водорода и двуоксида углерода. При постоянном соотношении $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ повышение температуры в полости литейной формы вызывает уменьшение восстановительной способности газовой атмосферы (см. рис. 11.11).

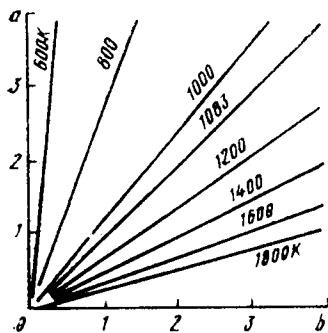
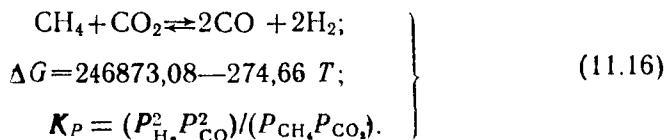


Рис. 11.11. Зависимость относительных равновесных давлений газов в системе $H_2-H_2O-CO-CO_2$

При изготовлении отливок в стержнях, в вакуумно-пленочной форме или по газифицируемым моделям выделяется большое количество газов сложного состава. Среди них: значительная доля предельных углеводородов (метан) и непредельных (изопентан, толуол, стирол и др.); муравьиная и уксусная кислоты и др. Многие из этих соединений токсичны, их удаление связано с большими технологическими трудностями и экономическими затратами.

Для снижения токсичности выделяющихся газов Ю. А. Степановым было предложено проводить конверсию газовой среды непосредственно в литейной форме.

Конверсия газов — это процесс переработки газов с целью изменения состава исходной газовой смеси. Конверсию углеводородных газов можно осуществлять водяным паром, углекислым газом или их смесями. Наибольшая степень превращения достигается при конверсии, например метана, углекислым газом:



Для исследования этого процесса прежде всего составим материальный баланс реакции:

	CH_4	CO_2	CO	H_2
Число молей:				
до реакции	a	b	c	d
израсходованных	x	x	$2x$	$2x$
после реакции	$a-x$	$b-x$	$c+2x$	$d+2x$
при равновесии	$a-x$	$b-x$	$c+2x$	$d+2x$

Общее число молей при равновесии

$$M_x = a + b + c + d + 2x.$$

Парциальные давления газов:

$$\begin{aligned} P_{CH_4} &= P_0 \frac{a-x}{M_x}; & P_{CO_2} &= P_0 \frac{b-x}{M_x}; \\ P_{CO} &= P_0 \frac{c+2x}{M_x}; & P_{H_2} &= P_0 \frac{d+2x}{M_x}; \end{aligned}$$

где P_0 — общее давление в системе.

Подставив парциальные давления в уравнение константы равновесия (11.16) при $a=b=1$, $c=d=0$, получим

$$K_p = \frac{4x^2}{(1-x^2)(1-x)}.$$

Результаты расчета при различных температурах:

Параметр	1000 К	1200 К	1400 К	1600 К	2000 К
K	28,3	3988	$1,37 \cdot 10^5$	$1,90 \cdot 10^6$	$7,90 \cdot 10^7$
x	0,8300	0,9842	0,9920	0,9993	0,99965
% $\text{CH}_4 = \% \text{CO}_2$	4,64	0,398	0,201	0,018	0,009
% $\text{H}_2 = \% \text{CO}$	45,360	49,601	49,799	49,982	49,991

По экспериментальным данным В. С. Альтшулера и Г. А. Шафиро, состав газовой смеси в результате конверсии метана диоксидом углерода (при $P_{\text{CH}_4}/P_{\text{CO}_2} = 1$), следующий, %:

Температура, К	CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2O
1173	0,75	0,31	48,10	50,40	0,44
1373	0,14	0,04	52,33	47,40	0,09

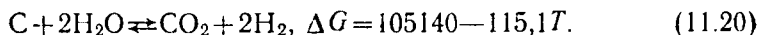
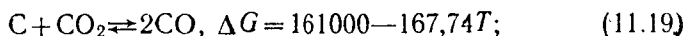
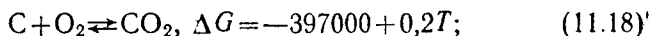
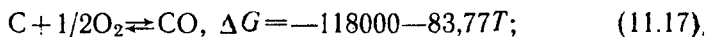
Сравнение результатов расчета и эксперимента подтверждает их удовлетворительное совпадение, т. е. правильность выбранной модели конверсии.

Анализ зависимостей ΔG и K_p в реакции (11.16) от температуры показывает, что увеличение концентрации P_{CO_2} и соотношения $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CH}_4}$ (т. е. возрастание относительного количества диоксида углерода) приводит к снижению концентрации метана и водорода в равновесной смеси. Аналогичное влияние оказывает и повышение температуры.

Гетерогенные реакции окисления твердого углерода. Углерод в литейной форме может находиться в свободном состоянии (например, аморфный, коллоидальный и кристаллический графит, кокс, сажа) и в связанном (например, олифа, декстрин, бакелит).

Окисление сложных органических соединений, применяемых в литейном производстве, еще не исследовано. Однако общие закономерности окисления углерода в форме могут быть выявлены на примере взаимодействия графита с различными газами.

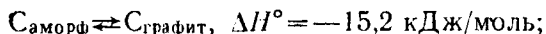
В газовой среде полости всегда присутствуют кислород, углекислый газ и вода. Между ними и углеродом возможны реакции:



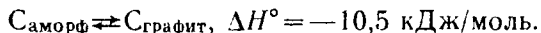
Углерод в разных состояниях обладает различной внутренней энергией. Например, аморфному углероду (имеющему развитую по-

верхность) по сравнению с кристаллическим свойственна избыточная энергия. Поэтому переход из аморфного состояния в кристаллическое сопровождается выделением энергии:

а) при $\rho = 1860 \text{ кг/м}^3$



б) при $\rho = 2070 \text{ кг/м}^3$



Теплоемкость графита составляет, Дж/(моль·К):

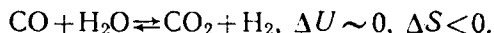
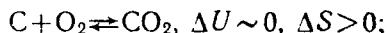
$$C_{p, \text{г}} = 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3} T - 8,79 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

(В дальнейших расчетах допускают, что углерод находится в форме графита).

Между изменением энтропии и изменением объема при химической реакции существует взаимосвязь. Если повышение температуры системы сопровождается увеличением давления, то знаки при ΔS и ΔV совпадают (при этом можно пренебречь изменением объема конденсированных фаз):

Реакция	ΔV	ΔS
$2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	> 0	> 0
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	> 0	> 0
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	> 0	> 0
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$	< 0	< 0

Исключение составляют реакции, при которых изменение объема незначительно. Например:



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: $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$. Это 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 полости формы при выжигании модельного состава (например, при литье по выплавляемым моделям, газифицируемым моделям и при вакуумно-плечной формовке) и во многих других случаях.

Реакцию Белла — Будуара можно представить как алгебраическую сумму двух реакций: (11.19) и (11.17) либо (11.17) и

(11.18). Результат алгебраического суммирования в обоих случаях одинаковый и имеет вид

$$\begin{aligned} \text{C} + \text{CO}_2 &\rightleftharpoons 2\text{CO}, & \Delta G &= -161000 + 167,74 T, & (11.21) \\ \lg K &= 8407/T - 8,76. \end{aligned}$$

Составим материальный баланс реакции Белла — Будуара:

Число молей:	CO ₂	CO
до реакции	100	—
израсходованных	x	—
после реакции	—	$2x$
при равновесии	$100 - x$	$2x$

Общее число молей в газовой смеси при равновесии

$$M = 100 + x.$$

Парциальные давления газов:

$$P_{\text{CO}_2} = P_0 \frac{100 - x}{100 + x}; \quad P_{\text{CO}} = P_0 \frac{2x}{100 + x}.$$

Константа равновесия для реакции Белла — Будуара (11.21) без учета образования раствора (перехода углерода в расплав) составляет

$$K_P = \frac{P_0^2 (2x/M)^2}{P_0 ((100 - x)/M)} = P_0 \frac{4x^2}{100 - x^2}.$$

Результаты расчета при различных значениях температуры и давления приведены на рис. 11.12. В области над изобарой химической реакции происходит распад монооксида углерода CO. Если учесть, что в литейной форме CO расходуется на восстановление оксидов металла, 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 будет постоянно регенерироваться, поддерживая восстановительный характер газовой атмосферы среды.

Окисление материала отливки в газовой среде литейной формы

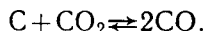
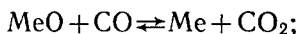
Газовая среда литейной формы содержит продукты окисления органических компонентов формы, нейтральные газы, а также газообразные продукты диссоциации компонентов формы при нагревании их теплом отливки (например, CO, CO₂, H₂, H₂O). Изменением внешних условий можно регулировать процесс окисления поверхности отливки. Наибольшее влияние на эту реакцию оказывает окислительная способность газовой среды формы, т. е. соотношения $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{H}_2}$ и $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$.

При температурах ниже 1083 К монооксид углерода обладает большим сродством с кислородом, чем водород, т. е. преобладает взаимодействие металла и его оксидов с оксидами углерода (СО и СО₂); при высоких температурах у водорода сродство с кислородом больше, чем у монооксида углерода.

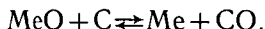
Рассмотрим окисление на примере взаимодействия стальной или чугунной отливки с газовой средней формы. В системе Fe—O—

C, кроме реакций окисления углерода и железа, возможно взаимодействие оксида углерода с металлом и его оксидами.

Непосредственное взаимодействие металла и его оксидов с твердым углеродом формы хотя и имеет место, но играет малую роль, так как площадь контакта металла и его оксидов с углеродом невелика. Восстановление оксидов металлов описывают реакциями



Алгебраическую сумму этих реакций представим в виде



Имеющиеся в начальный момент заливки контакты металла и его оксидов с углеродом формы быстро исчезают в результате образования восстановленного металла или карбида металла. Вследствие этого реакции на границе оксид металла — углерод быстро прекращаются. Дальнейшее развитие процессов возможно по реакции Белла — Будуара с выделением углерода на свободной поверхности металла. Таким образом, реакция взаимодействия металла и его оксидов с твердым углеродом имеет второстепенное значение.

Основная часть восстановленного металла в системе Fe—O—C образуется в результате взаимодействия между оксидами железа и монооксидом углерода. Железо при температурах до 1700 К образует оксиды Fe₂O₃, Fe₃O₄ и FeO, которые одновременно существовать не могут. При температурах ниже 845 К закись железа неустойчива. С учетом всего этого запишем следующие реакции при высоких температурах:

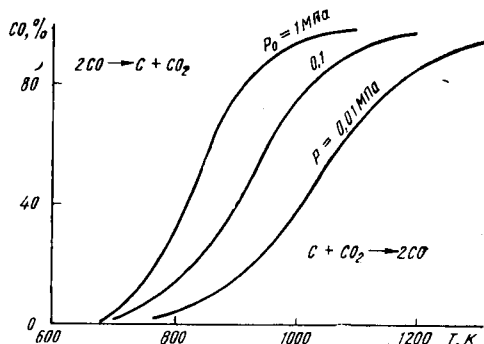
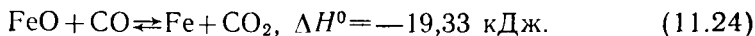
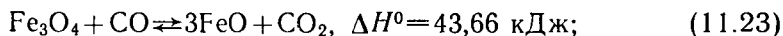
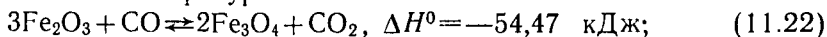
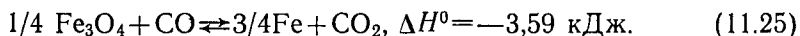


Рис. 11.12. Состав газовой среды реакции Белла — Будуара при различных температурах и давлениях

При температуре ниже 845 К магнетит восстанавливается непосредственно до железа



Для реакций (11.22) — (11.25) константы равновесия (без учета образования растворов) записывают одинаково: $K_P = P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$.

Однако эти константы функционально зависят от температуры.

Так, по данным акад. В. А. Кистяковского, $\lg K_P$ составляет для реакций: (11.22) $1723/T + 2,82$; (11.23) $-16,45/T + 1,935$; (11.24)

$$945/T - 1,14; \quad (11.25)$$

$$1004/T - 1,208.$$

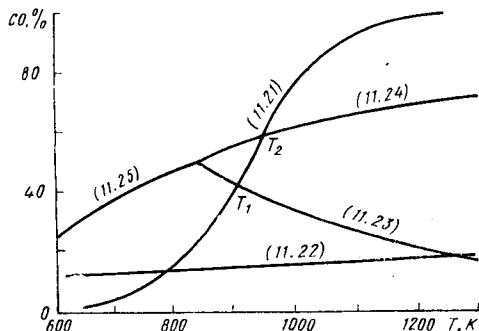
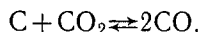


Рис. 11.13. Совмещение реакции Белла — Будуара с реакциями восстановления оксидов железа закисью углерода (в скобках — номера соответствующих уравнений)

Реакции Белла — Будуара и восстановления оксидов железа необходимо рассматривать совместно (рис. 11.13). В области правее кривой равновесия реакции Белла — Будуара (11.21) восстановление оксидов железа происходит монооксидом углерода, а левее этой кривой — свободным углеродом. При температурах выше T_1 магнетит восстанавливается до закиси железа, а выше T_2 закись железа восстанавли-

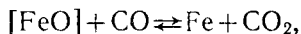
вается до свободного железа. В области температур выше T_1 состав газовой среды при наличии свободного углерода поддерживается автоматически, так как образующийся диоксид углерода превращается в монооксид:



Таким образом, в присутствии свободного углерода условия существования чистых Fe_3O_4 , FeO и Fe другие, чем при его отсутствии (см. рис. 11.3 и 11.4).

Приведенная на рис. 11.13 диаграмма относится только к равновесным системам. В реальных условиях литейной формы, где равновесие практически отсутствует, температура начала восстановления оксидов железа ниже равновесной.

Наличие закиси железа, растворенной в железе, существенным образом влияет на равновесие системы, увеличивая число степеней свободы. Реакция между закисью железа в растворе и монооксидом углерода:



$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{P_{\text{CO}_2}^*}{P_{\text{CO}}^*} \frac{1}{a_{\text{FeO}}},$$

где a_{FeO} — активность закиси железа в поверхностном слое отливки. Температурная зависимость константы равновесия для этой реакции имеет вид

$$\lg K_p^* = \frac{2330}{T} - 1,925.$$

В поверхностном слое отливки активность закиси железа (со стороны формы) зависит от химического состава отливки, материала формы и колеблется в пределах 0,1...0,5. Парциальное давление CO_2 в атмосфере формы можно в этом случае рассчитать по уравнению

$$P_{\text{CO}_2}^* = K_p^* a_{\text{FeO}} / (1 + K_p^* a_{\text{FeO}}).$$

Например, при плавке:
чугуна

$$P_{\text{CO}_2}^* = 0,068; \quad P_{\text{CO}}^* = 0,932,$$

стали

$$P_{\text{CO}_2}^* = 0,046; \quad P_{\text{CO}}^* = 0,954$$

(в обоих случаях $a_{\text{FeO}} = 0,25$).

Практически такую газовую атмосферу в литейной форме получить невозможно. Это значит, что поверхность металла в обычной литейной форме всегда окисляется.

Анализ окисления железа в присутствии углерода показывает, что при постоянной температуре уменьшение количества закиси железа в расплаве требует повышения содержания монооксида углерода в форме. При заданном составе газовой атмосферы формы увеличение температуры заливаемого металла способствует повышенному окислению поверхности отливки.

Взаимодействие углерода и кислорода в расплаве

Реакция Белла — Будуара имеет большое значение не только для газовой среды литейной формы, но и для металлического расплава. Это связано с тем, что углерод растворяется во многих металлах, взаимодействуя с растворенным кислородом.

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

$$\lg [\% \text{C}]_{\text{нас}} = -560/T + 0,957.$$

Для заэвтектического сплава

$$\lg [\% \text{C}]_{\text{нас}} = -736/T + 1,15;$$

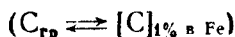
для никеля

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

Зависимость энергии растворения углерода следующая, Дж: концентрационная

$$\Delta H_C = 22600 - 24330(1 - N_C);$$

температурная



$$\Delta G = 22600 - 42,3T.$$

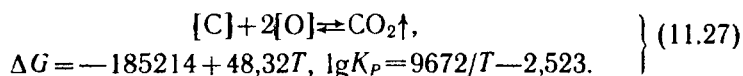
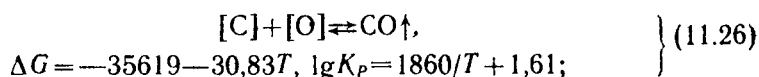
Коэффициент активности углерода в бесконечно разбавленном растворе по отношению к чистому углероду: $\gamma_C^\infty = 0,57$.

Для никеля

$$\Delta G = 41000 - 47,94T; \quad \gamma_C^\infty = 0,32;$$

$$\lg \gamma_C^{Ni} = -0,5 + 11N_C^{Ni}.$$

Между растворенными кислородом и углеродом возможны реакции



Первые теоретические расчеты реакции (11.26) были сделаны В. Е. Грум-Гржимайло в начале XX в., и с тех пор эта реакция долгое время считалась единственной. Однако в 30-х годах А. М. Самарин экспериментально доказал, что при малом содержании углерода в расплаве возможно образование CO_2 ;

C, %	0,2	0,15	0,10	0,05	0,03
CO ₂ в продуктах реакции, %	0,5	1,00	2,50	6,00	10,00

Расчеты по уравнениям (11.26) и (11.27) показывают преимущественное развитие реакции (11.27) при относительно низких температурах (< 1890 K) и при соотношении $[O]/[C] > 1 \dots 3$. Обычно в железистых литейных сплавах $[\% O] = 0,008 \dots 0,050$, а количество углерода составляет $> 0,5\%$, т. е. $[\% O]/[\% C] \ll 1$.

Таким образом, реакция (11.26) в литейных сплавах получает основное развитие. Исследуем ее подробнее. Так как одним из компонентов реакции (11.26) является газ, то удобнее константу равновесия выражать через давление

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

При малых концентрациях кислорода и углерода в расплаве (менее 0,08% и 1% соответственно) можно принять $f_{CO} \sim 1$. В этом случае

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

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

При постоянных T и P_{CO} произведение $[\%C][\%O] = \text{const.}$ Обычно его обозначают символом m :

$$m = [\%C][\%O] = P_{CO}/K_P \sim 0,0025 P_{CO},$$

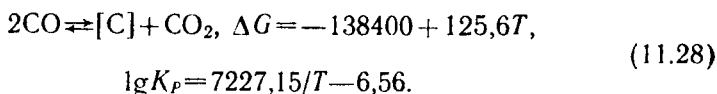
где P — давление в системе, атм. При выражении P в паскалях $m = 250$.

На рис. 11.14 показана зависимость равновесного содержания кислорода в расплаве железа от содержания углерода и ряда элементов — раскислителей при $T = 1873$ К и $P_{CO} = 100$ кПа.

Снижение парциального давления P_{CO} возможно либо вакуумированием системы, либо использованием нейтральных газов. Эксперименты показывают, что при уменьшении P_{CO} до нуля величина m не стремится к нулю, достигая минимального значения $1 \cdot 10^{-4} (\%)^2$. Это, очевидно, связано с тем, что при глубоком раскислении металла развиваются реакции на границе металл — форма (тигель, шлак).

Наличие в железистых расплавах легирующих элементов может существенно изменить численное значение параметра m . Так, для хромоникелевой стали 12Х18Н10Т $m \sim 0,019$ (рассчитайте сами для указанной стали значение параметра m при 1923 К и $P_{CO} = 100$ кПа. Сравните Ваш результат с приведенным ранее).

Наличие растворов углерода в материале отливки смещает реакцию Белла — Будуара в направлении диссоциации CO, увеличивая константу равновесия примерно в 30 раз:



Растворенный углерод образует с железом карбиды. В расплаве карбиды железа обладают достаточной термодинамической

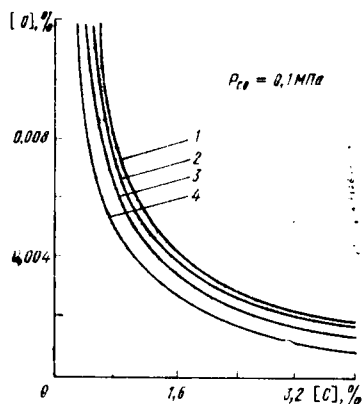
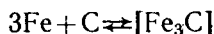


Рис. 11.14. Зависимость концентрации кислорода в металле от содержания углерода в системе Fe—C—O при температурах:
1 — 2600 К; 2 — 2400 К; 3 — 2000 К; 4 — 1600 К

прочностью (устойчивостью). Однако в δ -Fe, γ -Fe и α -Fe карбиды железа малоустойчивы (наиболее устойчивым является Fe_3C). Свободная энергия Гиббса для карбидов железа по данным Д. Ф. Эллиота:

$$\begin{aligned} T &= 1184 \dots 1665 \text{ K}, & \Delta G &= 11620,4 - 11,286T; \\ T &= 1665 \dots 1812 \text{ K}, & \Delta G &= 7600 - 8,7T; \\ T &> 1812 \text{ K}, & \Delta G &= -39822,9 + 17,51T. \end{aligned}$$

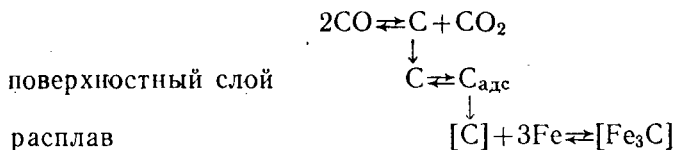
С учетом перехода Fe_3C в раствор для реакции



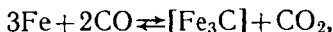
свободная энергия Гиббса принимает значения:

$$\begin{aligned} T &= 1184 \dots 1665 \text{ K}, & \Delta G &= 34220,4 - 53,6T; \\ T &= 1665 \dots 1812 \text{ K}, & \Delta G &= 30200,0 - 51,04T; \\ T &> 1812 \text{ K}, & \Delta G &= -17222,9 - 24,83T. \end{aligned}$$

Таким образом, в поверхностном слое отливки на границе с формой появляется возможность протекания процесса, еще более смещающего равновесие реакции Белла — Будуара в направлении диссоциации CO с переходом образующегося углерода из газовой фазы через границы раздела в расплав:



В соответствии с правилом Гесса, суммарная реакция на границе металл — форма может быть представлена как



$$\Delta G = -126780 + 114,3T$$

для $T = 1184 \dots 1665 \text{ K}$,

$$\Delta G = -130800 + 116,9T$$

— для $T = 1665 \dots 1812 \text{ K}$,

$$\Delta G = -178223 + 143,1T$$

— для $T > 1812 \text{ K}$.

Численные значения константы равновесия реакции (11.29) при различных температурах:

$T, \text{ K}$	1184	1300	1500	1665	1750	1812	2000
K_p	0,42	0,13	0,028	0,01	0,0063	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$

Анализ приведенных данных показывает, что с повышением температуры устойчивость карбидов в среде CO_2 и CO понижается. Таким образом, карбид железа на границе фаз металл — газ восстанавливает диоксид углерода.

В растворе карбид железа может восстанавливать закись железа:



$$\Delta G = 86080 - 79,65T$$

— при $T = 1184 \dots 1665 \text{ K}$,

$$\Delta G = 90100 - 82,24 T \quad (11.30)$$

— при $T = 1665 \dots 1812 \text{ K}$,

$$\Delta G = 137553 - 108,45T$$

— при $T = 1812 \text{ K}$.

Численные значения константы равновесия реакции (11.30) при различных температурах:

$T, \text{ K}$	1184	1300	1500	1665	1750	1812	2000
K_P	2,31	5,04	14,5	28,9	40,9	50,5	117,3

Из приведенных данных видно, что с повышением температуры восстанавливающая способность карбида железа в железе возрастает. Следовательно, в окислительной среде растворенные карбиды железа диссоциируют более активно, чем в свободном состоянии.

Расчет концентрации карбида железа и его активности в растворе довольно труден, да и на практике не применяется. В большинстве случаев достаточно определить экспериментальным путем концентрацию и активность углерода. Действительно, рассмотрим реакцию



$$\Delta G = 97700 - 90,94T, \lg K_P = -5102/T + 4,75.$$

Сопоставление констант равновесия реакций (11.30) и (11.31) показывает, что по своим численным значениям они довольно близки. Это указывает на однородность термодинамических свойств углерода и карбида железа в расплаве железа.

Из реакции (11.31) следует, что

$$K_P = P_{\text{CO}} \frac{1}{a_{\text{C}} a_{\text{FeO}}} = P_{\text{CO}} \frac{1}{f_{\text{C}} [f_{\text{FeO}}] \% \text{ C} [\% \text{ FeO}] }.$$

Так как между активностями растворенных закиси железа и кислорода существует однозначная зависимость



то выражение константы равновесия для K_P можно упростить:

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

(ранее было показано, что $f_{\text{CO}} \sim 1$).

При постоянных температуре и давлении оксида углерода в объеме отливки

$$[\%C][\%O] = \text{const},$$

что согласуется с ранее сделанными выводами.

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

Если на диаграмму состояния оксидов железа (см. рис. 11.8 и 11.13) нанести линии равного содержания растворенного углерода, то можно установить зависимость степени науглероживания поверхностного слоя отливки от температуры и состава газовой атмосферы в полости формы. Как следует из полученной зависимости, повышение температуры металла при постоянном газовом составе в полости формы способствует выгоранию углерода и насыщению металла оксидами. Подобное влияние оказывает и повышение окислительной способности газовой среды формы.

Процессы окисления поверхностного слоя отливки в форме могут быть представлены на тройной диаграмме Fe—O—C (рис. 11.15). По этой диаграмме можно определять состав газовой атмосферы для получения неокисленной поверхности отливки; максимальное количество кислорода, растворенного в металле

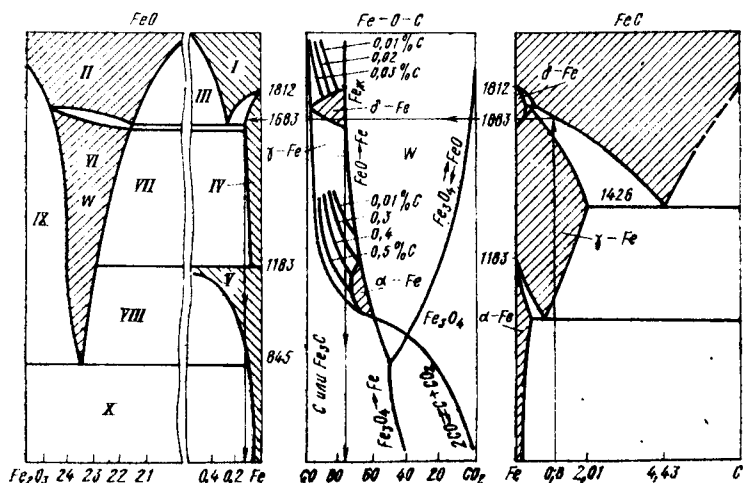
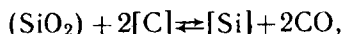


Рис. 11.15. Схема совмещения диаграмм Fe—O, Fe—O—C и Fe—C

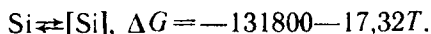
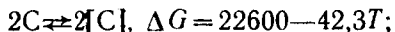
{без специального введения раскислителей). Например, при заливке стали У10 газовая атмосфера формы должна содержать не менее 80% СО. Поверхностный слой в этом случае будет содержать около 0,15% [О] при температуре заливки и около 0,001% [О] при низких температурах с выделением избыточного кислорода в виде закиси железа FeO. Кроме того, поверхностный слой будет частично обезуглерожен. Чем массивнее отливка, тем сильнее проявятся обезуглероживание поверхностного слоя и насыщение его кислородом. При литье чугуна, чтобы устранить этот дефект, в формовочную смесь вводят уголь или органические добавки. При литье сталей с малым содержанием углерода (железо Армко, нержавеющие стали и др.) восстановительная атмосфера в форме в результате сгорания органических добавок может вызвать науглероживание поверхностного слоя отливки, что в ряде случаев нежелательно.

Тигельная реакция

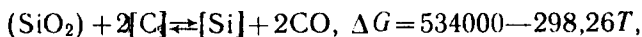
Компоненты расплава взаимодействуют не только друг с другом, но и с материалом футеровки. При плавке железистых сплавов в печах с кислой футеровкой большое значение имеет реакция



которую называют *тигельной*. Ее используют при регулировании количества кремния в расплаве. Тигельную реакцию можно представить тремя базисными реакциями:



Алгебраическую сумму этих реакций представим в виде



$$\lg K_{\text{Si}} = -27885/T + 15,575,$$

$$K_{\text{Si}} = P_{\text{CO}}^2 \frac{f_{\text{Si}} [\% \text{Si}]}{f_{\text{C}}^2 [\% \text{C}]^2}.$$

По табл. 6 находим параметры взаимодействия $e_{\text{C}}^{\text{C}} = 0,14$; $e_{\text{C}}^{\text{Si}} = 0,08$; $e_{\text{Si}}^{\text{Si}} = 0,11$; $e_{\text{Si}}^{\text{C}} = 0,18$.

T^* , соответствующее $K_{\text{Si}} = 1$, назовем *температурой равновесия тигельной реакции*³. Ее можно вычислить по уравнению

$$T^* = 28885 / (20,575 + 0,1[\% \text{C}] + 0,05[\% \text{Si}] + \lg (C^2/\text{Si}) - 2 \lg P_{\text{CO}}),$$

где P_{CO} — давление оксида углерода, Па.

³ Это название сугубо условное, так как равновесие достигается при произвольной температуре, а выбор численного значения константы равновесия $K_P = 1$ определяется лишь удобством для расчета (при этом $\Delta G_0 = 0$).

Для расчета температуры равновесия А. Д. Крамаров рекомендует использовать уравнение

$$T^* = -32000 / (17,68 + \lg(C^2/Si))$$

полученное по экспериментальным данным. Результаты расчета по приведенным уравнениям практически совпадают.

Для анализа условий протекания тигельной реакции уравнение (11.32) лучше представить в виде

$$\lg P_{O_2} = -14443/T + 0,05[\%C]^2 + 0,025[\%Si] + \\ + 0,5 \lg(C^2/Si).$$

Из этого уравнения видно, что с повышением температуры возрастает давление оксида углерода. При $P_{CO} \geq 0,1$ МПа оксид углерода выделяется в свободном состоянии и, проходя через слой металла и шлака, создает эффект «кипения». Кроме того, оксид углерода способствует раскислению и рафинированию расплава. Одновременно с этим количество растворенного углерода уменьшается, а кремния — увеличивается. Стали, полученные в результате тигельной реакции, называют кипящими, что нашло отражение в маркировке сплава (например, Ст1кп...Ст4кп).

Для прекращения «кипения» необходимо изменить направление тигельной реакции, что достигается либо понижением температуры сплава, либо введением в него железной руды. Получаемые при этом стали в зависимости от степени раскисленности называют *спокойными* (например, Ст1сп...Ст, сп) или *полуспокойными* (например, Ст1пс...Ст6пс)⁴.

Следует отметить, что при развитии тигельной реакции остаточное содержание кремния в стали и кремнезема в шлаке обычно зависит не от состава исходной шихты при основном или кислом процессах, а от характера футеровки плавильного агрегата и шлакового режима плавки.

Растворимость газов в металлах

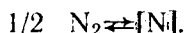
Газы могут образовывать с металлами твердые и жидкие растворы. С одной стороны, растворимость двухатомных газов (азот, водород) пропорциональна конрю квадратному из парциального давления газов (закон Сивертса), а с другой, — двух- и многоатомные газы не могут растворяться в металлах. Поэтому газы, прежде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

⁴ Покажите, в каких сталях достигается большая раскисленность, — спокойных или полуспокойных?

термический. Суммарный процесс протекает с поглощением тепла (см. табл. 5).

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

Азот в металлических расплавах железа и никеля. Реакция растворимости азота



В соответствии с правилом Гесса суммарный тепловой эффект реакции зависит не от пути процесса, а от начального и конечного состояний системы. Следовательно,

$$[\text{N}] = K_{\text{N}} \sqrt{P_{\text{N}_2}},$$

По данным В. И. Явойского, растворимость азота в жидком железе до 2550 К описывают уравнением

$$\lg [\% \text{ N}] = -850/T - 3,405 + 1/2 \lg P_{\text{N}_2},$$

где P_{N_2} — парциальное давление азота, Па.

В соответствии с этим уравнением энтальпия растворения азота составляет $850 \cdot 8,314 = 16280$ Дж/моль. При точных расчетах необходимо учитывать, что на растворимость газов влияет температура. Григорян В. А. и Стомахин А. Я. рекомендуют следующие зависимости (P_{N_2} — в паскалях):

$$\text{при } T < 1973 \text{ К} \quad \lg [\% \text{ N}] = -560/T + 3,94;$$

$$\text{при } T > 1973 \text{ К} \quad \lg [\% \text{ N}] = -1100/T + 4,21.$$

Растворимость азота в железе при различных температурах представлена на рис. 11.16. Азот может не только переходить в раствор, но и вступать в химическое взаимодействие как с железом (образуя нитриды Fe_2N , Fe_4N), так и с компонентами сплава. Наличие химических реакций существенно влияет на поглощение азота сплавом. На рис. 11.17 и 11.18 представлены зависимости растворимости и коэффициенты активности азота в жидком железе при 1873 К и $P_{\text{N}_2} = 0,1$ МПа.

Растворимость азота в сплаве можно вычислить по уравнению

$$\lg [\% \text{ N}] = \lg [\% \text{ N}]_{\text{Fe}} - \left(\sum_{i=2}^n e'_i [\% i] + \sum_{i=2}^n r_i^i [\% i]^2 \right).$$

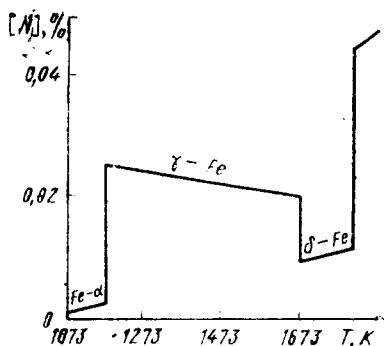


Рис. 11.16. Растворимость азота в железе при различных температурах ($P_{\text{N}_2} = 0,1$ МПа)

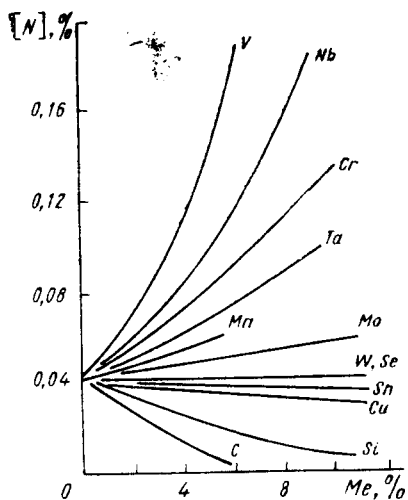


Рис. 11.17. Влияние легирующих элементов на растворимость азота в железе

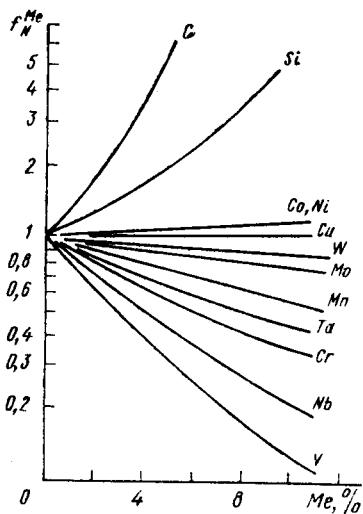


Рис. 11.18. Влияние легирующих элементов на коэффициент активности азота в железе

Элементы, в большей степени влияющие на растворимость азота, имеют и более отрицательные значения параметров взаимодействия.

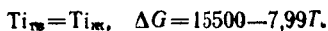
При малом парциальном давлении азота в газовой фазе количество азота в расплаве невелико и он весь находится в растворенном состоянии. Для трехкомпонентной системы железо — легирующий элемент — азот число термодинамических степеней свободы составляет $S = K - \Phi + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$, т. е. равновесная концентрация растворенного азота является функцией температуры, парциального давления азота в газовой фазе и количества легирующего компонента в сплаве. С увеличением P_{N_2} достигается насыщенная концентрация нитридов в расплаве и они начинают выделяться в самостоятельную фазу. Число термодинамических степеней свободы уменьшается до двух, в результате насыщенная концентрация нитридов зависит уже от двух параметров — температуры и количества легирующего компонента. Последний параметр можно вычислить из условия равновесия реакции нитридообразования в растворе.

Пример 2. Определить минимальную концентрацию титана, при которой образуются его нитриды TiN в расплаве $Fe-Ti-N$, если $T = 1873\text{ K}$, $P_{N_2} = 80\text{ кПа}$.

Решение 1. Запишем уравнение реакции образования нитрида титана:



В рассматриваемом случае титан находится в расплавленном (жидком) состоянии. Следовательно, необходимо учесть реакцию



В результате получаем реакцию



Для исследования этой реакции сделаем допущение о том, что нитридообразование начинается при малой концентрации титана в растворе. За стандартное состояние примем раствор чистого жидкого титана. В этом случае коэффициент активности титана в бесконечно разбавленном растворе $\gamma_{\text{Ti}}^{\infty} = 0,037$ (см. табл. 5). Учитывая это, получаем

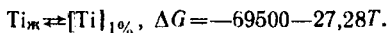
$$\begin{aligned} K_{\text{Ti}} &= 1/(a_{\text{Ti}} P_{\text{N}_2}^{1/2}) = 1/(\gamma_{\text{Ti}}^{\infty} [\% \text{Ti}] P_{\text{N}_2}^{1/2}); \\ \lg [N_{\text{Ti}}] &= -(\lg K_{\text{Ti}} + \lg \gamma_{\text{Ti}}^{\infty} + 0,5 \lg P_{\text{N}_2}) = \\ &= -(4,47) + \lg 0,037 + 0,51 \lg 0,8 = -2,99; \\ [N_{\text{Ti}}] &= 0,001; [\% \text{Ti}] = 0,119. \end{aligned}$$

Делаем проверку допущения, рассчитав коэффициент активности титана при полученной концентрации. По табл. 5 и уравнению (3.37) находим

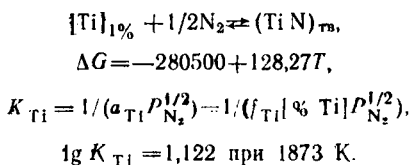
$$e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} = -2,99; \quad \ln \gamma_{\text{Ti}} = \ln \gamma_{\text{Ti}}^{\infty} + e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} N_{\text{Ti}} = -3,29.$$

Повторный расчет дает значения $N_{\text{Ti}} = 0,001$ и $[\% \text{Ti}] = 0,119$. Как видим, равновесная концентрация титана при повторном расчете практически не изменилась, поэтому расчет можно считать законченным.

Решение 2. В качестве стандартного состояния выберем бесконечно разбавленный раствор. В этом случае необходимо учесть энергию перехода титана в раствор:



Суммарную реакцию записываем в виде



По табл. 5 находим

$$\begin{aligned} e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} &= 0,013; \quad \lg f_{\text{Ti}} = e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} [\% \text{Ti}]; \\ \lg K_{\text{Ti}} &= -(\lg f_{\text{Ti}} + \lg [\% \text{Ti}] + 0,5 \lg P_{\text{N}_2}) = \\ &= -(e_{\text{Ti}}^{\text{Ti}} [\% \text{Ti}] + \lg [\% \text{Ti}] + 0,5 \lg 0,8) = 1,122, \end{aligned}$$

или

$$\lg [\% \text{Ti}] + 0,013 [\% \text{Ti}] = -1,0737.$$

Решением этого уравнения является $[\% \text{Ti}] = 0,085\%$.

Проверочный расчет с учетом параметров взаимодействия $e_{\text{N}}^{\text{Ti}} = -0,53$ приводит к предыдущему результату. Таким образом, расчет можно считать законченным.

Расхождение результатов расчета, полученных двумя методами, составляет 0,034% и является допустимым.

Растворимость азота в жидком железе с 0,085% Ti составляет 0,0485%. При образовании нитрида титана на 1 моль титана расходуется 1 моль азота, т. е. на 0,085% Ti требуется $0,085 \cdot 48/14 = 0,029\%$ азота. Таким образом, из 0,049% азота 0,029% находится в связанном состоянии и 0,02% — в свободном.

Растворимость азота в никелевых сплавах описывают следующими уравнениями:

$$1/2 N_2 \rightleftharpoons [N]_{Ni}, \Delta G = 69000 + 18,62T,$$

$$\lg [\% N]_{Ti} = -3610/T - 0,973 + 0,5 \lg P_{N_2}.$$

Как видим, в никелевых сплавах растворимость азота меньше, чем в железистых. Кроме того, так как химическое сродство азота с никелем меньше, чем с железом, легирующие компоненты в большей степени влияют на растворимость азота в никеле и его сплавах. Приведем некоторые значения параметра взаимодействия первого порядка (e_N^i), от которых зависит растворимость азота в жидком никеле при 1873 К:

Элемент	e_N^i	Элемент	e_N^i
Al		Ta	0,0650
Ce	-0,530	Cr	-0,0100
Ti	-0,210	Mo	-0,0380
Zn	-0,230	W	-0,0220
V	-0,130	Fe	-0,0180
Nb	-0,074	Co	-0,0054

По данным В. А. Григоряна, при других температурах значения параметров взаимодействия определяют по формуле

$$e_N^i = (2440/T - 0,305)e_{N(1873)}^i$$

Водород в расплавах железа и никеля. Растворимость водорода в жидком железе подчиняется закону Сиверта:

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

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

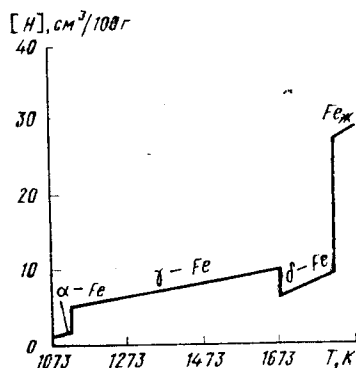


Рис. 11.19. Растворимость водорода в железе при различных температурах

Зависимость растворимости водорода в железе от температур при $P_{H_2} = 0,1$ МПа приведена на рис. 11.19.

Компоненты сплавов железа влияют на растворимость водорода, которую можно вычислить по уравнению (при 1873 К):

$$\lg [\% H]_{спл} \lg [\% H]_{Fe} = \sum_{i=2}^n e_N^i [\% i].$$

При произвольной температуре, по данным Г. Чипмана и Д. Корригана, растворимость водорода составляет

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

Зависимость растворимости водорода в жидком железе и коэффициента активности растворенного водорода от содержания компонентов сплава при 1873 К и $P_{\text{H}_2} = 0,1$ МПа приведена на рис. 11.20 и 11.21.

Для жидкого никеля

$$\lg [\% \text{H}]_{\text{Ni}} = -924/T - 1,88.$$

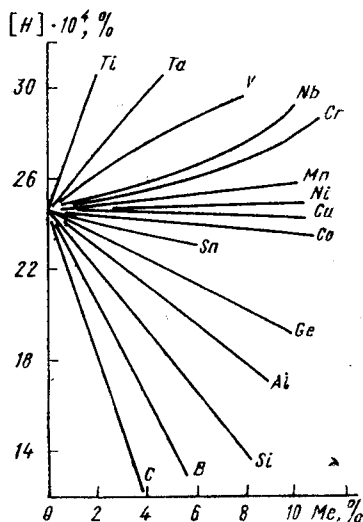


Рис. 11.20. Влияние легирующих элементов на растворимость водорода в железе

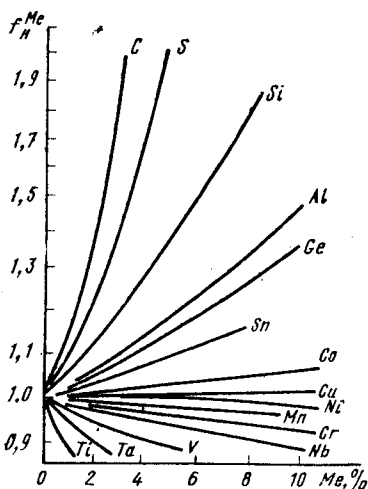


Рис. 11.21. Влияние легирующих элементов на коэффициент активности водорода в железе

Сера в расплавах

Сера в жидком железе имеет неограниченную растворимость. Наоборот, при 1683 К в γ -Fe растворимость серы $\sim 0,055\%$; при 1173 К (в α -Fe) $\sim 0,015\%$; при комнатной температуре 0,001... 0,002%. При кристаллизации избыток серы выделяется в виде сульфидов FeS совместно с FeO по границам зерен. Как показывают расчеты и замеры, концентрация серы в поверхностном слое более чем на два порядка превышает среднемассовую концентрацию серы в железе, что ведет к снижению пластичности и прочности сплава. С одной стороны, низкая температура плавления сульфидов железа является причиной красноломкости сплава, а повышенная хрупкость сульфидов — причиной хладоломкости при низких температурах (< 243 К). С другой стороны, наличие сульфидов в железоуглеродистых сплавах повышает износостойкость литых деталей машин. Наличие серы в «автоматных» сталях

является обязательным. Однако в большинстве случаев наличие серы в сплаве более 0,05% (иногда 0,005...0,003%) является признаком брака.

Обмен серы между газовой средой и металлическим расплавом описывается уравнением



$$\Delta G_{Fe}^{\infty} = -72000 - 9,92 T, \quad \lg (f_s [\% S] / P_{S_2}^{1/2}) = 3760/T + 0,518,$$

$$\Delta G_{Ni}^{\infty} = -123500 + 17,72 T, \quad \lg (f_s [\% S] / P_{S_2}^{1/2}) = 6450/T - 0,926.$$

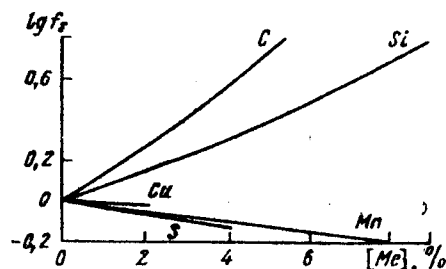
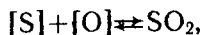


Рис. 11.22. Зависимость коэффициента активности серы в железе от содержания легирующих элементов

Параметры взаимодействия (при 1873 К) для железистых расплавов приведены в табл. 5, а коэффициент активности — на рис. 11.22.

Растворенная в металле сера взаимодействует с растворенным кислородом:

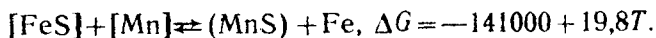


$$\lg K_s = \lg \frac{P_{SO_2}}{[\% S][\% O]} = -204/T - 2,8.$$

В данном случае за стандартное состояние принят бесконечно разбавленный раствор (допускается, что $f_s = f_o = 1$). При этом константа равновесия мало изменяется с температурой и в период плавки составляет $(1,1...1,2) \cdot 10^{-3}$. Это указывает на малую термодинамическую вероятность обмена серой между металлом и газовой фазой.

Распределение серы между жидким расплавом и шлаком имеет основное значение при исследовании управления процессом десульфурации. Управление содержанием серы в расплаве может осуществляться: 1) осаждением; 2) диффузионным путем.

В 1-м случае в расплав вводят компонент, например ферромарганец, имеющий большее сродство с серой, чем железо:



При 1873 К

$$\lg K_{Mn} = 2,9, \quad K_{Mn} = 789.$$

Образующийся сульфид марганца выделяется в самостоятельную фазу⁵ и переходит в шлак, где связывается в более прочные соединения. Константа равновесия при этом составляет

$$K_{Mn} = \frac{a_{(MnS)}}{a_{[FeS]} a_{[Mn]}} = \frac{f_{(MnS)} (\%MnS)}{f_{[FeS]} [\%FeS] f_{[Mn]} [\%Mn]}.$$

Коэффициент распределения между металлом и шлаком

$$L_S = \frac{(\%S)}{(\%S)} \frac{(\%MnS)}{[\%FeS]} = K_{Mn} \frac{f_{[FeS]} f_{[Mn]} [\%Mn]}{(\%MnS) f_{(MnS)}}.$$

Чтобы повысить коэффициент распределения серы, необходимо следующее:

а) увеличить константу равновесия (достигается при относительно невысоких температурах);

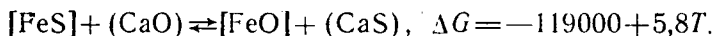
б) увеличить коэффициент активности FeS в растворе металла (для этого поддерживают на высоком уровне концентрацию углерода и кремния);

в) повысить содержание марганца в расплаве металла (например, вводят его в виде ферромарганца);

г) уменьшить коэффициент активности сульфита марганца и его содержание в шлаке (используют основной шлак).

Учитывая, что марганец расходуется не только на связывание, но и на раскисление серы, операцию десульфурации эффективнее проводить в начале восстановительного периода плавки под основным шлаком после предварительного раскисления. Зависимость содержания серы в чугуне от количества марганца приведена на рис. 11.23.

Во 2-м случае, т. е. при диффузионном управлении содержанием серы в расплаве, процесс осуществляется на границе металл — шлак:



Коэффициент распределения серы при этом составляет

$$L_S = K \frac{f_{[FeS]} f_{(CaO)} (\%CaO)}{f_{[FeO]} [\%FeO] f_{(CaS)}}.$$

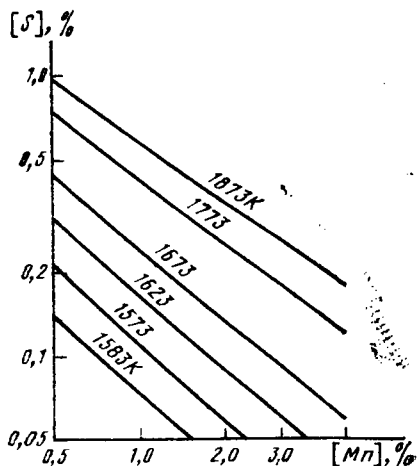


Рис. 11.23. Содержание серы в чугуне

⁵ Металл никогда не растворяет солей и оксидов других металлов. В нем самом могут растворяться лишь низшие оксиды, а также соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами (в частности, FeS в Fe).

Для повышения коэффициента распределения серы, необходимо:

а) уменьшить константу равновесия (провести десульфурацию при относительно низких температурах. Для данной реакции константа равновесия мало зависит от температуры);

б) уменьшить коэффициент активности сульфата железа в расплаве (если это возможно);

в) увеличить коэффициент активности и содержание оксида кальция в шлаке (использовать основной шлак);

г) уменьшить коэффициент активности закиси железа в расплаве;

д) понизить содержание закиси железа (провести раскисление);

е) уменьшить коэффициент активности CaS в шлаке.

Таким образом, диффузионное раскисление надо проводить в начале восстановительного периода плавки под основным шлаком (после предварительного раскисления). Зависимость коэффициента распределения от основности шлака, не содержащего MnO , в конце окислительного рафинирования представлена на рис. 11.24.

Более эффективным десульфуратором, чем CaO , является карбид кальция CaC_2 :



$$\Delta G = -373700 + 57,61T, \lg K = 7,35 \text{ при } 1873 \text{ К.}$$

Если принять, что CaS и CaC_2 находятся в самостоятельной фазе, а f_s и f_c равны единице, то

$$[\% \text{C}]/[\% \text{S}] = 2,25 \cdot 10^7.$$

Диффузионное удаление серы возможно и с помощью синтетических шлаков, состоящих из соды, магнезита, силицида кальция (CaSi) , т. е. легкоплавких основных восстановительных шлаков. В

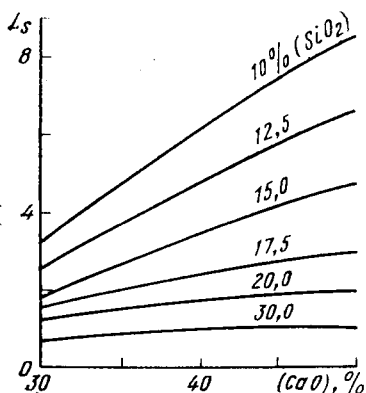


Рис. 11.24. Зависимость коэффициента распределения L_s от концентрации (CaO) и (SiO_2) в шлаках

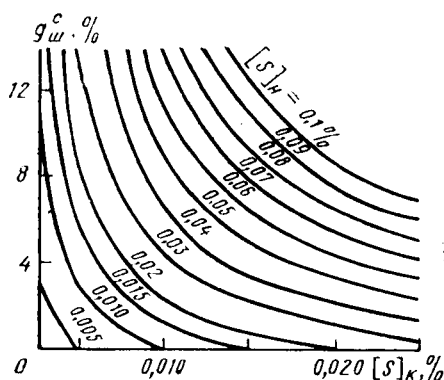


Рис. 11.25. Расход синтетического шлака при обработке стали в ковше

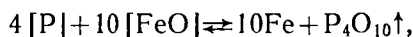
этом случае количество серы, удаленной из расплава, прямо пропорционально содержанию ее в исходном расплаве. На рис. 11.25 дана зависимость расхода $q_{\text{ш}}^c$ синтетического шлака от содержания серы в начале $[S]_{\text{н}}$ и конце $[S]_{\text{к}}$ процесса обработки стали в ковше.

Фосфор в расплавах

Фосфор имеет неограниченную растворимость в жидком железе, но плохо растворяется в γ -Fe и α -Fe. Имея большой коэффициент поверхностной активности, соединения фосфора выделяются по границам зерен, снижая пластичность железистых сплавов, особенно в области низких температур (хладноломкость). Кроме того, железистые сплавы с высоким содержанием фосфора обладают повышенной хрупкостью в области температур 773...873 К (синеломкостью). Фосфиды существенно повышают жидкотекучесть расплава и износостойкость железистых сплавов.

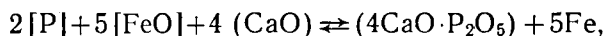
С железом фосфор образует фосфиды Fe_3P , Fe_2P , FeP и FeP_2 . При высоких температурах устойчивым является лишь Fe_2P . Теплота образования Fe_2P ($\Delta H^0 = -144,56$ кДж/моль) может быть принята за теплоту растворения фосфора в жидком железе. Коэффициент активности фосфора в жидком железе может быть найден по уравнению $\lg f_{\text{P}} = 0,062 [\% \text{P}]$. Влияние компонентов сплава определяется через параметры взаимодействия.

Из расплавов железистых сплавов фосфор обычно удаляют путем окисления:



$$\Delta G = -662000 + 453T.$$

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



$$\lg K_{\text{P}} = \lg (4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5) / (N_{\text{FeO}}^5 N_{\text{CaO}}^4 [\% \text{P}]^2) = (40067/T) - 15,06,$$

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

$$N_{\text{CaO}} = N_{\text{CaO}} - 2N_{\text{SiO}_2} - 4N_{\text{P}_2\text{O}_5} - 2N_{\text{Al}_2\text{O}_3}.$$

Графическая зависимость коэффициента распределения L_{P} при 1873 К от основности B шлака содержания FeO дана на рис. 11.26 и этого же коэффициента $L_{\text{P}} = 100$ от температуры — на рис. 11.27.

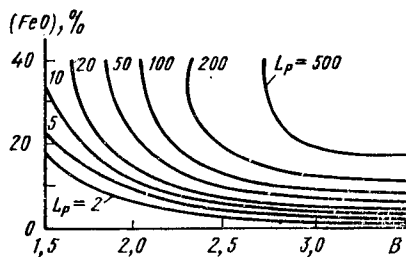


Рис. 11.26. Зависимость коэффициента распределения фосфора от основности шлака и количества в нем окиси железа

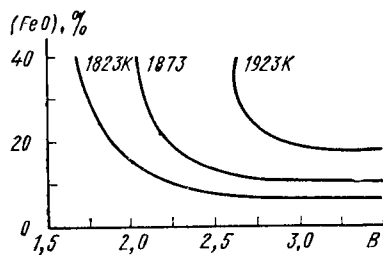
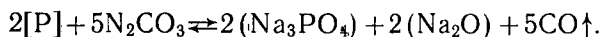
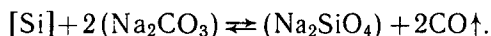


Рис. 11.27. Взаимосвязь между основностью шлака и количеством в нем окиси железа

В последнее время для дефосфорации широко используется сода Na_2CO_3 :



Обработка расплава чугуна различным количеством соды (рис. 11.28) снижает не только содержание фосфора, но и серы, кремния за счет реакции



Следовательно, эффективность дефосфорации возрастает на малокремнистых чугунах.

Спекание частиц формовочной смеси

Компоненты формовочной смеси взаимодействуют не только с металлом и его оксидами, но и друг с другом. Обычно подбирают смеси из однородных компонентов, но и в этом случае возможно спекание частиц под действием тепла отливки.

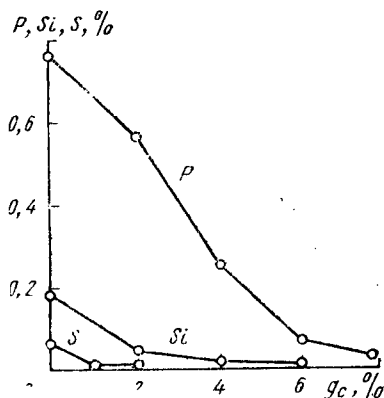


Рис. 11.28. Изменение остаточного содержания примесей в чугуне

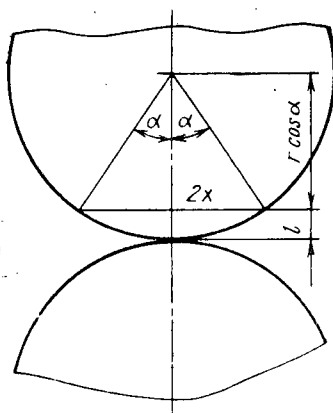


Рис. 11.29. Спекание двух частиц

Спекание смеси происходит по поверхности соприкосновения зерен, если расстояние между ними не превышает радиуса действия молекулярных сил. Размер этого радиуса составляет несколько десятков нанометров. Определим примерную площадь активного контакта частиц формовочной смеси, на которой начинается процесс спекания. Частицы формовочной смеси будем считать шарообразными. Такое предположение без большой ошибки можно принять для луховицкого, правдинского, байгузинского и других песков.

Обозначим радиус частицы через r (рис. 11.29), расстояние действия молекулярных сил через l . Тогда радиус поверхности контакта

$$x = r \sin(\alpha/2).$$

Угол α определяем из условия

$$\alpha = 2 \arccos(1 - l/r).$$

При $l \sim 0,1$ нм и $r \sim 1 \dots 0,01$ мм угол α имеет значение от нескольких секунд до нескольких минут. При этом поверхность контакта будет составлять $10^{-7} \dots 10^{-4}$ от полной поверхности частиц. Значения поверхности контакта частиц для смесей различной зернистости приведены в табл. 42.

Таблица 42

Расчетная поверхность контакта между частицами
формовочной смеси

Диаметр частиц, мм	Поверхность частицы, см ²	Количество* частиц	Поверхность* частиц, см ²	Расчетная* по- верхность кон- такта, см ²
1000	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$9,57 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^{-4} \dots 3 \cdot 10^{-5}$
500	$7,84 \cdot 10^{-3}$	$7,64 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^{-4} \dots 6 \cdot 10^{-5}$
100	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$9,57 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-3} \dots 3 \cdot 10^{-4}$
50	$7,84 \cdot 10^{-5}$	$7,64 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^{-3} \dots 6 \cdot 10^{-4}$
1	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-2} \dots 3 \cdot 10^{-3}$

* В 1 см³ смеси.

Реальные зерна песка из-за наличия впадин и выступов имеют большую поверхность по сравнению с шарообразными частицами. Одновременно с увеличением поверхности из-за изменения формы частиц уменьшается поверхность контакта между ними, так как они могут соприкасаться острыми гранями. Поэтому поверхность контакта остается аналогичной вычисленной ранее.

Рассмотрим две соприкасающиеся частицы радиусом r . В результате диффузии между этими частицами может происходить обмен массой. При некоторой температуре образуется шейка

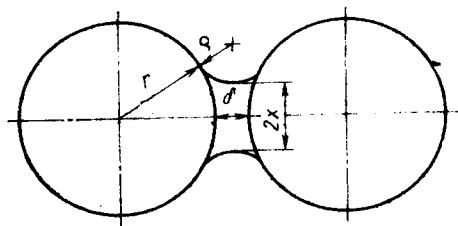


Рис. 11.30. Образование шейки между двумя частицами при спекании

между двумя частицами (рис. 11.30). Обозначим радиус шейки через x , а радиус кривизны шейки через ρ . В результате искривления поверхности возникает давление Лапласа, действующее в плоскости шейки:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x} \right).$$

Для зерен кварцевого песка 1 K02 $x \approx 50$ мкм, $\rho \approx 2$ мкм, т. е. $\rho \ll x$. В этом случае

$$\Delta P \approx \sigma/\rho.$$

Дополнительное давление вызывает изменение химического потенциала μ , которое в данном случае можно определить по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = 1/\Sigma = -(\partial\sigma/\partial\mu)_{\Sigma, T, P},$$

где Σ — величина поверхности активных частиц. Отсюда получаем

$$\Delta\mu = -\Sigma\Delta\sigma = -(V/P)\Delta\sigma, \quad \Delta\mu = (V/\rho)\Delta\sigma,$$

где V — объем контактной зоны ($V = \Sigma\rho$); $\Delta\sigma$ — изменение поверхностного натяжения на границе раздела фаз.

При увеличении радиуса кривизны химический потенциал будет уменьшаться, что соответствует уменьшению свободной энергии и увеличению устойчивости системы. Следовательно, площадь контактов при спекании будет увеличиваться.

Появление между частицами формовочной смеси участков с большой кривизной поверхности способствует дополнительному массопереносу — испарению вещества с выступов и последующей конденсации его во впадинах. Действительно, из предыдущей формулы следует, что

$$\Delta\mu = -(V/\rho)\Delta\sigma = RT \ln(\Delta P/P).$$

После разложения логарифма в ряд Маклорена получаем

$$P = P_0(V/RT)\Delta\sigma,$$

где P — давление паров при равновесии во впадине шейки; P_0 — давление паров при равновесии над плоской поверхностью.

Уменьшение радиуса кривизны шейки ρ вызывает увеличение давления пара, конденсацию вещества во впадинах ($\rho > 0$) и испарение на выступах ($\rho < 0$). В результате размер частиц будет уменьшаться, а зона спекания увеличиваться.

Уменьшение размера частиц исходного материала значительно ускоряет объемную диффузию, а также усадку ϵ , которую для цилиндрического образца описывают формулой

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{A}{r^3} \right)^{1/5} \tau^{2/5},$$

где l_0 — начальный размер образца; Δl — изменение длины образца; A — постоянная величина; r — радиус частиц смеси.

Присутствие посторонних частиц в формовочной смеси существенным образом влияет на процесс спекания в связи с тем, что температура плавления смеси всегда ниже температуры плавления самого легкоплавкого компонента.

Понижение температуры кристаллизации прямо пропорционально молярной концентрации примеси:

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{кр}}^2}{\Delta H_{\text{кр}}} N_i.$$

Для формовочных и стержневых смесей при небольшом содержании примеси локальная концентрация последней может быть значительной. В результате этого вероятно образование жидкой шлаковой фазы между частицами при сравнительно низких температурах. Даже небольшие добавки оксидов железа в песчано-глинистые смеси резко увеличивают их спекаемость и образование жидкой фазы (рис. 11.31). Дифференциально-термический анализ песчаной смеси с 0,2% FeO указывает на наличие спека-



Рис. 11.31. Спекание двух частиц формовочной смеси



Рис. 11.32. Образование новой фазы при спекании ($\times 100$)

ния зерен кварца при 1433 К, что подтверждается петрографическими методами анализа (рис. 11.32). Жидкая фаза способствует сближению частиц смеси под действием сил капиллярного давления и перекристаллизации с выделением более совершенных кристаллов и укрупнением пор.

Таким образом, при высоких температурах и наличии примесей происходит спекание частиц формовочной смеси и образование пор. В эти поры в дальнейшем может проникнуть жидкий расплав материала отливки.

Механизм образования пригара при литье в песчано-глинистые формы

В литейном производстве жидкий расплав приготавливают чаще всего в плазменных, дуговых или индукционных печах без специальной защиты от газовой атмосферы литейного цеха. В результате расплав металла всегда содержит определенное количество растворенного кислорода. При заливке в форму происходит инжекция воздуха в расплав, что способствует увеличению общего содержания кислорода в расплаве.

Соприкасаясь с поверхностью формы, расплав повторяет ее конфигурацию. Точность воспроизведения микронеровностей зависит от: поверхностного натяжения расплава на границе с материалом формы; угла смачивания; металлостатического напора; внешнего давления.

Материал формы подбирают из условия несмачивания его жидким расплавом. Поэтому в начальный период угол смачивания $\theta = 120 \dots 145^\circ$ (например, для стали в песчаной форме), что соответствует $V = \cos \theta = -0,5 \dots -0,80$. Отрицательный коэффициент смачивания указывает на сопротивление капиллярных сил фильтрации расплава в поры литейной формы.

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 смачивания 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.

Заполнение полости формы расплавом сопровождается резким охлаждением слоя, контактирующего с поверхностью формы, и образованием литейной корочки. Если толщина стенки отливки мала, а теплоаккумулирующая способность формы велика, то образовавшаяся корочка растет вплоть до полной кристаллизации расплава. Минимальная теплоаккумулирующая способность $\delta_{4\text{min}}$, обеспечивающая непрерывный рост первоначально образовавшейся корочки, может быть определена по критерию Лыкова.

Обычная песчаная формовочная смесь обеспечивает непрерывный рост литейной корочки в отливках из серого чугуна с толщи-

ной стенки менее 15 мм при температуре перегрева 40 К, а на стальных отливках — при толщине стенки менее 25 мм. При литье с перегревом 100 К толщина стенки отливки должна обеспечивать непрерывный рост корочки для серого чугуна и стали и составлять 4,3 и 6 мм соответственно. Если толщина стенки отливки будет превышать указанные размеры, то первоначально образовавшаяся литейная корочка будет растворяться.

Температура поверхностного слоя формы возрастает с увеличением температуры заливки и уменьшением интервала кристаллизации расплава, т. е. при постоянной температуре заливки расплав эвтектического состава прогреет поверхностный слой в большей степени, чем доэвтектический или заэвтектический. Если температура поверхностного слоя формы при прочих равных условиях зависит от b_4 , то распределение температуры по глубине формы зависит от коэффициента теплопроводности a_4 . Чем выше теплопроводность формы, тем на большую глубину она прогревается или тем выше температура на заданном расстоянии от поверхности отливки. Эти коэффициенты связаны соотношением

$$b_4 = C\rho\sqrt{a_4},$$

где C — теплоемкость; ρ — плотность.

После прогрева стенки формы до $T_{\text{ост}}$ (температура остановки потока расплава в капиллярах литейной формы) расплав получает возможность проникать в поры стенки литейной формы. Максимальная глубина фильтрации регламентируется тепловыми процессами. Однако в прогретых до $T_{\text{ост}}$ и более высоких температур слоях литейной формы фильтрация расплава может иметь различный характер.

Если глубина фильтрации меньше глубины распространения изотермы $T_{\text{ост}}$, то после расплавления первоначально образовавшейся корочки глубина фильтрации расплава в поры формы будет лимитироваться изотермой $T_{\text{ост}}$. Если глубина прогрева до $T_{\text{ост}}$ составляет $L_{\text{min}} \leq L \leq L_{\text{max}}$, то движение расплава происходит скачкообразно с остановкой в широких (при $\theta < 90^\circ$) частях капилляра. Для дальнейшего продвижения после остановки необходимо внешнее воздействие (например, импульс давления, вибрация, изменение металлостатического напора и др.), в результате которого расплав проходит узкую часть капилляра, останавливаясь в следующей его широкой части. Чем больше различаются размеры частиц смеси, тем больше гистерезис капиллярной фильтрации.

Глубину фильтрации расплава в поры стенки литейной формы можно уменьшить закупоркой пор специально введенным в формовочную смесь мелкодисперсным материалом (например, кварцевой мукой, пылевидным цирконом, асбестовой крошкой и др.). Имея большую поверхность, смесь мелких и крупных частиц обладает повышенной теплоемкостью и низкой теплопроводностью. Нагреваясь в тонком слое до высоких температур, смесь

в результате термического расширения дополнительно уплотняется и отсекает проникшие струйки металла, затрудняя его дальнейшее движение.

По мере прогрева в литейной форме 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 газовой выделения при прогреве песчаной формы описывается как химическая реакция n -го порядка при температуре $T=T(x, y, z, \tau)$ с константой скорости газовой выделения K_r и энергией активации ΔE . Газовыделение имеет место в широком интервале температур, причем зона максимальной интенсивности газовой выделения постепенно расширяется в глубь формы.

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 позволит силам поверхностного натяжения ($\theta > 90^\circ$) препятствовать фильтрации расплава.

При отсутствии фильтрации расплава в поры стенки литейной формы газовую среду этой формы желательно поддерживать в восстановительном режиме. Для этого выбирают органические компоненты с вполне определенными значениями (K_r , Q_0 и ΔE), рассчитываемыми из условия охлаждения отливки в форме. Для тонкостенных отливок требуется нанести на поверхность формы компоненты с минимальными значениями K_r , ΔE и максимальным значением Q_0 . Тогда добавки будут в течение длительного времени выделять газ, вплоть до выбивки отливки. Таким образом обеспечивается восстановительная газовая среда на всем этапе охлаждения отливки в форме.

В случае толстостенных отливок невозможно исключить фильтрацию расплава металла в поры литейной формы. Уменьшение глубины фильтрации расплава достигается вводом в формовочную смесь органических добавок, обладающих максимальными значениями Q_0 и K_r и обеспечивающих прекращение газовой выделения восстановительных газов в период появления стабильной литейной корочки (первый этап формирования качества поверхности отливок).

Необходимо учитывать, что восстановительная газовая среда, способствуя уменьшению глубины фильтрации, ведет к науглероживанию поверхностного слоя железоуглеродистых сплавов, особенно фильтрата. Последнее приводит к понижению температуры плавления фильтрата и увеличению глубины фильтрации расплава. Может даже создаться впечатление, что расплав проникает в поры стенки литейной формы при температуре ниже $T_{ост}$ и T_c .

Движение расплава по капилляру сопровождается повышением температуры фильтрата за счет поступления дополнительного тепла и прогрева формы. На этом этапе развиваются процессы

спекания формовочной смеси, сопровождающиеся образованием шлаковой фазы в жидком состоянии (см. рис. 11.32). Интенсивность спекания частиц формовочной смеси зависит от площади контакта и увеличивается обратно пропорционально размеру частиц.

Фактором, способствующим спеканию, является диффузия оксидов железа по поверхности частиц формовочной смеси. Так как коэффициент поверхностной диффузии при температуре 1200...1400 К на два-три порядка превышает коэффициент объемной диффузии, оксиды железа перемещаются по поверхности зерен формовочной смеси на значительные расстояния, вызывая снижение огнеупорности формовочного материала. Спекшаяся формовочная смесь образует так называемый контактный слой, размер которого всегда превышает глубину фильтрации расплава в поры стенки литейной формы.

Как показывает эксперимент, коэффициент диффузии оксидов железа по поверхности кварца составляет

$$D = 16,46 \exp(-18250/T).$$

Увеличению смачиваемости поверхности зерен формовочного материала, а следовательно, и возрастанию глубины фильтрации могут способствовать карбониды железа (например, $\text{Fe}(\text{CO})_5$). Согласно термодинамическим расчетам, при температуре 1000 К и более карбониды железа практически неустойчивы, а период полураспада составляет

$$\tau_{0,5} = 0,324 \cdot 10^{-5} \exp(-8706,6/T).$$

Анализ этого уравнения показывает, что даже в случае появления карбонидов железа в литейной форме время их разложения чрезвычайно мало. Однако эксперименты позволяют обнаружить карбониды железа на расстояниях до 30...50 мм от поверхности отливки. Оседая на поверхности зерен формовочной смеси, карбониды железа, не являясь основной частью массопереноса, выполняя роль «смазки», способствует увеличению глубины фильтрации металлического расплава. Если фильтрат к моменту спекания и образования пор находится в жидком состоянии (а его температура плавления ниже, чем температура основного металла отливки), то он получает возможность проникнуть в поры. При этом слой легкоплавкой шлаковой фазы вытесняется расплавом металла.

Проникшие струйки металла скрепляют зерна формовочной смеси. Дальнейшее поддержание восстановительной газовой среды в литейной форме является нежелательным, так как ведет к появлению трудноотделимого пригара.

Изменение свойств газовой среды достигается как правильным выбором количества органических компонентов формы, так и массопереносом кислорода воздуха и паров воды к поверхностному слою отливки. Порядок такого изменения оказывает суще-

венное влияние на чистоту поверхности отливки. Создавая окислительную газовую среду на этапе охлаждения отливки после образования стабильной корочки, можно сформировать условия окисления проникших струек металла. Окисление при высоких температурах необходимо вести так, чтобы образовывались в основном низшие оксиды железа, обладающие малой механической прочностью. Если относительно сталей это не представляет принципиальных трудностей, то при изготовлении чугунных отливок подобное мероприятие (изменение свойств газовой среды с восстановительной на окислительную) вызывает определенные трудности. Дело в том, что углерод чугуна, окисляясь в поверхностном слое отливки, создает тонкий пограничный слой с восстановительной газовой средой. Для его удаления необходимо создать достаточно интенсивный газовый поток окислителя, что не всегда возможно в условиях литейной формы. Более рациональны ранняя выбивка формы, разрушение кома формовочной смеси (что, например, реализуется на автоматических формовочных линиях DISA, Universal, Kunkel — Wagner).

Вводить в формовочную смесь добавки, диссоциирующие при нагревании и выделяющие окислительные газы, с целью создания окислительной газовой среды на границе металл — форма можно только в исключительных случаях, так как эти добавки резко снижают живучесть формовочных смесей, и, в случае многократного оборота смеси, могут привести к повышенному пригару (твердые продукты разложения снижают огнеупорность формовочной смеси).

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Базаров И. П. Термодинамика, М.: Физматгиз, 1961. 292 с.
 2. Баладин Г. Ф. Основы теории формирования отливки: Учеб. пособие: В 2 ч. М.: Машиностроение, 1976 — 1979. Ч. 1—2. 328 с.; 335 с.
 3. Бигеев А. М. Металлургия стали: Учебник для вузов. М.: Металлургия, Челябин. отд., 1988. 480 с.
 4. Борсук П. А., Лясс А. М. Жидкие самотвердеющие смеси. М.: Машиностроение, 1970. 255 с.
 5. Вейник А. И. Термодинамика. Минск: Высшая шк., 1968. 464 с.
 6. Григорян В. А., Белянчиков Л. Н., Стомахин А. Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1987. 272 с.
 7. Гуляев Б. Б., Корнюшкин О. А., Кузин А. В. Формовочные смеси: Л.: Машиностроение, 1987. 264 с.
 8. Демисов Е. Д. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1989. 391 с.
 9. Жуковский С. С., Лясс А. М. Формы и смеси из холоднотвердеющих смесей. М.: Машиностроение, 1978. 224 с.
 10. Жуковичский А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1987. 688 с.
 11. Литейное производство: Учебник. М.: Машиностроение, 1987. 256 с.
 12. Литье по газифицируемым моделям: Инженерная монография / Под ред. Ю. А. Степамова. М.: Машиностроение, 1976. 224 с.
 13. Морачевский А. Г., Сладков И. Б. Термодинамические расчеты в металлургии: Справочник. М.: Металлургия. 1985. 136 с.
 14. Производство отливок из сплавов цветных металлов: Учебник для вузов / А. В. Курдюмов, М. В. Пикунов, В. М. Чурсин, Е. Л. Бибилов. М.: Металлургия, 1986. 416 с.
 15. Теория металлургических процессов: Учебник для вузов / Д. И. Рыжов, П. П. Арсентьев, В. В. Яковлев и др. М.: Металлургия, 1989. 392 с.
 16. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии: Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. М.: Химия, 1988. 464 с.
 17. Эллиот Д. Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов. М.: Металлургия, 1969. 252 с.
-

ИМЕННАЯ УКАЗАТЕЛЬ

А

Аравин В. И.	235
Аррениус С. А.	135, 238
Ахвледiani Т. Д.	235, 236

Б

Балаздин Г. Ф.	260
Барлоу И. Е.	165
Бедвордс	268
Бекетов Н. Н.	277
Берг П. П.	171
Бингам	187
Био	258, 259
Борсук П. А.	92, 187
Буриан А.	173

В

Вагнер К.	67
Вейник А. И.	13

Г

Гавришин А. Н.	247
Ган	23, 238, 184
Гедройц К. К.	86
Гельмгольц	19, 89
Генри	56, 275
Гесс	20, 294
Гиббс Д. У.	7, 21, 77, 95
Григорян В. А.	302
Гугенгейм	129
Гульдберг	236, 243
Гуляев Б. Б.	149

Д

Дальтон	53
Дарси	236, 243
де Гроот С.	6

де Донде	17
де Хаазе Р.	7
Дитерт	228
Доброхотов	273
Дубинин М. М.	169
Дуброво К. С.	166
Дьярмати И. Д.	13
Дюгем	37, 46
Дюпре	98

Ж

Жуковский С. С.	207, 219
Журавлев В. Ф.	181
Жуховицкий А. А.	103

З

Зарецкая Г. М.	199
Зыков А. П.	157

И

Иванов В. Н.	199

К

Карно Н. Л. С.	7
Кельвин	7, 82
Кен	162
Кирхгофф	21, 266
Кистяковский В. А.	266
Клапейрон Б. П. Э.	6, 27, 260
Клаузиус Р. Ю. Д.	6, 27, 260
Колмогоров	146
Корриган Д.	302
Крамаров А. Д.	278, 298
Кривенко И. Н.	198
Кристек Д.	173
Кузнецов В. П.	240

Л	
Лаплас	90
Лежандр	19
Ленгмюр	78, 81, 262
Ле-Шателье	93, 192
Льюис	59, 65, 67
Люпис	66, 310
Лясс А. М.	92, 149, 151

М	
Мангельсдорфф	129
Марангони	101
Матвеев И. В.	235
Михайлов А. М.	260

Н	
Неймарк И. Е.	171
Нумеров С. Н.	235
Ньютон И.	105, 187

О	
Омм Г. С.	13
Онзагер Л.	13

П	
Павлов В. В.	102
Пиллинг	268
Побежимов П. И.	114, 171
Поляни М.	80, 84
Попель С. И.	102

Р	
Рауль Ф. М.	275
Ребиндер А. А.	120
Рейнольдс	106
Розвери	129

С	
Самарин А. М.	279
Сварика А. А.	281

Семенов В. И.	233
Сивертс	272, 298
Смолуховский	117, 140
Соколовский А. Н.	158
Солнышков М. Ю.	247
Стирлинг	39
Стомахин А. Я.	299

Т	
Тамман С.	264
Трутон Ф. Т	29

Ф	
Фик	18
Френкель Я. И.	95
Фурзунд К.	253, 260
Фурье Ж. Б. Ж.	6, 18

Х	
Хартли	39, 91
Хворинин Н. И.	257, 299

Ч	
Черкинский Ю. С.	158
Чипман Г.	67, 279, 302

Ш	
Шведов	188
Шеннон К. Э.	39
Шилов Н. А.	84
Шишковский	102
Шмидт О. А.	16, 67
Штерн	118

Э	
Эйнштейн А.	112, 140
Эллиот Д. Ф.	279, 294
Эренфест П.	27

Ю	
Юнг	17

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Автоадсорбция	132
Агрегат	174
Адгезия	98, 149, 151
Адсорбент	75
Адсорбция	75, 78
— молекулярная	118
— полимолекулярная	120
— химическая	83, 264
— электролитов	85

В

Вакуумно-пленочная формовка	231
Взаимодействия параметры	68
Встречная диффузия	242

Г

Газовый режим литейной формы	237, 245
Газопроницаемость	190, 229
Газотворная способность	229
Газы	
— растворимость	298
— азота	299
— водорода	302
Гель	121, 169
Гидратная оболочка	127
Гидролиз этилсиликата	194
Гидросиликат	183
Гистерезис фильтрации	255, 259
Глина	
— каолинитовая	159
— монтмориллонитовая	160, 162
Гранулированный состав	146

Д

Двойной электрический слой	118, 119
Деполимеризация	206
Десорбция	76
Деструкция (пиролиз)	
— по закону случая	205
— по цепному механизму	205

Е

Емкость термодинамической системы	15

Ж

Жидкие самотвердеющие смеси	174
— классификация	176
— механизм формирования	
текучести	175
— отвердители	180, 185
— свойства	187, 216, 227
Жидкое стекло	112
Жидкостекольные быстротвердеющие смеси	166
— обработка CO_2	170
— дегидратацией	172
— CO_2	172

З

Заряд термодинамический	12
Золь	117

И

Изотерма	
— химической реакции	44
— адсорбции Ленгмюра	79

Интегральная характеристика	37
Ионный обмен	161

К

Капиллярная конденсация	82
Кинетика химических реакций	123
ККМ	111, 178
Коагулятор	120, 200
Коагуляция	120, 164
Когезия	98, 149, 151, 226
Константа	
— адсорбции	79, 262
— равновесия	49
— скорости	123
Коллоидная система	116
Коллоидная частица	118
Компонент	11
Координата обобщенная	13
Коэффициент	
— адсорбции Гиббса	87, 90
— активности	59
— давления	52
— массопередачи	143
— проводимости	13
— распределения	47
— расширения	52
— сжатия	52

Л

Лимитирующая стадия процесса	145
Лиофильный	117
Лиофобный	117

М

Массопередача	142
Мера	
— Хартли	39
— Шеннона	39
Металлотермия	277
Мицелла	118
Мицеллообразование	критическая
концентрация	111
Молярная доля	33

О

Объем молярный	33
Окисление металлов	
— без учета образования растворов	264
— с учетом образования растворов	272
Оксидная пленка, рост	268

П

ПАВ	
— анионоактивные	108
— амфолитные	108
— катионоактивные	108
— неионогенные	108
— классификация	109
Пара состав	53
Параметр термодинамический	11
Парогазовая фаза	248
Парциальные молярные характеристики	33
Пены	112, 114, 122
Пески формовочные	157
Пиролиз	205
Поверхностное натяжение	76
Поликонденсация	205
Полимеризация	201, 213
Поток	12
Пригар	312
Проводимость термодинамической системы	13, 16, 18
Процесс	12

Р

Растворы	32
— идеальный совершенный	38
— идеальный разбавленный	46, 52
— реальный	65
Растекание жидкости	100
Растворимость предельная	273
Реакции простые	
— методы определения	127
— первого порядка	124
— второго порядка	125
— третьего порядка	126

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	7
Основные обозначения	9
Часть 1. Введение в физическую химию	11
Глава 1. Элементы физической химии	11
Основные понятия и определения	11
Постулаты термодинамики	12
Некоторые общие положения	12
Глава 2. Фазовые превращения и критические явления	26
Уравнение Клаузиуса — Клапейрона	27
Глава 3. Системы с переменным числом частиц. Растворы	32
Химический потенциал системы с переменным числом частиц	36
Уравнение Гиббса — Дюгема	37
Идеальные совершенные растворы	38
Парциальная молярная энтропия смещения	39
Расчет химического потенциала в совершенном растворе	41
Равновесие в гомогенной системе. Константа равновесия	42
Изотерма химической реакции	44
Правило фаз	46
Закон распределения для идеальных разбавленных растворов	46
Константа равновесия гетерогенных реакций с участием газовой фазы	49
Основные уравнения для разбавленных растворов	52
Реальные растворы	65
Глава 4. Поверхностные явления	75
Виды адсорбции, ее количественные характеристики и их связь с параметрами системы	75
Термодинамика поверхностных явлений	89
Поверхностное натяжение жидких металлов	101
Поверхностное натяжение шлаков	104
Глава 5. Коллоидные растворы	116
Диффузия в коллоидных растворах	117
Строение коллоидных частиц	118
Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов	120
Виды коллоидных растворов	121
Глава 6. Кинетика химических реакций	123
Химическая кинетика	123
Кинетика односторонних простых реакций	124
в равновесных условиях	127
Определение порядка реакции	129
Вычисление константы скорости химической реакции	131
Сложные реакции	136
Энергия активации	139
Глава 7. Диффузионные процессы в литейном производстве	139
Молекулярная диффузия	139
Конвективная диффузия	141

Коэффициент массопередачи	142
Признаки, лимитирующие стадию процесса	145
Часть 2. Приложение законов физической химии к некоторым литейным процессам	146
Глава 8. Механизм формирования прочности формовочных и стержневых смесей	146
Общая теория прочности	146
Песчано-глинистые смеси	156
Быстротвердеющие жидкостекольные смеси	166
Жидкие самотвердеющие смеси	174
Смеси с этилсиликатом	191
Термореактивные смеси	201
Холоднотвердеющие смеси	206
Вакуумно-пленочная формовка	231
Глава 9. Газовый режим литейной формы	237
Состав парогазовой фазы, образующейся при термодеструкции по- лимерной пленки	245
Глава 10. Фильтрация металлического расплава в поры песчаной литейной формы	251
Механизм фильтрации расплава в поры стенки литейной формы	257
Глава 11. Физико-химические процессы в системе металл — форма	262
Окисление поверхности отливок в среде кислорода	262
Термодинамика газового окисления металлов при отсутствии раст- воров	264
Окисление металлов при образовании растворов	272
Термодинамика окисления в системах, растворяющих оксиды	274
Термодинамика окисления в системах, не образующих растворов с оксидами	275
Окисление органических компонентов формы	281
Окисление материала отливки в газовой среде литейной формы	288
Взаимодействие углерода и кислорода в расплаве	291
Тигельная реакция	297
Растворимость газов в металлах	298
Сера в расплавах	303
Фосфор в расплавах	307
Спекание частиц формовочной смеси	308
Механизм образования пригара при литье в песчано-глинистые формы	312
Рекомендуемая литература	317
Именной указатель	318
Предметный указатель	320