

Г. Ф. БАЛАНДИН,  
В. А. ВАСИЛЬЕВ

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

*Под редакцией Г. Ф. БАЛАНДИНА*

*Допущено Министерством высшего и среднего специального образования СССР в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по специальности «Машины и технология литейного производства»*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «МАШИНОСТРОЕНИЕ»  
Москва 1971

Б а л а н д и н Г. Ф., В а с и л ь е в В. А.,  
**Физико-химические основы литейного производства.**  
М., «Машиностроение», 1971, стр. 216

В учебном пособии рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при изготовлении литейной формы и стержней, а также приведены основные методы расчета равновесных систем при физико-химическом взаимодействии компонентов формы друг с другом и с заливаемым металлом.

Учебное пособие предназначено для студентов машиностроительных вузов, а также может быть использовано инженерно-техническими работниками литейного производства. Табл. 32, илл. 91, библи. 17 назв.

Р е ц е н з е н т ы: кафедра «Технология литейных процессов» Московского института стали и сплавов и проф. д-р техн. наук **Б. Б. Гуляев**

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Физическая химия изучает процессы изменения состава и свойств материальных систем в зависимости от физических условий, при которых они совершаются.

Физическая химия представляет собой обширную область знаний о строении веществ, их изменении и взаимодействии между собой. Для изучения этих сложных вопросов привлекаются квантовая механика, химическая термодинамика, статистическая механика и довольно сложный математический аппарат.

В данном учебном пособии рассмотрен лишь небольшой круг вопросов из области физической химии, необходимый для понимания и, следовательно, регулирования ряда сложных в физико-химическом аспекте литейных процессов, глубокое изучение которых необходимо студентам, обучающимся по специальности «Машины и технология литейного производства».

Прежде всего это — процессы формирования прочности форм, изготавливаемых уплотнением песчано-глинистых смесей на автоматических линиях; процессы устранения пригара формовочных и стержневых смесей к отливкам, а также процессы, происходящие при получении форм по выплавляемым моделям, из самотвердеющих смесей, из смесей, твердеющих на нагретых модельных плитах и в горячих стержневых ящиках, и др.

Эти смеси при их приготовлении и при изготовлении из них форм и стержней, а также эти формы и стержни, взаимодействующие с расплавом после заливки, представляют собой сложные материальные системы, в которых происходят процессы изменения состава и свойств входящих в них веществ. Результаты процессов (т. е. свойства смесей, форм и отливок) будут различными в зависимости от условий, при которых они совершаются в данном варианте технологии. Естественно, что глубокое изучение перечисленных литейных процессов и их регулирование с целью механизированного и автоматизированного производства точных отливок с высокой чистотой поверхности требует знаний из области физической химии.

В первом разделе учебного пособия очень кратко изложены основы физической химии, усвоение которых необходимо не только для понимания дальнейшего материала, но и для плодотворного

изучения результатов специальных физико-химических исследований в литейном производстве. Последнее авторам кажется важным потому, что именно использование идей и законов физической химии привело к созданию многих способов литья и в том числе: литья в формы с газифицируемыми моделями, в «металлофутерованные» формы, в формы из углеродистых материалов.

Во втором разделе изложены физико-химические основы некоторых из наиболее важных для специальности «Машины и технология литейного производства» литейных процессов. По этой причине здесь не рассматриваются физико-химические основы процессов кристаллизации металлов и сплавов, металлургических процессов при плавке и т. п. вопросы, которые студентам данной специальности излагаются в других курсах: «Основы металлургических процессов и плавка металлов» и «Теория формирования свойств отливки».

Во втором разделе использованы материалы исследований физико-химических основ литейных процессов, изложенные в трудах П. П. Берга, Б. Б. Гуляева, А. М. Лясса, А. А. Рыжикова, В. А. Соколовой, Я. И. Шкленника и др.

При написании учебного пособия авторы предполагали, что необходимые сведения из физики, химии, термодинамики, общей и специальной технологии литья, а также из математики усвоены студентами. Лишь в отдельных случаях, когда это было целесообразно (§ 1—4 гл. 1, § 3 гл. 4), даны краткие справки в виде определений и формул. Авторы стремились уделить особое внимание выяснению сущности и взаимосвязи явлений и использованию физико-химического аппарата для анализа литейных процессов. Поэтому везде, где было возможно, даны конкретные примеры такого анализа или расчетов.

В конце каждого раздела приведен перечень специальных учебников, пособий и монографий, изучение которых поможет студентам при необходимости более глубоко освоить физико-химические основы литейного производства.

Глава I написана Г. Ф. Баландиным, главы II—VIII — В. А. Васильевым.

---

## УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

$A$  — работа;  
 $a$  — активность;  
 $c$  — концентрация; число степеней свободы;  
 $C$  — теплоемкость;  
 $D$  — коэффициент диффузии;  
 $d$  — диаметр частиц;  
 $E$  — энергия активации одного моля вещества;  
 $F$  — свободная энергия;  
 $f$  — летучесть (фугитивность);  
 $G$  — свободная энтальпия;  
 $H$  — энтальпия;  
 $K$  — константа равновесия; константа скорости; число компонентов;  
 $L$  — коэффициент распределения;  
 $M$  — молекулярная масса;  
 $N$  — мольная доля; число частиц;  
 $n$  — число молей;  
 $p$  — давление;  
 $Q$  — количество теплоты;  
 $r$  — радиус частиц;  
 $S$  — энтропия;  
 $T$  — температура;  
 $U$  — внутренняя энергия;  
 $V$  — объем;  
 $v$  — мольный объем; скорость реакции;  
 $\Gamma$  — коэффициент адсорбции Гиббса;  
 $\Phi$  — число фаз;  
 $\gamma$  — коэффициент активности (фугитивности); удельный вес;  
 $\delta$  — толщина глинистой оболочки;

$\varepsilon$  — энергия активации одной частицы;  
 $\eta$  — вязкость;  
 $\theta$  — угол смачивания;  
 $\Theta$  — доля поверхности, занятая адсорбентом;  
 $\lambda$  — удельная теплота плавления;  
 $\mu$  — химический потенциал;  
 $\nu$  — стехиометрический коэффициент химической реакции;  
 $\rho$  — плотность; удельная теплота испарения;  
 $\Sigma$  — поверхность;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение; предел прочности;  
 $\tau$  — время;  
 $\varphi$  — электрический потенциал.

## Индексы

I, II — обозначение фазы (индекс вверх);  
o — вещество в стандартном состоянии (индекс вверх);  
 $\bar{0}$  — температура абсолютного нуля (индекс вниз);  
298,2 — температура при стандартном состоянии;  
o — общее давление;  
исп — испарение;  
кип — кипение;  
кр — кристаллизация;  
пл — плавление;  
пр — превращение;  
р — реакция.

## Основные физические постоянные

$h = 6,6256 \cdot 10^{-34}$  Дж·сек — постоянная Планка;  
 $k = 1,3805 \cdot 10^{-23}$  Дж/град — постоянная Больцмана;  
 $N_0 = 6,0225 \cdot 10^{23}$  1/моль — число Авогадро (по углеродной шкале);  
 $R = k \cdot N_0 = 8,3143$  Дж/(моль·град) — универсальная газовая постоянная;  
 $T = 273,16 \approx 273,2^\circ$  К — температура абсолютного нуля.

В книге принята система единиц измерения СИ.

*РАЗДЕЛ ПЕРВЫЙ*

ВВЕДЕНИЕ  
В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Глава 1  
ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОДИНАМИКИ

---

Глава 2  
РАСТВОРЫ

---

Глава 3  
КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

---

Глава 4  
ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

---

Глава 5  
КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ  
РЕАКЦИЙ

## ЭЛЕМЕНТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

## § 1. ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Термодинамика — раздел физики, изучающий процессы превращения теплоты в механическую работу или в другие виды энергии, поведение веществ в состоянии равновесия при определенных внешних условиях (объеме, давлении, электрических, магнитных полей и т. д.).

Термодинамика изучает направления и пределы самопроизвольного течения процессов в данных условиях, позволяет установить связь между величинами, определяющими равновесие системы, опираясь на весьма общие эмпирические законы — начала термодинамики.

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

Под системой в термодинамике понимают тело или группу тел, находящихся во взаимодействии, мысленно выделяемых из окружающей среды.

Систему называют *гомогенной*, если она не имеет внутренних поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, различные по свойствам. Система, имеющая такие поверхности, является *гетерогенной*.

Система будет *однородной*, если все участки ее имеют одинаковые свойства (химические, механические, физические, тепловые и др.).

*Фаза* представляет собой совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по свойствам. В приведенном определении предполагается, что система не находится под действием внешнего поля (гравитационного, электрического и др.); при наличии такого поля свойства фаз в различных точках системы могут быть неодинаковыми. Если система гомогенна в целом, то она образует одну фазу.

*Независимые компоненты* являются химически индивидуальными веществами, наименьшее число которых достаточно для образования всех фаз, т. е. гомогенных частей данной системы. Число независимых компонентов равно общему числу компонентов за вычетом числа возможных реакций между ними.

Все термодинамические признаки, характеризующие систему и ее отношение к окружающим телам, называются *термодинамическими параметрами* (давление, внешние поля, плотность, объем, концентрация и т. д.).

Термодинамические параметры разделяют на *внешние* (поля, давление, объем и др.) и *внутренние* (плотность, концентрация, масса и т. п.).

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

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

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

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

Первый постулат термодинамики утверждает: *изолированная система с течением времени всегда приходит в состояние термодинамического равновесия и никогда самопроизвольно выйти из него не может*.

Второй постулат термодинамики утверждает, что *все внутренние параметры при равновесии системы являются функцией внешних параметров и температуры*.

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

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

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

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

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

## § 2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон (первое начало) термодинамики представляет собой приложение к тепловым явлениям *закона сохранения и пре-*

вращения энергии — общего и универсального закона природы, применяемого ко всем явлениям и процессам.

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

В общем случае, когда в результате подвода теплоты к телу температура его повышается и вследствие увеличения объема тела производится внешняя работа, подведенная к телу теплота расходуется на увеличение внутренней энергии тела  $U$  и совершение внешней работы  $A$ , т. е.

$$Q_{1-2} = U_2 - U_1 + A_{1-2}$$

или

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1.1)$$

где  $\delta Q$  — бесконечно малое изменение (вариация) энергии (теплоты), зависящее от вида процесса или изменения состояния;

$\delta A$  — бесконечно малая вариация работы, величина которой также зависит от вида процесса;

$dU$  — полный дифференциал внутренней энергии, так как согласно определению первого закона термодинамики  $U$  является функцией состояния.

Внутренняя энергия системы обусловлена движением и взаимодействием ее составляющих частей (атомов, молекул и т. д.). Для гетерогенной системы она включает, кроме того, энергию межмолекулярного взаимодействия, сосредоточенную у поверхности раздела. Внутренняя энергия системы равна сумме всех видов энергии частиц системы, за исключением потенциальной и кинетической энергии самой системы.

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

**Приложение первого закона термодинамики к различным процессам.** *Изохорный процесс* ( $V = \text{const}$ ,  $dV = 0$ ,  $p^0 V = \text{const}$ )

$$dU = \delta Q_V.$$

Теплоемкость изохорного процесса

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V,$$

откуда

$$dU = C_V dT. \quad (1.2)$$

Для изохорного процесса теплота, подведенная к системе, расходуется на изменение внутренней энергии системы.

*Изобарный процесс* ( $p = \text{const}$ ,  $dp = 0$ ,  $pV^\circ = \text{const}$ )

$$\delta Q_p = dU + p dV.$$

Для изобарного процесса функцию

$$H = U + pV \quad (1.3)$$

называют энтальпией. Энтальпия, как и внутренняя энергия, является функцией состояния.

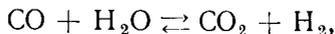
Из формулы (1.3) следует, что

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

или в дифференциальной форме

$$dH = dU + p dV. \quad (1.4)$$

Если изобарные процессы протекают без изменения объема или с очень малым изменением (как при плавлении металлов, полиморфных превращениях и т. д.), то численные значения энтальпии и внутренней энергии могут совпадать. Например, для реакции Гана, протекающей в сырой песчано-глинистой литейной форме во время заливки ее металлом



$$\Delta H = \Delta U.$$

Для химической реакции изменение энтальпии связано с изменением числа молей  $\Delta v_i$  соотношением

$$\Delta H - \Delta U = p\Delta V = \Delta v_i RT. \quad (1.5)$$

Теплоемкость изобарного процесса

$$C_p = \left( \frac{dH}{dT} \right)_p,$$

откуда

$$dH = C_p dT. \quad (1.6)$$

*Изотермический процесс* ( $T = \text{const}$ ,  $dT = 0$ ,  $pV^1 = \text{const}$ )

$$\delta Q = \delta A.$$

Теплоемкость изотермического процесса

$$C_T = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_T = \pm \infty.$$

Частными случаями изотермического процесса являются плавление (кристаллизация) чистых металлов и эвтектик, полиморфные превращения и т. д.

Адиабатный процесс ( $Q = \text{const}$ ,  $\delta Q = 0$ ,  $pV^\gamma = \text{const}$ , где  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ )

$$\delta Q = dU + \delta A = 0$$

или

$$\delta A = -dU.$$

Теплоемкость адиабатного процесса  $C_Q = 0$ .

Политропный процесс ( $pV^n = \text{const}$ ). Политропный процесс является наиболее общим процессом, так как  $0 \leq n \leq \infty$

$$\delta Q = dU + \delta A.$$

Теплоемкость политропного процесса  $C_{пол} = \text{const}$ .

**Вычисление внутренней энергии и энтальпии вещества.**

Из уравнений (1.2) и (1.6) следует, что

$$U^0 = \int_0^T C_V dT \quad \text{и} \quad H^0 = \int_0^T C_p dT.$$

В общем виде эти уравнения решить не удастся, так как теплоемкость является сложной функцией от температуры.

При отсутствии фазовых переходов (кристаллизации, испарения, кипения и т. п.) для вычисления  $U^0$  и  $H^0$  делаются следующие допущения:

1. Теплоемкость не зависит от температуры. В этом случае

$$\Delta U^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

и

$$\Delta H^0 = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1).$$

2. Теплоемкость зависит от температуры. Она рассчитывается для интервалов  $\Delta T_i = T_i - T_{i+1}$ , но внутри этих интервалов значение теплоемкости принимается постоянным. Шаг разбивки  $\Delta T_i$  зависит от крутизны кривой зависимости теплоемкости от температуры.

$$\Delta U^0 = \sum_i \int_{T_i}^{T_{i+1}} C_V dT = \sum_i C_{V_i} \Delta T_i;$$

$$\Delta H^0 = \sum_i \int_{T_i}^{T_{i+1}} C_p dT = \sum_i C_{p_i} \Delta T_i.$$

3. Теплоемкость изменяется во всем диапазоне температур. Принимая

$$C = C_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots,$$

после интегрирования от 0 до  $T$  получим

$$\Delta U^0 = U_0^0 + a'T + b'T^2 + \dots; \quad (1.7)$$

$$\Delta H^0 = H_0^0 + a''T + b''T^2 + \dots, \quad (1.8)$$

где  $a$ ,  $b$  — постоянные коэффициенты, числовые значения которых приводятся в справочниках (например, [4, 5]).

Если в данном диапазоне температур имеется фазовое превращение, то функция теплоемкости испытывает разрыв. В точках разрыва

$$\Delta U_{np}^0 = Q_{V_{np}} \quad \text{и} \quad \Delta H_{np}^0 = Q_{p_{np}}.$$

В этом случае весь диапазон температур разбивается на ряд интервалов, границы которых определяются температурами превращений.

В справочниках приводятся числовые значения  $\Delta U^0$  и  $\Delta H^0$  при стандартных условиях ( $T = 298,2^\circ \text{K}$ ,  $p = 0,1 \text{ Мн/м}^2$ ), которые обозначаются как  $\Delta U_{298,2}^0$  и  $\Delta H_{298,2}^0$ .

Расчет значений  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta U_T^0$  для произвольного процесса в этих условиях упрощается:

$$\begin{aligned} \Delta U_T^0 = & \Delta U_{298,2}^0 + \int_{298,2}^{T_{np}} \Delta C_{V_1} dT + \Delta U_{np}^0 + \int_{T_{np}}^{T_{nл}} \Delta C_{V_2} dT + \\ & + \Delta U_{nл}^0 + \int_{T_{nл}}^T \Delta C_{V_3} dT + \dots, \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 = & \Delta H_{298,2}^0 + \int_{298,2}^{T_{np}} \Delta C_{p_1} dT + \Delta H_{np}^0 + \int_{T_{np}}^{T_{nл}} \Delta C_{p_2} dT + \Delta H_{nл}^0 + \\ & + \int_{T_{nл}}^T \Delta C_{p_3} dT + \dots, \end{aligned} \quad (1.10)$$

где  $\Delta C_i$  — изменение теплоемкости системы при протекании процесса.

**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 сопровождаться поглощением или выделением теплоты, а также совершением работы.

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

$$Q_p = \Delta H.$$

Следует отметить, что в термохимии принята система знаков, противоположная термодинамическим. Например, если при реакции тепло выделяется (экзотермические реакции), то оно считается положительным ( $\bar{Q} > 0$ ). Для эндотермических реакций принят отрицательный знак ( $\bar{Q} < 0$ ). Таким образом,  $Q_V = -\bar{Q}_V$  и  $Q_p = -\bar{Q}_p$ .

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

Во всех остальных случаях правило Гесса недействительно.

**Уравнение Кирхгофа.** Зависимость теплового эффекта от температуры определяется по уравнению Кирхгофа. Оно выводится из первого закона термодинамики.

Для химической реакции, написанной в общем виде:



изменение энтальпии равно

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

где  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  — стехиометрические коэффициенты реакции.

Скорость изменения  $\Delta H$  с температурой находят дифференцированием последнего уравнения при постоянном давлении:

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

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

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = dC_{pD} + cC_{pC} - (aC_{pA} + bC_{pB}) = \Delta C_p. \quad (1.11a)$$

После интегрирования уравнения (1.11a) получаем

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int \Delta C_p dT. \quad (1.11б)$$

Уравнение (1.11a) показывает, что изменение энтальпии реакции (или произвольного процесса) при постоянном давлении и повышении температуры на один градус равно сумме теплоемкостей продуктов реакции (процесса), умноженных на стехиометрические коэффициенты, за вычетом теплоемкостей исходных веществ, также умноженных на стехиометрические коэффициенты.

**Пример.** В качестве противопригарной добавки в формовочную смесь вводится марганцевая руда. Для определения количества руды в смеси необходимо знать изменение энтальпии в результате взаимодействия закиси марганца с кварцевым песком при заливке формы металлом при 1500° К:



**Решение.** Теплоемкость компонентов реакции находим по справочнику [1]:

$$C_{p_{\text{MnO}}} = 46,50 + 8,12 \cdot 10^{-3}T - 3,68 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_{p_{\text{SiO}_2}} = 46,97 + 34,33 \cdot 10^{-3}T - 11,30 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_{p_{\text{MnSiO}_3}} = 110,59 + 16,24 \cdot 10^{-3}T - 25,79 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$\Delta H_{\text{MnO}}^{\circ} = -385,1 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{\text{SiO}_2}^{\circ} = -879,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{MnSiO}_3}^{\circ} = -24,7 \text{ кДж/моль}.$$

Изменение энтальпии реакции определим по формулам (1.5) и (1.116). При расчете сделаем допущение, что каждый из компонентов реакции не испытывает превращений в твердой фазе до температуры 1500° К (на самом деле кремнезем и закись марганца испытывают ряд фазовых превращений до этих температур, но теплоты этих превращений малы и в первом приближении их можно не учитывать). В этом случае

$$\begin{aligned} \Delta H_T^{\circ} = & \Delta H_{\text{MnSiO}_3}^{\circ} - (\Delta H_{\text{MnO}}^{\circ} + \Delta H_{\text{SiO}_2}^{\circ}) = \Delta H_{298,2}^{\circ} - \\ & - \left[ \Delta H_{298,2}^{\circ} + \Delta H_{298,2}^{\circ} \right] + \\ & + \int_{298,2}^{1500} \left[ C_{p_{\text{MnSiO}_3}} - (C_{p_{\text{MnO}}} + C_{p_{\text{SiO}_2}}) \right] dT. \end{aligned}$$

После подстановки числовых значений теплоемкости и стандартных энтальпий получаем

$$\Delta H_T^{\circ} = 1240,3 - 37,143 = 1203,157 \text{ кДж/моль}.$$

### § 3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Первый закон термодинамики устанавливает количественное соотношение между различными видами энергии и представляет в наиболее общем виде закон сохранения энергии. Однако он не дает ответа на вопрос, в каком направлении пойдет исследуемый процесс, пойдет ли он вообще и как полно. По замечанию А. Зоммерфельда первому закону отводится роль бухгалтера, который приводит в соответствие дебет и кредит между различными видами энергии. Изучение условий протекания процессов, их направления и полноты привело к открытию второго закона термодинамики.

Исторически открытие второго закона связано с анализом работы тепловых машин, чем и определяется его начальная формулировка: «Невозможно построить такую тепловую машину, все действие которой сводилось бы к производству работы и соответствующему охлаждению теплового источника».

Так же как и первый закон, второй закон термодинамики является обобщением данных опыта. Многовековая практика привела к установлению определенных закономерностей превращения теплоты в работу и обратно. Являясь двумя формами передачи энергии, теплота и работа не являются равноценными: если работа может непосредственно пойти на увеличение любого вида энергии, то теплота непосредственно, без превращения ее в работу, приводит лишь к увеличению внутренней энергии системы.

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

#### § 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ РАВНОВЕСИЕ ПРОЦЕССА

##### Энтропия

Впервые понятие энтропии было применено Р. Клаузиусом. Он показал, что для обратимого адиабатного кругового процесса сумма отношений затраченных теплот к температуре процесса равна нулю, т. е.:

$$\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0$$

или

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

В соответствии с теоремой Грина—Остроградского для указанного процесса существует такая функция  $S$ , полный дифференциал которой равен

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.12)$$

Изменение энтропии в обратимых круговых процессах равно нулю.

Для необратимого кругового процесса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0. \quad (1.13)$$

В необратимых круговых процессах энтропия системы может лишь возрастать. Действительно, из уравнения (1.13) следует, что  $\frac{\delta Q}{T} < 0$ . Дж. У. Гиббс обобщил этот результат и показал, что для любой изолированной системы необходимо и достаточно, чтобы при всех возможных изменениях состояния системы, не влияющих на ее энергию, вариация  $\frac{\delta Q}{T}$  исчезала или была отрицательна. Это

875268

определяет условие достижения максимума энтропии при стремлении системы к равновесию

$$dS \geq 0. \quad (1.14)$$

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

Энтропия отдельных частей системы в произвольном процессе может как возрастать, так и уменьшаться (при возрастании энтропии системы в целом). При любом процессе, ускоряющем движение частиц, энтропия возрастает (плавление, испарение, диффузия и т. д.).

**Энтропия моля идеального газа.** Из уравнений (1.2) (1.6) и (1.13) можно определить энтропию моля идеального газа:

$$\begin{aligned} S &= S_0 + C_V \ln T + R \ln V = \\ &= S_0 + C_p \ln T - R \ln p = \\ &= S_0 + C_V \ln p + C_p \ln V. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Изменение энтропии моля идеального газа в процессе равно

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} = \\ &= C_V \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

для изохорного, изобарного и изотермического процессов соответственно.

**Вычисление энтропии реальных систем.** Реальные вещества при нагревании могут испытывать различные изменения и превращения. В связи с этим расчет энтропии вещества при заданной температуре усложняется. Принят следующий путь вычисления энтропии произвольного вещества: 1) определить энтропию вещества при  $0^\circ \text{K}$ ; 2) определить зависимость теплоемкости вещества от температуры; 3) определить энтропию вещества, не испытывающего превращения; 4) определить энтропию превращений вещества; 5) определить энтропию вещества.

Например, в системе с постоянным давлением ( $p = \text{const}$ ) энтропия вещества равна

$$\begin{aligned} S &= S_0 + \int_0^{T_{np}} \frac{C_{p_1} dT}{T} + \frac{\Delta H_{np}^0}{T_{np}} + \int_{T_{np}}^{T_{n\lambda}} \frac{C_{p_2} dT}{T} + \frac{\Delta H_{n\lambda}^0}{T_{n\lambda}} + \\ &+ \int_{T_{n\lambda}}^{T_{кип}} \frac{C_{p_3} dT}{T} + \frac{\Delta H_{кип}^0}{T_{кип}} + \int_{T_{кип}}^T \frac{C_{p_4} dT}{T}. \end{aligned}$$

Обычно изменение энтропии считают не от абсолютного нуля, а от стандартного состояния вещества, которое обозначают через  $S_{298,2}^{\circ}$ . В этом случае

$$S^{\circ} = S_{298,2}^{\circ} + \int_{298,2}^{T_{np}} \frac{C_{p1}}{T} dT + \frac{\Delta H_{np}^{\circ}}{T_{np}} + \int_{T_{np}}^{T_{nl}} \frac{C_{p2}}{T} dT + \\ + \frac{\Delta H_{nl}^{\circ}}{T_{nl}} + \int_{T_{nl}}^{T_{kun}} \frac{C_{p3}}{T} dT + \frac{\Delta H_{kun}^{\circ}}{T_{kun}} + \int_{T_{kun}}^T \frac{C_{p4}}{T} dT. \quad (1.16)$$

Числовые значения энтропии для стандартного состояния веществ приводятся в справочниках.

Изменение энтропии при произвольном превращении равно разности энтропий конечного и начального состояний, т. е.

$$\Delta S^{\circ} = S_2^{\circ} - S_1^{\circ} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_{pi}}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{np}^{\circ}}{T_{np}}. \quad (1.17)$$

**Энтропия моля газа в смеси.** Если несколько различных газов поместить в общий объем, то произойдет самопроизвольный необратимый процесс взаимной диффузии газов. Образование газовой смеси, как и любой необратимый процесс, сопровождается увеличением энтропии.

Рассмотрим моль газовой смеси, занимающей объем  $V_0$  при температуре  $T$  и находящейся в равновесии. Энтропия произвольной смеси равна

$$S = S_0 + C_p \ln T - R \ln p_0.$$

По закону Дальтона

$$p_i = p_0 \frac{n_i}{\sum n_i} = p_0 N_i,$$

где  $n_i$  — число молей компонента;

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i} — \text{мольная доля } i\text{-го компонента.}$$

Для компонента газа системы

$$S_i = S_{0i} + C_p \ln T - R \ln p_i = \\ = S_{0i} + C_p \ln T - R \ln p_0 - R \ln N_i. \quad (1.18)$$

Так как  $N_i \leq 1$ , то  $\ln N_i \leq 0$ . Следовательно, энтропия компонента газа в смеси возрастает на величину  $-R \ln N_i$ . Энтропия  $n$  молей газовой смеси после смешения возрастает на величину

$$\Delta S_{см} = -R \sum n_i \ln N_i. \quad (1.19)$$

Из приведенного уравнения следует, что уменьшение содержания какого-либо компонента в смеси вызывает общее увеличение энтропии системы.

### Свободная энергия и свободная энтальпия

Решение системы уравнений (1.1) и (1.13) позволяет написать объединенное уравнение для первого и второго законов термодинамики для любого компонента системы:

$$dU = T dS - p dV. \quad (1.20)$$

Из последнего уравнения следует, что внутренняя энергия является функцией двух независимых переменных — энтропии и объема, т. е.  $U = f(S, V)$ . Внутренняя энергия является характеристической функцией, так как с помощью ее производных можно выразить в явной форме ряд термодинамических параметров системы. Например, из уравнения (1.20) можно найти

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

Таким образом, давление в системе можно выразить как взятую с обратным знаком скорость изменения внутренней энергии по объему при постоянной энтропии системы. Температура в системе равна скорости изменения внутренней энергии по энтропии при постоянном объеме.

В практике часто встречаются случаи, когда процесс протекает при постоянном давлении, но с изменением объема. Здесь для расчета условий равновесия необходимо перейти к независимой переменной  $p$ . Это можно сделать, если к обеим частям равенства (1.20) прибавить по полному дифференциалу  $d(pV)$ :

$$dU + d(pV) = T dS - p dV + d(pV)$$

или

$$dH = T dS + V dp, \quad (1.21)$$

так как

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

Из равенства (1.21) можно сделать вывод, что энтальпия является функцией двух независимых переменных — энтропии и давления, т. е.  $H = f(S, p)$ .

Энтальпия, так же как и внутренняя энергия, является характеристической функцией.

Обладая запасом энергии  $U$  или  $H$ , система не может эту энергию полностью перевести в полезную работу. В связи с этим возникает вопрос: какая часть запасенной энергии может быть превращена в полезную работу? Именно это вызвало необходимость появ-

ления еще двух термодинамических функций. Одну из них обозначают  $F$  и называют свободной энергией<sup>1</sup>

$$F = U - TS. \quad (1.22)$$

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

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

Первые два члена правой части этого равенства представляют собой энергию, которая может быть использована в процессе (она и получила название свободной энергии), а третий член характеризует связанную энергию, которая теряется в процессе безвозмездно.

Свободная энергия относится к классу характеристических функций, так как с ее помощью можно определить в явной форме ряд термодинамических параметров системы. Дифференцируя уравнение (1.22), получаем

$$dF = dU - T dS - S dT \quad (1.23)$$

или с учетом уравнения (1.20)

$$dF = -S dT - p dV. \quad (1.24)$$

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

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

Сравнение двух последних уравнений показывает, что

$$\left. \begin{aligned} p &= - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \\ S &= - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \end{aligned} \right\} \quad (1.25)$$

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

Вычисление изменения внутренней энергии по уравнению (1.24) возможно в том случае, если известна зависимость свободной энергии от температуры (ее можно определить из эксперимента,

<sup>1</sup> В литературе встречаются также и другие названия свободной энергии — свободная энергия Гельмгольца, свободная энергия при постоянном объеме, изохорно-изотермический потенциал.

а также путем расчета). Действительно, объединяя уравнения (1.22) и (1.24), получаем

$$\Delta U = \Delta F - T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_V. \quad (1.26)$$

Это выражение называют уравнением Гиббса—Гельмгольца.

Направление самопроизвольного неравновесного изохорно-изотермического процесса можно определить из условия максимального значения энтропии при равновесии. Сравнивая уравнения (1.14) и (1.23) для изохорно-изотермического процесса, получаем

$$dF \leq 0, \quad (1.27)$$

что является условием минимума функции при равновесии. Знак неравенства относится к неравновесным процессам, равенства — к равновесным. Следовательно, при стремлении процесса к равновесию свободная энергия стремится к своему минимальному значению.

Свободная энергия связана с работой изохорно-изотермического процесса уравнением

$$A_{V,T} \leq F_1 - F_2.$$

Изменение свободной энергии характеризует максимально полезную работу изохорно-изотермического процесса и является критерием, который позволяет судить о направлении процессов в незамкнутых системах.

Другая функция, введенная Гиббсом, получила название свободной энтальпии или термодинамического потенциала Гиббса<sup>1</sup>:

$$G = U + pV - TS = H - TS. \quad (1.28)$$

Полное значение энтальпии можно представить в виде суммы двух частей:

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

Первая часть характеризует ту энергию, которая может быть использована в процессе (свободная энтальпия), а вторая — энергию, которую невозможно использовать в изобарно-изотермическом процессе (связанная энтальпия).

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

$$dG = -S dT + V dp. \quad (1.29)$$

Таким образом, свободная энтальпия является функцией двух независимых переменных — температуры и давления. Если давле-

<sup>1</sup> В литературе можно также встретить следующие названия свободной энтальпии — свободная энергия Гиббса, свободная энергия при постоянном давлении, изобарно-изотермический потенциал.

ние и температура в системе постоянны, то изменение свободной энтальпии равно нулю. Полный дифференциал свободной энтальпии можно представить в виде:

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

Сравнивая это уравнение с уравнением (1.29), можно сделать вывод, что

$$\left. \begin{aligned} V &= \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T, \\ S &= -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \end{aligned} \right\} \quad (1.30)$$

С помощью уравнения (1.30) можно определить значение энтальпии  $H$  системы по экспериментальной зависимости свободной энтальпии  $G$  от температуры:

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p. \quad (1.31)$$

Для процесса

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p. \quad (1.32)$$

Эти два выражения называются уравнениями Гиббса.

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

Следовательно, при стремлении процесса к равновесию свободная энтальпия стремится к  $G_{\min}$ , и при равновесии она достигает минимального значения. Свободная энтальпия связана с работой изобарно-изотермического процесса

$$A_{p,T} = A_{v,T} - p\Delta V \leq G_1 - G_2. \quad (1.33)$$

Это означает, что термодинамическая функция  $G$  может служить критерием направленности протекания изобарно-изотермических процессов в незамкнутых системах.

### Химический потенциал

Большинство реальных процессов протекает между различными частями системы с переменным числом частиц. Изменение числа частиц в частях системы может быть вызвано различными причинами: механическими, химическими, электромагнитными и т. д. Общее число частиц в системе при этом может изменяться (большинство химических реакций) или оставаться неизменным (плавление, испарение).

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

Рассмотрим произвольную систему с переменным числом частиц, но при условии, что  $\sum n_i = 1$  молю. В этом случае вместо числа молей  $n_i$  нужно писать мольную долю  $N_i$ . Для каждой частицы справедливы законы термодинамики. Поэтому в термодинамические уравнения необходимо ввести член, учитывающий перемещения частиц вещества:

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= dU + \delta A + \sum \mu_i dN_i; \\ dU &= T dS - p dV + \sum \mu_i dN_i; \\ dH &= T dS + V dp + \sum \mu_i dN_i; \\ dF &= -S dT - p dV + \sum \mu_i dN_i; \\ dG &= -S dT + V dp + \sum \mu_i dN_i, \end{aligned} \right\} \quad (1.34)$$

где  $\mu_i$  — коэффициент пропорциональности:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_{k \neq i}}; & \mu_i &= \left( \frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{S, p, N_{k \neq i}}; \\ \mu_i &= \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{k \neq i}}; & \mu_i &= \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{k \neq i}}. \end{aligned} \quad (1.35)$$

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

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

Выражение химического потенциала через  $\Delta G$

$$\mu_i = \left( \frac{\Delta G}{N_i} \right)_{T, p, N_{k \neq i}}. \quad (1.36)$$

Численно  $\mu_i$  равно изменению свободной энтальпии на одну частицу или на моль вещества.

В дифференциальной форме уравнение для химического потенциала имеет вид

$$d\mu = -s dT + v dp,$$

где  $s$  — энтропия одной частицы (моля);  
 $v$  — парциальный объем компонента.

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

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

т. е.

$$\sum \mu_i dN_i = 0, \quad (1.37)$$

$$\sum N_i d\mu_i = 0. \quad (1.38)$$

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

Химический потенциал компонента вещества в системе можно вычислить следующим образом:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G_i}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_{k \neq i}} = \mu_i^{\circ}(T, N) + RT \ln N_i, \quad (1.39a)$$

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

Аналогично,

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T, p_0) + RT \ln p_i \quad (1.39б)$$

и

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T, c_0) + RT \ln c_i, \quad (1.39в)$$

где  $\mu_i^{\circ}(T, p_0)$  — химический потенциал  $i$ -го компонента в фазе при постоянной температуре и давлении  $p_0 = 1$ ;

$\mu_i^{\circ}(T, c_0)$  — химический потенциал  $i$ -го компонента в фазе при постоянной температуре и концентрации  $c_0 = 1$ .

Приведенная форма записи уравнений химического потенциала справедлива лишь для идеальных смесей (твердых, жидких или газообразных). Форма записи этих уравнений для реальных смесей дана в § 5 гл. II.

## § 5. ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА

Второй закон термодинамики позволяет определить вероятность произвольного процесса, проходящего в исследуемой системе. Однако для вычисления полноты этого процесса необходимо знать абсолютные значения термодинамических величин, рассчитать которые на основании второго закона термодинамики не представляется возможным.

Числовые значения энтропий, энтальпий, свободных энергий и констант равновесия рассчитывают с точностью до постоянной интегрирования. При этом необходимо, кроме температурных зависимостей термодинамических функций, знать их числовые значения при строго определенных условиях.

Исследования, проведенные В. Нернстом, позволили определить постоянную интегрирования. Опираясь на богатый экспериментальный материал, накопленный при изучении поведения веществ при низких температурах, В. Нернст установил, что разность свободной и внутренней энергии при понижении температуры стремится к нулю быстрее, чем по линейному закону, т. е. в уравнении  $\Delta U - \Delta F = T\Delta S$  при  $T \rightarrow 0$  член  $\Delta S$  также стремится к нулю. Это значит, что  $\lim \Delta S = 0$ .

Таким образом, при всех изменениях, происходящих в чистых конденсированных веществах при абсолютном нуле, изменение энтропии равно нулю. Последнее утверждение является тепловой теоремой Нернста.

М. Планк предположил, что при абсолютном нуле не только изменение энтропии равно нулю, но и сама энтропия равна нулю (постулат Планка), т. е.  $\Delta S = 0$  при  $T \rightarrow 0$  и  $S = 0$  при  $T \rightarrow 0$ .

Равенство энтропии нулю при  $T \rightarrow 0$  связано с квантовой природой реальных систем. При абсолютном нуле система должна находиться в единственно возможном состоянии с минимальной энергией. Для ряда веществ (сплавы, аморфные тела, химические соединения), как показывают измерения, энтропия стремится не к нулю, а к некоторой положительной величине. Однако это указывает не на ограниченность постулата Планка, а на то, что указанные вещества не находятся в равновесных состояниях. Именно для них и определяется фактическое значение энтропии. В настоящее время нет оснований считать, что теорема Нернста и постулат Планка ограничиваются лишь некоторыми конденсированными системами. Их справедливость принимается для всех систем.

Теорема Нернста и постулат Планка позволяют определять абсолютные значения термодинамических величин при произвольных температурах, так как в уравнениях (1.7), (1.8), (1.15), (1.18) постоянные интегрирования равны нулю. Кроме того, условно принято, что энтальпии свободных элементов и простых газов при стандартных условиях равны нулю. Таким образом, появляется возможность вычислять значения термодинамических величин системы при произвольной температуре:

$$\begin{aligned} \Delta U_T^0 &= \Delta U_{298,2}^0 + \int_{298,2}^{T_{np}} \Delta C_{V_1} dt + \Delta U_{np}^0 + \int_{T_{np}}^{T_{nл}} \Delta C_{V_2} dT + \Delta U_{nл}^0 + \\ &+ \int_{T_{nл}}^T \Delta C_{V_3} dT + \dots, \\ \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298,2}^0 + \int_{298,2}^{T_{np}} \Delta C_{p_1} dT + \Delta H_{np}^0 + \int_{T_{np}}^{T_{nл}} \Delta C_{p_2} dT + \Delta H_{nл}^0 + \\ &+ \int_{T_{nл}}^T \Delta C_{p_3} dT + \dots, \end{aligned}$$

$$\Delta S_p^{\circ} = \Delta S_{p_{298,2}}^{\circ} + \int_{298,2}^{T_{np}} \frac{\Delta C_{p_1}}{T} dT + \frac{\Delta H_{np}^{\circ}}{T_{np}} + \int_{T_{np}}^{T_{nл}} \frac{\Delta C_{p_2}}{T} dT + \frac{\Delta H_{nл}^{\circ}}{T_{nл}} +$$

$$+ \int_{T_{nл}}^T \frac{\Delta C_{p_2}}{T} dT + \dots$$

и т. д.

## § 6. ОБЩИЕ УСЛОВИЯ РАВНОВЕСИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

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

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

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

$$\left. \begin{array}{l} \text{изохорно-изоэнтروпийном} \\ U = U_{\min}, (dU)_{S, V} = T dS - p dV + \mu_i dN_i, (d^2U)_{S, V} > 0; \\ \text{изобарно-изоэнтروпийном} \\ H = H_{\min}, (dH)_{S, p} = T dS + V dp + \mu_i dN_i, (d^2H)_{S, p} > 0; \\ \text{изохорно-изотермическом} \\ F = F_{\min}, (dF)_{T, V} = -S dT - p dV + \mu_i dN_i, (d^2F)_{T, V} > 0; \\ \text{изобарно-изотермическом} \\ G = G_{\min}, (dG)_{T, p} = -S dT + V dp + \mu_i dN_i, (d^2G)_{T, p} > 0. \end{array} \right\} (1.40)$$

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

**Равновесие в однородной среде.** Условия равновесия в однородной среде (которая по определению не имеет поверхности раздела) следуют из уравнений (1.40). Это равенство температур, давлений, концентраций, химических потенциалов, всех видов энергий во всех точках системы (при отсутствии внешнего поля).

**Равновесие в гетерогенной системе.** Для определения условий равновесия гетерогенной системы рассмотрим систему, состоящую из двух фаз *I* и *II*. Система находится в равновесии, т. е.:  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ . Выведем систему из равновесия путем переноса небольшого количества *i*-го компонента из фазы *I* в фазу *II*.

В равновесном состоянии изменение свободной энтальпии равно нулю, т. е.  $(\delta G_i)_{N_i} = 0$ . Запишем это изменение с точностью до первого порядка малости величины  $G_i$

$$\delta G_i = \frac{\partial G_i}{\partial N_i^I} \delta N_i^I + \frac{\partial G_i}{\partial N_i^{II}} \delta N_i^{II}.$$

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

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

Чтобы правая часть уравнения обратилась в нуль, необходимо

$$\mu_i^I = \mu_i^{II}, \quad (1.41)$$

т. е. химический потенциал произвольного компонента в системе при равновесии должен быть одинаков во всех фазах независимо от числа фаз и компонентов системы. Химический потенциал какого-либо вещества в различных агрегатных состояниях также должен быть одинаков во всех фазах. Это позволяет определить химический потенциал произвольного вещества по парциальному давлению его паров, так как

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(p, T) + RT \ln p_i.$$

**Уравнение Клаузиуса—Клапейрона.** Процессы изменений фазового состояния вещества, протекающие без химического взаимодействия, называются фазовыми превращениями. Основными характеристиками фазовых превращений являются температура и давление, взаимосвязанные между собой. Зависимость температуры превращения от давления можно определить из условия равновесия химических потенциалов при равновесии двух фаз (1.41):

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

Дифференцируя это уравнение, получим

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

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

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

получаем

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

Подставляя в это уравнение соотношения (1.30), (1.36), имеем

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S'' - S'}{v'' - v'}. \quad (1.42a)$$

Последнее выражение называется уравнением Клаузиуса—Клапейрона. Чаще всего его записывают в виде

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q_{np}}{T(v'' - v')}, \quad (1.42б)$$

где  $Q_{np} = T(s'' - s') = T\Delta S$  — теплота фазового превращения;  $v'' - v'$  — изменение объема при фазовом превращении.

Для плавления  $Q = \lambda_{пл}$ ,

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

Для испарения  $Q = \rho_{исп}$ ,

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

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

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

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

Допустим: 1) объемом конденсированной фазы по сравнению с газообразной можно пренебречь, т. е.  $\Delta V = V_{газ} - V_{конд} \cong \cong V_{газ}$ ; 2) газ подчиняется уравнению состояния идеальных газов, т. е. для 1 моля

$$V = \frac{RT}{p}.$$

Учитывая допущения, можно написать

$$\Delta H_{np} = T_{np} \frac{dp}{dT} V = T_{np} \frac{dp}{dT} \frac{RT_{np}}{p} = RT_{np}^2 \frac{d \ln p}{dT}, \quad (1.43)$$

откуда

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

Так как

$$\Delta H = \Delta H_{298,2}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

после преобразований получаем

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

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

1. Энтальпия превращения не зависит от температуры.

В этом случае

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

или

$$\lg p = - \frac{\Delta H}{19,15T} + \text{const}.$$

2. Энтальпия превращения не зависит от температуры в интервале температур  $T_1 - T_2$ .

В этом случае исследуемый участок температур разбивают на ряд интервалов с  $\Delta H_i = \text{const}$  и уравнения (1.43) интегрируют по частям:

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

или

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

3. Зависимость энтальпии превращения от температуры в общем случае выражается уравнением

$$\Delta H = \Delta H^{\circ} + \alpha T + \beta T^2 + \dots$$

Учитывая это, получаем

$$\int_1^p \ln p = \int_0^T \frac{\Delta H^0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots}{RT^2} dT,$$

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

или

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

$$+ \frac{\alpha}{19,15} \lg T + \frac{\beta}{19,15} T + \dots,$$

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

Это наиболее часто применяемый вид записи уравнения Клаузиуса—Клапейрона.

**Пример.** Плавка чистого магния сопровождается обильным выделением паров магния, которые легко воспламеняются. Для уменьшения возможности испарения магния его поверхность покрывают шлаком. Экранирующее действие шлак оказывает лишь до температуры кипения магния. Экспериментально установлено, что давление паров магния в зависимости от температуры можно выразить уравнением

$$\ln p_{Mg} = -\frac{7610}{T} - 1,02 \ln T + 17,547.$$

Необходимо определить температуру кипения магния при  $p = 100 \text{ кН/м}^2$  ( $760 \text{ мм рт. ст.}$ ) и теплоту парообразования (теплоту кипения).

**Решение.** Температуру кипения магния при  $p = 100 \text{ кН/м}^2$  определим по вышеприведенному уравнению:

$$\ln 100 = -\frac{7610}{T} - 1,02 \ln T + 17,547. \quad \nabla$$

После преобразований получаем

$$1,02T \ln T - 12,947 + 7610 = 0.$$

Решение этого уравнения дает значение температуры кипения  $1376^\circ \text{ К}$  ( $1103^\circ \text{ С}$ ).

Это же уравнение легко решить графическим путем, задавая различные значения температуры и определяя давления (рис. 1.1). Построив график, найдем температуру кипения при произвольном давлении.

Теплоту парообразования определим по уравнению (1.43). По условию задачи

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{7610}{T^2} - 1,02 \frac{1}{T} = \frac{(\Delta H_{\text{кип}})_{Mg}}{RT_{\text{кип}}}$$

и

$$(\Delta H_{\text{кип}})_{Mg} = 7610R - 1,02RT = 63\,700 - 8,47T.$$

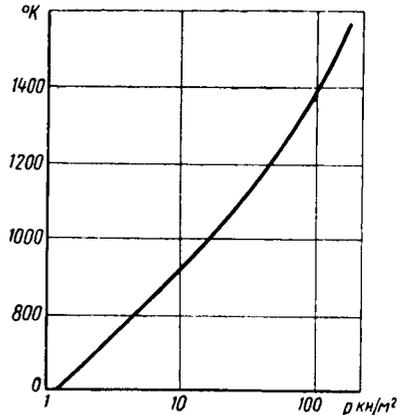


Рис. 1.1. Зависимость давления паров магния от температуры



## § 7. РАВНОВЕСИЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Константа равновесия.** Определим общие условия равновесия химической реакции. Рассмотрим их на примере реакции дегорания окиси углерода:



Равновесие всей системы при  $T = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$  определяется из условия минимума свободной энтальпии:

$$\Delta G = \sum \Delta H^\circ - T \sum \Delta S = [2H_{\text{CO}_2}^\circ - (2H_{\text{CO}}^\circ + H_{\text{O}_2}^\circ)] - \\ - T [2S_{\text{CO}_2} - (2S_{\text{CO}} + S_{\text{O}_2})] = 0,$$

где

$$\sum \Delta H^\circ = \sum \Delta H_{\text{кон}} - \sum \Delta H_{\text{нач}}; \\ \sum \Delta S = \sum \Delta S_{\text{кон}} - \sum \Delta S_{\text{нач}}.$$

В рассматриваемой системе все вещества взаимно растворены, поэтому при расчетах необходимо учитывать энтропию смешения (1.19):

$$\Delta G^\circ = \sum \Delta H^\circ - T \sum \Delta S = [2H_{\text{CO}_2}^\circ - (2H_{\text{CO}}^\circ + H_{\text{O}_2}^\circ)] - \\ - T \{ [2S_{\text{CO}_2}^\circ - (2S_{\text{CO}}^\circ + S_{\text{O}_2}^\circ)] - \\ - R[2 \ln N_{\text{CO}_2} - (2 \ln N_{\text{CO}} + \ln N_{\text{O}_2})] \} = 0,$$

где  $S_i^\circ$  — энтропия чистого вещества в системе;

$N_i$  — мольные доли компонентов в системе.

При постоянной температуре  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  — величины постоянные. Следовательно, и сумма энтропий смешений при постоянной температуре должна быть величиной постоянной, т. е.

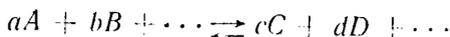
$$2 \ln N_{\text{CO}_2} - (2 \ln N_{\text{CO}} + \ln N_{\text{O}_2}) = \text{const},$$

$$\ln \frac{N_{\text{CO}_2}^2}{N_{\text{CO}}^2 N_{\text{O}_2}} = \text{const},$$

$$\frac{N_{\text{CO}_2}^2}{N_{\text{CO}}^2 N_{\text{O}_2}} = K_N = \text{const}.$$

Величина  $K_N$  называется константой равновесия, выраженной через мольные доли компонентов реакции. При постоянных температуре и давлении константа равновесия не зависит от количественного соотношения участвующих в реакции веществ. Если изменить концентрацию одного из компонентов реакции, то изменятся концентрации всех других веществ, но таким образом, что константа равновесия останется без изменения.

Для произвольной реакции



константа равновесия равна

$$K_N = \frac{N_C^c N_D^d \dots}{N_A^a N_B^b \dots} = \frac{\prod N_{i_{\text{кон}}}^{\nu_i}}{\prod N_{i_{\text{нач}}}^{\nu_i}} = f(T), \quad (1.45)$$

где  $\nu_i$  — стехиометрические коэффициенты реакции;  
 $\prod$  — знак произведения.

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

В литейных и металлургических производствах многие процессы протекают в газовой среде, где концентрацию веществ удобнее выражать через парциальные давления. В этом случае, учитывая закон Дальтона,  $p_i = p_0 N_i$ ,

$$K_N = \frac{\prod p_{i_{\text{кон}}}^{\nu_i}}{\prod p_{i_{\text{нач}}}^{\nu_i}} p_0^{-(\sum \nu_{i_{\text{кон}}} - \sum \nu_{i_{\text{нач}}})} = \text{const.}$$

Так как  $p_0 = \text{const}$ , то можно записать

$$\frac{\prod p_{i_{\text{кон}}}^{\nu_i}}{\prod p_{i_{\text{нач}}}^{\nu_i}} = K_p = \text{const}, \quad (1.46)$$

где  $K_p$  — константа равновесия, выраженная через давление при  $p_0 = \text{const}$ .

Если реакция протекает без изменения числа молей, то

$$\sum \nu_{i_{\text{кон}}} - \sum \nu_{i_{\text{нач}}} = 0 \text{ и } K_p = K_N.$$

Часто при эксперименте удобно пользоваться объемными концентрациями  $c = \frac{n}{V}$ .

Учитывая, что  $p = \frac{n}{V} RT = cRT$ , получаем

$$K_p = \frac{\prod c_{i_{\text{кон}}}^{\nu_i}}{\prod c_{i_{\text{нач}}}^{\nu_i}} (RT)^{(\sum \nu_{i_{\text{кон}}} - \sum \nu_{i_{\text{нач}}})} = \text{const.}$$

При  $T = \text{const}$

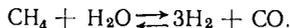
$$\frac{\prod c_{i_{\text{кон}}}^{\nu_i}}{\prod c_{i_{\text{нач}}}^{\nu_i}} = K_c = \text{const}, \quad (1.47)$$

где  $K_c$  — константа равновесия, выраженная через объемную концентрацию.

Для реакций, протекающих без изменения числа молей,

$$K_c = K_p = K_N.$$

**Пример.** При изготовлении отливок методом литья по выжигаемым моделям возможна реакция



Определить состав газовой смеси после заливки металла в форму, если исходная смесь состояла из 1 моля метана и 0,1 моля паров воды, а  $K_p = 1$ . Считать, что других газов в форме нет.

**Решение.** Составим материальный баланс реакции:

Компоненты . . . . .	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	CO	H <sub>2</sub>
Было до реакции . . . . .	0,1	1,0	—	—
Ушло в реакцию . . . . .	$x$	$x$	—	—
В равновесии . . . . .	$0,1 - x$	$1 - x$	$x$	$3x$
Общее число молей в реакции . . . . .	$1,1 - 2x$			

Следовательно, уравнение константы равновесия реакции запишется в виде

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\left(\frac{3x}{1,1 - 2x}\right)^3 \frac{x}{1,1 - 2x}}{\frac{1 - x}{1,1 + 2x} \frac{0,1 - x}{1,1 + 2x}} = 1.$$

Решением этого уравнения является  $x = 0,0298$ . Таким образом, в равновесной системе будет находиться

$$\text{CH}_4 = 0,9702 \text{ моля}; \text{CO} = 0,0298 \text{ моля};$$

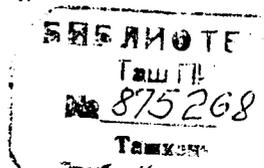
$$\text{H}_2\text{O} = 0,0702 \text{ моля}; \text{H}_2 = 0,0894 \text{ моля}.$$

**Изотерма химической реакции.** Расчет направления и полноты протекания химической реакции требует знания численного значения константы равновесия. Для этого определим изменение свободной энтальпии при отклонении системы от положения равновесия на незначительную величину при постоянной температуре. Равновесное начальное состояние характеризуется минимальным значением свободной энтальпии:

$$\Delta G_{\text{равн}} = \sum \Delta H_{\text{равн}}^{\circ} - T \left( \sum \Delta S_{\text{равн}}^{\circ} - R \ln \frac{N_C^c N_D^d}{N_A^a N_B^b} \right) = \sum \Delta H_{\text{равн}}^{\circ} - T \sum \Delta S_{\text{равн}}^{\circ} + RT \ln K_N,$$

так как при равновесии

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



В неравновесном (конечном) состоянии свободная энтальпия

$$\Delta G' = \Delta H^{o'} - T \left( \sum \Delta S^{o'} - R \ln \frac{N_C^{c'} N_D^{d'}}{N_A^{a'} N_B^{b'}} \right),$$

где  $N_i'$  — мольные концентрации веществ в неравновесном состоянии.

Общее изменение свободной энтальпии в процессе отклонения системы от равновесия

$$\Delta G_{np} = \Delta G' - \Delta G_{равн} = \left[ \sum \Delta H^{o'} - T \left( \sum \Delta S^{o'} - R \ln \frac{N_C^{c'} N_D^{d'}}{N_A^{a'} N_B^{b'}} \right) \right] -$$

$$- \left[ \sum \Delta H^o - T \left( \sum \Delta S_{равн}^{o'} - R \ln K_N \right) \right].$$

Так как в указанном процессе  $T = \text{const}$ , то

$$\sum \Delta H^{o'} = \sum \Delta H^o \text{ и } \sum \Delta S^{o'} = \sum \Delta S^o.$$

Следовательно,

$$\Delta G_{np} = RT \left( \ln \frac{N_C^{c'} N_D^{d'}}{N_A^{a'} N_B^{b'}} - \ln K_N \right). \quad (1.48)$$

Последнее уравнение носит название изотермы химической реакции. В общем случае это уравнение решить невозможно, так как оно содержит большое число неизвестных. Число дополнительных уравнений, которые можно составить для решения этого уравнения (равенство химических потенциалов,  $\sum N_i' = 1$  и  $\sum N_i = 1$ ), также недостаточно. Чтобы можно было пользоваться этим уравнением, условно считают концентрации всех компонентов в исходном состоянии равными 1, т. е.

$$N_A' = N_B' = N_C' = N_D' = 1.$$

В этом случае

$$\Delta G_{np} = -RT \ln K_N. \quad (1.49a)$$

Для систем с постоянным давлением или объемом

$$\Delta G_{np} = -RT \ln K_p, \quad (1.49b)$$

$$\Delta F_{np} = -RT \ln K_c. \quad (1.49b)$$

Учитывая выражение (1.28), получаем

$$\Delta G_{np} = \Delta H_{np} - T \Delta S_{np} = -RT \ln K_N;$$

откуда

$$\ln K_N = - \frac{\Delta H_{np}}{RT} + \frac{\Delta S_{np}}{R},$$

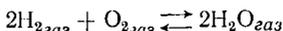
$$\lg K_N = - \frac{\Delta H_{np}}{19,15T} + \frac{\Delta S_{np}}{19,15}. \quad (1.50)$$

При грубых расчетах равновесия процессов в литейном производстве, металлургии и материаловедении энтальпию и энтропию обычно определяют по справочнику для стандартных условий. Например, для системы с  $p = \text{const}$ ,  $\Delta H = \Delta H_{298,2}^{\circ}$ ,  $\Delta S = \Delta S_{298,2}^{\circ}$

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H_{298,2}^{\circ}}{19,15T} + \frac{\Delta S_{298,2}^{\circ}}{19,15} \quad (1.51)$$

По константе равновесия исследуемой реакции можно легко определить направление процесса при любых исходных или конечных концентрациях веществ. Для этого необходимо воспользоваться уравнением (1.48). Если в результате расчета получается  $\Delta G > 0$ , то это значит, что реакция идет в обратном направлении (справа налево). При  $\Delta G < 0$  реакция идет в прямом направлении.

**Пример.** При какой температуре для реакции



константа равновесия  $K_p = 10^7$ , если

$$p'_{\text{H}_2} = p'_{\text{O}_2} = p'_{\text{H}_2\text{O}} = 1 ?$$

**Решение.** По справочнику находим

$$\Delta H_{np}^{\circ} = -483,68 \text{ кдж/моль}, S_{\text{H}_2}^{\circ} = 130,6 \text{ дж/моль}\cdot\text{град};$$

$$S_{\text{O}_2}^{\circ} = 205,03 \text{ дж/(моль}\cdot\text{град)};$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = 184,74 \text{ дж/(моль}\cdot\text{град)};$$

$$\Delta S_{np}^{\circ} = 2S_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - (S_{\text{O}_2}^{\circ} + 2S_{\text{H}_2}^{\circ}) = -96,75 \text{ дж/(моль}\cdot\text{град)}$$

В первом приближении можно считать, что изменение энтальпии и энтропии данной реакции не зависит от температуры. Тогда по уравнению (1.51)

$$\frac{483680}{19,15T} - \frac{96,75}{19,15} = 7,$$

откуда  $T = 2095,66^{\circ} \text{ К}$  ( $1822,5^{\circ} \text{ С}$ ). Если для исходных концентраций  $\frac{p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2} p'_{\text{O}_2}} >$

$> 10^7$ , то реакция смещена влево. При  $\frac{p'_{\text{H}_2\text{O}}}{p'_{\text{H}_2} p'_{\text{O}_2}} < 10^7$  реакция смещена вправо.

**Зависимость константы равновесия от температуры.** Из уравнения (1.49) легко получить зависимость константы равновесия от температуры, например, для изобарно-изотермического процесса. Для этого дифференцируем уравнение (1.49б):

$$\left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -R \ln K_p - RT \frac{d \ln K_p}{dT};$$

учитывая уравнения (1.31),

$$R \ln K_p + RT \frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{1}{T} (RT \ln K_p - \Delta H);$$

откуда изобара химической реакции

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1.52)$$

Повторяя выкладки для уравнения (1.49в), получим изохорму химической реакции:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (1.53)$$

Последние два выражения называются уравнениями Вант-Гоффа. Из этих уравнений следует, что в координатах  $\ln K_p$  —  $\frac{1}{T}$

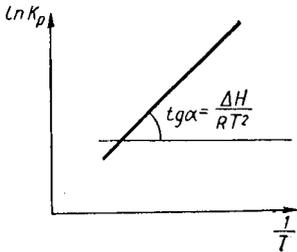


Рис. 1.2. Зависимость константы равновесия от температуры

температурная зависимость константы равновесия (при  $\Delta H = \text{const}$ ) выражается прямой линией, угол наклона которой пропорционален тепловому эффекту реакции (рис. 1.2).

**Константа равновесия гетерогенной реагирующей системы.** Рассмотрим реакцию Белла—Будуара, влияющую на чистоту поверхности отливки при литье в песчано-глинистые формы:



$$\Delta H^\circ = -175 \text{ кдж/моль.}$$

Константу равновесия этой реакции можно записать в виде

$$K'_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} p_{\text{C}}.$$

Если в многофазной равновесной системе имеются вещества в газообразной и конденсированной фазах, то химический потенциал произвольного компонента должен быть одинаков во всех фазах. Учитывая, что

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p_0) + RT \ln p_i = \text{const},$$

можно утверждать: при постоянной температуре парциальное давление паров над конденсированной фазой есть величина постоянная и не зависящая от количества конденсированной фазы. Следовательно, при постоянной температуре парциальное давление паров углерода над чистым углеродом есть величина постоянная и его можно учесть в выражении константы равновесия:

$$K_p = K'_p \frac{1}{p_{\text{C}}} \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}^2} = f(T).$$

Физический смысл константы равновесия при этом не изменяется, изменяется лишь его величина.

Таким образом, для реакций, протекающих в гетерогенных системах, при написании выражения константы равновесия давления паров над чистыми конденсированными фазами учитываются в числовом значении константы равновесия и формально в уравнения не входят. Если конденсированные фазы образуют между собой ненасыщенные растворы, то этим правилом пользоваться нельзя.

## § 8. РАСЧЕТ РАВНОВЕСИЯ С ПОМОЩЬЮ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНЕРГИЙ

Рассмотренные выше закономерности позволяют проводить расчеты равновесия химически реагирующих систем при различных условиях. Обычно путь расчета следующий: 1) по справочнику определяются теплоемкости, энергии и энтропии компонентов реакции при стандартных условиях; 2) рассчитываются энергии и энтропии взаимодействия для заданных условий; 3) рассчитываются константы равновесия.

Сначала проводят проверочный расчет. Для этого определяют приблизительное значение  $\Delta G_T^0$  ( $\Delta F_T^0$ ). Если получают  $\Delta G_T^0 \ll 0$  ( $\Delta F_T^0 \ll 0$ ), то это означает, что реакция в данных условиях протекает практически полностью; если  $\Delta G_T^0 \gg 0$  ( $\Delta F_T^0 \gg 0$ ) — реакция практически не идет. В этих случаях надобность в точном расчете отпадает. Приближенный расчет проводят или пренебрегая изменением теплоемкости во время реакции ( $\Delta C_p = 0$ ), или считают это изменение постоянным, не зависящим от температуры.

При отсутствии фазовых превращений в изохорно-изотермической системе

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta H_{298,2}^0 + \int_{298,2}^T \Delta C_p dT - T \left( \Delta S_{298,2}^0 + \right. \\ &+ \left. \int_{298,2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \right) = \Delta H_{298,2}^0 - T \Delta S_{298,2}^0 + \int_{298,2}^T \Delta C_p dT - T \int_{298,2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \end{aligned} \quad (1.54)$$

При  $\Delta C_p = 0$

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298,2}^0 - T \Delta S_{298,2}^0 = -RT \ln K,$$

$$\lg K = -\frac{\Delta H_{298,2}^0}{19,15T} + \frac{\Delta S_{298,2}^0}{19,15}.$$

Если  $\Delta C_p = \text{const}$ , то

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298,2}^0 - T \Delta S_{298,2}^0 + \Delta C_p \left[ (T - 298,2) - T \ln \frac{T}{298,2} \right].$$

При необходимости проведения точного расчета  $\Delta G_T$  нужно пользоваться уравнением (1.54). Обычно его преобразовывают в более удобную форму, учитывая, что

$$\begin{aligned} \int_{298,2}^T \Delta C_p dT - T \int_{298,2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT &= - \int_{298,2}^T dT \int_{298,2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \\ &= -T \int_{298,2}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298,2}^T \Delta C_p dT. \end{aligned}$$

В этом случае уравнение (1.54) принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta G_T^o &= \Delta H_{298,2}^o - T \Delta S_{298,2}^o - \int_{298,2}^T dT \int_{298,2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \\ &= \Delta H_{298,2}^o - T \Delta S_{298,2}^o - T \int_{298,2}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298,2}^T \Delta C_p dT. \end{aligned}$$

Значения двойных интегралов

$$\int_{298,2}^T dT \int_{298,2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \text{ и } T \int_{298,2}^T \frac{dT}{T^2} \int_{298,2}^T \Delta C_p dT$$

приведены в справочниках для различных значений температур.

Вычисление приведенных выше двойных интегралов связано с определенными трудностями. М. И. Темкин и Л. А. Шварцман предложили разложить этот интеграл в ряд:

$$\int_{298,2}^T dT \int_{298,2}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta d M_3 + \Delta c' M_{-2} + \dots,$$

$$\text{где } \Delta a (\Delta b, \Delta c, \Delta c', \Delta d) = \sum_i (v_i a_i)_{\text{кон}} - \sum_i (v_i a_i)_{\text{нач}};$$

$v_i$  — соответствующие коэффициенты уравнений теплоемкости реагирующих веществ;

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,2} + \frac{298,2}{T} - 1;$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{298,2^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,2^n}{n} \text{ (при } n \neq 0).$$

Значения коэффициентов  $M_0, M_1, M_2, M_3, M_{-2}$  приведены в табл. 1.1.

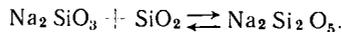
Значения  $M_n$  для определения свободной энтальпии по методу М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана

$T$ °К	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^6$	$M_3 \cdot 10^{-9}$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,00000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364	0,00144
500	0,1133	0,0407	0,1490	0,0916	0,00553
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423	0,01246
700	0,2794	0,1153	0,498	0,1853	0,02257
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213	0,03630
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521	0,05411
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783	0,07647
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988	0,10388
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176	0,13681
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340	0,17577
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835	0,22124
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610	0,27373
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723	0,33373
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824	0,40174
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915	0,47830
1900	1,009	0,6752	0,5619	0,3998	0,56379
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072	0,65882
2100	1,094	0,7730	0,6948	0,4140	0,76386
2200	1,134	0,8220	0,7662	0,4203	0,87940
2300	1,173	0,8711	0,8411	0,4260	1,00594
2400	1,210	0,9203	0,9192	0,4314	1,14399
2500	1,246	0,9696	1,0008	0,4363	1,29404
2600	1,280	1,0189	1,0856	0,4408	1,45660
2700	1,314	1,0683	1,1738	0,44505	1,63440

С учетом указанного разложения уравнение для вычисления свободной энтальпии записывается в виде

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298,2}^{\circ} - T \Delta S_{298,2}^{\circ} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \alpha d M_3 + \Delta c' M_{-2}). \quad (1.55)$$

**Пример.** Частички жидкостекольной формовочной смеси при нагревании спекаются. Одной из причин спекания является реакция



Определить константу равновесия и полноту протекания реакции при температуре 1800° К, если исходная формовочная смесь содержала 5 мол. % жидкого стекла (условно принять, что компоненты не образуют растворов).

**Решение.** По справочнику находим

$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^{\circ} = -1518 \text{ кДж/моль}; \quad S_{\text{Na}_2\text{SiO}_3}^{\circ} = 113,8 \text{ (дж/моль}\cdot\text{град)};$$

$$\Delta H_{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}^{\circ} = -2398 \text{ кДж/моль}; \quad S_{\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5}^{\circ} = 164,8 \text{ дж/(моль}\cdot\text{град)};$$

$$\Delta H_{\text{SiO}_2}^{\circ} = -859,3 \text{ кДж/моль}; \quad S_{\text{SiO}_2}^{\circ} = 42,09 \text{ дж/(моль}\cdot\text{град)};$$

$$C_{p\text{Na}_2\text{SiO}_3} = 130,3 + 40,17 \cdot 10^{-3}T - 27,02 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж}/(\text{моль} \cdot \text{град});$$

$$C_{p\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6} = 185,69 + 70,54 \cdot 10^{-3}T - 44,64 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж}/(\text{моль} \cdot \text{град});$$

$$C_{p\text{SiO}_2} = 46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3}T - 11,3 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ дж}/(\text{моль} \cdot \text{град});$$

Из приведенных соотношений определяем:

$$\Delta a = 185,69 - (130,3 + 46,94) = 8,45;$$

$$\Delta b = 70,54 \cdot 10^{-3} - (40,17 + 34,31)10^{-3} = -3,93 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = -44,64 \cdot 10^5 - (-27,02 - 11,3) 10^5 = -6,32 \cdot 10^5.$$

По табл. 1.1 определяем значения коэффициентов для температуры  $1800^\circ \text{K}$ :  $M_0 = 0,9635$ ,  $M_1 = 0,6265 \cdot 10^3$ ,  $M_{-2} = 0,3915 \cdot 10^{-5}$ . С учетом найденных величин

$$\Delta G_T^\circ = -20\,700 - 1800 \cdot 8,91 - 1800 (8,45 \cdot 0,9635) - 3,93 \cdot 0,6265 -$$

$$- 6,32 \cdot 0,3915) = -42\,480 \text{ дж}/\text{моль},$$

откуда

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{42\,480}{8,314 \cdot 1800} = 2,84; \quad K = 17,2,$$

т. е. реакция смещена вправо.

Связь константы равновесия со свободной энтальпией — одна из наиболее важных зависимостей в термодинамике. Небольшая ошибка в определении  $\Delta G_T^\circ$  в значительной степени может повлиять на числовое значение  $K$ . Действительно,

$$\ln K = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT}.$$

Продифференцируем это уравнение при  $T = \text{const}$ :

$$\frac{dK}{K} = -\frac{d\Delta G_T^\circ}{RT}$$

или

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta(\Delta G_T^\circ)}{RT}.$$

Обычно экспериментальная ошибка в определении  $\Delta G_T^\circ$  составляет  $\pm 2,0 \text{ кдж}/\text{моль}$ . При температуре  $1000^\circ \text{K}$  это может привести к ошибке в значении  $K$ :

$$\frac{\Delta K}{K} = \mp \frac{2000}{8,314 \cdot 1000} 100\% = \mp 24\%.$$

Наиболее часто встречающееся значение свободной энтальпии равно примерно  $200 \text{ кдж}/\text{моль}$ . Таким образом, ошибка 4% в величине  $\Delta G$  может привести к ошибке 100% при определении  $K$ . Поэтому ясно, что необходима исключительная точность при вычислении свободной энтальпии, если ее используют для расчетов константы равновесия.

## § 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Все металлы и сплавы, применяемые в литейном производстве, являются растворами. Даже металлы, полученные методом зонной плавки, содержат до  $1 \cdot 10^{-6}\%$  примесей и также являются растворами. Растворы существенным образом влияют на полноту протекания реакций и могут вызвать изменение направления реакции.

Растворами называются однородные переменного состава системы из двух и более веществ.

Необходимо отличать механические смеси от истинных растворов, между которыми имеется ряд промежуточных систем, называемых дисперсионными растворами, или коллоидами.

Свойства раствора определяются термодинамическими потенциалами  $G$ ,  $F$ ,  $\mu$ ,  $H$ ,  $U$ ,  $S$  и т. д. Между компонентами раствора возможно взаимодействие, поэтому термодинамические потенциалы следует относить к раствору как к единой системе, а не к ее составляющим.

**Парциальные мольные величины.** При рассмотрении растворов необходимо знать, какое влияние оказывает данный компонент на то или иное свойство раствора. Для подобной оценки вводится некоторое обобщение удельных мольных величин. В общем случае объем системы не равен сумме объемов чистых компонентов, т. е.

$$V \neq \sum_i N_i v_i^0,$$

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

Объем системы можно выразить при помощи соотношения

$$V = \sum_i N_i v_i,$$

где

$$v_i = \left( \frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{k \neq i}},$$

поскольку  $V(T, p, N_{k \neq i})$  — однородная функция первой степени относительно  $N_i$ . Величина  $v_i$  называется парциальным объемом, отнесенным к одному молю (одной частице), или мольным объемом. Физический смысл последнего заключается в том, что он представляет собой изменение объема при добавлении к системе одного моля  $i$ -го вещества. Парциальный мольный объем  $v_i$  имеет размер-

ность объема одного моля, но в отличие от удельного объема  $v_i$  может быть положительной и отрицательной величиной.

Аналогичным образом определяют парциальные мольные энтропии, внутренняя энергия и т. д. В частности, химический потенциал системы

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

представляет собой парциальный мольный потенциал свободной энтальпии.

Знание одних парциальных величин позволяет вычислить связанные с ними другие парциальные величины. Например, зная химический потенциал одного из компонентов двухкомпонентной системы, можно вычислить химический потенциал второго компонента.

Изменение свободной энтальпии двухкомпонентной системы

$$dG = \mu_A dN_A + \mu_B dN_B.$$

Так как  $N_A + N_B = 1$ , то  $dN_A = -dN_B$ ,

$$dG = (\mu_B - \mu_A) dN_B,$$

откуда

$$\mu_B = \mu_A + \frac{dG}{dN_B}.$$

Таким образом, химический потенциал компонента в растворе зависит от состава раствора и меняется с изменением его концентрации.

**Изменение термодинамических потенциалов при образовании раствора.** Энтропия смешения двухкомпонентной системы

$$\Delta S_{см} = -R [n_A \ln N_A + n_B \ln (1 - N_A)].$$

Так как  $N_A \leq 1$ , то из последнего уравнения следует, что энтропия смеси всегда больше суммы энтропий чистых компонентов. Зависимость изменения энтропии от концентрации установим для 1 моля раствора. В этом случае  $n_A = N_A$ ,  $n_B = N_B = (1 - N_A)$  и

$$\Delta S_{см} = -R [N_A \ln N_A + (1 - N_A) \ln (1 - N_A)].$$

Энтропия смешения имеет минимум при  $N_A = 0,5$ .

Энтропия смешения чистого компонента равна нулю. Кривая зависимости энтропии смешения от концентрации приведена на рис. 2.1.

Образование раствора сопровождается также изменением других термодинамических параметров. Например, изменение свободной энтальпии при смешении равно разности между суммой хими-

ческих потенциалов системы в равновесии ( $\sum \mu_i N_i$ ) и суммой химических потенциалов чистых компонентов до смешения ( $\sum \mu_i^0 N_i$ ), т. е.

$$\Delta G_{см} = \sum (\mu_i - \mu_i^0) N_i.$$

Для двухкомпонентной системы

$$\Delta G_{см} = (\mu_A - \mu_A^0) N_A + (\mu_B - \mu_B^0) N_B.$$

Подставляя в последнее соотношение уравнение (1.39а), получаем

$$\Delta G_{см} = RT (N_A \ln N_A + N_B \ln N_B),$$

или в общем случае

$$\Delta G_{см} = RT \sum_i N_i \ln N_i. \quad (2.1)$$

Аналогичные выражения получаются и для изменения энтальпии системы

$$\Delta H_{см} = \sum_i (H_i - H_i^0) N_i. \quad (2.2)$$

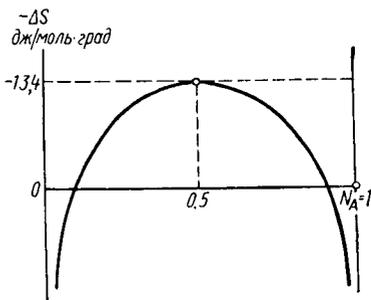


Рис. 2.1. Изменение энтропии системы при образовании растворов

## § 2. ИДЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

Большинство металлических растворов, используемых литейщиками, не являются идеальными растворами. Однако рассмотрение последних необходимо для изучения реальных растворов.

Для идеальных растворов зависимость между химическим потенциалом и концентрацией растворенного вещества описывается формулой

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i.$$

Различают идеальные концентрированные (совершенные) растворы и идеальные разбавленные растворы.

В идеальных совершенных растворах частички растворителя и растворенного вещества не взаимодействуют между собой. Совершенные растворы образуются при взаимном растворении веществ, близких по физическим и химическим свойствам, например Cu—Zn; Fe—Ni; FeO—MnO и т. д.

В идеальных разбавленных растворах отсутствует взаимодействие только между частичками растворенного вещества в результате большого расстояния между ними. Разбавленные растворы образуются в случае, если концентрация растворителя близка к 1, а растворенных веществ — к 0.

Как бы несходны были растворитель и растворенное вещество, раствор будет идеален, если концентрация растворенных веществ достаточно мала. В реальных растворах взаимодействуют как

частички растворителя с растворенным веществом, так и одноименные частицы между собой.

**Идеальные концентрированные (совершенные) растворы.** Термодинамические потенциалы идеальных концентрированных растворов можно определять по формулам (1.39), (2.1) и (2.2). В подобных растворах отсутствует взаимодействие между частицами растворителя и растворенного вещества, поэтому формула (2.1) справедлива для любых значений концентраций  $N_i$  от 0 до 1. Изменение энтальпии системы при образовании раствора равно нулю.

Это значит, что при образовании идеального концентрированного раствора тепло не выделяется и не поглощается.

Изменение объема при образовании идеального концентрированного раствора также равно нулю.

Следует особо подчеркнуть, что, независимо от вида раствора, энтропия системы при образовании раствора всегда изменяется на величину энтропии смешения  $\Delta S_{см}$ .

Если газовая фаза, находящаяся в равновесии с идеальным концентрированным раствором, является идеальной, то она подчиняется закону Рауля: давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда меньше, чем давление пара над чистым растворителем, причем относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества, т. е.

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

или

$$p_A = p_A^0 N_A = p_A^0 (1 - N_B), \quad (2.3)$$

где  $p_A^0$  — парциальное давление паров растворителя над чистым растворителем;

$p_A$  — парциальное давление паров растворителя над раствором.

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

$$p_A = p_A^0 N_A.$$

В общем случае

$$p_i = p_i^0 N_i.$$

По закону Дальтона общее давление паров над раствором  $p_0$  равно сумме парциальных давлений паров компонентов. Для двухкомпонентной системы (рис. 22)

$$p_0 = p_A + p_B.$$

С учетом формулы (2.3)

$$p_0 = p_A^0 N_A + p_B^0 N_B = p_A^0 - N_B (p_A^0 - p_B^0).$$

Рассмотрим систему, состоящую из двух компонентов  $A$  и  $B$  (рис. 2.3). Обозначим содержание этих компонентов в растворе через  $N_A$  и  $N_B$ , а в паре — через  $N'_A$  и  $N'_B$ .

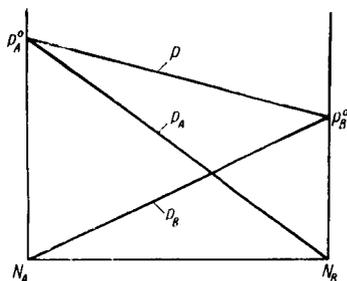


Рис. 2.2. Зависимость общего и парциального давлений пара от величины мольной доли компонента раствора

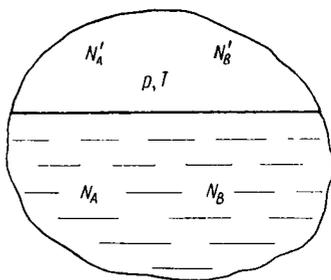


Рис. 2.3. Схема для определения состава пара над раствором

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 этих формул получаем

$$\frac{N'_A}{N'_B} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \frac{N_A}{N_B}$$

или

$$\frac{N'_A}{1 - N'_A} = \frac{p_A^0}{p_B^0} \frac{N_A}{1 - N_A}. \quad (2.4)$$

Таким образом, пар содержит больше того компонента, парциальное давление паров которого над чистым растворителем выше.

**Пример.** Плавка и заливка латуни сопровождается интенсивным испарением металла, что изменяет химический состав отливки. Определить состав пара над латунью Л62 (38% Zn, 62% Cu) при  $1500^\circ \text{K}$ , если известно, что  $p_{\text{Zn}}^0 = 1,876 \text{ Мн/м}^2$ , а  $p_{\text{Cu}}^0 = 0,593 \text{ н/м}^2$ .

**Решение.** Определяем мольные доли компонентов латуни (молекулярные массы цинка и меди примерно одинаковые):

$$N_{\text{Zn}} \cong \frac{\% \text{ Zn}}{100} = 0,38; \quad N_{\text{Cu}} \cong \frac{\% \text{ Cu}}{100} = 0,62.$$

Решая систему уравнений

$$\frac{N'_{\text{Zn}}}{N'_{\text{Cu}}} = \frac{1,876 \cdot 10^6 \cdot 0,38}{0,593 \cdot 0,62} = 1,93896 \cdot 10^6;$$

$$N'_{\text{Zn}} + N'_{\text{Cu}} = 1,$$

получаем, что концентрация цинка в паре над латунию Л62 при 1500° К более чем в миллион раз превышает концентрацию меди.

**Идеальные разбавленные растворы.** Большинство сплавов содержит 3—5% примесей. Многие из этих сплавов относятся к числу идеальных разбавленных растворов.

Мольная доля растворенного вещества в разбавленных идеальных растворах пропорциональна его концентрации  $c_i$ . Формула химического потенциала для идеального разбавленного раствора

$$\mu'_i = \mu_i^{\circ'} + RT \ln c_i.$$

Из равенства химических потенциалов растворенного вещества в растворе и в равновесной с ним паре можно определить зависимость между концентрацией вещества в растворе и его концентрацией в паре:

$$p_i = b c_i, \quad (2.5)$$

где  $b$  — константа, зависящая от природы растворенного вещества и растворителя.

Последнее уравнение известно как закон Генри: давление пара растворителя над раствором прямо пропорционально концентрации растворенного вещества. Для идеального раствора  $b = p_i$ .

Величина  $b$  может быть больше и меньше единицы. Она не зависит от концентрации раствора, если концентрация растворенного вещества мала.

Область составов различных веществ, для которой справедлив закон Генри, различна. Если в одном растворе отклонения от закона Генри можно обнаружить при концентрации растворенного вещества 0,1 ат%, то в другом 10 ат%.

В разбавленных идеальных растворах растворитель и растворенное вещество ведут себя по-разному: если растворенное вещество подчиняется закону Генри, то растворитель подчиняется закону Рауля.

При малой концентрации растворенного вещества условия взаимодействия между частицами растворителя практически не изменяются. Поэтому с достаточной точностью можно считать, что энтальпия и объем растворителя в этом случае не изменяются, т. е.

$$H_A - H_A^{\circ} = 0 \text{ и } v_A - v_A^{\circ} = 0.$$

В то же время энтропия растворителя изменяется на величину

$$S_A - S_A^{\circ} = -R \ln N_A,$$

$$H_B - H_B^{\circ} \neq 0 \text{ и } v_B - v_B^{\circ} \neq 0.$$

**Закон распределения для разбавленных идеальных растворов.** Если в системе, состоящей из двух несмешивающихся фаз, находится компонент  $N_i$ , то он распределяется между этими фазами.

Условие равновесия третьего компонента определяется равенством химического потенциала этого компонента в различных фазах  $\mu_i^I = \mu_i^{II}$ .

Химический потенциал вещества связан с концентрацией соотношением (1,39a)

$$\mu^I = \mu_i^{oI}(p, T) + RT \ln N_i^I,$$

$$\mu^{II} = \mu_i^{oII}(p, T) + RT \ln N_i^{II}.$$

Из равенства последних соотношений получаем

$$\ln \frac{N_i^I}{N_i^{II}} = \frac{\mu_i^{oII} - \mu_i^{oI}}{RT}.$$

При постоянных температурах и давлении величины  $\mu_i^{oI}$  и  $\mu_i^{oII}$  являются постоянными:

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

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

Величину  $\frac{N_i^I}{N_i^{II}}$  называют коэффициентом распределения и обозначают через  $L_i$ :

$$L_i = \frac{N_i^I}{N_i^{II}}.$$

Если концентрацию выразить через  $c_i$ , то

$$L_i = \frac{c_i^I}{c_i^{II}}. \quad (2.6)$$

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

$$\frac{d \ln L_i}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (2.7)$$

где  $\Delta H$  — изменение энтальпии при переходе вещества из одной фазы в другую.

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 поверхностных слоев 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.

Большое значение имеет распределение компонентов между жидкой и твердой фазой при кристаллизации металлов. В этом случае

$$L_i = \frac{N_{i\text{тв}}}{N_{i\text{ж}}} \quad (2.8)$$

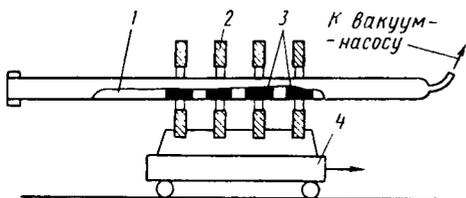


Рис. 2.4. Схема зонной плавки:

1 — слиток; 2 — нагреватель; 3 — расплавленные зоны; 4 — каретка

Если  $L_i < 1$ , 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. 2.4), то примеси, распределяясь между жидкой и твердой фазами, постепенно скапливаются на концах стержня. Если перемещение расплавленной зоны по стержню идет направо, то на левом конце стержня скапливаются примеси с  $L_i > 1$ , а на правом  $L_i < 1$ . Чем выше коэффициент распределения примеси, тем легче она удаляется. Зонная очистка позволяет получить металлы с концентрацией примеси меньшей, чем 1 атом примеси на  $10^6$ — $10^9$  атомов основного металла.

### § 3. ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Температура кипения растворов определяется условием, при котором парциальное давление паров над раствором равно внешнему давлению. При постоянном внешнем давлении температура кипения зависит от концентрации раствора. В соответствии с законом Рауля давление паров над раствором меньше, чем над чистым растворителем. Для повышения давления паров над раствором до внешнего давления необходимо поднять температуру раствора на  $\Delta T_{\text{кин}}$ :

$$\Delta T_{\text{кин}} = \frac{RT_{\text{кин}}^2}{\rho_{\text{исп}}} N_A \quad (2.9)$$

где  $\rho_{\text{исп}}$  — мольная теплота испарения растворителя.

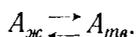
Из формулы следует, что изменение температуры кипения раствора прямо пропорционально концентрации растворенного вещества. Оно не зависит от природы растворенного вещества, а определяется только его концентрацией и природой растворителя.

теля. Так как мольная доля растворенного вещества в разбавленном растворе пропорциональна его концентрации  $c_A$ , то можно записать, что

$$\Delta T_{кин} = K_3 c_A,$$

где  $K_3$  — эбулиоскопическая константа (постоянная величина, характеризующая свойства растворителя).

Изменение температуры кристаллизации растворов рассмотрим на примере процесса кристаллизации жидкости, содержащей примесь  $A$ :



Обозначим концентрацию примеси  $A$  в твердой и жидкой фазах соответственно через  $N_{A_{жс}}$  и  $N_{A_{тв}}$ , тогда константа равновесия этого процесса

$$K_N = \frac{N_{A_{тв}}}{N_{A_{жс}}}$$

является одновременно коэффициентом распределения  $L_A$ .

В случае разбавленных растворов изменение температуры кристаллизации невелико и можно принять  $\Delta H_{кр} = \text{const}$ . Тогда после интегрирования формулы (1.52) получим

$$\ln K_N = \ln \frac{N_{A_{тв}}}{N_{A_{жс}}} = - \frac{\Delta H_{кр}}{RT_{кр}^2} \Delta T_{кр}$$

или

$$\ln N_{A_{тв}} - \ln N_{A_{жс}} = - \frac{\Delta H_{кр}}{RT_{кр}^2} \Delta T_{кр}. \quad (2.10)$$

Для начального периода кристаллизации разбавленного раствора можно принять  $N_{A_{жс}} \cong 1$ ,

$$\ln N_{A_{тв}} = \ln(1 - N_{A_{жс}}) \cong -N_{A_{жс}} = - \frac{\Delta H_{кр}}{RT_{кр}^2} \Delta T_{кр},$$

откуда

$$\Delta T_{кр} = \frac{RT_{кр}^2}{\Delta H_{кр}} N_{A_{жс}}, \quad (2.11)$$

где  $N_{A_{жс}}$  — концентрация примеси  $A$  в жидкой фазе.

Следовательно, понижение температуры кристаллизации разбавленного раствора прямо пропорционально концентрации примеси в растворе.

**Пример.** Необходимо определить температуру кристаллизации сплава железа с 4,43% С, если температура плавления железа 1812° К, а теплота плавления — 15,2 кДж/моль.

**Решение.** Прежде всего определим мольную концентрацию углерода в железе:

$$N_C = \frac{\frac{4,43}{12}}{\frac{4,43}{12} + \frac{95,57}{55,85}} = 0,1775.$$

Понижение температуры плавления железа с данной концентрацией углерода находим по формуле (2.11):

$$\Delta T_{кр} = \frac{8,314 \cdot 1812^2}{15\,200} 0,1775 = 319^\circ.$$

Следовательно, температура кристаллизации указанного сплава (ледебурита)

$$T_{кр} = 1812^\circ - 319^\circ = 1493^\circ \text{ К},$$

что согласуется с опытными данными (1425° К).

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

$$\Delta T_{кр} = \sum_i \Delta T_i.$$

Влияние различных примесей на понижение температуры кристаллизации железа приведено в табл. 2.1.

Таблица 2.1

**Влияние 1% примесей на понижение температуры кристаллизации δ-железа. Коэффициент распределения  $L$  примесей**

Элемент	Атомный вес	Понижение температуры кристаллизации в град	Коэффициент распределения в δ-железе
H	1,01	—	0,32
B	10,81	90	0,05
C	12,01	73	0,13
N	14,01	—	0,28
O	15,99	11 при 0,16% O	0,62
Si	28,0	12	0,66
P	30,97	28	0,13
S	32,06	30	0,02
Ti	47,90	18	0,14
V	50,94	2	0,90
Cr	52,00	1	0,95
Mn	54,94	3	0,84
Ni	58,71	3,5	0,80
Co	58,93	1,8	0,90
Cu	63,54	7	0,56
As	74,92	14 при 0,5% Cu	—
Mo	95,94	2	0,80
Sn	118,69	10 при 0,03% Sn	—
W	183,86	1	0,95

**Пример.** 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 табл. 2.1 рассчитываем понижение температуры кристаллизации железа от каждого компонента:

0,25% С	0,25 × 73 = 17°
0,35% Si	0,35 × 12 = 4°
0,60% Mn	0,60 × 3 = 2°
1,00% Cr	1,00 × 1 = 1°
0,03% P	0,03 × 28 = 1°
0,04% S	0,04 × 30 = 1°

---


$$\Delta T_{кр} = 26^\circ$$

Температура кристаллизации данной стали 1812 — 26 = 1786° К.

Таблица 2.2

**Коэффициент распределения  $L$  примесей в жидком железе**

Элемент	Коэффициент распределения $L$	Элемент	Коэффициент распределения $L$
S	0,05	Mo	0,70
Ti	0,05	Ni	0,80
P	0,07	Mn	0,84
O	0,10	V	0,90
C	0,13	Al	0,92
Cu	0,56	Co	0,92
Si	0,66	Cr	0,95

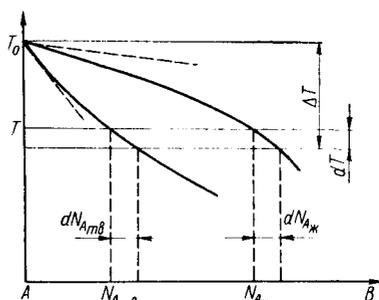


Рис. 2.5. Зависимость температуры кристаллизации разбавленных растворов от концентрации примеси

В общем случае уравнение (2.10) позволяет определить положение линий ликвидуса на диаграммах состояния сплавов. Для этого несколько преобразуем его:

$$\frac{\ln N_{A_{тв}}}{\Delta T_{кр}} - \frac{\ln N_{A_{ж}}}{\Delta T_{кр}} = - \frac{\Delta H_{кр}}{RT_{кр}^2}$$

Так как  $\Delta H_{кр} < 0$ , то наклон линии солидуса  $\frac{\ln N_{A_{тв}}}{\Delta T_{кр}}$  больше наклона линии ликвидуса  $\frac{\ln N_{A_{ж}}}{\Delta T_{кр}}$  (рис. 2.5).

Рассмотрим изменение наклона линии ликвидуса и солидуса на примере железных сплавов ( $\Delta H_{кр} = -15,2$  кДж/моль;  $T_{кр} = 1812^\circ$  К).

Для железных сплавов по уравнению (2.10) получаем

$$\ln \frac{N_{Fe_{тв}}}{N_{Fe_{ж}}} = \ln L = - \frac{(\Delta H_{кр})_{Fe}}{RT_{кр}^2} \Delta T_{кр}$$

и

$$\Delta T_{кр} = - \frac{RT_{кр}^2 \ln L}{(\Delta H_{кр})_{Fe}} = - 1810 \ln L.$$

Значения коэффициентов распределения при содержании 1% примесей в жидком растворе железа приведены в табл. 2.1 и табл. 2.2.

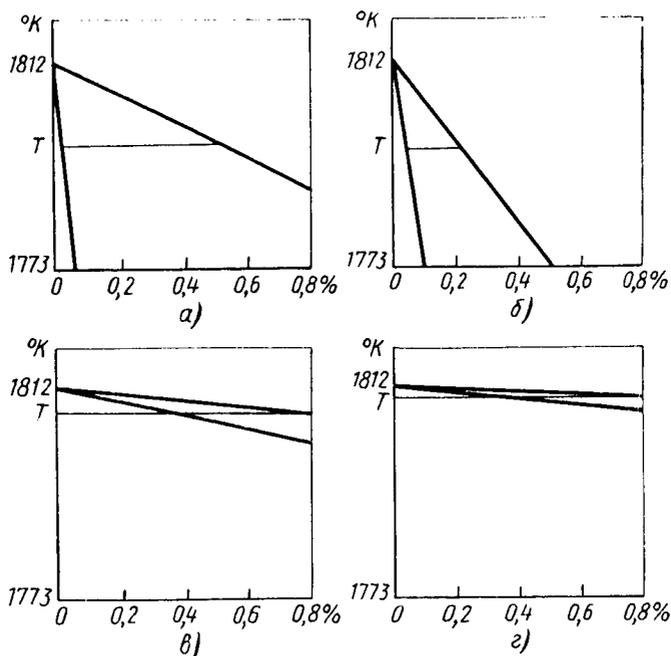


Рис. 2.6. Характер распределения некоторых примесей между жидким и твердым железом и их влияние на температуру плавления железных сплавов в системах:

а — Fe—S; б — Fe—C; в — Fe—Cu; г — Fe—Cr

Из диаграмм состояния железа с различным содержанием примесей (рис. 2.6) следует, что при уменьшении коэффициента распределения примеси происходит увеличение интервала температур кристаллизации.

#### § 4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ЛЕТУЧЕСТЬ

В литейных процессах часто поведение газа не подчиняется уравнениям идеальных газов (например, при литье под давлением, литье по газифицируемым моделям и т. д.). Для описания подобных систем Льюис ввел новую термодинамическую функцию — летучесть  $f$  (или фугитивность). Летучесть  $f$  определяется из соотношения

$$d \Delta G = RT d \ln f$$

или

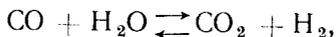
$$\Delta G = RT \ln f + \text{const.} \quad (2.12)$$

В общем случае термодинамическую летучесть можно определить как функцию температуры, давления и концентрации всех веществ, характеризующую состояние данного компонента в смеси реальных газов. Подстановка летучести вместо давления в различные термодинамические соотношения, выражающие свойства идеальных газов, делает справедливым эти соотношения и для данного реального газа. Например, химический потенциал, выраженный через термодинамическую летучесть, записывается в следующем виде:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i, \quad (2.13)$$

где  $\mu_i^0$  — химический потенциал при  $f_i = 1 \text{ ат}$ .

Константа равновесия реакции Гана



возможной в литейной форме,

$$K_f = \frac{f_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2}}{f_{\text{CO}} f_{\text{H}_2\text{O}}} = \varphi(T)$$

или в общем случае

$$K_f = \frac{\prod f_{i_{\text{кон}}}^{y_i}}{\prod f_{i_{\text{нач}}}^{y_i}}. \quad (2.14)$$

Летучесть идеального газа равна его давлению. Летучесть реальных газов можно определить экспериментально. Для расчета летучести при не очень сильных отклонениях поведения газа от идеального (для небольших давлений и невысоких температур) можно рекомендовать достаточно точную формулу

$$f = \frac{p^2}{p_{ид}},$$

где  $p$  — действительное давление газа в данных условиях;

$p_{ид}$  — давление, которым должен бы обладать газ при данных  $T$  и  $V$ , если бы к нему было применимо уравнение состояния идеального газа.

В общем случае летучесть связана с давлением соотношением

$$f = \gamma p, \quad (2.15)$$

где  $\gamma$  — коэффициент активности.

Коэффициент активности указывает степень отклонения данного газа от идеального, а летучесть характеризует количественную способность данного вещества принимать участие в реакции (при заданных температуре, давлении и составе фаз). Летучесть

вещества в конденсированной фазе определяют, принимая ее равной летучести того же вещества в парах, равновесных с конденсированной фазой.

## § 5. РЕАЛЬНЫЕ РАСТВОРЫ

В реальных растворах частички растворенного вещества взаимодействуют как с частичками растворителя, так и между собой. В этом случае необходимо учитывать энергию образования связей  $\Delta H_{AA}$  и  $\Delta H_{AB}$ , а также  $\Delta H_{BB}$ . Степень взаимо-

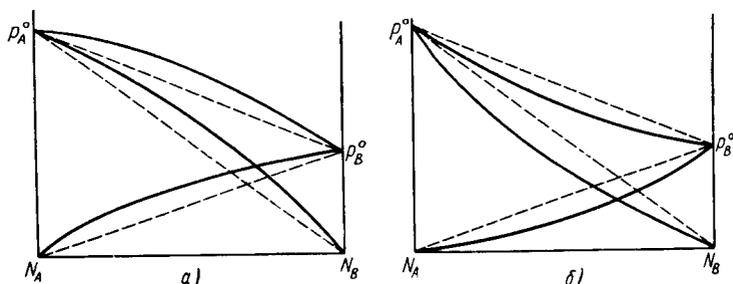


Рис. 2.7. Зависимость общего и парциального давлений пара от состава в системах с положительным (а) и отрицательным (б) отклонением от закона Рауля

действия зависит от природы растворителя и растворенного вещества.

Термодинамические свойства раствора для подобной системы не являются аддитивной величиной, а коэффициент активности растворенного вещества в растворе будет зависеть от состава раствора. Точную функциональную зависимость необходимо определять для каждой системы экспериментально.

Для некоторых растворов, главным образом жидких, энтальпия смешения отличается от нуля, а энтропия смешения  $\Delta S_{см}$  изменяется так же, как у совершенных растворов. Такой раствор называется регулярным.

Большинство твердых растворов не являются регулярными. Однако их часто рассматривают как регулярные, принимая за регулярность отклонения от идеального.

Реальные растворы во многих случаях не подчиняются законам идеальных растворов. Если парциальное давление паров над раствором больше, чем следует по закону Рауля, то отклонения называют положительными, если меньше, отрицательными (рис. 2.7).

Растворы с положительными отклонениями от закона Рауля, как правило, образуются из чистых компонентов с поглощением теплоты и с увеличением объема.

Растворы с отрицательными отклонениями образуются с выделением теплоты и уменьшением суммарного объема.

Для того чтобы можно было использовать законы термодинамики для реальных растворов, Льюис предложил вместо концентрации в уравнения законов идеальных растворов вводить новую термодинамическую величину — активность.

Термодинамическая активность численно равна фиктивной концентрации, которая, будучи подставлена в уравнения идеальных растворов вместо реальных концентраций, дает правильный ответ. Для идеального раствора активность компонента численно совпадает с его концентрацией. Чем больше раствор отличается от идеального, тем больше численное отличие активности компонента от соответствующей концентрации. Между термодинамической активностью  $a_i$  и мольной долей  $N_i$  существует следующая зависимость:

$$a_i = \gamma_i N_i, \quad (2.16)$$

где  $\gamma_i$  — коэффициент активности  $i$ -го компонента.

Коэффициент активности показывает, насколько данный реальный раствор отличается от идеального. Для идеального раствора  $\gamma_i = 1$ . Для идеального разбавленного раствора  $\gamma_i$  может быть больше и меньше 1 и не зависит от концентрации, если концентрация растворенного вещества мала.

Выразим химический потенциал вещества через активность:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (2.17)$$

$$d\mu_i = RT d \ln a_i. \quad (2.18)$$

Подстановка дифференциального уравнения (2.18) в уравнение Гиббса—Дюгема (1.38) позволяет определить значения активности одного компонента через активность другого.

Действительно, решая совместно формулы (2.1) и (2.18), получаем

$$RT (N_A d \ln a_A + N_B d \ln a_B) = 0$$

или

$$N_A d \ln a_A + N_B d \ln a_B = 0,$$

откуда

$$d \ln a_A = - \frac{N_B}{N_A} d \ln a_B,$$

$$\ln a_A = - \frac{N_B}{N_A} \ln a_B.$$

Однако в этом случае активность и коэффициент активности зависят от состава раствора.

Активность позволяет применять уравнения термодинамики для произвольных равновесных процессов, протекающих в кон-

денсированных фазах. Константа равновесия для подобных процессов

$$K_a = \frac{\prod a_{i_{кон}}^{y_i}}{\prod a_{i_{нач}}^{y_i}}. \quad (2.19)$$

Активность вещества в растворе можно связать с летучестью

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}, \quad (2.20)$$

где  $f_i^0$  — летучесть данного вещества в стандартном состоянии.

Для изучения равновесия растворенного вещества в растворе за стандартное состояние удобно принять насыщенный раствор. В этом случае давление паров растворенного вещества над раствором при постоянной температуре перестает быть функцией от концентрации раствора, т. е. для насыщенного раствора  $p = \text{const}$ . С учетом этого формулу (2.20) можно переписать в виде

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{\gamma_i p_i}{\gamma_i p_{i_{нас}}} = \frac{p_i}{p_{i_{нас}}}.$$

Применяя для газовой фазы закон Рауля, получаем

$$a_i = \frac{p_i^0 N_i}{p_i^0 N_{i_{нас}}} = \frac{N_i}{N_{i_{нас}}}. \quad (2.21)$$

Таким образом, в некоторых случаях активность можно представить как относительную концентрацию или как меру отклонения концентрации данного раствора от насыщенной концентрации.

## § 6. РАСТВОРЕНИЕ ГАЗОВ В МЕТАЛЛАХ

По природе и свойствам растворы газов в жидком или твердом металле ничем не отличаются от других растворов. Обычно концентрация газов в металлах незначительна, и растворы являются разбавленными. Механические свойства отливки в присутствии растворенных газов могут значительно изменяться. При затвердевании металла газы частично выделяются и оказывают существенное влияние на механические свойства отливки.

Процесс растворения газов в металлах складывается из адсорбции газа на поверхности, диссоциации молекул газа на атомы, перехода атомов газа с поверхности в объем металла и выравнивания концентрации газа в объеме металла.

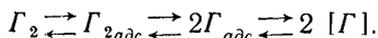
Основные законы растворения газа в металле могут быть установлены на основании термодинамического анализа начального и конечного состояний процесса без учета его промежуточных стадий. В этом случае можно принять, что равновесие достигается между газом и металлом.

Количество растворенного газа зависит от природы металла и газа. В простейшем случае процесс растворения газа в металле сопровождается образованием растворов атомов или ионов газа. В соответствии с правилом фаз число степеней свободы двухфазной системы газ—раствор газа в металле

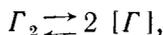
$$c = K - \Phi + 2 = 2 - 2 + 2 = 2.$$

Это значит, что количество растворенного газа зависит от двух параметров — парциального давления газа и температуры. Если температура изменяется незначительно, то концентрация газа является функцией его парциального давления в системе.

Для примера рассмотрим процесс растворения в металле двухатомного газа. Как и всякий газ, двухатомный газ при растворении диссоциирует на атомы с образованием атомарного раствора:



В соответствии с принятым допущением этот процесс можно представить в виде



где квадратные скобки означают нахождение газа в растворе.

Константа равновесия этой реакции

$$K_N = \frac{N_G^2}{N_{G_2}} = f(T, p_{G_2}),$$

откуда

$$N_G = \sqrt{K_N N_{G_2}} = \sqrt{\frac{K_N}{p_0}} \sqrt{p_{G_2}}, \quad (2.22)$$

где  $N_{G_2} = \frac{p_{G_2}}{p_0}$ ,

$p_0$  — общее давление в системе.

Из формулы (2.22) следует, что растворимость двухатомного газа в металле пропорциональна квадратному корню из парциального давления газа над металлом. Вывод совпадает с правилом Сивертса: при постоянной температуре растворимость данного двухатомного газа в данном растворителе прямо пропорциональна корню квадратному из давления этого газа над растворителем. Правило справедливо при малых концентрациях раствора и низких парциальных давлениях газов. В системе с высоким давлением повышение давления не всегда приводит к увеличению растворимости.

Правило Сивертса является частным случаем закона Генри, устанавливающего, что при постоянной температуре количество растворенного газа в данном объеме растворителя пропорционально парциальному давлению газа.

Кажущееся на первый взгляд противоречие между правилом Сивертса и законом Генри устраняется если учесть, что газ растворяется лишь в атомарной форме. В этом случае концентрация растворенного газа прямо пропорциональна парциальному давлению атомарного газа на поверхности металла отливки. Парциальное давление газа в атомарном состоянии пропорционально корню квадратному из парциального давления двухатомного газа в атмосфере формы.

При растворении смеси газов растворимость каждого из них определяется его парциальным давлением и обычно равна растворимости этого газа в данном сплаве при давлении, равном парциальному давлению смеси.

В большинстве случаев растворение газа сопровождается выделением теплоты и уменьшением общего объема системы (как при конденсации газа). Поэтому в соответствии с принципом Ле-Шателье, а также в соответствии с уравнениями изохоры и изобары химической реакции с повышением температуры уменьшается растворимость газа в металле.

Примеры изменения растворимости водорода в металлах приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Растворимость водорода в металлах в мг/100 г

Температура в °К	Nb	Pd	Ta	Ti	V	Zr	Fe
293	5500	—	—	40 300	15 000	—	—
423	—	—	—	—	8 200	—	—
573	4400	330	3400	40 000	6 000	27 000	—
673	3700	230	2400	38 400	3 800	24 000	—
773	2300	190	1300	35 400	1 840	21 000	0,6
873	990	180	630	32 000	1 000	18 400	—
973	510	170	450	22 000	640	17 600	1,8
1073	330	162	320	14 000	450	16 500	3,0
1173	220	157	260	9 000	320	13 800	—
1273	160	155	230	6 500	240	7 800	—
1373	130	154	210	4 000	200	4 600	7,0
1473	—	153	—	—	—	3 200	8,2

Существуют, однако, системы, в которых растворение газа сопровождается поглощением теплоты (например, водорода в железе или кислорода в  $\alpha$ -железе). В этом случае повышение температуры способствует лучшему растворению газа.

В системе металл—газ возможно образование химического соединения, растворимого или не растворимого в металле.

Если образующееся химическое соединение выделяется в виде самостоятельной фазы, то равновесие системы будет определяться только одной степенью свободы.

В этом случае концентрация газа в металле при постоянной температуре есть величина постоянная, не зависящая от парциального давления газа, которое влияет на количество образующегося химического соединения.

В случае образования растворимого химического соединения металла с газом число степеней свободы реагирующей системы увеличивается до 2. Это значит, что концентрация газа в металле зависит от температуры и парциального давления растворяющегося газа.

Растворимость газов резко изменяется в точке плавления металла или превращения одной его модификации в другую. Скорость растворения определяется диффузией атомов или ионов газа в твердом или жидком металле от поверхности в объем отливки.

Одним из источников газа в металле отливки является газовая атмосфера литейной формы.

---

## КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ

Коллоидные системы представляют собой системы, содержащие в виде дисперсных частиц агрегаты молекул (атомов, ионов). В настоящее время доказано, что эти агрегаты могут иметь кристаллическое строение. Коллоидные системы различаются по агрегатному состоянию фаз и размеру частиц (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды \*

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Название системы
Газ	Газ	г/г	Системы нет
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	Коллоидные растворы, суспензии, золи
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, пористые тела
Жидкость	То же	ж/т	Твердые эмульсии
Твердое тело	»	т/т	Твердые золи, сплавы

\* Дисперсная фаза — вещество (твердое, жидкое или газообразное), обладающее достаточной степенью раздробленности и распределенное в окружающей дисперсионной среде.

Жидкие коллоидные системы часто называются коллоидными растворами или золями. Кроме того, коллоидные системы могут находиться в особом полужидком — полутвердом состоянии, образуя золи или студни. В зависимости от состава и от относительного содержания дисперсионной среды такие системы могут быть эластичными или хрупкими.

Под коллоидным раствором понимают систему, состоящую из дисперсионной среды (растворителя), в которой распределены коллоидные частицы — мицеллы. От истинных растворов низкомолекулярных веществ коллоидные растворы отличаются малыми скоростями диффузии и неспособностью проникать через мембраны или полимерные пленки, а от грубодисперсных систем — устойчивостью по отношению к седиментации и самопроизвольному расслаиванию.

Чтобы показать, в каком растворе находится коллоид, перед его названием ставят название растворителя (гидрозоль, алкозоль, органозоль соответственно для воды, спирта или какого-либо органического растворителя). 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. Например, прочность сплавов зависит от размеров кристаллов; свойства глины (например, пластичность) зависят не столько от химического состава, сколько от степени дисперсности частиц.

### § 1. ДИФфуЗИЯ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ

При движении коллоидная частица проходит большой путь, перемещаясь в определенном направлении только на малое расстояние (рис. 3.1). Впервые зависимость перемещения частицы  $\Delta$  от времени  $\tau$  была определена Эйнштейном и Смолуховским:

$$\Delta = \sqrt{2D\tau},$$

Таблица 3.2

Влияние размеров частиц на величину смещения  $\Delta$  и коэффициент диффузии  $D$  в водном растворе

Размеры частицы в мкм	$\Delta$ в мкм	$D$ в м <sup>2</sup> /сек
100	556	$15,5 \cdot 10^{-16}$
10	174	$15,5 \cdot 10^{-15}$
1	55,6	$15,5 \cdot 10^{-14}$

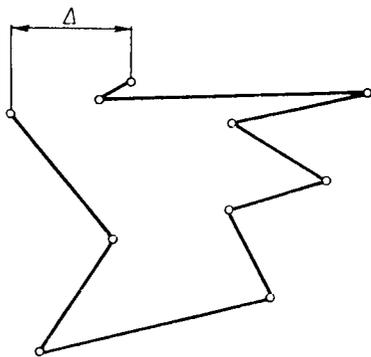


Рис. 3.1. Схема броуновского движения частиц

где  $D$  — коэффициент диффузии коллоидной частицы, который зависит от многих факторов, в частности от ее размера (табл. 3.2), формы, температуры и вязкости раствора. Для сферической частицы

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

где  $k$  — постоянная Больцмана;  
 $\eta$  — вязкость коллоидного раствора;  
 $r$  — радиус частицы.

Из двух последних соотношений можно определить величину смещения частицы в коллоидном растворе:

$$\Delta = \sqrt{2kT \frac{1}{6\pi r \eta}} \sqrt{\tau} = 1,21 \sqrt{\frac{T}{\eta r}} \sqrt{\tau} \text{ нм.}$$

Для воды при  $293^\circ \text{K}$  вязкость равна  $1,0 \frac{\text{мН} \cdot \text{с}}{\text{м}^2}$ . В этом случае перемещение сферической частицы в воде

$$\Delta = 650 \sqrt{\frac{\tau}{r}}.$$

Таким образом, если известна величина перемещения частицы в жидкости за определенное время, то можно определить ее размер и коэффициент диффузии. Именно этот метод положен в основу определения коллоидности глин.

## § 2. СТРОЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ

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

Возникновение двойного электрического слоя за счет ионизации можно показать на примере водного золь двуокиси кремния. Молекулы  $\text{SiO}_2$ , находящиеся на поверхности коллоидных частиц, взаимодействуют с дисперсионной средой и образуют кремнекислоту, способную ионизироваться:

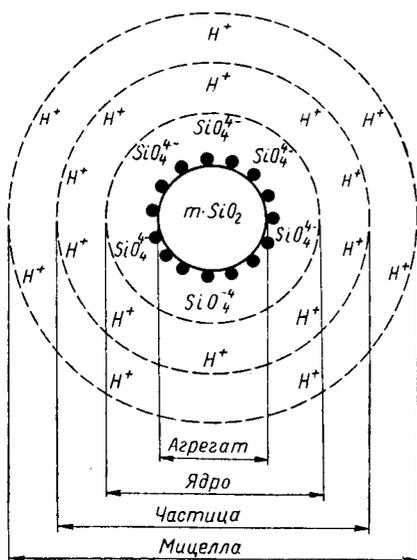
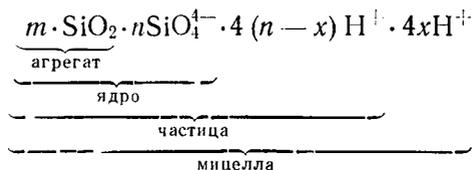


Рис. 3.2. Схема строения мицеллы  $\text{SiO}_2$

При этом ионы  $\text{SiO}_4^{4-}$  остаются на поверхности частиц, сообщая им отрицательный заряд, а ионы водорода находятся в растворе (рис. 3.2). Вся электронейтральная система частиц с двойным электрическим слоем называется мицеллой. Внутренняя часть,

состоящая из  $m$  молекул основного вещества, называется агрегатом. Агрегат окружен потенциалопределяющими ионами, образующими вместе с агрегатом ядро. Потенциалопределяющими ионами могут служить ионы вещества, способные достраивать кристаллическую решетку или преимущественно адсорбирующиеся на поверхности частицы.

В непосредственной близости от ядра (в так называемом адсорбционном слое) находится часть противоионов, прочно связанных с ядром электростатическими и адсорбционными силами. В электрическом поле противоионы движутся вместе с ядром и совместно с ним образуют частицу. В отличие от электронейтральной мицеллы частица всегда имеет заряд (в данном случае отрицательный). Строение мицеллы  $\text{SiO}_2$  можно также представить формулой



обычно  $m \gg n$ .

**Строение двойного электрического слоя** наиболее полно описывается теорией Штерна. Первый слой (или несколько первых слоев) противоионов притягивается к стенке под действием электростатических и адсорбционных сил и образует плоский конденсатор (рис. 3.3).

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

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

где  $\varphi_0$  — потенциал между дисперсионной фазой и раствором;  
 $\varphi_\delta$  — потенциал диффузионной зоны.

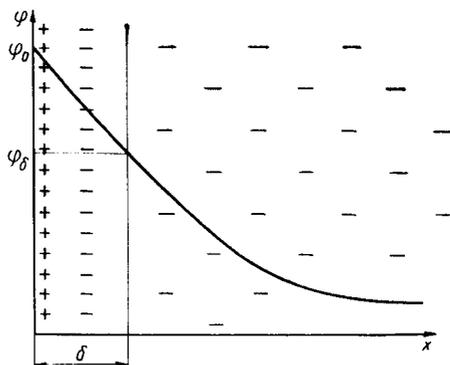


Рис. 3.3. Схема двойного электрического слоя по Штерну

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 слой будет тоньше. Чем больше порядковый номер элемента, тем больше его ионный радиус (в одном периоде), а следовательно, тем больше его дипольный момент и тем меньше его гидратация. Оба фактора вызывают уменьшение толщины двойного электрического слоя, так как дают возможность ионам электролита подойти ближе к поверхности коллоидной частицы.

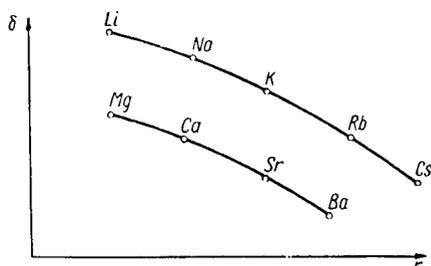


Рис. 3.4. Зависимость толщины двойного электрического слоя частиц глины от радиуса  $r$  противоионов

Зависимость толщины этого слоя на поверхности частицы в водной суспензии глины от радиуса различных противоионов приведена на рис. 3.4.

**Электрофорез и электроосмос.** Частица мицеллы имеет, как было показано выше, электростатический заряд, зависящий от знака потенциалоопределяющих ионов. В электрическом поле частица начнет двигаться в на-

правлении, противоположном движению части 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  $\xi$ .

При фиксированном положении коллоидных частиц происходит движение части противоионов диффузионного слоя, что вызывает перемещение жидкости в коллоидном растворе за счет электростатических сил. Это явление получило название электроосмоса. Скорость перемещения жидкости можно определить по формуле

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

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость вещества между обкладками конденсатора;

$l$  — расстояние между проводниками, подводщими электрическое напряжение  $\Delta E$ ;

$\eta$  — вязкость раствора.

Электрофорез позволяет опытным путем найти величину заряда  $\xi$  (потенциал поверхности) коллоидных частиц; обычно  $\xi = (30 \div 100) \text{ мв}$ . Электрофорез находит применение при окраске металлических деталей, обезвоживании пористых материалов, изготовлении оболочек форм для литья по выплавляемым моделям.

### § 3. УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

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

Устойчивость коллоидных систем с жидкой дисперсионной средой объясняется образованием на поверхности частиц достаточно развитых сольватных слоев из молекул дисперсионной среды. По П. А. Ребиндеру, сольватные оболочки обладают сопротивлением сдвигу. Например, устойчивость гидрозоля  $\text{SiO}_2$  и гидроокисей некоторых многовалентных металлов (например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) может быть объяснена сольватацией.

Согласно П. А. Ребиндеру, стабилизирующими свойствами обладают близкие к насыщению адсорбционные слои ориентированных поверхностно-активных молекул, образующие двумерные кристаллоподобные структуры. Стабилизирующим свойством обладают коллоидные адсорбционные слои, являющиеся своеобразными пленочными (двумерными) студнями-лиогелями, сольватированными дисперсионной средой и переходящими в межмицеллярную жидкость. К веществам, способным образовывать такие слои, относятся белки, щелочные мыла в гидрозолях, смолы, мыла многовалентных металлов, липоиды — в олеозолях.

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

Однако о структурных свойствах адсорбционного слоя можно говорить тогда, когда молекулы стабилизатора типа мылообразных веществ или адсорбирующихся полимеров образуют двумерный гель или студень. Исходя из этого полагают, что коллоидные системы могут быть устойчивыми за счет структуры при достаточно больших концентрациях стабилизатора, когда на межфазной поверхности образуются компактные, хорошо сольватированные гелеобразные слои, обладающие высокой прочностью.

В противоположность стабилизации, разрушение (коагуляция) коллоидных систем связано с разряжением коллоидных частиц и уменьшением потенциала их поверхности, а также со сжатием двойного электрического слоя.

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

#### § 4. ВИДЫ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

**Суспензии** (взвеси твердого вещества в жидкости) имеют исключительное значение в литейном производстве. К ним относятся глины, жидкоподвижные смеси, керамические растворы и т. д.

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

Как правило, на поверхности частицы суспензии находится двойной электрический слой или сольватная оболочка. Электрический потенциал частиц может быть определен с помощью электрофореза или электроосмоса. Он составляет 20—80 мв. Под влиянием электролитов суспензии коагулируют.

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

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

Эмульсии неустойчивы из-за избытка поверхностной энергии. Неустойчивость эмульсии проявляется в самопроизвольном образовании агрегатов капелек с последующим слиянием (коалесценцией). Неустойчивость эмульсии характеризуют 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 — эмульсий второго рода (типа в/м). Эмульгатор придает лиофобной системе лиофильные свойства (рис. 3.5). Следовательно, эмульгатор должен иметь гидрофильную (полярную) и гидрофобную (неполярную) части.

Прочная пленка эмульгатора способствует снижению поверхностного натяжения на границе раздела фаз до десятков мкн/м.

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

Стабилизирующее действие мыл объясняется образованием за счет адсорбции ионов мыла двойного электрического слоя на поверхности капелек (для этого ионы мыла должны обладать достаточно длинной углеводородной цепью) и образованием гелей

эмульгатора, имеющих высокую структурную вязкость и прочность.

Действие твердых эмульгаторов (глины, гипса, сажи и т. д.) объясняется образованием на поверхности капелек «брони», которая предотвращает их коалесценцию (рис. 3.6).

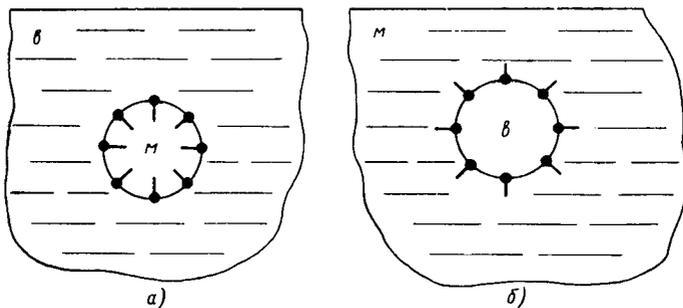


Рис. 3.5. Схема стабилизации эмульсии:

*а* — первого рода; *б* — второго рода

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

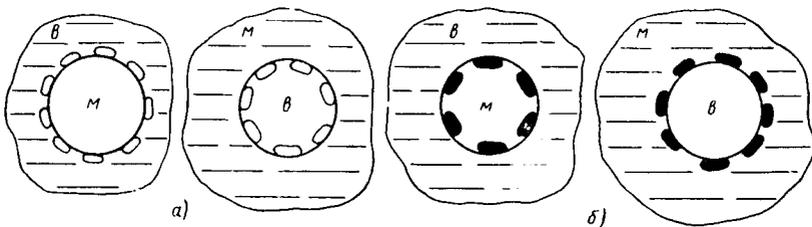


Рис. 3.6. Расположение частиц твердого эмульгатора у межфазной поверхности при образовании эмульсии:

*а* — гидрофильный эмульгатор (каолин); *б* — гидрофобный эмульгатор (сажа)

**Пены.** Типичные пены представляют собой сравнительно грубые, высококонцентрированные дисперсии газа в жидкости или твердом теле. Пены образуются при диспергировании газа в жидкости в присутствии стабилизатора (пенообразователя).

Прочность и продолжительность существования пены зависят от свойств пленочного каркаса, который, в свою очередь, зависит от природы и количества присутствующего в системе пенообразователя.

К типичным стабилизаторам водных пен относятся такие поверхностно-активные вещества, как спирты, жирные кислоты

и мыла, белки и т. д. Характерно, что эти же вещества обуславливают и устойчивость эмульсий углеводов в воде.

Агрегативная устойчивость пены определяется продолжительностью существования отдельного пузырька на поверхности жидкости, граничащей с воздухом.

При хранении пены отдельные ее пузырьки рано или поздно лопаются, и в результате пена раньше или позже полностью разрушается. При этом происходит не только разрушение пузырьков, но и изменение их формы: маленькие пузырьки уменьшаются, а крупные увеличиваются.

---

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Равновесие гетерогенных систем рассматривалось без учета того, что частицы на поверхности раздела фаз обладают избыточной энергией по сравнению с частицами, находящимися в объеме фазы. При большом размере тел влиянием энергии поверхности можно пренебречь, так как объем фазы растет пропорционально кубу ее размера, а поверхность — пропорционально квадрату этого размера. Если же 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, спекания, адсорбции и т. д.).

### § 1. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ ДАВЛЕНИЕ

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

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

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

Таким образом, поверхностное натяжение равно максимально полезной работе изобарно-изотермического процесса, затраченной на образование единицы поверхности, т. е. представляет собой удельный изобарно-изотермический потенциал:

$$\sigma = \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial \Sigma} \right)_{p, T}. \quad (4.1a)$$

Поверхностное натяжение остается постоянным при постоянных температуре и давлении.

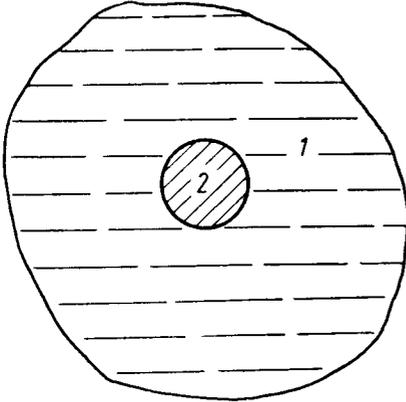
Для изохорно-изотермического процесса поверхностное натяжение

$$\sigma = \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial \Sigma} \right)_{V, T} \quad (4.16)$$

Следует отличать полную энергию поверхности от поверхностного натяжения. Энергию поверхности можно определить, например, по формулам (1.27) и (4.16):

$$\Delta U_{\Sigma} = \Delta F_{\Sigma} - T \left( \frac{\partial \Delta F}{\partial T} \right)_{V, \Sigma} = \Sigma \left[ \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{V, \Sigma} \right] \quad (4.2)$$

Поверхностное натяжение влияет на протекание процессов в системе. Прежде всего оно проявляется в существовании избыточного (поверхностного) давления. Определим его величину. Для этого рассмотрим две фазы, находящиеся в равновесии (рис. 4.1). Условие равновесия гетерогенной системы определяется соотношением  $\mu' = \mu''$ .



При постоянном объеме системы ( $V' + V'' = V = \text{const}$ ) это соотношение можно представить

При постоянном объеме системы ( $V' + V'' = V = \text{const}$ ) это соотношение можно представить

$$dF = -p' dV' - p'' dV'' + \sigma d\Sigma = 0 \quad (4.3)$$

Рис. 4.1. Схема равновесия конденсированных систем:

1 — жидкая фаза; 2 — твердая фаза

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

$$p'' = p' + \sigma \frac{d\Sigma}{dV''}$$

Скачок давления на границе раздела двух фаз  $\sigma \frac{d\Sigma}{dV''}$  называется поверхностным давлением или давлением Лапласа. Величина  $\frac{d\Sigma}{dV''}$  характеризует кривизну поверхности раздела фаз. В случае сферической поверхности (а также для жидкости в цилиндрическом капилляре)

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

для жидкости, находящейся в плоском капилляре,

$$\frac{d\Sigma}{dV''} = \frac{1}{r},$$

для произвольной поверхности

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

где  $r_1$  и  $r_2$  — главные радиусы кривизны поверхности.

Для плоской поверхности давление Лапласа равно нулю и  $p' = p''$ . Приведенные зависимости показывают, что форма капилляра существенно влияет на величину избыточного поверхностного давления. Например, для цилиндрического капилляра оно равно  $\frac{2\sigma}{r}$ , для плоского  $\frac{\sigma}{r}$ .

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

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

После дифференцирования получаем

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

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

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

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

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\frac{\Delta S}{\Delta \Sigma} = -\frac{\Delta Q}{T \Delta \Sigma} = -\frac{\lambda}{T}. \quad (4.4)$$

Из уравнения (4.4) следует, что с повышением температуры поверхностное натяжение уменьшается (так как  $\lambda > 0$ ).

Можно показать, что увеличение поверхности сопровождается ростом энтальпии. Совместное решение формул (4.1), (1.27) и (4.4) подтверждает это:

$$\Delta H = \Delta \Sigma \left[ \sigma - T \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \right].$$

Так как  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} < 0$ , то  $\Delta H > 0$ . Следовательно, образование новой поверхности происходит с поглощением теплоты (при  $T = \text{const}$ ) или с уменьшением температуры в закрытой системе. Таким образом, с увеличением поверхности (раздробление системы) теплоемкость должна также возрастать. Именно этим объясняется тот факт, что теплоемкость пылевидного кварца (маршаллита) больше, чем плавленного.

Образование новой поверхности сопровождается увеличением энтропии<sup>1</sup>, что способствует дроблению системы.

Следовательно, получить крупнозернистую отливку так же трудно, как и мелкозернистую. Наиболее часто встречаются отливки со средним размером зерен (от долей миллиметра до нескольких миллиметров), которые увеличиваются при соблюдении максимальной энтропии при минимальной энергии.

## § 2. АДГЕЗИЯ И КОГЕЗИЯ

При соприкосновении двух или нескольких фаз на границе раздела фаз образуется скачок свободной энергии. В результате между фазами возникают силы взаимодействия, пропорциональ-

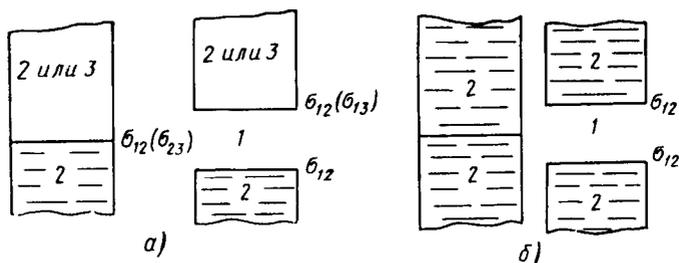


Рис. 4.2. Схема адгезии двух разнородных тел (а) и когезии двух однородных тел (б):

1 — газ; 2 — жидкость; 3 — твердое тело;  $\sigma_{ij}$  — поверхностное натяжение на границе двух фаз

ные градиенту свободной энергии. Если энергия связи между частицами различных фаз преобладает над энергией связи между частицами в каждой из фаз, то сближение сопровождается выделением энергии и увеличением термодинамической устойчивости всей системы. Подобная связь между поверхностными слоями двух или более соприкасающихся разнородных фаз называется адгезией.

Адгезия измеряется работой отрыва соприкасающихся фаз на единице поверхности контакта. В изотермическом обратимом процессе адгезия равна убыли свободной энтальпии на  $1 \text{ см}^2$  поверхности. Для определения величины адгезии рассмотрим схему взаимодействия поверхностных слоев двух разнородных тел (рис. 4.2, а). Обозначим через  $\sigma_{12}$  и  $\sigma_{13}$  — поверхностное натяжение на границе конденсированная фаза — газ,  $\sigma_{23}$  — поверхностное натяжение на границе между конденсированными фа-

<sup>1</sup> Решая совместно формулы (1.25) и (4.4), получаем

$$\Delta S = \Delta \Sigma \frac{\lambda}{T} > 0.$$

зами. Для приведенной схемы убыль свободной энтальпии на единицу поверхности

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

В предельных условиях изотермического обратимого процесса работа адгезии определяется из соотношения

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

или при равновесии

$$A_{адз} = \sigma_{12} + \sigma_{13} - \sigma_{23}. \quad (4.5)$$

Приведенным уравнением удобно пользоваться в случае, если конденсированные фазы являются жидкостями. Если одна из

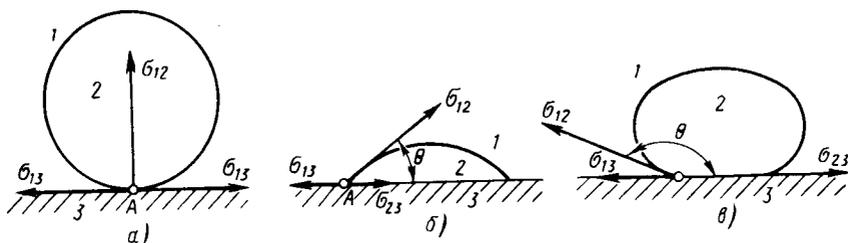


Рис. 4.3. Зависимость формы капли жидкости от угла смачивания  $\theta$ :

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

конденсированных фаз является твердым телом, то формула (4.5) теряет практическое применение, так как поверхностное натяжение твердых тел в настоящее время не может быть непосредственно измерено.

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 определенную форму, которая будет отличаться от шарообразной (рис. 4.3). Условие равновесия спокойно лежащей капли при отсутствии внешних полей

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

После подстановки этого условия формулу (4.5) получаем

$$A_{адз} = \sigma_{12} (1 + \cos \theta), \quad (4.6)$$

где  $\theta$  — краевой угол смачивания твердого тела жидкостью.

Этой формулой можно пользоваться при  $180^\circ \geq \theta \geq 0^\circ$ .

Величина  $\cos \theta$  называется смачиваемостью, находится так же, как и  $\sigma_{12}$  экспериментально. Знак  $\cos \theta$  определяется знаком разности  $\sigma_{13} - \sigma_{23}$ . Если разность положительна, то  $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$  и  $1 > \cos \theta > 0$ . Это соответствует условию смачивания поверхности твердого тела жидкостью. Если разность отрицательна, то смачивания не наблюдается и  $90^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ .

Полное смачивание  $\theta$  характеризуется работой адгезии  $A_{адг} = 2\sigma_{12}$ .

При полном растекании капли жидкости по поверхности твердого тела краевой угол не образуется. В этом случае  $A_{адг}$  становится больше  $2\sigma_{12}$ , когда  $\sigma_{13} - \sigma_{23} > \sigma_{12}$ .

Из формулы (4.5) следует, что адгезия растет с уменьшением поверхностного натяжения на границе конденсированных фаз и с увеличением смачиваемости. Это достигается при увеличении химического сродства между конденсированными фазами. Когда соприкасающиеся фазы одинаковы, работа отрыва фаз характеризует их прочность. В этом случае работа отрыва фаз  $A_{ког}$  называется когезией. По рис. 4.2 можно определить величину когезии при  $\theta = 0^\circ$ :

$$A_{ког} = 2\sigma_{12} = A_{адг}. \quad (4.7)$$

Экспериментальное определение значений адгезии и когезии твердых тел затруднено тем, что истинная площадь контакта составляет некоторую часть полной поверхности соприкасающихся тел.

### § 3. АДСОРБЦИЯ

Тела с большой поверхностью способны поглощать различные газы из 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) и капиллярную конденсацию — образование жидкой фазы в порах и капиллярах поглотителя. Газ или растворенное вещество называют в этом случае адсорбатом, а поглощающее вещество — адсорбентом.

Количество адсорбированного вещества  $\Gamma$  обычно выражают его содержанием в молях в  $1 \text{ м}^2$  поверхностного слоя. Если величина адсорбирующей поверхности неизвестна, то количество адсорбированного вещества относят к  $1 \text{ г}$  адсорбента.

Литейные процессы часто сопровождаются явлением поглощения поверхностью твердых тел различных веществ из жидкой или газообразной фазы. Например, окисление металлов начинается с адсорбции кислорода и т. д.

**Природа адсорбционных сил.** Адсорбционные силы, обуславливающие взаимодействие между адсорбентом и адсорбатом, можно разделить на силы Ван-дер-Ваальса и химические (ионные, ковалентные и координационные). Силы Ван-дер-Ваальса возникают между сближающимися нейтральными частицами в результате согласованного движения электронов. Энергия сил

Ван-дер-Ваальса невелика, а именно  $4 \text{ кдж/моль}$ . Их действие обязано появлению дипольного момента между частицами с жестким и наведенным диполем. В результате появления дипольного момента частицы сближаются и занимают определенное положение относительно друг друга (ориентационный эффект) (рис. 4.4).

Так как нагревание тел до температуры  $1500\text{--}2000^\circ \text{ К}$  не оказывает заметного влияния на движение электронов, то величина сил Ван-дер-Ваальса практически не зависит от температуры. Эти силы будут максимальны в местах с наибольшей напряженностью электростатического поля, т. е. в выступах, углублениях и щелях.

Ковалентные и координационные связи обуславливаются обобществленными электронами и подчиняются правилу  $8 - N$ ; ( $N$  — группа в периодической таблице Д. И. Менделеева). Правило  $8 - N$  указывает 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  $80 \text{ кдж/моль}$ .

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  $600 \text{ кдж/моль}$ .

Взаимодействие между ионами и полярными молекулами имеет большое практическое значение, так как именно оно обуславливает гидратацию ионов и заряженных частиц глин 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 взаимной коагуляции, если частицы коллоидного раствора имеют противоположные заряды.

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

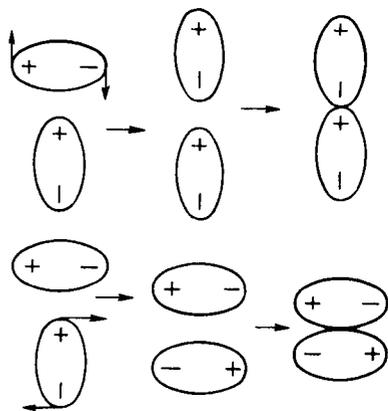


Рис. 4.4. Схема ориентации жестких диполей

В своей теории Д. Ленгмюр сделал следующие допущения.

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

2. Каждый активный центр, адсорбировавший молекулу адсорбата, становится неспособным для дальнейшей адсорбции. В результате на поверхности адсорбента может образовываться только 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 сек;  $\alpha N'$  — часть таких молекул, удерживаемых адсорбентом;  $N''$  — число молекул, улетающих с единицы поверхности адсорбента за 1 сек;  $\Theta$  — доля поверхности, занятая адсорбатом;  $1 - \Theta$  — доля свободной поверхности.

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

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

где  $\nu$  — число молекул адсорбата, полностью насыщающих единицу поверхности адсорбента.

Тогда

$$\Theta = \frac{\frac{\alpha}{\nu} N'}{1 + \frac{\alpha}{\nu} N'}.$$

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

$$\Theta = \frac{K p}{1 + K p}.$$

Полученное уравнение носит название изотермы адсорбции Ленгмюра,  $K = \frac{\alpha}{\nu} K'$  — константа равновесия процесса адсорбции.

Из уравнения адсорбции следует, что при малых парциальных давлениях адсорбата над адсорбционной поверхностью ( $p \rightarrow 0$ )  $\Theta$  стремится к  $Kp$ , т. е. уравнение изотермы преобразуется в уравнение Генри для растворимости газов в жидкостях. При больших парциальных давлениях адсорбата ( $p \rightarrow \infty$ )  $\Theta \rightarrow K$ . Наступает насыщение поверхности адсорбента и адсорбированное количество адсорбата перестает зависеть от давления (рис. 4.5).

Для газовой смеси уравнение изотермы адсорбции принимает вид

$$\Theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + \sum K_i p_i}.$$

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

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

Константа равновесия изотермы адсорбции Ленгмюра связана со стандартным значением химического потенциала (при  $\Theta = 0,5$  и  $p = 0,1 \text{ Мн/м}^2$ )

$$RT \ln K_{\text{адс}} = -\Delta H_{\text{адс}}^{\circ} + T \Delta S_{\text{адс}}^{\circ},$$

где  $\Delta H_{\text{адс}}^{\circ}$ ,  $\Delta S_{\text{адс}}^{\circ}$  — стандартные значения энтальпии и энтропии адсорбции.

**Теория полимолекулярной адсорбции (физическая адсорбция).** При адсорбции паров на поверхностях адсорбента с ростом относительного давления пара  $\frac{p}{p_s}$  (где  $p_s$  — давление насыщенного пара над чистой жидкостью,  $p$  — давление пара над адсорбентом при доле свободной поверхности  $\Theta$ ) происходит образование полимолекулярных слоев.

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

- 1) адсорбция обусловлена чисто физическими силами;
- 2) на поверхности адсорбента нет активных центров, адсорбция газов происходит по всей поверхности адсорбента;

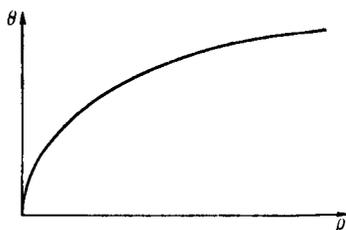


Рис. 4.5. Изотерма адсорбции Ленгмюра

3) действие адсорбционных сил по мере удаления от поверхности уменьшается и на некотором расстоянии становится равным нулю;

4) притяжение данной молекулы не зависит от наличия в адсорбционном слое других молекул, вследствие чего возможна полимолекулярная адсорбция;

5) адсорбционные силы не зависят от температуры: с повышением температуры возрастает лишь десорбция.

При сделанных допущениях адсорбционный потенциал равен

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

т. е. адсорбционный потенциал численно равен работе перемещения 1 моля адсорбата (газа) из газовой фазы с давлением  $p_s$  в данную точку адсорбционного пространства с давлением  $p$ .

Значение  $p_s$  для большинства веществ известно, значение  $p$  находится из опыта.

Перемещение адсорбата в адсорбционном поле сопровождается изменением его объема  $\omega = \alpha \omega_m$  ( $\omega_m$  — мольный объем жидкого адсорбата). Зависимость величины адсорбционного потенциала от объема адсорбата приведена на рис. 4.6. Кривая  $\varepsilon(\omega)$  во многих случаях практически не зависит от температуры.

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

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

где  $a$  — полное содержание адсорбата в адсорбционном слое;  
 $a_m$  — константа;

$$C = q \exp\left(\frac{Q_1 - L}{RT}\right);$$

$q$  — энтропийный коэффициент;

$Q_1$  — теплота адсорбции в первом слое;

$L$  — теплота объемной конденсации.

Если  $L$  велико, то изотерма адсорбции имеет форму кривой 1 (рис. 4.7), при малых или отрицательных значениях  $L$  — форму кривой 2, а при промежуточном значении теплоты объемной конденсации изотерма адсорбции имеет форму кривой 3.

Теория БЭТ не учитывает взаимодействия между частичками адсорбата вдоль поверхности и применима лишь к изотермам, имеющим форму кривой 1. Несмотря на это, теория БЭТ в настоя-

щее время является лучшей и наиболее полезной теорией физической адсорбции.

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

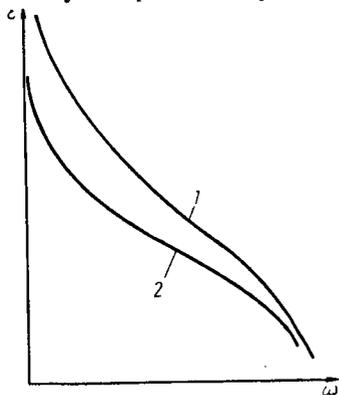


Рис. 4.6. Зависимость величины адсорбционного потенциала от объема адсорбата:

1 — сильно адсорбирующийся пар;  
2 — слабо адсорбирующийся пар

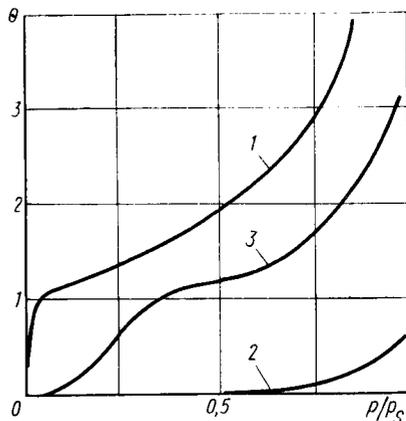


Рис. 4.7. Изотерма полимолекулярной адсорбции на смачиваемой поверхности

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

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

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

где  $p_s$  — давление насыщенного пара над плоской поверхностью;  
 $p_r$  — давление насыщенного пара над вогнутым мениском;  
 $p_\sigma = \frac{2\sigma}{r}$  — капиллярное давление.

Величина  $\frac{p_s - p_r}{p_s}$  характеризует пересыщение, соответствующее данному значению радиуса капилляра  $r$ . Так как пересыщение определяется величиной отношения  $\frac{p\sigma}{p_s}$ , то понижение давления пара становится заметным лишь при очень малых диаметрах капилляра (обычно в коллоидной области дисперсности). Так, для воды ( $\sigma \approx 73 \text{ мн/м}$ ) при  $r = 10 \text{ нм}$   $p_\sigma$  превышает  $p_s$  всего

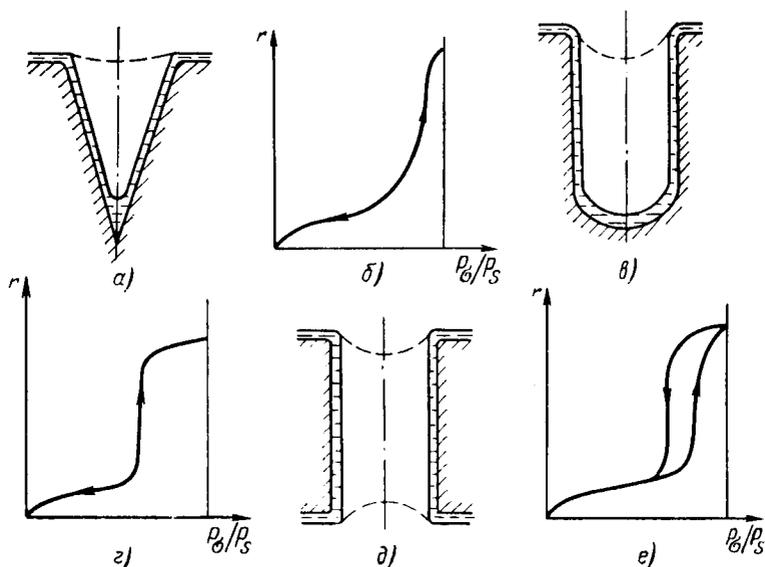


Рис. 4.8. Изотермы адсорбции и десорбции пленок для простейших пор:  
 а и б — конических; в и г — круглых цилиндрических с закрытыми концами;  
 д и е — круглых цилиндрических с открытыми концами

на 10% и лишь при  $r < 1 \text{ нм}$   $p_\sigma$  становится меньше  $p_s$  в 2 раза и более.

Из уравнения Томсона следует, что давление паров жидкости в узком капилляре меньше, чем давление паров той же жидкости над плоской поверхностью.

В результате понижения давления увеличивается массоперенос частиц адсорбата в газовой фазе в сторону узких капилляров, щелей или впадин. Перемещение продолжается до тех пор, пока не заполнится капилляр или не израсходуется вся жидкость в местах с 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. 4.8, а). В наиболее узкой части поры образуется шаровидный мениск радиусом  $r$ . Когда давление пара над этой поверхностью

достигнет значения  $p_s \exp\left(-\frac{p_\sigma}{p_s}\right)$ , он станет насыщенным и начнется капиллярная конденсация. В результате увеличится радиус кривизны мениска, что повысит давление насыщенных паров  $p_\sigma$ . Следовательно, для продолжения процесса капиллярной конденсации необходимо увеличивать  $p_\sigma$  (рис. 4.8, б). При десорбции процесс пойдет тем же путем в обратном направлении.

Цилиндрический капилляр, закрытый с одного конца (рис. 4.8, в), заполняется при постоянном давлении  $p_\sigma$  (рис. 4.8, г). Десорбция будет протекать тем же путем в обратном направлении. Если цилиндрический капилляр открыт с обоих концов (рис. 4.8, д), шаровидный мениск не образуется. Капиллярная конденсация в этом случае начинается на вогнутом цилиндрическом мениске пленки, она описывается уравнением

$$p_\sigma = p_s \exp\left(-\frac{\sigma}{r} \cdot \frac{V_o}{RT}\right).$$

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

При десорбции вначале процесс пойдет обратимо: в устье поры будут образовываться шаровидные мениски растущей кривизны; капилляр остается заполненным. Только при  $p_\sigma = p_s \exp\left(-\frac{2\sigma}{r} \times \frac{V_o}{RT}\right)$  радиус мениска делается равным радиусу адсорбционной пленки в цилиндре, мениски прорвутся и вся сконденсированная жидкость испарится. Таким образом, кривая адсорбции опустится до кривой изотермы полимолекулярной адсорбции. На сорбционно-десорбционной изотерме появляется петля гистерезиса адсорбции (рис. 4.8, е).

Процессы массопереноса при капиллярной конденсации имеют большое значение для процесса спекания формовочных материалов и будут подробнее рассмотрены в гл. 8.

**Химическая адсорбция.** Наряду с физической адсорбцией наблюдается химическая адсорбция или хемосорбция, причиной которой являются химические силы. Провести четкую грань между физической и химической адсорбцией невозможно. 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 физических сил, затем связывается с адсорбентом химическими силами.

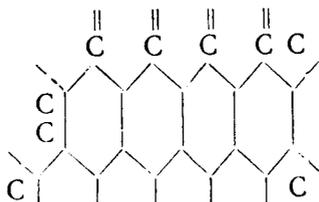
Различие между физической и химической адсорбцией заключается в том, что процесс физической адсорбции обратим, а выделяющаяся теплота составляет 10—30 кдж/моль (может достигать 100 кдж/моль) и соизмерима с теплотой конденсации.

Теплота химической адсорбции достигает величины 800—2400 кдж/моль, т. е. имеет порядок теплоты химических реакций. Протекает хемосорбция обычно при сравнительно высоких температурах.

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

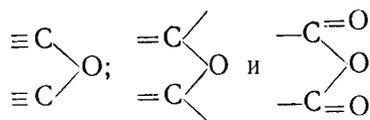
В случае образования химических связей десорбция осуществляется вследствие разложения образовавшегося в результате хемосорбции химического соединения. Хемосорбция может протекать только между определенными адсорбентом и адсорбатом.

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 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 можно представить первой схемой; для атомов, расположенных по краям плоскости, — второй, а для особо активных атомов, связанных с решеткой одной валентной связью, — третьей.

При этом первое соединение является наиболее устойчивым, оно существует при давлении кислорода ниже 0,3 кн/м<sup>2</sup> и высоких температурах. Повышение давления кислорода стабилизирует

второе соединение, при высоких температурах или при уменьшении давления оно выделяет окисел СО и переходит в первое соединение. Наконец, третье соединение образуется в интервале температур 700—1000° К, а при более высоких температурах разлагается с выделением смеси СО и СО<sub>2</sub>.

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

Образующиеся при химической адсорбции мономолекулярные слои новых соединений Н. А. Шилов назвал поверхностными соединениями. Эти соединения нельзя рассматривать как новое вещество или новую фазу, так как адсорбент сохраняет химическую связь между своими атомами и атомами (молекулами) адсорбата.

Энергия образования химической связи между молекулами адсорбата и адсорбента недостаточна для отрыва поверхностных атомов адсорбента от остальной кристаллической решетки. При подводе энергии извне, например при повышении температуры такой отрыв может наступить. В результате поверхностная реакция превращается в обычную гетерогенную с образованием новой фазы (окисление металлов и углерода в форме см. гл. 8).

**Термодинамическая теория адсорбции. Поверхностно-активные вещества.** Равновесие гетерогенной системы с постоянным давлением и температурой описывается изменением изохорно-изотермического потенциала:

$$dG_i = -S dT + V dp + \sigma d\Sigma + \mu_i dN_i.$$

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

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

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

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

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

$$\Gamma_i = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \mu_i}\right)_{T, p, \Sigma}. \quad (4.8)$$

Это соотношение впервые получено Гиббсом. Оно выражает величину адсорбции вещества через градиент поверхностного на-

тяжения по его химическому потенциалу и называется уравнением Гиббса для адсорбции.

Для идеального раствора химический потенциал равен

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

т. е.

$$d\mu_i = RT \frac{dc_i}{c_i}.$$

В этом случае

$$\Gamma_i = - \frac{c_i}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial c_i} \right)_{T, p, \Sigma} \quad (4.9)$$

Из этого уравнения следует, что если введение какого-либо вещества увеличивает поверхностное натяжение системы  $\left( \frac{d\sigma}{dc_i} > 0 \right)$ , то адсорбция этого вещества  $\Gamma_i < 0$ . Это значит, что концентрация растворенного вещества в поверхностном слое будет меньше, чем в объеме системы на расстоянии  $x$  от поверхности (рис. 4.9). Подобный вывод полностью 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.

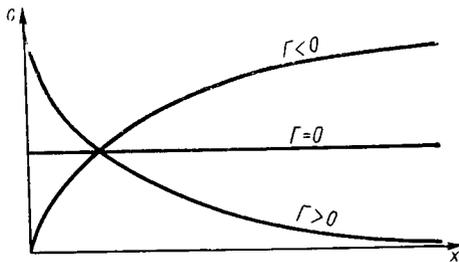


Рис. 4.9. Зависимость концентрации растворенного вещества от расстояния  $x$  от поверхности фаз

Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение системы, называются поверхностно-инактивными. Если поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации примеси  $\left( \frac{d\sigma}{dc_i} < 0 \right)$ , то для них  $\Gamma_i > 0$ . Их концентрация в поверхностном слое выше, чем в объеме системы.

Вещества, увеличивающие поверхностное натяжение системы, называются поверхностно-инактивными. Если поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации примеси  $\left( \frac{d\sigma}{dc_i} < 0 \right)$ , то для них  $\Gamma_i > 0$ .

В случае концентрированных растворов в уравнение адсорбции Гиббса необходимо подставлять активность  $a_i$  вещества в растворе вместо соответствующей концентрации:

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

Добавление различных примесей, изменяющих поверхностное натяжение жидких металлов, в значительной степени влияет на размер и форму зерна растущих кристаллов.

**Уравнение Шишковского для поверхностно-активных веществ.** При малых концентрациях примеси зависимость поверхностного натяжения от температуры линейная. С увеличением количества

примеси эта зависимость отклоняется от линейной. Б. А. Шишковский в 1908 г. нашел эмпирическую зависимость  $\Delta\sigma$  от  $c$ :

$$\Delta\sigma = \sigma_0 B \ln \left( \frac{c}{A} + 1 \right),$$

где  $B$  — константа, в незначительной степени зависящая от природы поверхностно-активного вещества и равная 0,2 при 293° К;

$A$  — постоянная величина, характеризующая природу поверхностно-активного вещества;

$\sigma_0$  — поверхностное натяжение чистого вещества.

Величина  $A$  численно равна концентрации данного поверхностно-активного вещества, снижающей поверхностное натяжение растворителя на 14%. Действительно, при  $c = A$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} &= 0,2 \ln(1 + 1) = \\ &= 0,2 \ln 2 = 0,14. \end{aligned}$$

Например, для системы Cu—Sn изменение поверхностного натяжения в зависимости от концентрации приведено на рис. 4.10. Изменение поверхностного натяжения меди на 14% достигается при введении 16% олова. Таким образом, уравнение Шишковского для системы Cu—Sn имеет вид

$$\Delta\sigma_{Cu} = 0,2\sigma_0 \ln \left( \frac{c}{0,16} + 1 \right)$$

или, учитывая, что для меди  $\sigma_0 = 1,140$  н/м,

$$\Delta\sigma_{Cu} = 0,228 \ln \left( \frac{c}{0,16} + 1 \right).$$

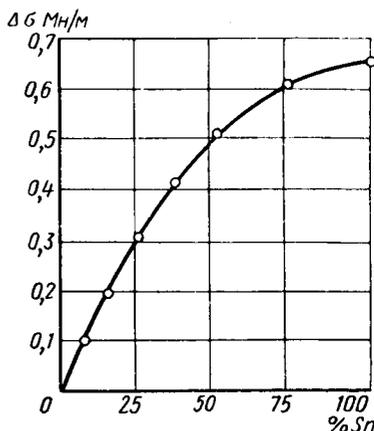


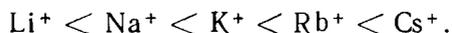
Рис. 4.10. Изменение поверхностного натяжения в системе Cu—Sn

**Адсорбция электролитов.** Адсорбция электролитов не согласуется с механизмом молекулярной адсорбции. Это связано с тем, что адсорбент (электроды) может по различному адсорбировать ионы, на которые распадается молекула электролита в растворе. Кроме того, ионы в растворе взаимодействуют друг с другом за счет электростатических сил.

В слабом растворе электролита участки поверхности электродов, как правило, адсорбируют только противоположно заряженные ионы. При этом около поверхности электродов образуется электрический слой, строение которого было рассмотрено в гл. 3.

Природа ионов оказывает существенное влияние на их способность адсорбироваться. Так, в водных растворах положитель-

ные ионы электролита окружены гидратной оболочкой из гидроксидов 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. Соотношения между истинными радиусами одновалентных ионов и их радиусами в гидратированном состоянии приведены на рис. 4.11. Одновалентные ионы щелочных металлов могут быть поставлены в следующий ряд по их способности к адсорбции



Для двухвалентных щелочноземельных элементов аналогичный ряд имеет вид

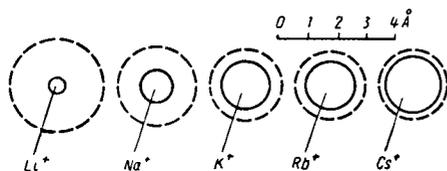


Рис. 4.11. Соотношение между истинными радиусами одновалентных катионов и радиусами их в гидратированном состоянии

При адсорбции ионов различной валентности основная роль принадлежит 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 молекул. 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  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{Na}^+$  при активировании монтмориллонитов содой. По акад. К. К. Гедройцу, высокодисперсная смесь нерастворимых алюмосиликатов и органических 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 име-

ющегося 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 рН среды.

В практике литейного производства обменная адсорбция имеет существенное значение при активации глин и монтмориллонитов, а также в процессе приготовления песчано-глинистых смесей.

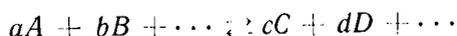
---

## КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика — наука о скорости химических реакций. Скорости отдельных химических реакций могут сильно отличаться друг от друга. Так, скорость кристаллизации металла при изготовлении отливок в песчано-глинистых формах измеряется секундами, скорость высокотемпературной коррозии отливки в форме — минутами, а скорость гелеобразования гидролизованного раствора (при  $\text{pH} < 7$ ) этилсиликата — 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 скорости реакции нет необходимости следить за изменением концентрации всех веществ, участвующих в данной реакции. По уравнению химической реакции можно установить связь между концентрациями реагирующих веществ. Так, для реакции



должно сохраняться соотношение

$$\begin{aligned} -\frac{dc_A}{d\tau} &= -\frac{a}{b} \cdot \frac{dc_B}{d\tau} = \dots = \\ &= \frac{a}{c} \cdot \frac{dc_C}{d\tau} = \frac{a}{d} \cdot \frac{dc_D}{d\tau} \dots \end{aligned}$$

Скорость реакции, как было установлено Гульдбергом и Вааге, пропорциональна концентрации реагирующих веществ, г. е.

$$\vec{v} = K'_v c_A^a c_B^b \dots = K'_v \prod_{i=1}^n c_{i_{нач}}^{y_i};$$

$$\overleftarrow{v} = K''_v c_C^c c_D^d \dots = K''_v \prod_{i=1}^n c_{i_{кон}}^{y_i},$$

где  $K'_v$ ,  $K''_v$  — константы скорости реакции.

При равновесии обратной химической реакции скорости в прямом и обратном направлениях равны между собой.

Из сравнения двух последних соотношений можно найти, что константа  $K_v = \frac{K'_v}{K_v}$  скорости обратимой химической реакции равна

$$K_v = \frac{c_C^c c_D^d \dots}{c_A^a c_B^b \dots} = \frac{\prod c_i^{v_i}_{\text{кон}}}{\prod c_i^{v_i}_{\text{нач}}}.$$

Сумма показателей  $v_i$ , т. е.  $(\sum v_i)_{\text{нач}}$  или  $(\sum v_i)_{\text{кон}}$ , определяет порядок химической реакции в прямом или обратном направлении. Для обратимой реакции порядки реакции в прямом и обратном направлениях могут не совпадать между собой.

Физический смысл величины  $\sum v_i$  для простой гомогенной реакции — минимальное число частиц, участвующих одновременно в столкновении (взаимодействии) между собой при протекании данной реакции. Практически порядки молекулярных реакций выражаются небольшими числами: 1, 2, 3, так как вероятность одновременного столкновения большего числа частиц весьма мала.

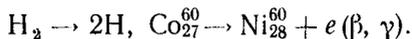
По числу частиц, фактически участвующих в элементарном акте химического взаимодействия, различают молекулярные реакции первого, второго, третьего порядков, а также реакцию нулевого порядка. Порядок реакций в реальных системах может быть дробным числом.

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.

## § 1. НЕОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ

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

**Мономолекулярные реакции.** К мономолекулярным реакциям относятся некоторые реакции разложения молекул с участием только одного вещества, например,



Для таких реакций закон действующих масс записывается в виде

$$-\frac{dc}{d\tau} = Kc. \quad (5.1)$$

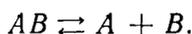
Так как при  $\tau = 0$   $c = c_0$ , то  $c = c_0 e^{-K\tau}$  или

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{c_0}{c}.$$

Очевидно, что реакция пойдет полностью только при  $\tau = \infty$ . Чтобы можно было сравнить скорости мономолекулярных реакций, вводят понятие периода полураспада — время, в течение которого исходная концентрация уменьшится вдвое. При  $c = \frac{1}{2} c_0$

$$\tau_{0,5} = \frac{\ln 2}{K} = \frac{0,693}{K}. \quad (5.2)$$

Часто применяется другая форма записи константы скорости мономолекулярной реакции



Обозначим через  $a$  — исходную концентрацию  $AB$ , через  $x$  — количество вещества  $AB$ , прореагировавшее за время  $\tau$ . Учтывая, что  $a = c_0$  и  $a - x = c$ , из уравнения (5.1) получим

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a - x),$$

следовательно,

$$x = a(1 - e^{-K\tau}) \quad (5.3)$$

и

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}.$$

**Пример.** Определить, в течение какого времени интенсивность распада  $\text{Co}_{27}^{60}$  (применяемого в аппарате ГУП-Со-60 для  $\gamma$ -дефектоскопии отливок) 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 выражению (5,2)

$$K = \frac{\ln 2}{\tau_{0,5}},$$

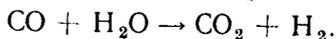
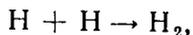
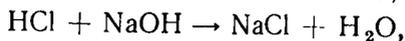
то

$$\tau_{0,1} = \frac{167}{\ln 2} \ln 10 = 17,6 \text{ года.}$$

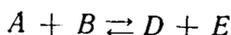
В 100 раз интенсивность изменится за

$$\tau_{0,01} = \frac{5}{\ln 2} \ln 100 = 35,2 \text{ года.}$$

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



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



уравнение закона действующих масс запишется в виде

$$-\frac{dc}{d\tau} = Kc_1c_2.$$

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

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a - x)(b - x).$$

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

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{a-b} \cdot \ln \frac{b}{a} \cdot \frac{a-x}{b-x}. \quad (5.4)$$

Количество  $x$  накопленного продукта равно

$$x = \frac{ab(e^{aK\tau} - e^{bK\tau})}{ae^{aK\tau} - be^{bK\tau}}. \quad (5.5)$$

Существенное различие между реакциями первого и второго порядка состоит в том, что при реакциях и процессах первого порядка константа скорости не зависит от выбора единицы измерения концентраций, тогда как при реакциях и процессах второго порядка значение константы скорости зависит от единицы измерения концентраций.

Если в реакционной смеси находится эквивалентное количество исходных веществ ( $a = b$ ), то пользоваться уравнением (5.4) нельзя, так как в этом случае значение  $K$  неопределенно.

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

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a - x)^2.$$

При  $\tau = 0$   $x = 0$  и

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)}.$$

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

Для тримолекулярных реакций закон действующих масс выражается следующим образом:

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a-x)(b-x)(c-x).$$

Интегрирование этого уравнения при условии  $\tau = 0$ ,  $x = 0$  дает следующее значение константы скорости:

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

Если вещества  $B$  и  $C$  имеют одинаковое число молей ( $b = c$ ), то

$$\frac{dx}{d\tau} = K(a-x)(b-x)^2$$

и

$$K = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{(a-b)^2} \left[ \frac{(b-a)x}{a(a-x)} + \ln \frac{b}{a} \frac{(a-x)}{(b-x)} \right].$$

Если  $a = b = c$ , то

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

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

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

**Реакции нулевого порядка.** Существуют реакции, в которых скорость процесса не зависит от концентрации реагирующих компонентов, например поглощение света в фотохимических реакциях, некоторые поверхностные реакции, когда концентрация

автоматически поддерживается на уровне насыщения. В подобных случаях

$$-\frac{dc}{d\tau} = K$$

и

$$(c - c_0) = K\tau$$

или

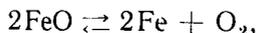
$$K = \frac{c - c_0}{\tau}.$$

## § 2. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Математическое описание скорости реакций до сих пор еще ограничивается описанием немногих стандартных типов, так как не все реакции поддаются простой математической обработке.

В большинстве случаев протекание реакций не подчиняется ни одному из рассмотренных уравнений. Среди различных причин можно назвать следующие: обратимость реакций, параллельность и последовательность реакций.

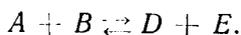
**Обратимые реакции.** Если продукты реакции не отводятся из зоны реакции или не уходят в раствор, то реакции протекают обратимо:



и т. д.

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

Рассмотрим реакцию



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

Скорость прямой реакции равна

$$\vec{v} = -\frac{dx_{\text{нач}}}{d\tau} = -K_1(a - x)(b - x).$$

Скорость обратной реакции

$$\overleftarrow{v} = \frac{dx_{\text{кон}}}{d\tau} = K_2(d + x)(e + x).$$

Общая скорость (суммарная)

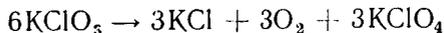
$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{dx_{\text{кон}}}{d\tau} - \frac{dx_{\text{нач}}}{d\tau} = K_2(d + x)(e + x) - K_1(a - x)(b - x).$$

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

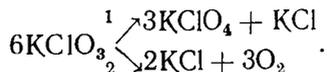
$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{(d+x)(e+x)}{(a-x)(b-x)}.$$

Константа  $K$  скорости является функцией температуры.

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



протекает по двум направлениям:



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

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

$$\frac{dx_1}{d\tau} + \frac{dx_2}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau}$$

и

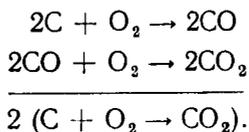
$$\frac{dx}{d\tau} = K_1(a-x) + K_2(a-x),$$

откуда

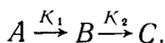
$$K_1 + K_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}.$$

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

**Последовательные реакции.** Под последовательными понимаются 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 углерода



Рассмотрим две односторонние мономолекулярные реакции



Пусть в исходный момент количество вещества  $A$  равнялось  $a$  молям,  $B$  и  $C$  не было вовсе. К моменту  $\tau$  количество вещества  $A$  превратилось в  $x$  молей  $B$ ; количество вещества  $B$ , превратившееся в  $C$ , равно  $y$  молей, количество вещества  $B$  будет  $x - y$  молей.

В этом случае для первой реакции

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

для второй

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

Из первого уравнения

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

Подставляя  $x$  во второе уравнение, получим

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

Количество вещества  $B$  равно

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

т. е. вещество  $B$  сначала накапливается, а потом исчезает (рис. 5.1). Время, отвечающее максимальному значению количества вещества  $B$ , равно

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

Допустим, что  $K_2 \gg K_1$ , тогда

$$y = a(1 - e^{-K_1\tau}),$$

т. е. скорость реакции будет определяться величиной  $K_1$ . Аналогично, при  $K_1 \gg K_2$

$$y = a(1 - e^{-K_2\tau}).$$

Это означает, что скорость последовательной реакции определяется скоростью наиболее медленного процесса.

**Цепные реакции.** Цепные реакции отличаются от обычных тем, что при их протекании элементарные акты не независимы друг от друга, а каждый происшедший акт вызывает один или несколько других актов. Ведущая роль в развитии теории цепных реакций принадлежит Н. Н. Семенову и возглавляемой им научной школе.

Цепные реакции характеризуются следующими закономерностями:

1. Они протекают через ряд промежуточных превращений, в которых участвуют активные частицы.
2. Взаимодействие активных частиц с неактивными приводит к появлению новых частиц и новых активных частиц, т. е. активные частицы непрерывно регенерируются.
3. Наряду с образованием активных частиц происходит их рекомбинация, которая может иметь как гомогенный, так и гетерогенный характер.
4. Лавинообразное нарастание скорости реакции возможно при условии прогрессивного накопления активных частиц. Цепная

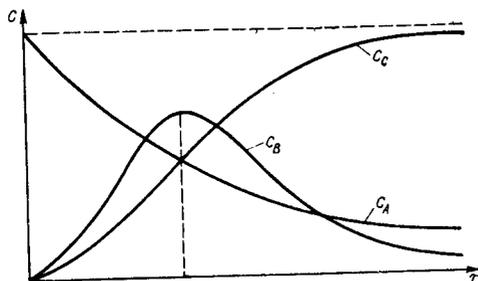
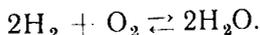


Рис. 5.1. Изменение концентрации  $c$  вещества от продолжительности последовательной реакции

реакция протекает в три стадии: зарождение цепи (первичная реакция), развитие цепи, обрыв цепи.

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

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

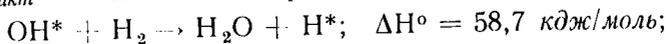


Реакция начинается с образования гидроксила

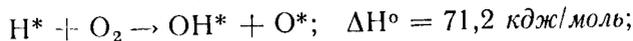


$$\Delta \epsilon_{\text{акт}} = 188,3 \text{ кДж/моль},$$

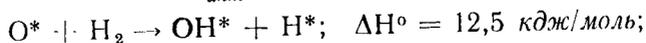
где  $\Delta \epsilon_{\text{акт}}$  — избыточная энергия активных частиц,



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



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



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

Знаком \* отмечена частица, находящаяся в активном состоянии.



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

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

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

$$N = \frac{N_0 \tau_{cp}}{\delta - \beta} \left( e^{\frac{\tau}{\tau_{cp}}(\delta - \beta)} - 1 \right),$$

$$v = \frac{N_0}{\delta \beta} \left( e^{\frac{\tau}{\tau_{cp}}(\delta - \beta)} - 1 \right) + N_0 e^{-\frac{\tau}{\tau_{cp}}(\delta - \beta)}.$$

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

Условие перехода стационарного течения реакции к лавинообразному определяется равенством  $\beta = \delta$ . При достаточно малых давлениях  $\beta > \delta$  и процесс имеет стационарный характер. Соотношение  $\beta$  и  $\delta$  определяется также размерами реакционного сосуда. Н. Н. Семенов 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.

### § 3. КАЖУЩАЯСЯ 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 зависимости 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 равна  $10^{87,3}$ , а реакция самопроизвольно не протекает. Чтобы начался процесс, системе необходимо сообщить некоторую дополнительную (избыточную) энергию для создания первоначальных активных частиц.

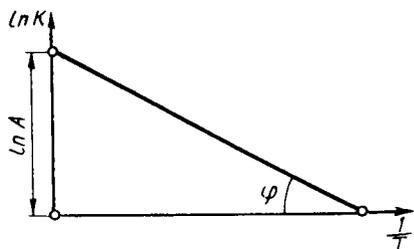


Рис. 5.2. Схема определения энергии активации химической реакции

Эту дополнительную (избыточную) энергию назвали энергией активации. Впервые на нее обратил внимание Аррениус.

Изучая зависимость константы скорости химической реакции от температуры, он предложил уравнение, аналогичное уравнениям (1.52) и (1.53):

$$\frac{d \ln K_v}{dT} = \frac{\Delta E_A}{RT^2},$$

где  $\Delta E_A$  — разность энергий активных и неактивных частиц исходных веществ или энергия активации.

Аррениус считал  $\Delta E_A$  истинной константой и таким образом при интегрировании получил

$$K_v = A e^{-\frac{\Delta E_A}{RT}}, \quad (5.6)$$

где  $A$  — константа, не зависящая от температуры.

Константы  $A$  и  $\Delta E_A$  находятся из графика зависимости  $\ln K$  от  $\frac{1}{T}$  (рис. 5.2). При этом  $A$  определяется по отрезку, отсекаемому прямой линией на оси ординат ( $\frac{1}{T} = 0$ ), а  $\Delta E_A$  равна тангенсу угла  $\varphi$  наклона прямой, умноженному на  $R$ . Если  $\Delta E_A$  зависит от температуры, то энергию активации определяют по наклону касательной к кривой в заданной точке.

Из уравнения Аррениуса следует, что перед реакцией взаимодействующие молекулы должны обладать некоторой избыточной энергией над средней энергией молекул системы.

Таким образом, энергия активации характеризует то минимальное избыточное количество энергии, которой 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, составляющих молекулу, энергия возбуждения электронов и т. д. Для химической реакции не все формы этой энергии равноценны, так как в условиях протекания реакции не всегда успевает произойти равномерное распределение энергии между всеми степенями свободы молекул.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Воютский С. С. Курс коллоидной химии. М., «Химия», 1964. §
2. Есин О. А. и Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Свердловск — М., Metallurgizdat, 1962.
3. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., Metallurgizdat, 1965.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К. П. Л., Metallurgizdat, 1957.
5. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М., «Химия», 1970.

*РАЗДЕЛ ВТОРОЙ*

ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНОВ  
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
К НЕКОТОРЫМ  
ЛИТЕЙНЫМ ПРОЦЕССАМ

Глава 6  
МЕХАНИЗМ  
ОБРАЗОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ  
ФОРМОВОЧНЫХ  
И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ

---

Глава 7  
ПРОНИКНОВЕНИЕ  
ЖИДКОГО МЕТАЛЛА  
В ПОРЫ ФОРМЫ

---

Глава 8  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ  
МЕТАЛЛ—ФОРМА

## МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОЧНОСТИ ФОРМОВОЧНЫХ И СТЕРЖНЕВЫХ СМЕСЕЙ

### § 1. ОБЩАЯ ТЕОРИЯ ПРОЧНОСТИ

Свойства формовочных смесей зависят как от физико-механических и химических свойств исходных компонентов (химический и минералогический состав, гранулометрический состав, величина свободной поверхности, поверхностной энергии и т. д.), так и от технологии приготовления и способа уплотнения.

Механические свойства формовочных и стержневых смесей зависят от прочности связи отдельных частиц смеси. Форма частиц применяемых материалов разнообразна. В соответствии с этим различна и площадь контакта между частицами. Число частиц при изготовлении одного стержня массой 3 кг достигает  $10^8$ — $10^{12}$ . В системах с таким количеством частиц действует закон больших чисел, который позволяет оперировать понятиями средней прочности формовочных смесей (или просто прочностью формовочных смесей), средней газопроницаемостью (или просто газопроницаемостью), средней величиной поверхности зерна и т. д.

Чтобы выяснить, как влияют исходный состав формовочных смесей и технология их приготовления на конечные физико-механические свойства, рассмотрим механизм образования прочности формовочных материалов.

**Гранулометрический состав** является одной из основных характеристик формовочных песков. Наряду с другими факторами он определяет газопроницаемость смесей, их способность к спеканию, влияет на прочностные свойства смеси.

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 акад. А. Н. Колмогорова при механическом дроблении плотность распределения частиц  $P(x)$  подчиняется нормально-логарифмическому закону:

$$P(x) = \frac{1}{\lg \beta \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\lg r - \lg r_g)^2}{2 (\lg \beta_g)^2} \right], \quad (6.1)$$

где  $\lg r_g = \overline{\lg r}$  — средний размер частиц;

$$(\lg \beta_g)^2 = \overline{(\lg r - \lg r_g)^2}.$$

Примеры распределения гранулометрического состава формовочных песков различных месторождений приведены на рис. 6.1, где по оси абсцисс отложен логарифм диаметра частиц, а по оси ординат — интегральная вероятность  $v(N_i)$  встречи частиц размером от 0 до  $r_i$ .

Кривые распределения частиц, построенные в нормально-логарифмических координатах, позволяют определять средний

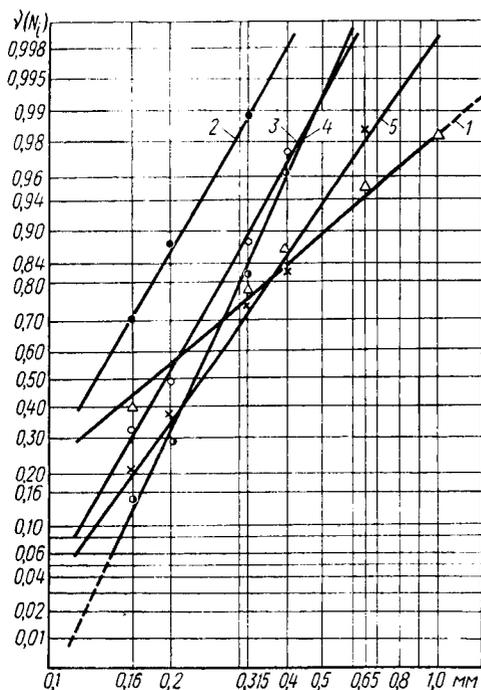


Рис. 6.1. Гранулометрический состав песков:

- 1 — луховицкого 4КРСА;
- 2 — люберецкого 1К016А;
- 3 — люберецкого 1К02Б;
- 4 — кичигинского 1К0315Б;
- 5 — басьяновского 1К0315Б

размер частиц, а именно по точке пересечения кривой распределения с прямой  $v(N_i) = 0,5$ . Например, средний размер частиц песков: луховицкого (4КРСА), люберецкого (1К016А и 1К02Б), кичигинского (1К0315Б), басьяновского (1К0315Б) соответственно равен 0,17; 0,14; 0,19; 0,23 и 0,24 мм. Кроме того, по этому же графику среднеквадратичное отклонение  $\sigma$  определяется как отношение

$$\frac{v(0,5)}{v(0,16)} = \frac{v(0,84)}{v(0,5)} = \sigma.$$

Для вышеперечисленных песков среднеквадратичное отклонение размера соответственно равно 2,36; 1,53; 1,48; 1,28; 1,59.

При малых значениях  $(\lg \beta_d)^2 = (\lg r - \lg r_d)$ , т. е. для песков с малым среднеквадратичным отклонением размеров частиц нор-

мально-логарифмическое распределение с достаточной для практики точностью можно заменить нормальным распределением Гаусса:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(r_i - r_g)^2}{2\sigma^2} \right].$$

На практике гранулометрический состав определяют рассевом песков или молотого огнеупора на ситах. Количество частиц на каждом сите находят при помощи интеграла вероятностного распределения Гаусса:

$$N_i = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^u \exp \left( -\frac{u^2}{2} \right) du,$$

где  $u = \frac{r_i - r_g}{\sigma}$  — условный размер сита.

Значения этого интеграла приводятся в справочниках. Таким образом, зная величины  $u$  и  $\sigma$  для данного естественного песка или молотого огнеупора, можно определить число частиц произвольного размера.

**Связующие.** Частицы исходных естественных песков или молотых огнеупоров практически не образуют механически устойчивых систем. Силы притяжения при размерах частиц менее 1 мкм начинают проявляться за счет возникновения двойного электрического слоя на поверхности частицы, сил Ван-дер-Ваальса и адсорбционных сил.

Соединение разрозненных частиц формовочного материала в единую смесь осуществляется связующим.

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 их 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 при определенных условиях.

Прочность связывания зависит от сил когезии и сил адгезии. Если силы когезии превышают силы адгезии — происходит отрыв пленки связующего от поверхности частиц смеси. Превышение сил адгезии над силами когезии вызывает разрушение формовочного материала по пленке связующего. Если силы когезии и адгезии превышают силы внутреннего сцепления частиц зерен огнеупора, то разрушение формовочной смеси будет происходить по зернам смеси. Подобное явление можно наблюдать в случае применения для кварца в качестве связующего жидкого стекла.

Экономическая необходимость многократного использования формовочных смесей требует сохранения гранулометрического

состава смеси. Это возможно в том случае, если сила когезии в формовочных смесях превышает силы адгезии.

Адгезия между твердым телом и связующим зависит от многих причин. Основными из них являются следующие:

1. Молекулярные силы, действующие между твердым телом и связующим (силы Ван-дер-Ваальса).

2. Адсорбция связующего на поверхности твердого тела (создание «молекулярного припоя» из поверхностно-активных веществ на подложке).

3. Химические реакции между 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 с 6% монтмориллонита и 4% воды силы Ван-дер-Ваальса составляют около 80% от всех сил взаимодействия.

В отличие от адгезии когезия зависит только от поверхностного натяжения жидкости на границе с газовой фазой (4.7).

Между пределом прочности при растяжении и работой сил когезии существует прямая зависимость — чем больше сила когезии, тем выше предел прочности при растяжении. Например, для жидкой пленки

$$p = 2,25A_{\text{ког}} + (0,545 \div 0,665) = 4,5\sigma_{12} + (0,545 \div 0,665),$$

где  $p$  — предел прочности при растяжении жидкой пленки в  $\text{н/м}^2$ ;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе с газовой фазой в  $\text{н/м}$ .

Пределы прочности при растяжении жидких пленок связующих приведены в табл. 6.1.

Таблица 6.1

**Предел прочности при растяжении жидких пленок связующих**

Связующее	Предел прочности в $\text{Мн/м}^2$	Связующее	Предел прочности в $\text{Мн/м}^2$
4 ГУ	73,0	МСБ	83,3
П	78,4	Сульфитно-спиртовая барда	
Олифа натуральная	79,0	( $\gamma = 1280 \text{ кг/м}^3$ )	89,7
Льняное масло	80,5	Жидкое стекло	
ГТФ	80,7	( $\gamma = 1480 \text{ кг/м}^3$ )	99,3

Тепловая обработка формовочной смеси со связующим может существенно изменять величину сил адгезии и когезии. Например, испарение растворителя из связующего, а также твердение связующего с изменением объема вызывает появление в нем трещин

и может изменить поверхность 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, затвердевающей с уменьшением объема, способствуют появлению трещин в твердеющей пленке. Наличие множества разветвленных трещин в пленках связующего снижает величину сил адгезии. Например, по данным А. М. Лясса, при увеличении толщины пленки глинистой составляющей на кварцевой подложке сила адгезии изменяется следующим образом:

Толщина глинистого слоя в <i>мкм</i>	21	105	145
$A_{адг}$ в $MH/m^2$	1,615	1,400	1,177

Оптимальная толщина пленки связующего, затвердевающего с уменьшением объема, зависит от физико-механических свойств связующего. Оптимальная толщина пленки связующих, применяемых в литейном производстве, составляет 10—50 *мкм*.

Если физико-химические свойства связующего не изменяются с течением времени (например, в песчано-глинистых смесях) или при затвердевании связующего не нарушается сплошность пленки, то величина адгезии практически не зависит от толщины пленки. Предел прочности смеси с повышением содержания связующего до определенного предела будет возрастать за счет 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.

Величину сил адгезии и когезии 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 гидрофобное связующее (олифу, мазут, органические масла), то прочность смеси понижается вследствие того, что гидрофобные части молекул органических масел препятствуют проникновению воды к глине и уменьшают смачиваемость поверхности частиц формовочной смеси (частиц наполнителя). Напротив, связующие, способные к ионному обмену с глинистой составляющей, повышают прочность смеси. Согласно теории К. К. Гедройца высокодисперсная смесь нерастворимых алюмосиликатов (глины) способна поглощать основания  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$  и т. д. в результате вытеснения ионов двух-

трех- и многовалентных металлов. Подобная замена способствует увеличению количества связанной воды и повышению коэффициента адсорбции глины на поверхности зерен кварца, следствием чего является упрочнение смеси.

Примерами ионообменных связующих могут быть  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ;  $\text{NaCl}$ ;  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и т. д.

Приведенный механизм изменения сил адгезии и когезии в формовочных смесях подтверждается экспериментально (табл. 6.2).

Таблица 6.2

Зависимость адгезии пленок связующего от толщины глинистого слоя на кварце и наличия третьего компонента

Третий компонент	$A_{адг}$ в $\text{кН/м}^2$ при толщине глинистого слоя в $\text{мкм}$			
	9	20	100	150
Отсутствует . . . . .	—	1610	1400	1180
Олифа . . . . .	1532	883	439	398
Жидкое стекло . . . . .	>4000	>4000	3750	2925

#### Оценка максимальной прочности смесей при растяжении.

В первом приближении формовочную смесь можно рассматривать как механическую смесь частиц наполнителя, скрепленных между собой жидким или твердым связующим.

Максимальная прочность формовочных смесей при растяжении определяется энергией разрушения и энергией 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  $A_{ког} < A_{адг}$ ) или по поверхности раздела связующее — зерно (при  $A_{ког} > A_{адг}$ ). Случай разрушения смеси по объему зерен при растяжении маловероятен, так как прочность компонентов смеси ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и т. д.) значительно превышает прочность связующего и величину его связи (адгезию) с материалом формы.

Известно, что прочность смеси зависит от конфигурации частиц, их взаимного расположения (упаковки частиц), толщины и равномерности нанесения пленки связующего на поверхность зерен, от величины давления, температуры, адгезионных и когезионных свойств пленки и многих других факторов. Еще не найдены точные зависимости прочности формовочной смеси от внешних параметров и свойств формовочной смеси. Однако, применяя ряд допущений, можно оценить предельную прочность при статическом растяжении. Наиболее точная оценка была сделана А. М. Ляссом, которым были приняты следующие допущения:

1) преодоление сил когезии происходит путем разрушения пленки связующего по наименьшему сечению;

2) преодоление сил адгезии происходит по поверхности зерен песка, а сил когезии — путем разрыва пленки связующего по наименьшему сечению;

3) все частицы смеси шарообразной формы с идеально гладкой поверхностью и одинаковыми размерами.

Частицы смеси могут занять различное положение друг относительно друга. Наиболее плотной упаковке соответствует координационное число  $K = 12$ , наименьшее плотной упаковке —  $K = 6$ . Координационное число реальных уплотненных формовочных смесей  $6 \leq K \leq 12$ .

Максимальная прочность при растяжении реальной смеси находится в пределах  $\sigma_{\theta_0} \leq \sigma_{\theta} \leq \sigma_{\theta_{1,2}}$ .

**Предел прочности смеси при разрушении по пленке связующего.** Если в качестве связующего смеси применяют вещества с высокой адгезионной способностью к поверхности зерен наполнителя, но низкой когезионной прочностью, то разрушение смесей будет происходить по пленке связующего. К таким смесям относятся песчано-глинистые смеси, масляные и жидкоподвижные смеси и т. д.

Максимальную прочность подобных смесей можно определить по формуле

$$\sigma_{\theta} = \sigma_{\text{ког}} n \Sigma',$$

где  $\sigma_{\text{ког}}$  — предел прочности при растяжении пленки связующего;  
 $n$  — число контактов в единице сечения образца (в направлении, перпендикулярном разрушающей силе);

$\Sigma'$  — проекция площади единичного контакта на плоскость, нормальную разрушающей силе.

Площадь единичного контакта легко определить по рис. (6.2, а)

$$\Sigma' = \pi r^2 = \pi (d\delta + \delta^2).$$

где  $\delta$  — толщина слоя связующего;

$d$  — диаметр частички наполнителя.

Число контактов в единице сечения образца при рыхлой укладке зерен в смеси ( $K = 6$ ) обратно пропорционально квадрату диаметра зерен в данном сечении:

$$n = \frac{1}{d^2}.$$

В этом случае максимальная прочность смеси

$$\sigma_{\theta_0} = \sigma_{\text{ког}} \frac{1}{d^2} \pi (d\delta + \delta^2) = \sigma_{\text{ког}} \pi \frac{\delta}{d} \left(1 + \frac{\delta}{d}\right). \quad (6.2)$$

Если расположение зерен в формовочной смеси имеет плотноупакованную структуру ( $K = 12$ ), то число контактов в единице сечения образца равно  $3n$ , так как разрушение происходит по трем плоскостям  $ab$  (рис. 6.2, б). С учетом угла наклона пло-

скости  $ab$  можно определить полную площадь контактов частиц смеси в направлении, нормальном к действующей силе:

$$\begin{aligned} n \Sigma'_{12} &= 3n \Sigma'_6 \cos \alpha = \\ &= 3 \frac{1}{a^2} \pi \delta d \left(1 + \frac{\delta}{d}\right) \cos 30^\circ = 2,598 \pi \frac{\delta}{d} \left(1 + \frac{\delta}{d}\right). \end{aligned}$$

Максимальная прочность при растяжении смеси при плотной упаковке зерен

$$\sigma_{s,12} = 2,598 \sigma_{\text{коз}} \pi \frac{\delta}{d} \left(1 + \frac{\delta}{d}\right). \quad (6.3)$$

Из формул (6.2) и (6.3) следует, что прочность смеси в зависимости от плотности упаковки частиц (от качества уплотнения смеси) может изменяться примерно в 3 раза.

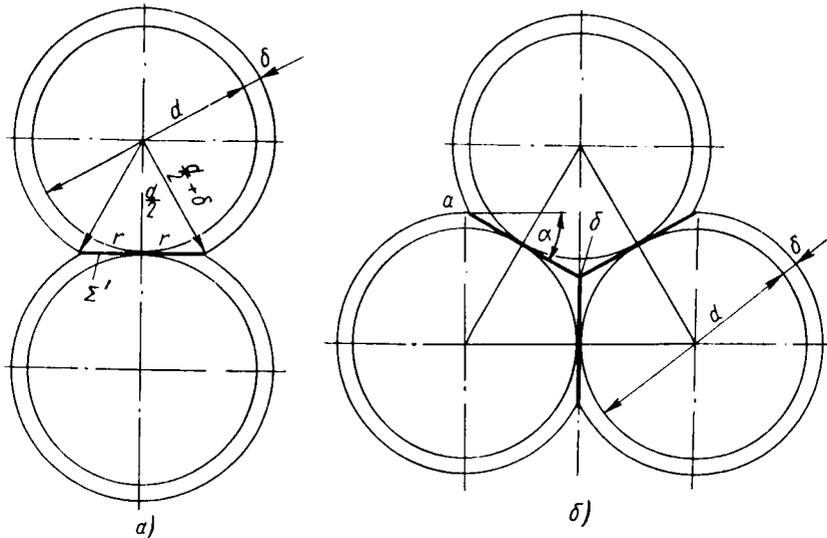


Рис. 6.2. Схема когезионного разрушения при укладке частиц с координационным числом  $K = 6$  (а) и  $K = 12$  (б)

Толщину пленки связующего можно выразить через технологические параметры смеси. Если  $V_{св}$  — объем связующего плотностью  $\rho_{св}$ ,  $N$  — число частиц наполнителя в единице объема смеси,  $\Sigma_n$  — поверхность одной частицы, то

$$V_{св} = \Sigma_n N \delta.$$

Из этой формулы находим  $\delta$ :

$$\delta = \frac{V_{св}}{\Sigma_n N} = \frac{Q_{св}}{\rho_{св} \Sigma_n N},$$

где  $Q_{св}$  — масса связующего, приходящегося на единицу объема смеси.

Так как

$$\Sigma_n = \pi d^2 \text{ и } N = \frac{6}{\pi d^3},$$

то

$$\delta = \frac{1}{6} \cdot \frac{Q_{c\sigma} d}{\rho_{c\sigma}}$$

или

$$\frac{\delta}{d} = \frac{1}{6} \cdot \frac{Q_{c\sigma}}{\rho_{c\sigma}}.$$

С учетом этого получаем

$$\sigma_{\theta_0} = 0,523 \sigma_{\text{ког}} \frac{Q_{c\sigma}}{\rho_{c\sigma}} \left( 1 + \frac{Q_{c\sigma}}{6\rho_{c\sigma}} \right),$$

$$\sigma_{\theta_{1,2}} = 1,36 \sigma_{\text{ког}} \frac{Q_{c\sigma}}{\rho_{c\sigma}} \left( 1 + \frac{Q_{c\sigma}}{6\rho_{c\sigma}} \right).$$

Если в процессе технологической обработки из связующего испаряется растворитель, то

$$\sigma_{\theta_0} = 0,523 \sigma_{\text{ког}} \frac{Q_{c\sigma} C_{c.o}}{\rho_{c.o}} \left( 1 + \frac{Q_{c\sigma} C_{c.o}}{6\rho_{c.o}} \right),$$

$$\sigma_{\theta_{1,2}} = 1,36 \sigma_{\text{ког}} \frac{Q_{c\sigma} C_{c.o}}{\rho_{c.o}} \left( 1 + \frac{Q_{c\sigma} C_{c.o}}{6\rho_{c.o}} \right),$$

где  $C_{c.o}$  — относительное содержание сухого остатка в связующем;

$\rho_{c.o}$  — плотность сухого остатка связующего.

Значения максимальной прочности формовочных смесей, рассчитанные с учетом только сил когезии, приведены в табл. 6.3.

**Предел прочности смеси с учетом сил адгезии и когезии.** В случае применения связующих с большой когезионной прочностью, но с малой адгезией к поверхности зерен наполнителя, разрушение смеси происходит в результате отрыва пленки связующего от поверхности зерна и разрыва пленки, т. е. по линии *аввд* (рис. 6.3).

В этом случае

$$\sigma_{\theta} = \sigma_{\text{адг}} \frac{\pi d^2}{2} + \sigma_{\text{ког}} (\Sigma' - a \Sigma''), \quad (6.4)$$

где  $\Sigma''$  — площадь сечения пленки, отсекаемой соседними зернами;

$a$  — коэффициент, учитывающий укладку зерен,  $a = 6$  при  $K = 12$  и  $a = 4$  при  $K = 6$ .

Предел прочности при растяжении сухих образцов из смесей с различными связующими в МН/м<sup>2</sup>

Коор- дина- цион- ное число	Содер- жание связу- ющего в %	Олифа	4ГУ	П	ЗИЛ	ГТФ	МФ-17	МСБ	Декстрин	СБ	Сульфит- но-спир- товая барда	Жидкое стекло
12	2	3,63	1,736	1,421	1,007	0,899	1,377	1,136	0,276	0,689	0,401	1,880
	3	5,451	2,610	2,135	1,514	1,347	2,068	1,709	0,416	1,046	0,602	2,738
	4	7,296	3,489	2,852	2,022	1,800	2,760	2,277	0,552	1,383	0,805	3,655
	5	9,159	4,372	3,572	2,532	2,256	3,454	2,851	0,691	1,733	1,008	4,574
	6	1,286	0,613	0,502	0,352	0,317	0,487	0,403	0,098	0,243	0,147	0,644
6	3	1,938	0,921	0,754	0,535	0,476	0,731	0,603	0,147	0,370	0,213	0,967
	4	2,579	1,231	1,008	0,715	0,636	0,975	0,805	0,197	0,489	0,284	1,292
	5	3,236	1,545	1,262	0,895	0,797	1,221	1,007	0,244	0,612	0,361	1,616

Площадь сечения  $\Sigma''$  пленки можно определить как площадь сегмента (рис. 6.4):

$$\Sigma'' = \frac{r^2}{2} \left( \frac{\pi}{180} \varphi - \sin \varphi \right).$$

Так как

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{2r}{d + 2\delta};$$

$$r = \sqrt{d\delta + \delta^2},$$

то

$$\varphi = 2 \arcsin \frac{2\sqrt{d\delta + \delta^2}}{d + 2\delta}$$

и, следовательно,

$$\Sigma'' = \frac{d\delta + \delta^2}{2} \left( \frac{\pi}{180} \varphi - \sin \varphi \right).$$

После подстановки  $\Sigma''$  в формулу (6.4) имеем

$$\sigma_{\theta_6} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\delta}{d} \left( 1 + \frac{\delta}{d} \right) \times \\ \times \left( \frac{\pi}{90} \varphi - 2 \sin \varphi \right); \quad (6.5)$$

$$\sigma_{\theta_{12}} = \frac{1,74}{\pi} \cdot \frac{\delta}{d} \left( 1 + \frac{\delta}{d} \right) \times \\ \times \left( \frac{\pi}{60} \varphi - 3 \sin \varphi \right). \quad (6.6)$$

Учет объема шаровых сегментов пленок, отсекаемых от оболочки связующего при адгезионном разрушении смеси, дает более точные, но более сложные формулы. Для практических целей можно пользоваться приведенными выше уравнениями. Основные свойства пленок связующих приведены в табл. 6.4.

Из совместного решения формул (6.2) и (6.5) для смесей с  $K = 6$  и формул (6.3) и (6.6) для  $K = 12$  необхо-

дим оптимальное соотношение между адгезией и когезией связующего.

Для формовочной смеси с  $K = 12$

$$\frac{\sigma_{адг}}{\sigma_{ког}} = \frac{1,74}{\pi} \cdot \frac{\delta}{d} \left( 1 + \frac{\delta}{d} \right) \left( \frac{\pi}{60} \varphi - 3 \sin \varphi \right), \quad (6.7)$$

для смеси с  $K = 6$

$$\frac{\sigma_{адг}}{\sigma_{ког}} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\delta}{d} \left( 1 + \frac{\delta}{d} \right) \left( \frac{\pi}{60} \varphi - 2 \sin \varphi \right). \quad (6.8)$$

Эксперименты показывают, что обычно относительная толщина пленки связующего не превышает 3% (т. е.  $\frac{\delta}{d} < 0,03$ ).

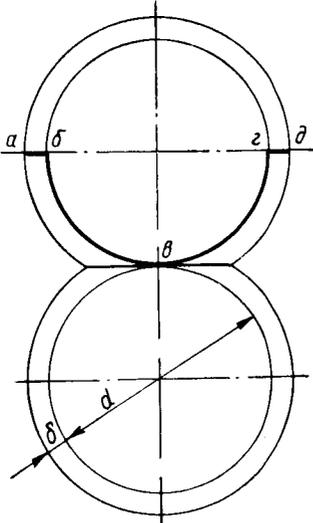


Рис. 6.3. Схема разрушения формовочной смеси при  $\sigma_{ког} > \sigma_{адг}$

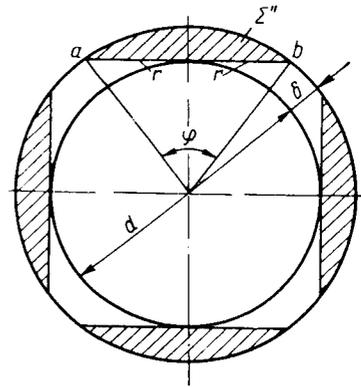


Рис. 6.4. Схема к расчету  $\Sigma''$

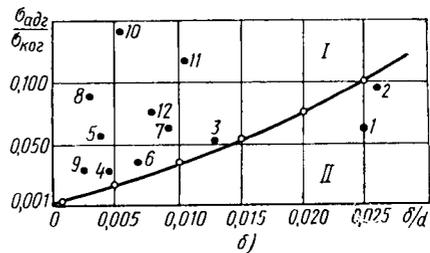
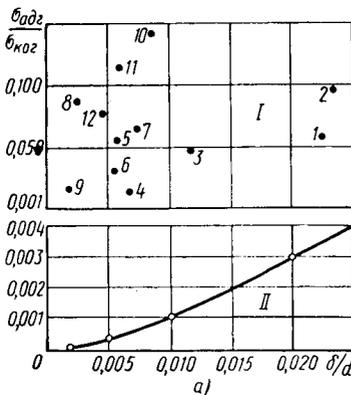


Рис. 6.5. Условия разрушения сухих смесей кварцевого песка со связующими:

1 — 6% пудрбакелита; 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 — 5% сульфидно-спиртовой барды; а —  $K = 6$ ; б —  $K = 12$

Основные свойства пленок связующих<sup>1</sup>

Связующие	$\rho_{св}$ в кг/м <sup>3</sup>	$C_{св}$	$\rho_{с.о}$ в кг/м <sup>3</sup>	$\sigma_{адг}$ в Мн/м <sup>2</sup>	$\sigma_{ког}$ в Мн/м <sup>2</sup>
Пульвербакелит (30%-ный раствор в ацетоне) . . . . .	931	0,3	1170	7,5	120,0
ПС-1 . . . . .	895	0,80	1120	8,5	87,0
Олифа натуральная . . . . .	930	0,90	951	2,2	48,0
4ГУ . . . . .	885	0,53	1030	1,0	43,0
П . . . . .	870	0,41	907	2,1	40,0
ЗИЛ . . . . .	955	0,51	1280	1,1	32,0
ГТФ . . . . .	931	0,63	1200	1,4	22,0
МФ-17 . . . . .	1220	0,79	1200	6,3	73,0
МСБ . . . . .	1210	0,25	1098	1,3	620
СБ . . . . .	1160	0,54	1130	2,1	19,0
Сульфитно-спиртовая бар- да . . . . .	1280	0,44	1300	1,15	15,0
Жидкое стекло . . . . .	1460	0,44	1662	10,0	87,0

<sup>1</sup> Данные ЦНИИТМАШа.

Из зависимости, приведенной на рис. 6.5, следует, что при выбранных конкретных наполнителях и связующем характер разрушения определяется относительной толщиной пленки связующего. При малых толщинах преобладает когезионное разрушение (область I), которое с увеличением  $\frac{\delta}{d}$  переходит в адгезионно-когезионное (область II).

Часто разрушение формовочных смесей при растяжении происходит по пленке связующего (когезионное разрушение). Следовательно, для увеличения прочности необходимо обеспечить получение на зернах смеси пленок связующего минимальной толщины.

Плотность упаковки частиц смеси увеличивается при введении в смесь небольшого количества мелкой фракции. Например, 5% пылевидного кварца повышают прочность песчано-глинистой смеси на 20—30% без заметного снижения газопроницаемости.

## § 2. ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫЕ СМЕСИ

Песчано-глинистые смеси, применяемые в литейном производстве, имеют различный состав и могут содержать до 10 компонентов. Однако основными компонентами этих смесей являются кварцевый песок и глина, что и определяет название данного класса смесей.

**Химический состав глин и песков.** Основным компонентом формовочных песков является кремнезем  $\text{SiO}_2$ , имеющий кристаллические модификации.

Диаграмма состояния кремнезема приведена на рис. 6.6. Высокотемпературные модификации кремнезема:  $\alpha$ -кварц,  $\alpha$ -кристобалит. Низкотемпературные модификации:  $\beta$  и  $\gamma$ . Полиморфные превращения кварца, тридимита и кристобалита из модификации  $\alpha$  в  $\beta$  и  $\gamma$  происходят медленно и обычно требуют легкоплавких веществ — так называемых минерализаторов.

Полиморфные превращения кремнезема сопровождаются изменением объема (табл. 6.5), что вызывает растрескивание зерен песка при быстром нагреве или охлаждении.

В природе наиболее распространен кварц с плотностью 2500—2750 кг/м<sup>3</sup> и с температурой плавления 1996—1953° К и твердостью 7 по шкале Мооса.

Цвет кварца зависит от примесей, содержащихся в объеме его зерен и на их поверхности. Установлено, что поверхность кварца состоит из слоя высокорастворимого кремнезема. Толщина слоя около 30,0 нм. В присутствии воды поверхностные слои частиц кремнезема способны образовывать силикагели:

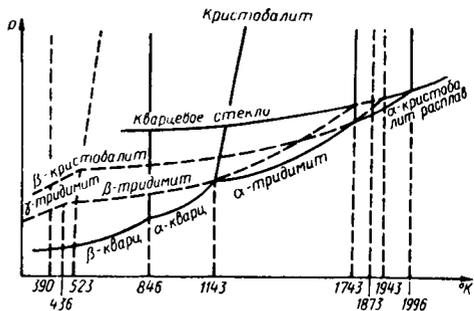
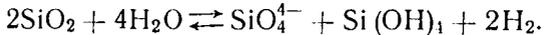


Рис. 6.6. Диаграмма состояния кремнезема



Растворимость кварца мала — 0,0005% при 300° К и 0,25% при 800° К.

Гидратированные ионы на поверхности кремния способны вступить в ионный обмен с растворами электролитов с образованием оболочек.

Таблица 6.5

Изменение объема при полиморфных превращениях кремнезема

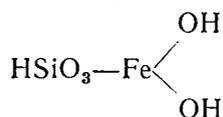
Превращения кремнезема	Температура превращения в °К	Изменение объема в %
$\beta$ -кварц → $\alpha$ -кварц	846	+0,82
$\gamma$ -тридимит → $\beta$ -тридимит	390	+0,20
$\beta$ -кристобалит → $\alpha$ -кристобалит	523	+3,70
$\beta$ -тридимит → $\alpha$ -тридимит	436	+0,20
$\alpha$ -кварц → $\alpha$ -тридимит	1143	+16,0
$\alpha$ -кварц → $\alpha$ -кристобалит	1743	+15,4
$\alpha$ -кварц → кремнеземистое стекло	1996	+15,5
кремнеземистое стекло → кристобалит	—	—0,90

Акад. А. Н. Соколовский отмечает четыре типа таких оболочек: с легко обменными ионами, трудно обменными ионами, а также многослойные оболочки и оболочки с частично обменными ионами.

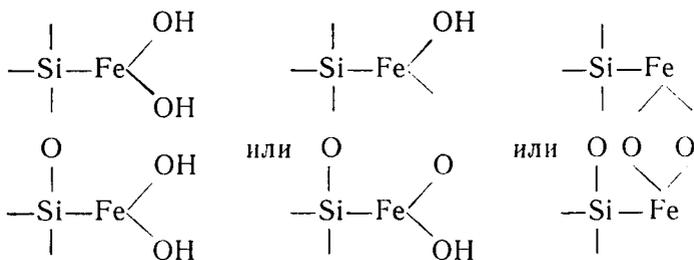
Присутствие в растворе электролита ионов кальция  $\text{Ca}^{2+}$  вызывает появление оболочки на поверхности зерна. Ион кальция является обменным катионом. Поэтому вытеснение  $\text{Ca}^{2+}$  вызывает отслаивание оболочки: Са-песок +  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$  Na-песок +  $\text{CaCO}_3$  или Са-песок +  $\text{NaCl} \rightarrow$  Na-песок +  $\text{CaCl}_2$ .

Оболочки с обменным катионом  $\text{Ca}^{2+}$  имеют слабую связь с поверхностью кремнезема. Примером песка с ионообменной оболочкой является люберецкий песок.

Электролиты с необменным ионом могут образовывать на поверхности кремнезема прочные трудноудаляемые оболочки, имеющие разные цветовые оттенки. Например, ион железа  $\text{Fe}^{3+}$  способен адсорбироваться на поверхности кварца с образованием необменно-адсорбированного гидроксила железа



Структурные схемы оболочки в этом случае могут быть



Эта оболочка удаляется с поверхности только при длительном кипячении в щавелевой кислоте в присутствии алюминия. Подобные оболочки имеют, например, зерна кичигинского песка.

Наличие оболочек на поверхности зерен песка существенно влияет на величину адгезии глинистых связующих и, как следствие этого, на прочность песчано-глинистых смесей.

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

Большинство глин обладает слоистой структурой. Она проявляется в правильном чередовании октаэдрических и тетраэдрических слоев кристаллической решетки.

Основной решетки являются ионы кислорода, имеющие максимальный радиус по сравнению с ионами  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ .

Между ионами кислорода располагаются ионы Si, Mg, Al и т. д., в результате чего образуется тетраэдрический слой. Ионы гидроксидов совместно с ионами кислорода тетраэдрического слоя образуют октаэдрический слой. Несколько чередующихся тетраэдрических и октаэдрических слоев составляют замкнутый пакет.

Характер чередования слоев и расстояние между пакетами определяют тип глины.

Наиболее распространенной глиной является каолинит — водный алюмосиликат  $Al_2 [Si_2O_5] [OH]_4$  или  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Плотность каолинита 2580—2600 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления 2023—2060° К. Дифференциально-термическая кривая каолинита приведена на рис. 6.7, а. Наблюдаются два эндотермических эффекта при 370—420° К и 900—1020° К, обусловленные потерей гигроскопической и конституционной воды. Вместе с тем обнаруживаются и два экзотермических эффекта при 1200—1300° К и около 1500° К. Первый вызван кристаллизацией аморфных продуктов распада каолинита и образованием  $\gamma-Al_2O_3$  и муллита ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ); второй — кристаллизацией аморфной кремнекислоты и образованием кристобалита при температуре свыше 1500° К.

В каолиновых глинах тетраэдрический и октаэдрический слой образуют замкнутый пакет, прочно удерживающий ионы  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  и т. д. Именно поэтому каолиновые глины мало склонны к ионному обмену с раствором электролита.

В противоположность каолинитам монтмориллониты обладают ярко выраженной способностью к адсорбции и обмену катионов. В монтмориллонитовых глинах пакет состоит из трех слоев: двух тетраэдрических и октаэдрического между ними (рис. 6.8). Внутри пакетов ионы связаны сильнее, чем между пакетами. За счет адсорбции влага может проникать между пакетами. При этом слои алюмосиликата (пакеты) могут быть разделены практически любым количеством воды.

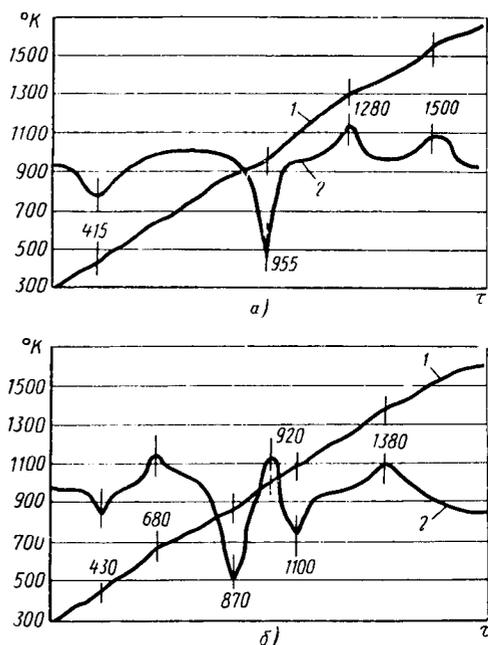


Рис. 6.7. Дифференциально-термические кривые глин:

а — каолиновых; б — монтмориллонитовых;  
1 — кривая нагрева; 2 — дифференциально-термическая кривая

Химическая формула монтмориллонита:



кремний может быть замещен железом, цинком, литием, медью, магнием, кальцием, натрием и т. д. Общее количество примесей в монтмориллоните может достигать до 1,5—3%. Плотность монтмориллонита 1800—2200 кг/м<sup>3</sup>, температура плавления 1520—1570° К.

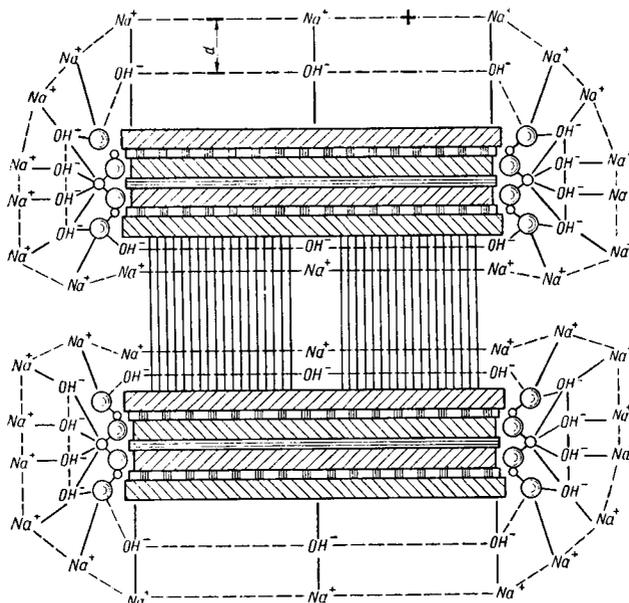


Рис. 6.8. Кристаллическая решетка Na-монтмориллонита

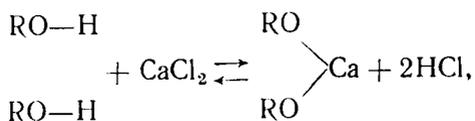
Дифференциально-термическая кривая монтмориллонита приведена на рис. 6.7, б. Здесь наблюдаются три эндотермических и два экзотермических эффекта.

Первый эндотермический эффект с максимумом около 420—450° К связан с потерей межслойной воды; второй эндотермический эффект с максимумом при 800—1000° К — с потерей гидроксильных групп кристаллической решеткой и разрушением ее, третий эндотермический эффект при 1100—1200° К — с разрушением решетки минерала и потерей молекул гидроксила, связанных в октаэдрическом слое с атомами магния. После третьей эндотермической реакции происходит экзотермическая, вызванная кристаллизацией аморфных продуктов разложения монтмориллонита. Первый экзотермический эффект при 600—700° К связан с окислением органических веществ.

Физико-химические свойства монтмориллонитов, как и других глин, в значительной степени изменяются при замене части ионов

кристаллической решетки (например, кремния кальцием или магнием и т. д.) или при адсорбировании на поверхности частиц глины (пакетов) посторонних примесей.

Ионный обмен можно рассматривать как гетерогенную химическую 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 (она близка к единице для обмена однозарядных ионов и к 10 — для трехзарядных ионов). У ионов данной величины заряда в малоконцентрированных растворах константа возрастает с увеличением истинного (негидратированного) радиуса иона.

Ионный обмен протекает сравнительно медленно. Кинетика ионного обмена имеет диффузионный характер (коэффициент диффузии  $\sim 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{сек}$ ). Это определяет возрастание скорости обмена при увеличении скорости обтекания раствором частиц глины и уменьшении размера частиц (увеличении поверхности).

Величина 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  $(5 \div 25) : 1$ , а для монтмориллонита —  $(100 \div 300) : 1$ . Частицы монтмориллонита имеют большую удельную поверхность, чем частицы каолинита и, следовательно, большую способность к ионному обмену.

Способность глин к ионному обмену выражается в миллиэквивалентах (*м-эkv*) на 100 г глины. Каолиновые глины мало склонны к обмену, у них обменный комплекс 10—30 *м-эkv*, т. е. 100 г каолиновой глины в растворе способно обменять до 30 *м-эkv* ионов из своей кристаллической решетки. Однако дроблением частиц каолинита можно увеличить их удельную поверхность и тем самым повысить способность к ионному обмену (рис. 6.9). Так, после двух суток помола способность к обмену возрастает до 57 *м-эkv*, после четырех суток — до 70 *м-эkv* и пяти суток — до 100 *м-эkv*. Для монтмориллонитовых глин способность к обмену выражается числом 120—150 *м-эkv*.

Теплота смачивания глин увеличивается с повышением ионного обмена (рис. 6.10).

Установлено, что свойства глин зависят от того, какой из ионов ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и т. д.) входит в состав

решетки. В соответствии с этим различают калиевые, натриевые, кальциевые, магниевые и т. д. монтмориллониты.

Вид обменных ионов прежде всего влияет на изменение степени дисперсности глин, особенно при искусственном насыщении глин каким-либо катионом. Одновалентные ионы  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$  с малым радиусом (0,1552 и 0,189 нм соответственно) и большими гидратными оболочками увеличивают дисперсность глин (являются диспергаторами), в то время как ионы двух- и трехвалентных металлов, особенно ион  $\text{Ca}^{2+}$ , являются коагуляторами.

Диспергирующая способность ионов  $\text{Na}^+$  объясняется их проникновением вместе с гидратной оболочкой между пакетами кри-

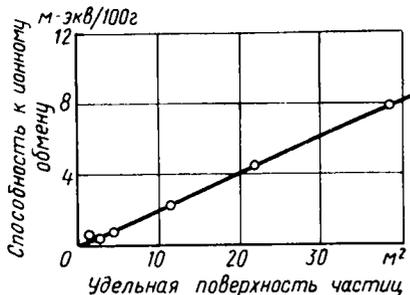


Рис. 6.9. Склонность монтмориллоновых глин к ионному обмену

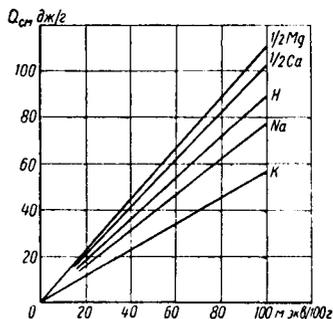


Рис. 6.10. Зависимость теплоты смачивания глин  $Q$  от способности ее к ионному обмену

сталлической решетки глины. Ион  $\text{Na}^+$  образует связь между пакетами, однако эта связь оказывается значительно слабее, чем расклинивающие силы, возникающие при внедрении иона  $\text{Na}^+$  между пакетами.

Ион  $\text{Ca}^{2+}$  радиуса 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  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{Na}^+$  количество связанной воды может возрасти до 500%. Вследствие этого натриевый монтмориллонит обладает большей смачиваемостью зерен кварца и лучшими связующими способностями, чем другие глины. Месторождений натриевого монтмориллонита немного, поэтому последний часто получают искусственным путем, обрабатывая  $\text{Ca-Mg}$  монтмориллонита солями натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  и т. д.) в количестве 2—5% от массы монтмориллонита.

Большое количество ионов  $\text{Na}^+$ , введенное в раствор электролита, вместо увеличения набухания и дисперсности глины может вызвать обратные явления. Последнее связано с изменением знака заряда двойного электрического слоя на поверхности частиц глины.

Влажность глинистой составляющей оказывает очень большое влияние 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.

Недостаточное количество влаги снижает адгезионную прочность глинистой суспензии, а излишнее количество понижает ее когезионную прочность. Оптимальное количество воды в песчано-глинистой

смеси определяется из условия  $\frac{\sigma_{адг}}{\sigma_{ког}} = 0,003 \div 0,02$  в зависимости от количества глины в смеси. Зависимость прочности различных глин от влажности приведена на рис. 6.11.

**Максимальная прочность песчано-глинистых смесей.** Прочность песчано-глинистой смеси определяется когезионной прочностью глины и величиной адгезии глинистой оболочки к поверхности кварца. Если учитывать значительную адгезию глин к поверхности кварца, то прочность песчано-глинистой смеси будет определяться когезионной прочностью глины.

Равномерное распределение глины по поверхности зерен наполнителя возможно только в случае, если глина находится в виде суспензии до или во время смешения.

В глинистой суспензии частицы глины разделены прослойками воды. Связь между ними осуществляется молекулярными силами Ван-дер-Ваальса, 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.

Частицы глины в суспензии, таким образом, образуют пространственную сетку, в порах которой находится вода. Подобные структуры называются коагуляционными. Они обладают малой

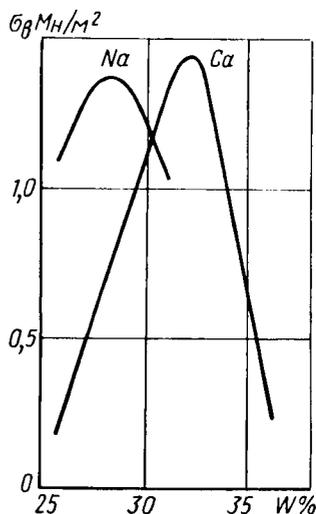


Рис. 6.11. Зависимость прочности формовочных глин от влажности

прочностью и под механическим или тепловым воздействием легко разрушаются. Однако водные прослойки обеспечивают возможность восстановления нарушенных контактов.

Подобное свойство глинистых оболочек называется тиксотропией. Тиксотропное коагуляционное структурообразование характерно для коллоидных суспензий монтмориллонитов в воде.

Стабилизация поверхности частиц резко снижает прочность коагуляционных структур, механически препятствуя сближению частиц.

Введение в глинистую суспензию поверхностно-активных веществ 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, поверхностно-активные вещества обеспечивают большую подвижность частиц смеси и последующее ее уплотнение. В табл. 6.6 приведены свойства формовочной смеси с добавками поверхностно-активных веществ.

Таблица 6.6

**Влияние поверхностно-активных веществ на свойства формовочной смеси**

Поверхностно-активное вещество ОП-7	Влажность в %	Газопроницаемость	Текучесть	Прилипаемость	Предел прочности в $кн/м^2$		
					При сжатии образцов		При растяжении сухих образцов
					влажных	сухих	
—	4,08	77	15	5,8	34	4791	680
1/100	4,04	77	20	6,3	36	4747	630
1/200	4,08	77	20	6,1	36	4747	600
1/500	3,90	75	19	6,7	35,5	4879	510

Примечания: 1. Состав смеси: 89% люберецкого песка, 7% дружковской глины, 4% молотого угля, 4% воды.  
2. В таблице приведены данные ЗИЛа.

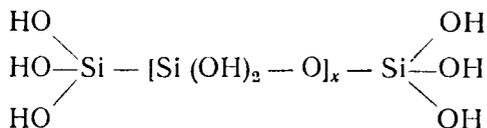
Постепенное высушивание глинистых суспензий обеспечивает получение плотной упаковки частиц глины с образованием фазового контакта между ними (т. е. с контактом по внешним поверхностям частиц глины).

В местах фазового контакта, кроме сил Ван-дер-Ваальса, действуют химические (ковалентные) силы. Энергия ковалентных связей составляет 200–400  $дж/моль$ . Таким образом, прочность вновь образованных структур с фазовым контактом должна значительно превышать прочность коагуляционных структур. Кроме того, структуры с фазовым контактом проявляют упруго-хрупкие свойства, их разрушение при отсутствии водных оболочек является необратимым. Подобные объемные структуры с фазовым

актом называются конденсационными. Прочность конденсационных структур при медленном равномерном высушивании может достигать нескольких меганьютонов на  $1 \text{ м}^2$  поверхности.

На прочность песчано-глинистых смесей значительно влияет не адгезионная прочность на границе кварц—глина.

Поверхностный слой кварца может взаимодействовать с водой с образованием ортокремневой кислоты:



Ион  $\text{Si}^{4+}$ , находящийся на поверхности одной песчинки, привлекает ион  $\text{OH}^-$  поверхности соседней песчинки. Они сближаются и в месте их контакта прочность может достигать  $10 \text{ н/м}^2$ .

Согласно правилу Кена<sup>1</sup>, частицы кремнезема, обладающие большой диэлектрической проницаемостью, несут положительный заряд. Мицелла  $\text{SiO}_2$  имеет отрицательный заряд, что определяет заряд поверхности кварца в воде (в воздухе песчинки заряжены положительно).

Частицы глины в водных суспензиях имеют отрицательный заряд. Следовательно, они будут располагаться на поверхности зерен кварца.

Обычно поверхность зерен кварца покрыта адсорбированным слоем или оболочками гидратированных ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , и т. д., которые могут уменьшить смачиваемость поверхности кварца глинистой суспензией. По данным И. Е. Барлоу, зерна кварца, покрытые железом или его окислами, имеют слабую адгезию к глине. Для увеличения ее в песчано-глинистые смеси добавляют поверхностно-активные вещества. Лучшее распределение частиц по поверхности зерен достигается в случае, если для привлечения смеси используют песок с влажностью не менее 0,1—0,2.

Физико-химические процессы, протекающие на границе кварц—глинистая суспензия, обуславливают порядок загрузки и смеси компонентов смеси.

В первую очередь необходимо создать на поверхности частиц кварца двойной электрический слой. Для этого в сухой песок необходимо сначала вводить воду и только затем глину. Продолжительность перемешивания зависит от равномерности распределения компонентов по объему смеси и полноты протекания реакций.

Правило Кена устанавливает, что тела с большой диэлектрической проницаемостью должны заряжаться положительно, а с малой — отрицательно. Поэтому первые обычно являются донорами, а вторые — акцепторами электронов.

Например, продолжительность перемешивания смеси в бегу 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 с целью достижения максимальной прочности.

Для повышения прочности и придания определенных технологических свойств песчано-глинистым смесям в них добавляются различные вещества и связующие, например органические водные связующие (4ГУ, ГТФ, олифа и т. д.), увеличивающие когезионную прочность глины. Однако неводные связующие смешиваются с глинистой суспензией. Для того чтобы увеличить адгезию неводных связующих к глинистой оболочке на поверхности зерен песка, необходимо вместе с ними вводить поверхностно-активные вещества. В качестве поверхностно-активных веществ для связующих класса А-1 и А-2 можно применять лонафты, контакт Петрова, сульфитно-спиртовую барду и т. д.

### § 3. БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИЕ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫЕ СМЕСИ

**Термодинамическая устойчивость растворов жидкого стекла.** В настоящее время жидкое стекло является одним из самых распространенных связующих, применяемых в литейных целях как в СССР, так и за рубежом (Чехословакия, США, Англия, Франция и др.). По принятой классификации связующих жидкое стекло относится к классу В-1 (необратимо затвердевающие органические водные материалы).

Жидкие стекла относятся к системе щелочных силикатов, из которых наибольшее распространение нашли натриевые и калиевые силикаты. Диаграмма состояния  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  приведена на рис. 6.12. Своим названием жидкие стекла обязаны способностью растворяться в воде. Они обладают всеми свойствами коллоидных растворов (эффект Тиндаля, электрофорез, диализ и т. д.) и плавятся длительным кипячением кварца в щелочи.

Состав жидкого стекла характеризуется модулем

$$m = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{R}_2\text{O}} \cdot \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{R}_2\text{O}}},$$

где  $M$  — молекулярная масса  $\text{SiO}_2$  и  $\text{R}_2\text{O}$  (щелочного остатка) соответственно.

Для натриевого жидкого стекла

$$\frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} = 1,032.$$

Модуль натриевого жидкого стекла 1,2—3,0, т. е. используемые силикаты содержат избыток кремнезема по отношению к окиси натрия.

Жидкие стекла являются малоустойчивыми термодинамическими системами. Даже под действием таких кислот, как уголь-

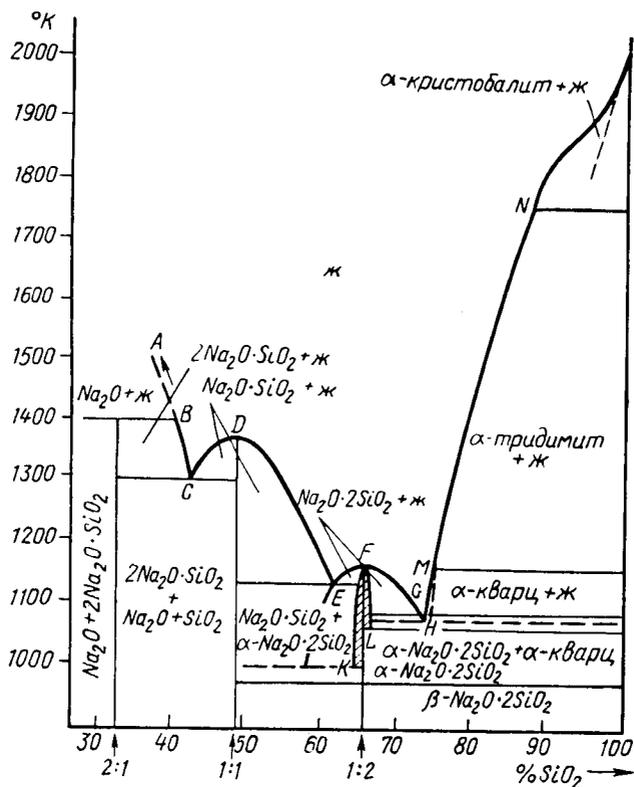
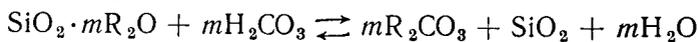
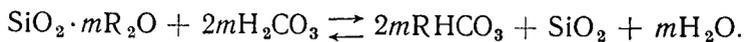


Рис. 6.12. Диаграмма состояния Na<sub>2</sub>O—SiO<sub>2</sub>

ная или уксусная, они разлагаются с выделением высокодиспергированного кремнезема:

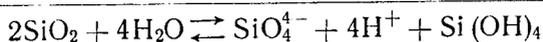
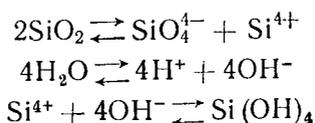


или



Скорость протекания реакции и размер выделяющихся частиц кремнезема зависит 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 двуокиси кремния. Уменьшение размера частиц резко увеличивает их поверхности, что повышает энтальпию и внутреннюю энергию диспергированной системы. Энергия может уменьшиться в результате реакции между водой и диспергированной окисью кремния, которая хоть и слабо, но все же растворима в воде (при 300° К — 125 г/м<sup>3</sup>, 312° К — 170 г/м<sup>3</sup>, 370° К — 416 г/м<sup>3</sup>),



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<sub>2</sub>, образуя мицеллы. При этом ионы SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> будут располагаться на поверхности частицы, обуславливая ее отрицательный заряд, а ионы H<sup>+</sup> — в растворе (см. рис. 3.2).

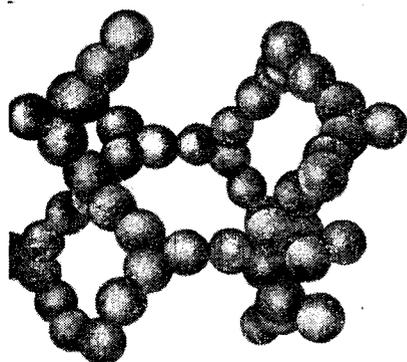


Рис. 6.13. Пространственная структура геля SiO<sub>2</sub>

Под действием сил Ван-дер-Ваальса мицеллы кремнезема коагулируют с образованием крупных коллоидных частиц, которые могут образовывать пространственные системы: гели или силикагели (рис. 6.13).

Отдельные частицы силикагелей имеют точечные контакты размеров в несколько атомов. Открытые поры между этими контактами заполнены межмицеллярной жидкостью. Если на такую систему произвести механическое или тепловое воздействие, то контакты нарушатся и система потеряет жесткость. 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. Образующиеся в этом случае системы обладают большой 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 повышенном содержании щелочи.

Прочность жидкостекольных смесей можно изменять наполнителями, которые способствуют образованию коагуляционных структур и повышают их прочность за счет увеличения числа контактов в единице объема смеси. С другой стороны, введение стабилизаторов коллоидных частиц (обычно это поверхностно-активные вещества) может снизить прочность смеси до минимального значения.

Диаметр пор силикагеля 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  $\text{SiO}_2$ . 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 числа молей воды на моль кремнезема со 122 до 1 объем геля сокращается примерно в 30 раз. Обезвоживание геля в связи с резким изменением объема сопровождается возникновением внутренних напряжений, которые снижают общую прочность системы.

Технологический режим приготовления жидкостекольной смеси может существенным образом влиять на механические свойства смеси. С одной стороны, увеличение продолжительности перемешивания способствует более равномерному распределению жидкого стекла на поверхности зерен наполнителя, уменьшению толщины пленки и увеличению прочности сырой смеси (рис. 6.14). С другой стороны, длительное циклическое воздействие на смесь лопатками смесителя или катками, а также перетираание частиц смеси разрушают пленку связующего, что ухудшает механические свойства 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 углекислым газом.** В качестве наполнителя смеси с натриевым жидким стеклом обычно

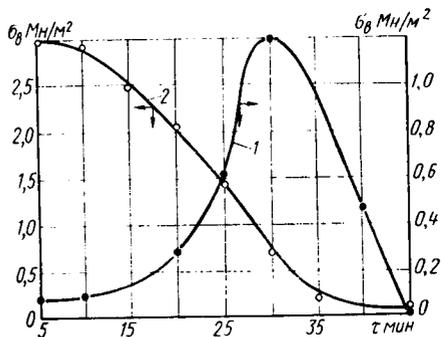


Рис. 6.14. Влияние продолжительности перемешивания на прочность жидкостекольных смесей:

1 — сырых; 2 — сухих

применяют кварцевый песок. Количество жидкого стекла составляет 6% (при  $\rho = 1480 \text{ кг/м}^3$ ), содержание влаги — 2—4%.

Смеси готовят в катковых бегунах или смесителях. Отверждение смеси ведется углекислым газом, который продувается через форму или стержень с помощью специальных приспособлений (трубок, вент и т. д.).

Как показывают эксперименты, продувка жидкостекольных смесей углекислым газом вызывает нейтрализацию щелочного раствора силиката натрия за счет образования угольной кислоты и связывания щелочи углекислым газом. Уменьшение pH раствора способствует уменьшению заряда мицелл  $\text{SiO}_2$ , что усили-

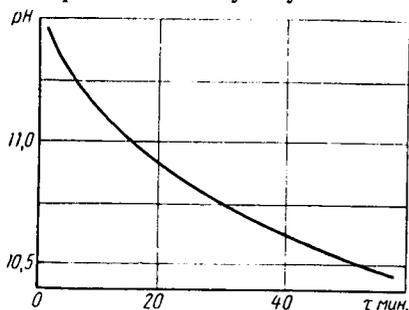


Рис. 6.15. Изменение pH жидкостекольной смеси от продолжительности ее продувки углекислым газом

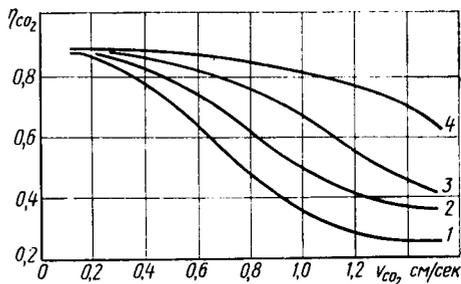


Рис. 6.16. Зависимость усвоения  $\eta$  углекислого газа от скорости продувки при высоте образца:

1 — 5 см; 2 — 10 см; 3 — 15 см; 4 — 20 см

вает их коагуляцию. Зависимость pH от продолжительности продувки смеси углекислым газом представлена на рис. 6.15. При достижении pH смеси примерно 10,7 происходит интенсивное гелеобразование. Прочность смеси возрастает до  $1,6 \text{ Мн/м}^2$ . Максимальная прочность смеси зависит от величины пор в образующемся силикагеле и толщины водных оболочек. Так как силы адгезии жидкого стекла к поверхности кварца велики (свыше  $4 \text{ кН/м}^2$ ), то прочность смеси будет возрастать с увеличением поверхности геля и уменьшением толщины водных оболочек. П. П. Берг и И. Е. Неймарк показали, что по мере удаления влаги прочность кремневого геля значительно возрастает.

Увеличения поверхности геля и общего объема пор в геле можно достичь уменьшением скорости реакции между силикатом и углекислым газом. Так, уменьшение модуля жидкого стекла, снижение скорости продувки смеси углекислым газом (или сокращение концентрации двуокиси углерода в продуваемом газе) способствуют увеличению прочности жидкостекольных смесей.

Опыты показывают, что при скорости углекислого газа свыше  $1,2 \text{ см/сек}$  значительная его часть не успевает прореагировать и выбрасывается в атмосферу (рис. 6.16), а прочность смесей 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

$$Q_{CO_2} = A (0,260 - 0,073m),$$

$$\tau = K (320 - 90m),$$

где  $Q_{CO_2}$  — оптимальное содержание в смеси  $CO_2$  в %;

$A$  — содержание жидкого стекла в %;

$K$  — коэффициент, зависящий от содержания жидкого стекла и размера зерен наполнителя,  $K \approx 1$ .

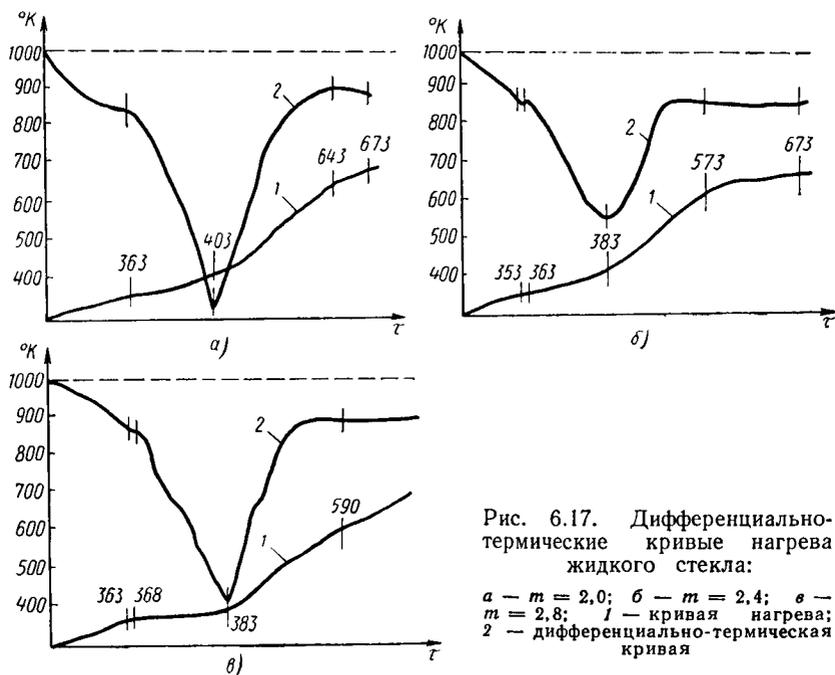


Рис. 6.17. Дифференциально-термические кривые нагрева жидкого стекла:

а —  $m = 2,0$ ; б —  $m = 2,4$ ; в —  $m = 2,8$ ; 1 — кривая нагрева; 2 — дифференциально-термическая кривая

Увеличение времени продувки смеси углекислым газом сверх оптимального снижает механическую прочность смеси.

Увеличение модуля жидкого стекла (т. е. увеличение концентрации  $SiO_2$  в силикате) ведет к быстрому затвердеванию 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 обязательно должен содержать влагу для лучшего смачивания поверхности песчинок и для протекания реакции между углекислым газом и жидким стеклом. Раствор жидкого стекла, являясь кол-

лоидным 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.

Из дифференциально-термических кривых (рис. 6.17) следует, что основная влага теряется в интервале  $363\text{--}523^\circ\text{K}$ , а практи-

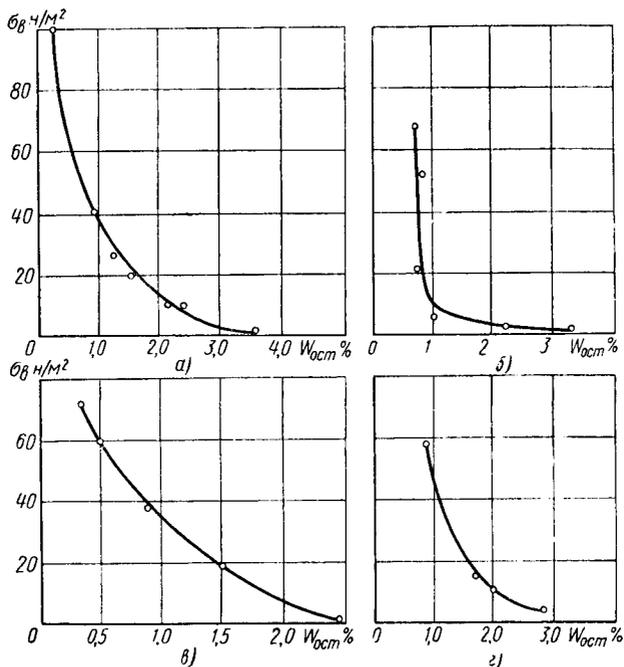


Рис. 6.18. Зависимость прочности образцов от влажности для различных способов удаления влаги:

*a* — при сушке; *б* — при продувке сжатым воздухом; *в* — при вакуумировании; *г* — при выдержке на воздухе

чески полная потеря влаги происходит при  $866\text{--}916^\circ\text{K}$ . Влагу из смеси не обязательно удалять нагревом. Ее можно удалить продувкой сухим воздухом, адсорбентами или вакуумной экстракцией. Все эти методы удаления влаги дают одинаковый конечный результат, что позволяет считать механизм упрочнения смеси во всех перечисленных выше случаях одинаковым. Зависимость прочности смеси от влажности для различных способов удаления влаги приведена на рис. 6.18.

Интересно отметить, что прочность жидкостекольной смеси после удаления влаги значительно выше прочности тех же смесей, отвержденных углекислым газом. Это связано с тем, что когезионная прочность силиката натрия больше прочности сили-

кагеля кремневой кислоты, образующегося при продувке жидкого стекла  $\text{CO}_2$ -газом.

Удаление влаги из внутренних областей пленки жидкого стекла является диффузионным процессом и требует длительного времени. Чтобы увеличить производительность изготовления форм и стержней, следует пользоваться комбинированными методами: кратковременный продув углекислым газом с последующей подсушкой при  $473\text{--}583^\circ\text{K}$ ; дегидратация сжатым воздухом или вакуумирование с последующей обработкой углекислым газом; продувка углекислым газом с последующим выявляванием форм и стержней на воздухе.

В случае применения комбинированного метода необходимо учитывать, что длительная продувка углекислым газом (свыше  $30\text{--}40\text{ сек}$ ) и последующее удаление влаги резко снижают прочность смеси за счет возникновения внутренних напряжений и трещин жидкого стекла и силикагеля (рис. 6.19) при интенсивном протекании процесса гелеобразования.

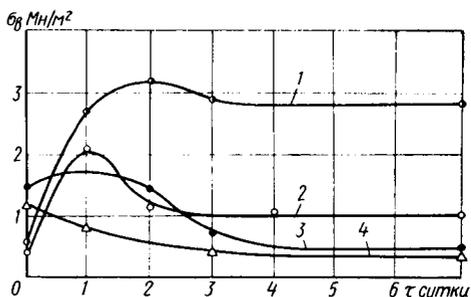


Рис. 6.19. Зависимость прочности образцов от продолжительности хранения при различной длительности предварительной продувки  $\text{CO}_2$ :

1 — 25 сек; 2 — 45 сек; 3 — 90 сек; 4 — 120 сек

#### § 4. ПЕСЧАНО-СМОЛЯНЫЕ СМЕСИ

Термореактивные связующие представляют собой неводные и водные органические материалы, способные под действием температуры изменять физико-механические и физико-химические свойства. По характеру затвердевания они делятся на обратимо твердеющие (канифоль, парафины и т. д.) и необратимо твердеющие. Обратимо твердеющие термореактивные связующие не нашли применения в литейном производстве. Их используют в качестве противопригарных добавок, компонентов разделительной смеси и модельных паст.

К необратимо твердеющим термореактивным связующим относятся насыщенные углеводороды (органические кислоты и их производные, углеводороды парафинного ряда и т. д.), ненасыщенные углеводороды (олефины, алкены, фенилы, фенилены, винилы и т. д.), а также различные масла.

Особенностью необратимо твердеющих связующих является их способность полимеризоваться при нагревании.

**Условия полимеризации термореактивных связующих.** Полимеризация термореактивных связующих может происходить как



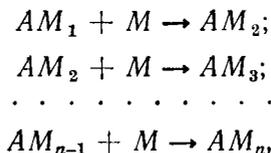
изготовления литейной формы. Производительность изготовления форм и стержней из смесей с термореактивными связующими можно увеличить, применяя частично полимеризованные связующие (например, пульвербакелит, МФФ, МФ-17, КВС и т. д.).

Частично полимеризованные смолы (вязкие жидкости или порошкообразные вещества) смешиваются с наполнителем и полностью полимеризуются при дополнительной тепловой обработке совместно с формовочной или стержневой смесью. Время дополнительной термообработки зависит от вида связующего, температуры сушки и размеров формы или стержня. Оно составляет 30—300 сек на мелких стержнях (связующее ФФ-1С), до 20—30 мин (связующее КВС, температура сушки 452—473° К) и 5—10 ч на крупных стержнях (олифа, льняное масло и пр.). Увеличение смачиваемости зерен наполнителя частично полимеризованными углеводородами достигается 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 фенолоформальдегидных смол) имеют различные температуры кипения ( $T_{кип}$ ) и плавления ( $T_{пл}$ ) и различную продолжительность полимеризации (табл. 6.7).

Из данных, приведенных в таблице, следует необходимость применения для термореактивных связующих однородных по своим свойствам исходных материалов.

**Температура полимеризации** может быть определена при рассмотрении термодинамического процесса. Реакция соединения молекул мономера в полимер описывается уравнениями:



где  $AM_i$  — активная частица мономера  $M$ .

Для произвольной стадии процесса

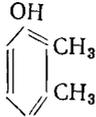
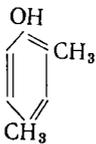
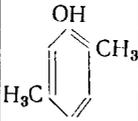
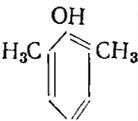
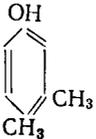
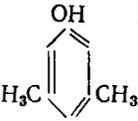


константа равновесия

$$K_1 = \frac{1}{[M]}$$

(при условии независимости  $K_1$  от  $n$ ), где  $[M]_p$  — равновесная концентрация мономера в системе.

Зависимость свойств производных фенола  
от положения метильной группы

Производная фенола	Структурная формула	$T_{пл}$ в °К	$T_{кип}$ в °К	Относительное время полимеризации
Фенол		314,1	494,9	1
2,3-диметилфенол		348,2	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	493,0	7,75

Вероятность протекания процесса полимеризации определяется изменением изобарно-изотермического потенциала системы

$$RT \ln [M]_p = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ. \quad (6.9)$$

Расчеты и измерения показывают, что процесс полимеризации по кратным связям (например, полимеризация фенолоформальдегидных смол, лактанов и т. д.), сопровождается уменьшением энтропии. При этом  $\Delta S^\circ = -(105 \div 125) \text{ дж/моль} \cdot \text{град}$ . По формуле (6.9) можно определить, что для протекания реакции при  $\sim 500^\circ \text{ К}$  необходимо, чтобы  $\Delta H^\circ$  было меньше  $36 \text{ кдж/моль}$ . В противном случае  $\Delta G^\circ$  будет больше нуля, что противоречит условию протекания реакции. Температура равновесного процесса

$$T_p = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln [M]_p}.$$

Температура полимеризации термореактивных связующих, применяемых в литейном производстве, не должна превышать  $473\text{—}523^\circ \text{ К}$ . Этот предел определен из условий работоспособности конструкций.

#### § 5. СМЕСИ С ЭТИЛСИЛИКАТОМ

Увеличение точности и чистоты поверхности отливок может быть достигнуто применением неразъемных форм с мелкозернистым наполнителем. Между чистотой поверхности отливок и зернистостью формовочного материала существует прямая зависимость: чем мельче зерна формовочного материала, тем выше чистота поверхности (рис. 6.20, табл. 6.8). Однако применение мелкозернистых материалов ограничено в связи с их плохой газопроницаемостью, которая приводит к появлению таких дефектов литья, как газовые раковины и т. д.

Для обеспечения необходимой прочности связующее мелкозернистого наполнителя должно обладать достаточной адгезионной и когезионной прочностью. Из практики известно, что подобному условию отвечают необратимо твердеющие связующие с параметрами кристаллической решетки, близкими к параметрам решетки формовочного материала.

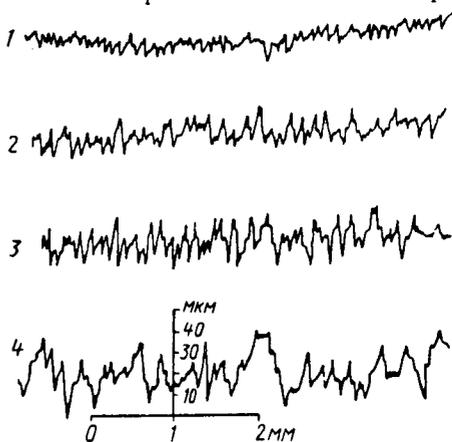


Рис. 6.20. Зависимость между чистотой поверхности отливки и зернистостью формовочного материала. Размер зерен:

1 — 0,01—0,05 мм; 2 — 0,05 мм; 3 — 0,1 мм; 4 — 0,1—0,16 мм

**Зависимость чистоты поверхности отливок от зернистости пылевидного кварца**

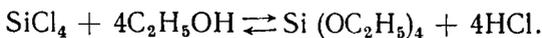
Средняя высота микронеровностей на поверхности отливки в мкм	Класс чистоты поверхности по ГОСТу 2789—59	Пылевидный кварц	Средняя высота микронеровностей на поверхности отливки в мкм	Класс чистоты поверхности по ГОСТу 2789—59	Пылевидный кварц
4,7	7	Высококачественный мелкозернистый, просеянный через сито № 005	16,2	5	Люберецкий, предварительно просеянный через сито № 01
6,7	6	Люберецкий искусственный обычного качества, просеянный через сито № 005	21,1	4	Остаток на сите № 0,1 составляет около 30% от массы песка

В случае применения пылевидного кварца (маршаллита) связующими могут быть вещества, образующие при твердении полисилоксаны (силиконы) или гели кремниевых 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.

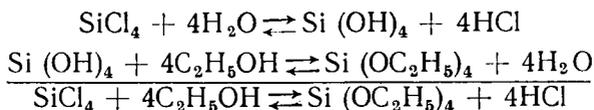
**Термодинамическая устойчивость водных растворов этилсиликата.** Этилсиликат представляет собой прозрачную, слегка окрашенную в желтый или бурый цвет жидкость с характерным запахом. По химическому составу он относится к эфирам ортокремниевой кислоты  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  с температурой кипения  $438,5^\circ \text{K}$  при атмосферном давлении.

Впервые этилсиликат был получен в 1845 г. в результате реакции между ортокремниевой кислотой и этиловым спиртом (реакция этерификации).

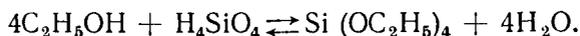
В настоящее время этилсиликат получают из четыреххлористого кремния:



Эта реакция может быть представлена как сумма реакций этерификации и осаждения гидрата окиси кремния соляной кислотой:



Из первых двух реакций, протекающих последовательно, вторая более медленная. Они требуют повышенных температур и концентрации реагирующих веществ. Скорость суммарного процесса ограничивается скоростью наиболее медленной реакции, в данном случае — скоростью реакции этерификации. Рассмотрим эту реакцию подробнее:



Реакция этерификации — реакция второго порядка. Константа скорости может быть определена по формуле (5.4):

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

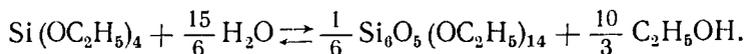
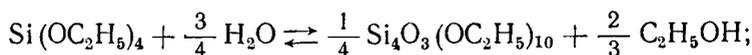
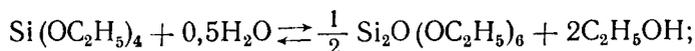
где  $a$  и  $b$  — молярные концентрации спирта и кислоты соответственно;

$x$  — молярная концентрация образующегося эфира;

$\tau$  — время от начала реакции.

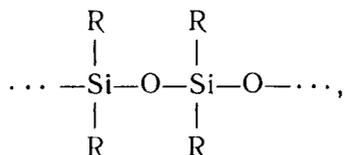
Значения  $x$ ,  $\tau$  и  $K$  определяют экспериментально. Так, при получении эфиров из простейших спиртов  $K \approx 0,25$ . Увеличение выхода эфира может быть достигнуто за счет повышения концентрации одного из исходных компонентов реакции (обычно спирта). Очень сильное влияние на скорость реакции этерификации оказывает ангидрид трифторуксусной кислоты, который способствует удалению воды из зоны реакции. В соответствии с принципом Ле-Шателье удаление образующейся воды смещает равновесие реакции вправо. Аналогично, первая реакция 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: эфир взаимодействует с водой, образуя кислоту и спирт (реакция омыления):



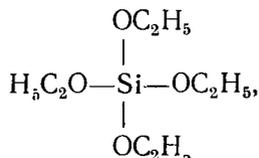
и т. д.

Таким образом, этилсиликат состоит из ряда полисилоксанов (силиконов). Схему строения молекул полисилоксанов можно представить следующим образом:

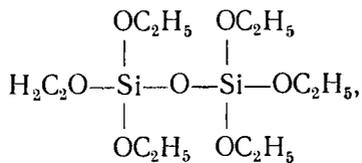


где  $R$  — углеводородный радикал, в данном случае  $R$  — этокси-группа ( $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ).

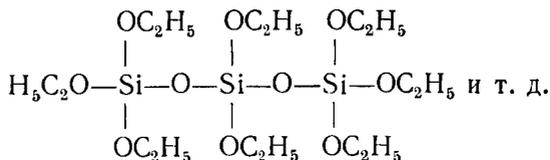
Различают моноэфир  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (тетраэтоксисилан)



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)



Полисилоксаны, которые могут входить в состав этилсиликата, приведены в табл. 6.9.

Для получения этилсиликата из четыреххлористого кремния можно использовать спирт с разным 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%  $\text{SiO}_2$  (в пересчете на окись кремния).

При использовании для получения этилсиликата спирта-ректификата, содержащего 4% воды, увеличивается выход полисилоксанов. Этилсиликат содержит 30—37%  $\text{SiO}_2$ . При использовании гидролизного спирта, содержащего 7—9% воды, еще

более увеличивается выход полисилоксанов. Этилсиликат содержит до 38—43% SiO<sub>2</sub>.

Сам по себе этилсиликат является плохим связующим. Для образования прочной массы, скрепляющей зерна наполнителя, необходимо перевести этилсиликат в коллоидное состояние с последующим его превращением в золь.

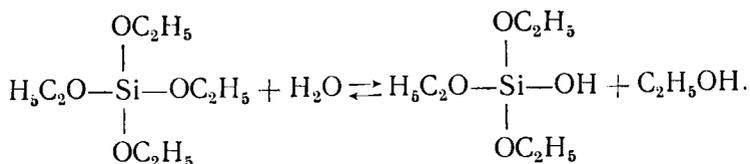
Таблица 6.9

Характеристика полисилоксанов

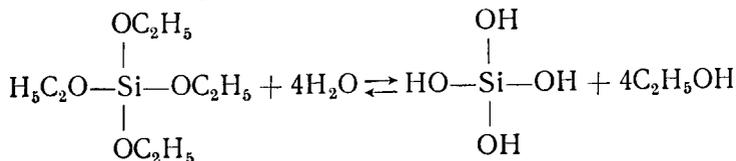
Полисилоксаны	Молекулярная масса	Условное содержание SiO <sub>2</sub> в %	Температура кипения в °K
Моноэфир (тетраэтоксисилан) . . . . .	208	28,8	439,7
Диэфир (гексаэтоксидисилоксан) . . . . .	342	35,1	424—434 (40) *
Триэфир (октаэтокситрисилоксан) . . . . .	476	37,8	—
Тетраэфир (декаэтокситетрасилоксан) . . . . .	610	39,3	481—485 (0,4) *
Пентаэфир (додекаэтоксипентасилоксан) . . . . .	744	40,32	—
Гексаэфир (тетрадекаэтоксигексасилоксан)	878	42	515—520 (0,53) *

\* Давление в н/м<sup>2</sup>.

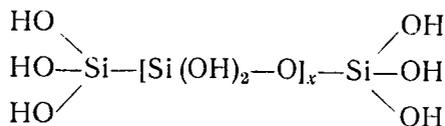
Перевод этилсиликата в золь осуществляется гидролизом, при котором этоксигруппы (—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) частично или полностью заменяются гидроксильными группами (—OH). Например, гидролиз моноэфира можно представить следующей схемой:



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

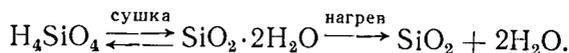


Структурная схема ортокремневой кислоты в свежеприготовленном гидролизованном растворе имеет следующий вид:

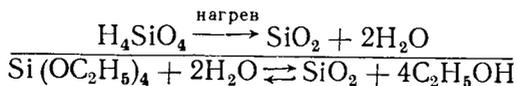
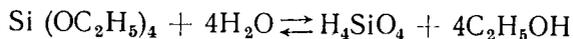


В присутствии электролита (например, кислоты) молекулы ортокремневой кислоты соединяются поперечными химическими связями и образуют трехмерную сетку (процесс протекает с выделением воды).

В результате получается раствор с коагуляционной структурой, обладающей пластично-вязкими свойствами. По мере удаления влаги образуются и получают развитие структуры, обладающие упруго-хрупкими свойствами. При постепенном удалении воды раствор переходит в гель. В геле кремневой кислоты после высушивания и прокаливания можно обнаружить кристаллическую структуру:

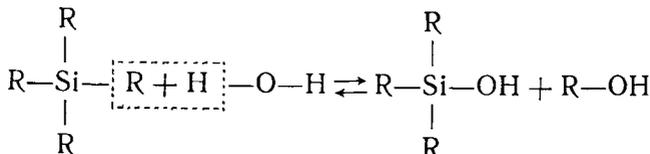


Следовательно, полный процесс гидролиза моноэфира с образованием золя  $\text{SiO}_2$  описывается реакциями:



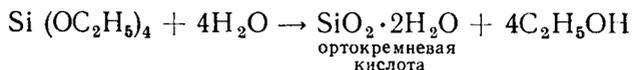
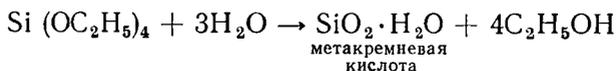
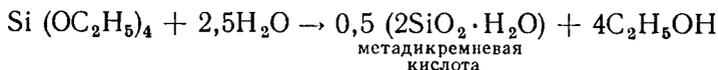
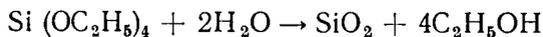
Таким образом, при гидролизе 1 моля моноэфира 2 молями воды получается золь кремневой кислоты, не содержащий свободной воды. Количество воды, рассчитанное по этим реакциям, для гидролиза является теоретически необходимым количеством для гидролиза этилсиликата или стехиометрической нормой воды.

При гидролизе моноэфира меньшим количеством воды, чем 2 моля на 1 моль эфира, образуются продукты неполного гидролиза:



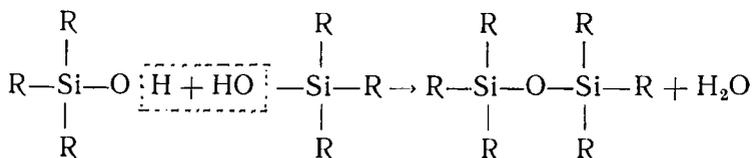
и т. д.

При гидролизе бóльшим количеством воды образуются различные кремневые кислоты:

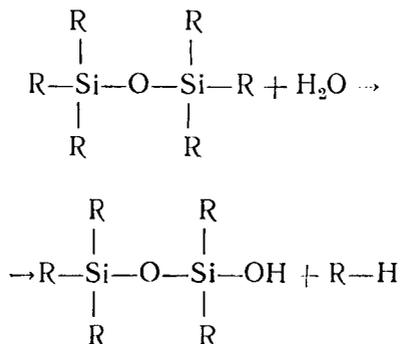


Кремневые кислоты малорастворимы в воде. Их устойчивость зависит от pH среды. При  $\text{pH} = 5 \div 6$  кремневые кислоты распадаются с образованием геля, переходящего в золь.

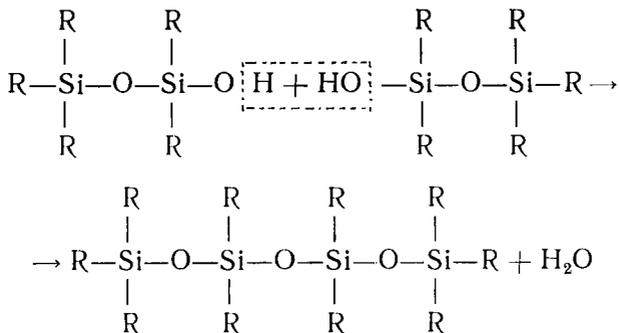
Одновременно с процессом гидролиза эфиров в растворе протекают процессы конденсации и полимеризации. Например, молекулы гидролизованного моноэфира частично укрупняются и выделяется вода:



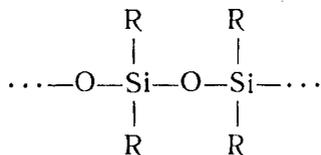
Получившийся диэфир (гексаэтоксидисилоксан) гидролизуется выделившейся при конденсации водой, в результате образуется пентаэтоксидигидросилоксан:



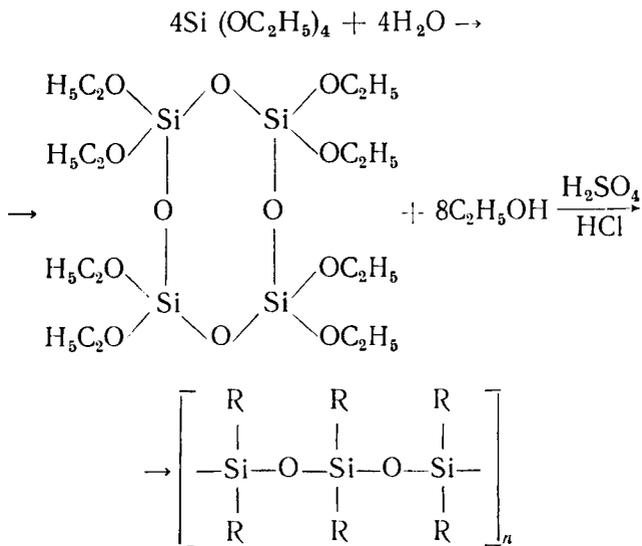
Это соединение может конденсироваться дальше с образованием тетраэфира



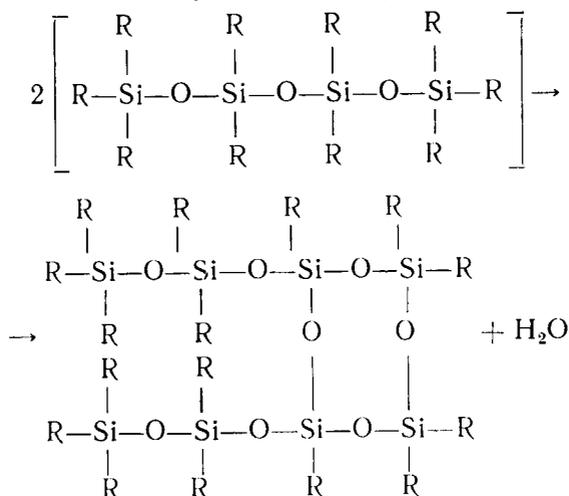
Тетраэфир вновь омыляется водой и полимеризуется, образуя полисилоксаны



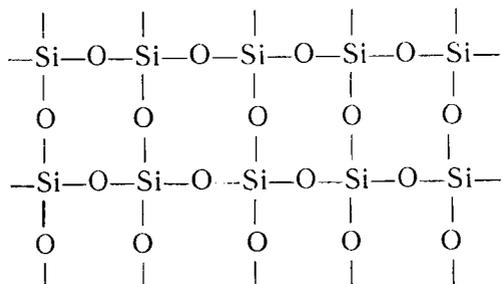
Реакция полимеризации может протекать через концевые этоксильные группы с образованием циклических полисилоксанов:



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

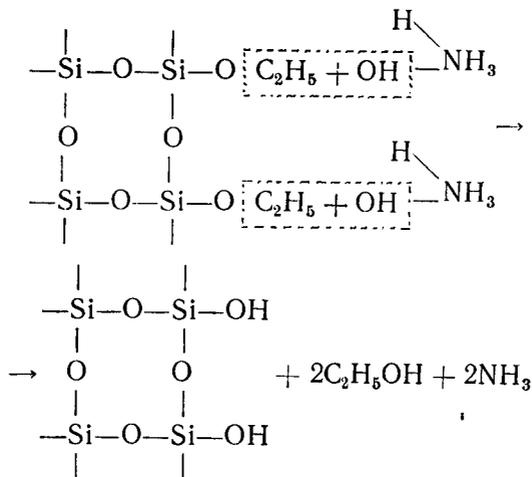


По мнению И. Н. Кривенко, гидролиз этилсиликата при комнатной температуре протекает преимущественно с образованием сетчатых структур, которые обладают лучшими связывающими свойствами. Искусственный подогрев раствора способствует образованию линейных структур, имеющих меньшую прочность.

Реакция гидролиза этилсиликата сопровождается выделением большого количества тепла и повышением температуры раствора. Регулированием температуры 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, щелочи, аммониевые основания  $(\text{R}_4\text{N})\text{OH}$  и другие соли, изменяющие рН раствора. Например, зависимость времени гелеобразования тетракремневой кислоты от рН раствора приведена на рис. 6.21.

На практике в качестве катализатора гидролиза широко применяют гидрат окиси аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Его действие заключается в омылении этоксильных групп и перевода их в гель:



В результате полного гидролиза полисилоксанов образуется гель кремневой кислоты.

Из реакций гидролиза и полимеризации полисилоксанов следует, что сложные эфиры, образующиеся в процессе получения этилсиликата с применением гидролизного спирта и спирта-ректификата, являются продуктами полимеризации моноэфира водой. Таким образом, количество воды, необходимое для гидролиза, рассчитывают по содержанию этилсиликата мономера.

**Выбор состава связующего раствора на этилсиликате.** Гель кремневой кислоты является связующим кремнезема.

Связующие свойства геля зависят от концентрации исходных растворов и скорости коагуляции. Если скорость коагуляции будет превышать скорость релаксации напряжений, возникающих за счет изменения объема коагулята, то образующиеся гели будут иметь трещины и пониженные механические свойства. Увеличение концентрации исходных растворов этилсиликата повышает скорость гидролиза и уменьшает когезионную прочность геля кремнекислоты (рис. 6.22).

Экспериментально установлено, что концентрация кремнезема в растворе в пересчете на  $\text{SiO}_2$  не должна превышать 18—20%. Таким образом, для гидролиза необходимо применять разбавленный раствор этилсиликата. В качестве растворителей этилсиликата применяют спирт, ацетон, эфир-альдегидную фракцию и др.

Основное требование к растворителю заключается в том, что он должен растворять как этилсиликат, так и воду, а также смачивать материал модели. В случае применения в качестве растворителя спирта оболочки получают максимальной прочностью.

По данным В. Н. Иванова и Г. М. Зарецкой, органические растворители могут быть заменены водой без значительного снижения прочности оболочек. Этилсиликат и вода взаимно нерастворимы. При смешении они расслаиваются и реакция гидролиза идет только на поверхности раздела фаз. Изменением интенсивности перемешивания раствора можно регулировать величину по-

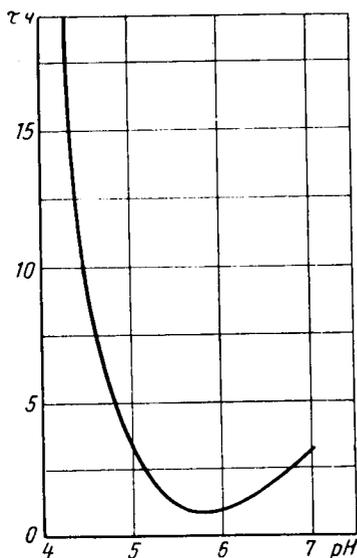


Рис. 6.21. Зависимость продолжительности гелеобразования тетракремневой кислоты от pH раствора

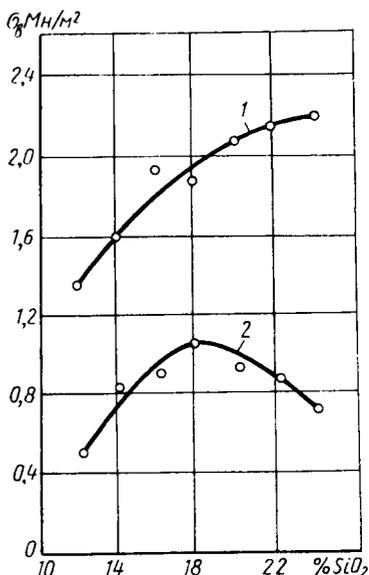


Рис. 6.22. Влияние концентрации исходных растворов этилсиликата на прочность при растяжении образца:

1 — непрокаленного; 2 — прокаленного

верхности раздела, а тем самым и скорость реакции. Получающийся в результате реакции спирт способствует хотя и ограниченной, но взаимной растворимости воды и этилсиликата с образованием коллоидной системы.

Количество воды, необходимое для гидролиза, определяется технологическим процессом приготовления оболочковых форм на этилсиликате.

Применение до 1 моля воды на 1 моль моноэфира недостаточно для полного гидролиза этилсиликата. В связи с тем, что реакция этерификации обратима, оболочки, изготовленные 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  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Преимущество

этого метода заключается в высокой эластичности оболочек после сушки их аммиаком.

При использовании для гидролиза более 2 молей воды на 1 моль моноэфира несколько снижается прочность оболочки, однако не требуется подсушка в среде влажного аммиака.

Независимо от количества воды для гидролиза в случае применения органических растворителей этилсиликата в раствор вводят 0,2—0,3% HCl и для 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 процесс гидролиза совмещают с приготовлением огнеупорной суспензии. При этом пылевидный кварц вводят в раствор до получения условной вязкости 35—45 сек для облицовочного слоя и для последующих слоев 25—30 сек по вискозиметру ГИПИ с калибровочным отверстием диаметром 4 мм.

Облицовочный слой делается менее вязким с целью лучшего воспроизведения поверхности модели, последующие слои придают оболочке необходимую прочность.

Практически нерационально наносить более 5 слоев. В противном случае целесообразно изготовлять оболочку целиком на этилсиликате (Шоу-процесс).

**Шоу-процесс.** При Шоу-процессе используют приготовленный по обычной технологии гидролизованный раствор этилсиликата, отверждение которого завершается за 10—12 ч в тонком слое и за значительно более длительное время — в толстом слое.

Скорость коагуляции гидролизованного раствора этилсиликата может быть увеличена нейтрализацией двойного электрического слоя на поверхности частиц  $\text{SiO}_2$  (мицелл  $\text{SiO}_2$ ). Это осуществляется введением в раствор электролита коагулятора<sup>1</sup>. 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—0,8% по массе. Оптимальное количество щелочи определяют экспериментально по времени коагуляции раствора: для небольших форм 2—4 мин и 5—7 мин для крупных форм. Щелочь вводят вместе с водой в гидролизованный раствор этилсиликата перед введением наполнителя.

После приготовления раствора им заполняют опоки или стержневые ящики, где он выдерживается до студнеобразного состояния. Коагуляция в данном случае сопровождается явлением синерезиса. В результате изменения объема раствора в нем возникают напряжения от усадки. При быстрой коагуляции напря-

<sup>1</sup> Коагулятор — вещество, способствующее коагуляции раствора.

жения не успевают снижаться за счет эластичности формы, что приводит к появлению трещин. Коагуляция и синерезис раствора, приготовленного на воздухе, ведут к появлению сравнительно небольшого числа крупных трещин. Подогрев формы приводит к образованию большого числа мелких трещин, которые незначительно снижают чистоту поверхности отливок. Нагрев формы происходит за счет сгорания спирта, выделяющегося в результате реакции гидролиза этилсиликата, а также подогрева стержней и форм газовыми горелками. После удаления растворителя и необратимого перехода геля в золь стержни и формы направляют на сборку (после охлаждения). Перед заливкой готовые формы прокаливают для окончательного удаления растворителя и влаги, так как смесь для Шоу-процесса, хоть и мало, но склонна к набуханию. Температура прокалки определяется технологией изготовления отливки и составом заливаемого металла, но должна быть не ниже  $670^{\circ}\text{K}$ .

Прочность формы для Шоу-процесса невелика и колеблется в значительном диапазоне (из-за наличия трещин):  $5\text{--}20\text{ кН/м}^2$  в студнеобразном состоянии и  $50\text{--}300\text{ кН/м}^2$  после сушки. Увеличение прочности в студнеобразном состоянии для крупных стержней может быть достигнуто введением термореактивных связующих (пульфербакелита, МФ-17, МФБ и т. д.).

---

## ПРОНИКНОВЕНИЕ ЖИДКОГО МЕТАЛЛА В ПОРЫ ФОРМЫ

Большинство литейных форм, исключая металлические, имеют пористое строение. При заполнении формы жидкий металл повторяет ее внутренние очертания и стремится проникнуть в поры

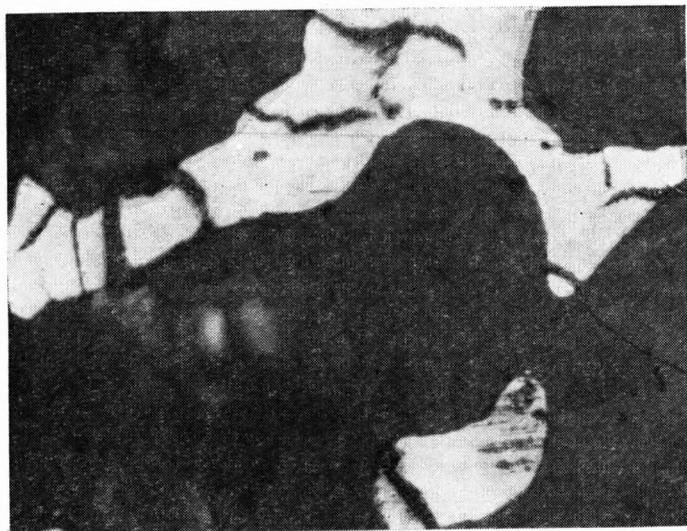


Рис. 7.1. Металл, проникший между зернами формовочной смеси ( $\times 75$ )

между частицами формы. Металл скрепляет частицы формовочной смеси (рис. 7.1), что ухудшает качество поверхности и вызывает повышенный износ инструмента при механической обработке отливок.

Знание закономерностей проникновения металла в поры стенки формы необходимо для правильного выбора зернового и химического состава смеси. Силами, способствующими проникновению металла в поры формы, являются гидростатический напор и поверхностное натяжение; силами, препятствующими проникновению металла, — газовое давление в форме и низкая температура ее прогрева.

Жидкий металл не может проникнуть в глубь формы, если температура последней ниже температуры ликвидуса металла.

Таким образом, максимальная глубина проникновения металла лимитируется глубиной прогрева формы до температуры плавления металла. Движение жидкого металла в порах формы подчиняется законам гидродинамики.

Прогрев формы и капиллярное проникновение металла происходят последовательно, поэтому скорость суммарного процесса будет определяться скоростью наиболее медленного процесса. Для выявления условий проникновения металла в поры формы необходимо рассмотреть каждый из этих процессов.

## § 1. ПРОГРЕВ ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЫ ТЕПЛОМ ОТЛИВКИ

Температурное поле песчано-глинистых форм характеризуется многими особенностями. Главная заключается в том, что во влажной форме происходит испарение и перемещение влаги, поскольку песчано-глинистая смесь представляет собой капиллярно-пористое тело. Это существенно влияет на температурное поле формы. Так как поверхностный слой формы при заливке обычно прогревается до высоких температур, то зависимость между глубиной  $x$  и временем прогрева формы можно выразить приближенной формулой П. Г. Новикова для случая охлаждения плоской отливки в сухой песчано-глинистой форме:

$$\frac{T_2 - T_{2нач}}{T_1 - T_{2нач}} = \frac{\kappa}{1 + \kappa} \left[ 1 + \frac{\lambda_1}{C_1(T_1 - T_{2нач})} \right] \times \\ \times \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{x + X_1}{2\sqrt{a_2\tau}} \right) - \operatorname{erf} \left( \frac{x - X_1}{2\sqrt{a_2\tau}} \right) \right],$$

где  $T_2$  — температура слоя формы, расположенного на расстоянии  $x$  от средней плоскости отливки;

$T_{2нач}$  — начальная температура формы;

$T_1$  — температура отливки на границе с формой;

$a_2$  — коэффициент температуропроводности формы;

$\lambda_1$  — удельная теплота кристаллизации металла;

$$\kappa = \frac{b_1}{b_2} = \frac{\sqrt{\kappa_1 C_1 \rho_1}}{\sqrt{\kappa_2 C_2 \rho_2}},$$

$C_1$  — удельная теплоемкость металла;

$\kappa$  — коэффициент теплопроводности;

$\rho_1$  и  $\rho_2$  — плотность соответственно отливки и формы;

$b_1$  и  $b_2$  — коэффициент аккумуляции теплоты соответственно металла и формы;

$X_1$  — половина толщины отливки.

Из формулы П. Г. Новикова следует, что скорость прогрева формовочной смеси резко уменьшается с увеличением расстояния от поверхности формы. Например, средняя скорость продвижения изотермы температуры 1450° К (что соответствует температуре

существования жидкого шлака) составляет 5—10 *мкм/сек* при глубине прогрева формы 1 *мм* и 0,5—10 *мкм/сек* при глубине прогрева 5 *мм*. Данные о скорости прогрева формы до температуры 1450° К приведены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Скорость прогрева формы до 1450° К в *мкм/сек*

Глубина прогрева в <i>мм</i>	Смесь	
	песчано-глинистая	жидкосте-кольная
1	10,0	33,0
2	2,5	19,0
4	1,2	8,0
5	1,0	5,9

Глубина прогрева формы до температуры плавления металла обычно составляет при чугунном и стальном литье мелком 1—3 *мм* и при крупном 20—30 *мм*. Стержни, как правило, прогреваются на большую глубину.

## § 2. КАПИЛЛЯРНОЕ ПРОНИКНОВЕНИЕ МЕТАЛЛА

После прогрева стенки формы до температуры плавления заливаемого металла металл получает возможность двигаться в поры формы.

Прежде чем описать движение жидкого металла в порах литейной формы, сделаем следующие допущения:

1. В тонком пограничном слое жидкого металла быстрота изменения всех величин в направлении, перпендикулярном к поверхности формы, велика по сравнению с быстротой изменения их в тангенциальном направлении.

2. Движение жидкости в капилляре происходит настолько медленно, что нестационарный процесс движения может быть описан законами стационарного движения. При малых скоростях течение жидкости имеет ламинарный характер. Например, в капилляре радиусом 0,1 *мм* течение стали будет ламинарным вплоть до скорости 3,4 *м/сек*. Как следует из опытных данных, скорость проникновения металла в поры формы 3—4 *мм/сек* и не превышает 12,5 *мм/сек*. Таким образом, принятое допущение справедливо.

3. Металл течет вдоль капилляра в одном направлении, течений в других направлениях нет. Круговым движением жидкости в капилляре пренебрегаем.

4. Диаметр капилляра значительно меньше его длины (данное утверждение справедливо для литейной формы, где длина капилляров имеет значительную величину). При этом условии можно пренебречь влиянием кривизны поверхности струйки металла на характер движения жидкости.

5. На поверхность жидкости, заполняющей капилляр, действует капиллярное давление:

$$p_{\sigma} = \frac{2\sigma}{r_i} \cos \theta,$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение окисленного или неокисленного металла;

$\theta$  — угол смачивания формы жидким металлом;

$r_i$  — текущее значение радиуса капилляра.

6. Отсутствует внешнее давление на поверхность металла (при заливке металла в песчано-глинистую форму давление газов в форме составляет  $0,02 \text{ кн/м}^2$ , в то время как капиллярное давление составляет около  $200 \text{ кн/м}^2$ ).

7. Температура движущегося металла совпадает с температурой капилляра.

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

$$v = \frac{1}{8\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial x} \cdot r^2, \quad (7.1)$$

где  $\frac{\partial p}{\partial x}$  — градиент давления в движущемся металле вязкостью  $\eta$ .

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

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\Delta p}{x}, \quad (7.2)$$

где  $\Delta p$  — перепад давления в капилляре на участке длиной  $x$ .

Для вертикально расположенного цилиндрического капилляра

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta - \rho g x, \quad (7.3)$$

где  $\rho$  — плотность жидкого металла.

После подстановки формул (7.2) и (7.3) в формулу (7.1) получаем

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\frac{2\sigma}{r_i} \cos \theta - \rho g x}{x}.$$

Решением этого уравнения является

$$v = \frac{1}{8\eta} \cdot \frac{\frac{2\sigma}{r_i} \cos \theta - \rho g x}{h} r_i^2, \quad (7.4)$$

где  $h$  — максимальная высота подъема металла в капилляре.

Расчетная скорость капиллярного проникновения стали, залитой в песчано-глинистую форму при  $1750^\circ \text{ К}$  ( $\sigma = 1,0 \text{ н/м}$ ,  $\eta = 4 \text{ мн} \cdot \text{сек/м}^2$ ,  $r = 20 \div 4 \text{ мкм}$ , угол смачивания смеси сталью  $\theta = 135^\circ$ ), составляет  $2\text{—}10 \text{ мм/сек}$ , что хорошо совпадает с опытными данными К. Фурзунда.

Продолжительность движения жидкого металла по капилляру определяется по уравнению

$$\tau = \int_0^x \frac{1}{v} dx.$$

С учетом формулы (7.4)

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

Решением этого уравнения является

$$\tau = \frac{4\eta h^2}{\sigma r_i \cos \theta}. \quad (7.5)$$

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

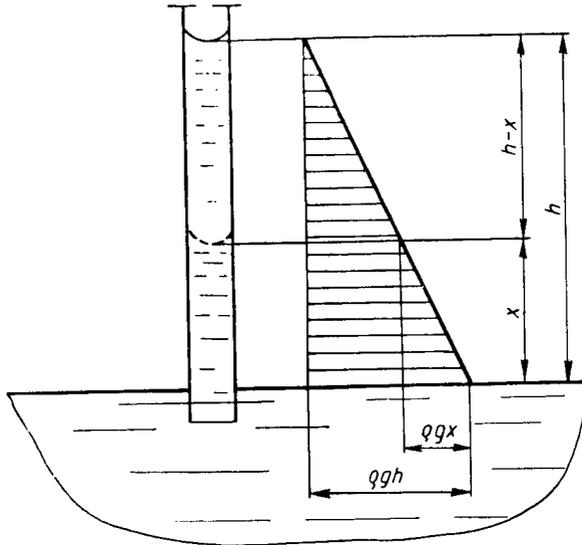


Рис. 7.2. Схема к определению зависимости глубины проникновения металла от величины статического напора

Формула (7.5) 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 величина статического напора  $\rho g h$ , так и путь, пройденный металлом в капилляре,  $h-x$  (рис. 7.2). В этом случае член формулы, учитывающий градиент давления, можно представить в виде

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\frac{2\sigma}{r_i} \cos \theta - \rho g x}{h-x}.$$

Продолжительность подъема жидкости в капилляре на высоту  $h$

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

Решением этого уравнения является

$$\tau = \frac{4\eta h^2}{r_i \sigma \cos \theta}.$$

Эта формула ничем не отличается от формулы (7.5). Следовательно, ею можно пользоваться для расчета продолжительности проникновения жидкого металла в поры формы. Можно доказать, что при движении по горизонтальному участку время проникновения металла на глубину  $h$  определяется этой формулой.

Поры в стенке литейной формы имеют самое разнообразное сечение. Для определения времени и глубины проникновения жидкого металла в поры литейной формы используют два метода: задают определенную периодичность изменения формы сечения капилляра или вводят в формулу (7.5) поправочный коэффициент, учитывающий форму капилляров. Более точным, хотя и более сложным решением этой задачи является первый метод. Второй метод чаще используется в производстве, но он не дает возможности установить закономерности изменения времени проникновения металла в поры формы в зависимости от зернового состава смеси.

Форму струек металла, проникшего в поры, при рассмотрении их под микроскопом в первом приближении можно описать уравнением синусоиды с периодом  $\lambda$

$$r_i = \alpha + \beta \sin(\gamma h), \quad (7.6)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{2}(r_1 + r_2);$$

$$\beta = \frac{1}{2}(r_1 - r_2);$$

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda}.$$

Высота подъема жидкости при равновесии представляет собой высоту, при которой

$$v = \frac{\partial x}{\partial \tau} = 0. \quad (7.7)$$

После подстановки формулы (7.6) в формулу (7.4) с учетом выражения (7.7) получаем

$$\frac{2\sigma \cos \theta}{\alpha + \beta \sin(\gamma h)} - \rho g h = 0.$$

Это равенство справедливо для различных значений  $h$ , причем все действительные и положительные значения находятся в пределах

$$h_{\min} \leq h_i \leq h_{\max};$$

$$h_{\min} = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g} \cdot \frac{1}{\alpha - \beta};$$

$$h_{\max} = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g} \cdot \frac{1}{\alpha + \beta}.$$

Таким образом, глубина проникновения жидкого металла в поры формы не является величиной постоянной и может меняться в довольно широком диапазоне (гистерезис проникновения). Изменение глубины 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 увеличиться в случае применения мелкозернистой смеси. Влияние величины размера зерна на глубину проникновения жидкой стали в поры формы приведено ниже:

Средний диаметр зерна в <i>мкм</i>	260	128	90
Глубина проникновения в <i>мм</i>	0,25	0,1	0,18

Движение жидкого металла в порах литейной формы в интервале  $h_{\min} \leq h \leq h_{\max}$  происходит скачкообразно с задержкой в узких частях капилляра. Для дальнейшего продвижения после задержки необходимо внешнее воздействие, например дополнительное внешнее давление на металл. В результате жидкий металл проходит широкую часть капилляра и вновь задерживается в следующем сужении. Чем больше различаются по размеру частицы формовочной смеси, тем больше гистерезис проникновения металла.

### § 3. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ГЛУБИНУ ПРОНИКНОВЕНИЯ МЕТАЛЛА В ПОРЫ ФОРМЫ

Внешнее давление на металл незначительно влияет на глубину проникновения жидкого металла в поры стенки формы и существенно на чистоту поверхности отливки. Это связано с тем, что формовочные смеси подбирают из условия несмачиваемости их жидким металлом. В этом случае силы капиллярного давления препятствуют проникновению металла в поры стенки формы.

Если давление металла на стенку формы будет превышать капиллярное давление, то металл проникнет в поры формы на глубину до половины диаметра частиц (при условии, что стенка

формы холодная). При прогреве поверхности формы металл будет проникать в глубь формы вслед за распространением изотермы температуры плавления металла. Давление, при котором начинается проникновение металла в поры наружного слоя формы, зависит от угла смачивания и называется критическим давлением. Величина критического давления для некоторых формовочных смесей приведена в табл. 7.2.

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 нагрева формы до температуры плавления металла. Внешнее давление будет способствовать проникновению, облегчая продвижение металла в узких капиллярах.

Глубину проникновения металла в поры формы можно уменьшить закупоркой пор специально введенным в формовочную смесь мелкозернистым материалом, например пылевидным кварцем, цирконовой мукой, асбестовой крошкой и т. д. 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 термического расширения дополнительно уплотняются и отсекают проникшие струйки металла, затрудняя его дальнейшее перемещение.

Механические свойства формовочной смеси не ухудшаются при введении 20—30% мелкозернистой фракции.

На глубину проникновения металла в поры формы очень влияет степень уплотнения формы. Например, повышение плотности с  $1400 \text{ кг/м}^3$  (твердость 65 ед.) до  $1600 \text{ кг/м}^3$  (твердость 85 ед.) удваивает критическое давление проникновения металла. Это связано с тем, что при увеличении плотности глина выжимается с поверхности частиц смеси 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, влияющее главным образом на скорость проникновения, должно незначительно ска-

Таблица 7.2

Критическое давление для различных формовочных смесей

Формовочная смесь	Критическое давление в $\text{кн/м}^2$
Хромомагнетитовая: с жидким стеклом <sup>1</sup>	250
с 5% сульфитно-спиртовой барды	60
Песчано-глинистая: с жидким стеклом <sup>1</sup>	60
с пылевидным кварцем и жидким стеклом . . . . .	150
Хромистый железняк: с жидким стеклом <sup>1</sup>	250
с 3% сульфитно-спиртовой барды	60
Магнетит с жидким стеклом <sup>1</sup> . . . . .	60

<sup>1</sup> 6% жидкого стекла и 1—1,5% 10%-ного раствора NaOH.

зываются на глубине проникновения металла в поры формы. Примером, подтверждающим эту закономерность, является следующий опыт. Песчано-глинистый стержень помещали в прессформу литья под давлением так, что одна из его плоскостей сообщалась с атмосферой. В прессформу заливали сталь X18H9T при температуре  $1870^{\circ}\text{K}$ . Металл не проникал в поры стержня в местах, где толщина отливки не превышала 4—5 мм, даже при давлении в полости прессформы до  $45\text{ Мн/м}^2$ . В местах с большей толщиной отливки стержень успевал прогреться на достаточную глубину и металл проникал в поры.

---

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛ—ФОРМА

### § 1. ГАЗОВЫЙ РЕЖИМ ЛИТЕЙНОЙ ФОРМЫ

Давление газа на поверхность отливки зависит от газотворной способности формы и ее газопроницаемости. Газ выделяется в результате теплового воздействия металла на газотворные вещества, содержащиеся в формовочной смеси (испарение воды, выделение химически связанной влаги, газификация и диссоциация компонентов смеси, горение органических добавок и т. д.). Чем выше давление газа в полости формы, тем больше концентрация его в металле.

Увеличение давления за счет расширения газов, имеющих в порах формы до заливки, под действием тепла отливки невелико и его можно не учитывать. Для расчета давления газов на поверхность отливки необходимо знать количество выделяющихся газов в единицу времени, газопроницаемость формы и приведенное сечение газового потока в форме (стержне).

Объем газов, выделяющихся в некоторый промежуток времени, определяется массой смеси, прогретой за данный промежуток времени до температуры начала газовой выделения. По данным Я. И. Медведа, выделяющийся объем газов

$$Q = a \sum V \sqrt{\tau} \frac{T_g}{T_o},$$

или

$$Q = qh \sum \frac{T_g}{T_o}, \quad (8.1)$$

где  $a = qt$  — удельный коэффициент газовой выделения смеси в  $м/сек^{1/2}$ ;

$q$  — абсолютная газотворная способность смеси в  $м^3/м^3$ ;

$t$  — коэффициент прогрева смеси до температуры начала газовой выделения в  $м/сек^{1/2}$ ;

$\sum$  — поверхность соприкосновения формы с жидким металлом в  $м^2$ ;

$h$  — глубина прогрева формы до температуры начала газовой выделения в  $м$ ;

$T_g$  — температура газов в  $^{\circ}К$ ;

$T_o$  — начальная температура формы в  $^{\circ}К$ .

Газотворная способность зависит от состава смеси. Например, для песчано-смоляной смеси с различным содержанием пульвер-

бакелита при заливке формы чугуном коэффициенты меняются следующим образом (табл. 8.1).

Абсолютная газотворность  $q$  смеси растет примерно пропорционально увеличению содержания пульвербакелита в ней. Одновременно с этим коэффициент прогрева формы  $t$  уменьшается. В результате уменьшается скорость прогрева формы и, следовательно, скорость газовой выделения. На процесс газовой выделения

Таблица 8.1

Значение коэффициентов  $q$ ,  $a$ ,  $t$  при заливке форм из песчано-смоляной смеси чугуном

Параметры смеси	Содержание пульвербакелита в %				
	1	3	5	7	9
Абсолютная газотворная способность в $м^3/м^3$ . . .	7,3	21,2	33,0	46,4	57,5
Удельный коэффициент газовой выделения $a \cdot 10^3$ в $м/сек^{1/2}$ . . . . .	9,15	18,1	23,2	21,5	27,7
Коэффициент прогрева формы $t \cdot 10^3$ в $м/сек^{1/2}$	0,96	0,86	0,695	0,58	0,53

влияют вид и температура заливаемого металла, толщина отливки, а также состав формовочной смеси. Как правило, при заливке форм сталью интенсивность газовой выделения по сравнению с чугуном повышается примерно пропорционально разнице температур заливки.

Величину и скорость газовой выделения определяют с помощью специальных проб.

Газы, выделяющиеся при заливке из формы и стержней, растворяются в поверхностном слое отливки. В соответствии с законом Генри для уменьшения газосодержания металла необходимо обеспечить минимальное давление выделяющихся газов в форме.

Литейная форма представляет собой капиллярно-пористую среду. Условия перемещения газов или жидкости в капиллярно-пористой среде описываются уравнением фильтрации Дарси, согласно которому поток жидкости или газа пропорционален градиенту давления  $\frac{dp}{dx}$ :

$$dV = -D \frac{dp}{dx} \cdot \frac{1}{\gamma} \sum d\tau, \quad (8.2)$$

где  $dV$  — объем жидкости или газа, профильтрованный за время  $d\tau$  под действием градиента давления  $\frac{dp}{dx}$ , в  $м^3$ ;

$\Sigma$  — полная площадь поперечного сечения фильтрационного потока (включая сечение твердых частиц) в  $m^2$ ;

$\gamma$  — удельный вес фильтрата в  $n/m^3$ ;

$D$  — коэффициент фильтрации Дарси в  $m/сек.$

Если считать распределение давления в форме линейным, то уравнение Дарси принимает вид

$$\Delta V = D \frac{\Delta p}{l} \cdot \frac{1}{\gamma} \Sigma \tau,$$

где  $\Delta p$  — разность давлений на внешней и внутренней поверхностях формы;

$l$  — толщина стенки формы в  $m$ .

Из последнего уравнения находим коэффициент фильтрации Дарси:

$$D = \frac{\Delta V l}{\Delta p \tau \Sigma} \gamma. \quad (8.3)$$

Коэффициент фильтрации Дарси связан с коэффициентом газопроницаемости следующим соотношением:

$$K = \frac{D}{\gamma}. \quad (8.4)$$

Физический смысл коэффициента газопроницаемости — способность формы пропускать газы. На коэффициент газопроницаемости влияет много различных факторов: размер и форма песчинок, их гранулометрический состав, количество и тип связующего, влажность формовочной смеси и ее температура и т. д.

Расчет фильтрации газов в литейной форме затрудняется тем, что газы образуются одновременно с фильтрацией газов при изменяющемся температурном поле.

Допустим, что при нагревании газопроницаемость и пористость смеси не изменяются, течение газа в порах формы является ламинарным, а распределение газового давления в стенке формы (стержня) линейное. Тогда для описания газового давления на поверхности раздела металл — форма можно использовать следующую формулу Я. И. Медведева:

$$p_{\phi} = \frac{a \sum B}{CV + DM}, \quad (8.5)$$

где

$$B = V\sqrt{\tau} - V\sqrt{\tau_3};$$

$$D = \tau - \tau_3;$$

$$M = K \frac{F_{np}}{L},$$

$\tau$  — время от начала заливки в  $сек$ ;

$\tau_3$  — продолжительность заливки в  $сек$ ;

- $C$  — коэффициент, учитывающий начальное давление газов в порах формы стержня,  $C \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{н}$ ;  
 $V$  — объем пор в форме (стержне) в  $\text{м}^3$ ;  
 $K$  — газопроницаемость смеси в  $\text{м}^4/(\text{н} \cdot \text{сек})$ ;  
 $F_{пр}$  — приведенное сечение газового потока в форме (стержне) в  $\text{м}^2$ ;  
 $L$  — длина пути фильтрации газов в  $\text{м}$ ;  
 $D$  — коэффициент, зависящий от типа формовочной смеси,  $D = 0,06 \pm 0,6 \text{ сек}$ .

Первый член знаменателя  $CV$  учитывает начальное давление газов в форме (стержне) и объем пор формы (стержня). Чем больше начальное давление газов, тем выше  $p_f$ ; чем больше пористость, тем меньше  $p_f$ .

Второй член знаменателя  $DM$  характеризует фильтрационные свойства формы (стержня), выражает объем газа, проходящего в единицу времени через форму при перепаде давления  $1 \text{ н/м}$ , а также зависит от размеров стержня.

Для практических расчетов удобнее пользоваться соотношением

$$\frac{M}{\sum K} = \frac{F_{пр}}{\sum L},$$

называемым геометрическим фактором формы. Ниже приведена зависимость геометрического фактора от класса сложности формы:

Класс сложности формы	I	II	III	IV	V
Геометрический фактор	1	1—4	4—15	15—40	40—400

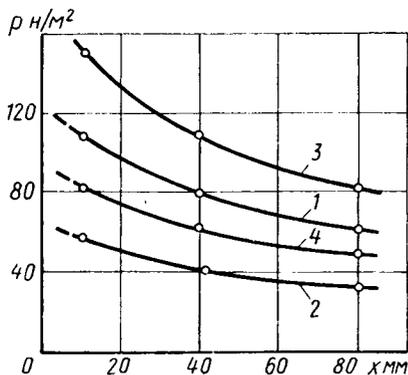


Рис. 8.1. Распределение давления газов в стержне на расстоянии  $x$  от поверхности после заливки через:

1 — 5 сек; 2 — 30 сек; 3 — 90 сек; 4 — 180 сек. Давление прессования  $4 \text{ Мн/м}^2$ .

Распределение давления газов для различных моментов времени представлено на рис. 8.1.

Результаты расчета по формуле (8.5) хорошо совпадают с экспериментальными данными ( $\pm 9\%$ ) для времени, не превышающего 60—120 сек от начала заливки формы.

На газовое давление на границе металл—форма очень влияют конструкция стержня и скорость заливки. Например, при постоянной скорости заливки давление в оболочковом стержне примерно в 160 раз мень-

ше, чем в сплошном. Вентиляционные каналы в сплошном стержне снижают газовое давление почти в 10 раз.

Медленная скорость заливки также снижает давление газа в форме.

## § 2. ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОТЛИВОК В СРЕДЕ КИСЛОРОДА

Чистота поверхности отливки в значительной мере определяет физико-механические свойства отливок. Литейная корочка, которая часто снимается при механической обработке, обладает повышенной прочностью, хорошей износостойкостью, высокой коррозионной стойкостью. Окислы снижают эти положительные свойства поверхности отливки.

Металл или сплав взаимодействуют с кислородом на границе раздела конденсированных фаз (твердое тело—газ или жидкость—газ). Реакции, протекающие на поверхности раздела фаз, очень чувствительны даже к незначительным дефектам, будь они химического или кристаллографического происхождения. Чистота металла оказывает основное влияние на протекание поверхностных реакций. Ничтожные количества примеси в металле, сконцентрированные в поверхностном слое (поверхностно-активные вещества), могут вызвать селективное окисление. Кроме того, физические свойства окислов, их коэффициент диффузии изменяются даже от следов примесей. А это может в значительной степени изменить ход реакции взаимодействия металла с кислородом.

### Адсорбция кислорода на поверхности твердого металла

Окисление является сложным гетерогенным процессом, протекающим через 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 стадии и направлен по необходимому пути.

Адсорбция является обратимым процессом. Согласно Ленгмюру, изотерма адсорбции описывается формулой (4.8):

$$\Theta = \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

Константа равновесия процесса адсорбции

$$K_p = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)C},$$

где  $C$  — коэффициент активности свободных молекул при условии, что активность заполненных и незаполненных центров адсорбции одинакова.

Значение  $K_p$  и, следовательно,  $\Delta G_{адс}$  зависят от коэффициента заполненности поверхности  $\Theta$ .

Если между адсорбированными частицами существуют силы взаимного притяжения, то с увеличением  $\Theta$  возрастают  $K_p$  и  $|\Delta G_{адс}|$ . И наоборот, если адсорбированные частицы взаимно отталкиваются, то с увеличением  $\Theta$  уменьшаются  $K_p$  и  $|\Delta G_{адс}|$ . Опыт показывает, что с увеличением  $\Theta$  на никеле константа равновесия адсорбции возрастает, а на серебре и платине — уменьшается.

Таблица 8.2

Теплота образования окислов и адсорбции кислорода некоторыми металлами

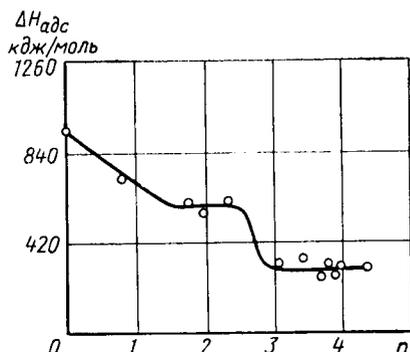


Рис. 8.2. Зависимость теплоты адсорбции кислорода от числа слоев атомов кислорода на никеле при  $300^\circ \text{K}$ .

Металл	Окисел	Теплота образования окисла в кдж/моль	Теплота адсорбции кислорода в кдж/моль
Ag	$\text{Ag}_2\text{O}$	—30,5	—226
Pd	$\text{PdO}$	—88,0	—101
Pt	$\text{PtO}_2$	—71,0	—111
Cu	$\text{CuO}$	—172	—500
Co	$\text{CoO}$	—240	—500
Ni	$\text{NiO}$	—245	—628
Fe	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	—277	—
W	$\text{WO}_3$	—280	—628

При низких температурах возможно существование физической и химической адсорбции кислорода на поверхности металла.

Количественно адсорбция характеризуется теплотой адсорбции, которая зависит от коэффициента заполненности поверхности  $\Theta$ .

Как правило, с увеличением  $\Theta$  теплота адсорбции уменьшается. Зависимость теплоты адсорбции кислорода при  $300^\circ \text{K}$  от числа слоев  $n$  кислорода на никеле приведена на рис. 8.2.

В справочниках [9] обычно приводят значения теплоты адсорбции при наиболее низкой степени заполненности поверхности. Некоторые данные по теплоте образования окислов и адсорбции кислорода приведены в табл. 8.2.

Значения теплот адсорбции на начальном ее этапе всегда больше теплот образования соответствующих окислов. Кроме того, энергетически более выгодна связь металл—кислород адсорбированный, чем связь металл—кислород в окисле.

Таким образом, взаимодействие металла с кислородом начинается с адсорбции кислорода.

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

Атомы кислорода на поверхности металла можно рассматривать как двумерный газ, который может диффундировать как по границам зерен металла, так и по всему объему. По данным Таммана, энергия поверхностной (граничной) диффузии меньше объемной:

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

Под действием концентрационных сил атомы кислорода проникают внутрь металла. Изменение температуры в различной мере влияет на изменение коэффициентов поверхностной и объемной диффузии. Из уравнения изобары процесса (1.52) можно сделать вывод, что при низких температурах преобладает граничная диффузия кислорода, а при высоких — объемная (рис. 8.3).

При диффузии кислорода по объему металла атомы металла и кислорода перестраиваются так, чтобы пространственное распределение этих двух видов атомов было очень близким к тому, которое имеется в окисле. Такая перестройка требует значительной энергии активации.

Хемосорбированный кислород и кислород окисла не всегда имеют четкое различие. На поверхности жидкого металла или достаточно крупного кристалла окислы имеют определенную структуру, которую можно обнаружить рентгено- или электронографическими методами. В том случае, когда металл настолько измельчен, что размеры частиц не превышают нескольких элементарных кристаллических ячеек или же масса металла пориста, а поры сообщаются с окружающей средой, отличить хемосорбированный кислород от кислорода окислов практически невозможно.

Хемосорбированный кислород изменяет физические и химические свойства металла. Например, поверхностная пленка кислорода может вызвать значительный рост коэффициента упрочнения металла при одновременном увеличении хрупкости, увеличение угла смачивания металла окислами (как своими, так и окислами других металлов), повышение химической стойкости металла в различных средах.

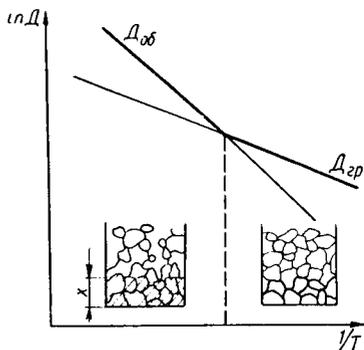
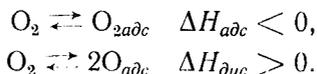


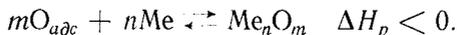
Рис. 8.3. Характер преобладающей диффузии кислорода в зависимости от температуры

## Термодинамика газового окисления металлов

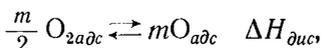
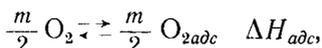
Процесс окисления металлов начинается с адсорбции кислорода и его диссоциации на поверхности металла:



Адсорбированный атомарный кислород вступает во взаимодействие с атомами металла:



Разделить эти три процесса практически невозможно. Обычно их суммируют и рассматривают процесс окисления без деления на этапы:



Энергия адсорбции кислорода на поверхности металлов и энергия его диссоциации имеют одинаковую величину, но различные знаки. В связи с тем, что  $\Delta H_{\text{адс}}$  для большинства металлов неизвестна, в предварительных термодинамических расчетах  $\Delta H_{\text{адс}}$  и  $\Delta H_{\text{дис}}$  не учитывают.

Вероятность самопроизвольного протекания реакции окисления определяется изменением термодинамических потенциалов ( $\Delta F$ ,  $\Delta G$ ,  $\mu$ ).

При расчетах процессов окисления в качестве независимых параметров принимают температуру и давление кислорода в газовой среде. Эта система описывается изобарно-изотермическим потенциалом  $\Delta G$  (свободной энтальпией). Знак  $\Delta G$  зависит от записи направления реакции:  $\Delta G$  прямой реакции =  $-\Delta G$  обратной реакции.

Для устранения путаницы в знаках и получения возможности сравнивать константы равновесия реакции окисления принято писать так, чтобы свободный кислород с коэффициентом, равным 1, находился в правой части



В этом случае константа равновесия принимает вид  $K_p = p_{\text{O}_2}$  (при отсутствии растворов),

$$\Delta G_p = -RT \ln K_p = -RT \ln p_{\text{O}_2}.$$

Диссоциация любого устойчивого окисла сопровождается поглощением энергии ( $\Delta H > 0$ ). Чем больше энергии необходимо затратить для восстановления окисла, тем больше  $\Delta G_p$  по абсолютной величине.

Таким образом, величина  $\Delta G_p$  характеризует термодинамическую прочность окислов (или, что то же самое, средство металлов

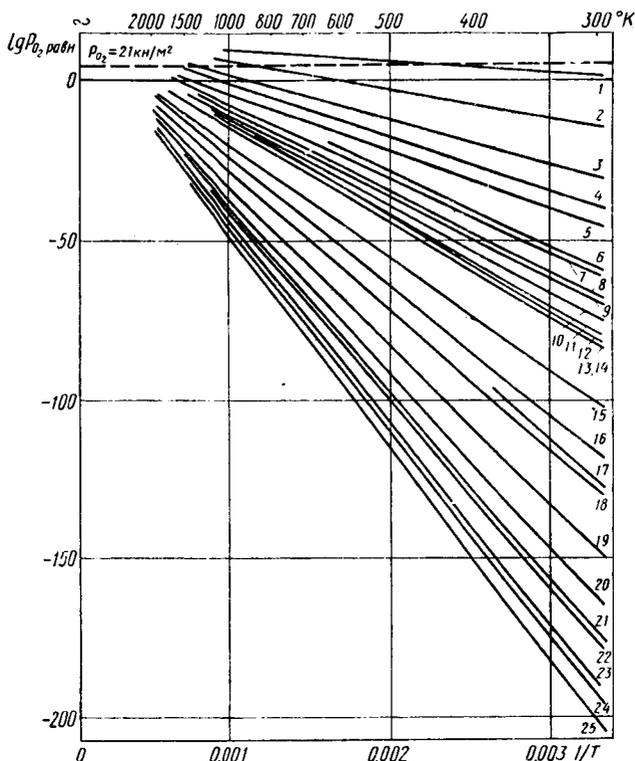
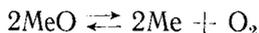


Рис. 8.4. Стандартная свободная энтальпия образования окислов металлов для реакции с 1 молем кислорода:

1 —  $\text{Ac}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{IrO}_2$ ; 3 —  $\text{OsO}_2$ ; 4 —  $\text{CuO}$ ; 5 —  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; 6 —  $\text{PbO}$ ; 7 —  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ; 8 —  $\text{NiO}$ ; 9 —  $\text{CoO}$ ; 10 —  $\text{CdO}$ ; 11 —  $\text{FeO}$ ; 12 —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 13 —  $\text{WO}_3$ ; 14 —  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; 15 —  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ; 16 —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 17 —  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 18 —  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; 19 —  $\text{TiO}_2$ ; 20 —  $\text{TiO}$ ; 21 —  $\text{ZrO}_2$ ; 22 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 23 —  $\text{SrO}$ ; 24 —  $\text{MgO}$ ; 25 —  $\text{CaO}$

к кислороду). Величина свободной энтальпии зависит от температуры и определяется по формуле (1.54). Для реакции типа



изменение энтропии<sup>1</sup>  $\Delta S_p > 0$ . Следовательно, с увеличением

<sup>1</sup> В реакциях диссоциации для абсолютного большинства устойчивых окислов металлов значение  $\Delta S > 0$ . Исключение составляют реакции диссоциации окиси и двуокиси углерода с образованием свободного углерода, а также некоторые реакции диссоциации субокислов металлов.

температуры значение  $\Delta G$  будет уменьшаться. Зависимость свободной энтальпии от температуры удобнее всего строить в координатах  $\Delta G (-RT \ln p_{O_2}) - T$ . При отсутствии фазовых превращений зависимость между  $\Delta G$  и  $T$  получается линейной. Тангенс угла наклона пропорционален изменению энтропии системы при диссоциации окисла ( $\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\Delta S$ ).

Часто при расчетах необходимо знать зависимость константы равновесия от температуры. Для этого случая следует построить

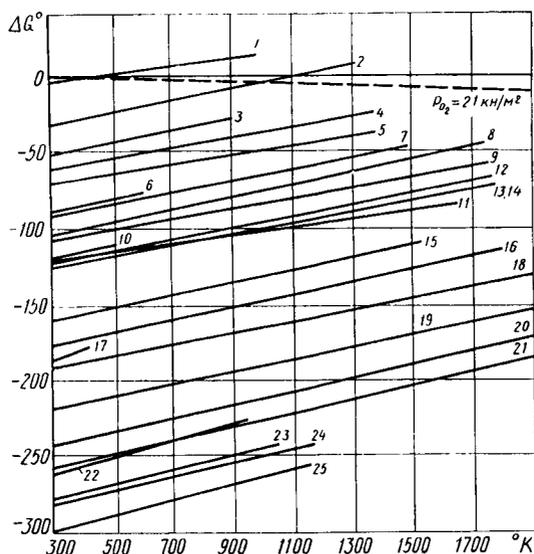


Рис. 8.5. Влияние температуры на давление диссоциации окислов металлов (см. обозначения к рис. 8.4)

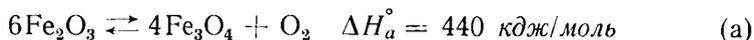
график  $\ln p_{O_2} - \frac{1}{T}$ . Зависимость между константой равновесия и температурой в этих координатах описывается прямой линией с тангенсом угла наклона, равным  $\frac{\Delta H}{RT^2}$ .

Наклон прямых меняется в точках фазовых превращений. Изменение свободной энтальпии и константы равновесия от температуры приведены на рис. 8.4 и 8.5.

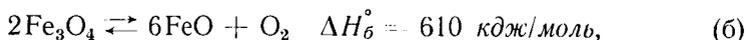
Металлы с переменной валентностью образуют с кислородом несколько окислов. Например, железо образует группу окислов  $FeO - Fe_3O_4 - Fe_2O_3 - FeO_3$ ; титан —  $TiO - Ti_2O_3 - Ti_3O_5 - TiO_2$ , медь —  $Cu_2O - CuO$  и т. д. Чем выше валентность металла в окисле, тем больше свободная энергия его образования из металла и кислорода, а это влечет за собой уменьшение термодинамической устойчивости высших окислов.

## Система Fe—O

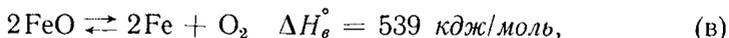
Изменение устойчивости окислов железа проследим по диссоциации окиси железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которая является очень неустойчивой и легко разлагается при нагреве:



$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{26066}{T} + 14,70,$$

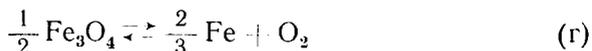


$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{32056}{T} + \lg T + 9,55, \quad (8.6)$$



$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{26868}{T} + \lg T + 3,4. \quad (8.7)$$

При низких температурах возможна реакция диссоциации магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  непосредственно на кислород и железо:



$$\Delta H_e^\circ = 557,58 \text{ кдж/моль},$$

$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{28264}{T} + \lg T + 5,076.$$

Значения упругости диссоциации различных окислов железа приведены в табл. 8.3.

Термодинамические расчеты показывают, что железо не может сосуществовать одновременно со всеми своими окислами. Действительно, для системы  $\text{Fe} \text{---} \text{FeO} \text{---} \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{---} \text{O}$  число степеней свободы  $c = -1$ . Это означает, что такая система не может существовать ни при каких значениях температур и концентраций кислорода. В случае исчезновения одной фазы  $c = 0$ .

Таблица 8.3

Упругость диссоциации окислов железа

T в °K	$\lg p_{\text{O}_2}$			
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$	$\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$
700	-22,50	-33,4	-32,15	-32,5
845	-16,10	-25,4	-25,48	-23,8
1200	-7,00	-14,10	-15,90	-14,25
2000	+1,70	-4,15	-6,70	-5,72

Такая система существует при строго определенной температуре и давлении  $p_{O_2}$ . Изменение одного из параметров изменяет общее число фаз системы. При низких температурах закись железа термодинамически неустойчива и распадается



Повышение температуры способствует исчезновению либо Fe, либо  $Fe_3O_4$  (рис. 8.6). В точке А сосуществуют четыре фазы:

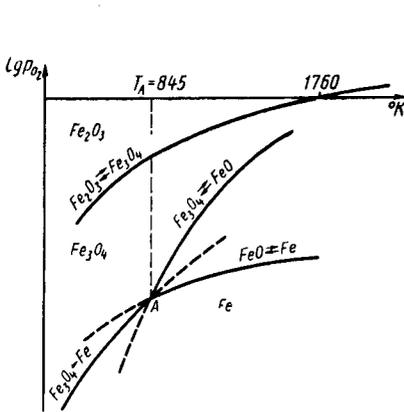


Рис. 8.6. Влияние температуры на упругость диссоциации окислов железа

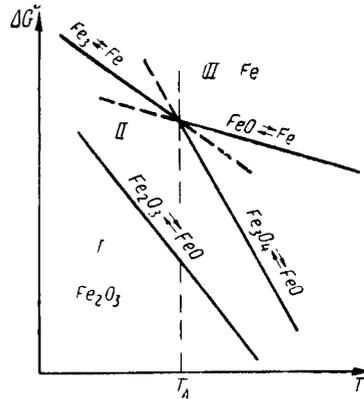
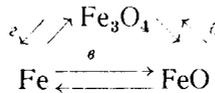


Рис. 8.7. Зависимость стандартной свободной энтальпии окислов железа от температуры

Fe,  $Fe_3O_4$ , FeO и  $O_2$ . Температуру  $T_A$  можно определить из условия сосуществования фаз:



$$(\lg p_{O_2})_{Fe_3O_4} - (\lg p_{O_2})_{FeO} = (\lg p_{O_2})_{Fe}$$

После подстановки значений упругости диссоциации окислов железа, например, из формул (8.6) и (8.7) получаем

$$-\frac{32\,056}{T_A} + \lg T_A + 9,55 = -\frac{26\,868}{T_A} + \lg T_A + 3,4,$$

откуда  $T_A = 845^\circ \text{ K}$ .

Зависимость свободной энтальпии окислов железа от температуры приведена на рис. 8.7. Каждая кривая соответствует равновесному состоянию многовариантных систем, т. е. условию  $\Delta G^\circ = 0$ , и показывает зависимость от температуры стандартного изменения изобарного потенциала  $\Delta G^\circ$ , отнесенного к молу  $O_2$ . В области I устойчива окись железа  $Fe_2O_3$ , в области II — магнетит, а в области III устойчиво свободное железо.

## Рост окисной пленки

Оксиды, образовавшиеся 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.

$$\frac{V_{ок}}{V_M} > 1 \text{ или } \frac{V_{ок}}{V_M} = \frac{M_{ок}\rho_M}{M_M\rho_{окт}} > 1,$$

где  $V$  — молекулярный объем металла (оксида);

$M$  — молекулярная масса металла (оксида);

$\rho$  — плотность металла (оксида);

$t$  — число атомов металла в молекуле оксида.

В табл. 8.4 приведены значения отношений объемов оксида металла и металла.

Таблица 8.4

Отношения объемов оксида металла и металла

Металл	Оксид	$V_{ок}/V_M$	Металл	Оксид	$V_{ок}/V_M$	Металл	Оксид	$V_{ок}/V_M$
K	K <sub>2</sub> O	0,48	Nb	NbO	1,57	V	VO <sub>2</sub>	1,96
Li	Li <sub>2</sub> O	0,57	Ag	AgO	1,58	Co	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,00
Na	Na <sub>2</sub> O	0,59	Zn	ZnO	1,58	Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,02
Ca	CaO	0,63	Zr	ZrO	1,60	Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2,09
Ba	BaO	0,73	Cu	Cu <sub>2</sub> O	1,67	Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14
Mg	MgO	0,79	Be	BeO	1,67	Mo	MoO <sub>2</sub>	2,18
Pb	PbO	1,15	Cu	CuO	1,74	Ta	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,32
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,31	Co	CoO	1,75	Co	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,42
Sn	SnO <sub>2</sub>	1,33	Ti	TiO <sub>2</sub>	1,76	Nb	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,81
Ni	NiO	1,52	Fe	FeO	1,77	W	WO <sub>3</sub>	3,36
Pt	PtO	1,56	W	WO <sub>2</sub>	1,86	Mo	MoO <sub>3</sub>	3,45

Если отношение  $\frac{V_{ок}}{V_M} > 2 \div 2,5$ , 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, которое может происходить двумя путями: перемещением 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 притягивают катионы металла с наружного слоя окисла, где они совместно образуют дополнительный слой окислов. На освободившихся местах остаются вакансии (пустоты), которые перемещаются в окисный слой. В частности, они могут собираться на границе металл—окисел и образовывать поры. Подобный механизм перемещения катионов металла в окисном слое наблюдается в окиси меди  $\text{CuO}$ , а также в магнетите  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , частично в закиси никеля  $\text{NiO}$  и т. д.

Напротив, в закиси железа  $\text{FeO}$ , в рутиле  $\text{TiO}_2$ , в окиси никеля  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и т. д. преобладает механизм диффузии кислорода через слой окислов по вакантным местам анионов кислорода к поверхности металла.

В этом случае поверхностный слой окисных пленок повторяет вид исходной поверхности металла, а также «наследует» внутренние напряжения поверхности металла.

В зависимости от механизма переноса окислителя скорость роста окисной пленки описывается 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 этом случае практически не зависит от толщины пленки и описывается уравнением химической реакции первого порядка:

$$\frac{dh}{d\tau} = K_v c,$$

где  $h$  — толщина образующейся пленки;

$\tau$  — продолжительность окисления;

$K_v$  — константа скорости химической реакции;

$c$  — концентрация окислителя на поверхности металла.

После разделения переменных и интегрирования получаем

$$h = K_v \tau + \text{const},$$

т. е. линейный закон роста.

Линейный закон роста окисных пленок наблюдается при окислении на воздухе щелочных металлов, магния (рис. 8.8), вольфрама и молибдена, окислы которых при высоких температурах возгораются, а также сплавов, содержащих значительное количество этих металлов.

**Рост защитной пленки.** Защитные пленки затрудняют диффузию кислорода к поверхности металла, в результате чего их рост замедляется с увеличением толщины пленки.

Процесс образования сплошной защитной пленки может протекать в следующей последовательности:

1. Переход ионов и электронов из металла в окисел:



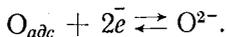
2. Перемещение ионов  $\text{Me}^{n+}$  и электронов в слое окисла  $\text{Me}_n\text{O}_m$ .

3. Перенос кислорода к поверхности раздела окисная пленка—газ.

4. Адсорбция кислорода на поверхности окисной пленки

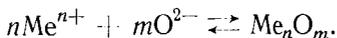


5. Ионизация адсорбированного кислорода



6. Перемещение ионов  $\text{O}^{2-}$  в слое окисла  $\text{Me}_n\text{O}_m$ .

7. Реакция образования окисла



Реакции (2) и (6) протекают параллельно, другие — последовательно. Суммарная скорость процесса определяется скоростью самой медленной реакции: при низких температурах — это диффузия анионов и катионов, при высоких — реакция окисления.

В первом случае скорость роста пленки описывается формулой

$$\frac{dh}{d\tau} = K_D \frac{c_0 - c}{h},$$

где  $K_D$  — коэффициент диффузии аниона кислорода (например, в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  или  $\text{FeO}$ ) или иона металла (например, в  $\text{CuO}$ ) в окисной пленке;

$c_0, c$  — концентрация кислорода на внешней и внутренней поверхности окисной пленки.

После разделения переменных и интегрирования получаем

$$h^2 = K_2\tau + \text{const},$$

т. е. *параболический закон роста*.

Этот закон для окисления железа при различных температурах приведен на рис. 8.9.

Во втором случае, когда скорость роста пленки ограничивается скоростью реакции окисления и диффузией, суммарная скорость определяется равенством скоростей диффузионного и кинетического процессов:

$$K_2c = K_D \frac{c_0 - c}{h}$$

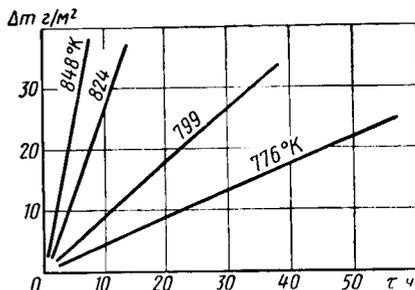


Рис. 8.8. Линейный закон роста пленки окиси магния на воздухе

или

$$c = \frac{K_D}{K_D + K_v h} c_0.$$

Подставив значение  $c$  в уравнение (5.1), получаем

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{K_D K_v}{K_D + K_v h} c_0.$$

После разделения переменных и интегрирования

$$\frac{h^2}{2K_D} + \frac{h}{K_v} = c_0 \tau + \text{const}$$

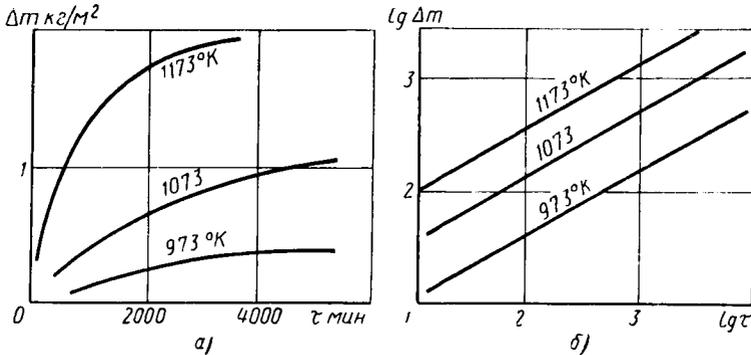


Рис. 8.9. Параболический закон роста пленки окиси железа на воздухе:

а — в нормальных координатах; б — в логарифмических координатах

и

$$K_1 h^2 + K_2 h = K_1 K_2 \tau + \text{const},$$

(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% С) при 1073° К на воздухе насыщенном парами воды, представлен на рис. 8.10.

Следует отметить, что окисление ряда металлов при изменении внешних условий происходит по разным законам и должно определяться для каждого конкретного случая. Кроме того, на характер окисления металлов очень влияют примеси. 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.

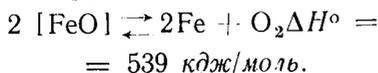
**Окисление поверхности металлов при образовании растворов.** Переход окисла в раствор изменяет число степеней свободы химически реагирующей системы. Это изменение наблюдается

до тех пор, пока раствор не станет насыщенным и окисел не выделится отдельной фазой. Количество выделившейся фазы на условии равновесия не сказывается.

Если бы металл растворял все свои окислы, то для большинства случаев рассчитать процесс окисления металла было бы невозможно. Однако экспериментально установлено, что металл растворяет только свои низшие окислы (например, FeO в Fe), а также окислы, обладающие полупроводниковыми свойствами (например, Si<sub>2</sub>O в Si).

Чистые металлы, как правило, не растворяют окислов других металлов. Последнее обстоятельство существенно облегчает расчеты.

В качестве примера рассмотрим процесс окисления железа при высокой температуре (выше 845° K) с образованием закиси железа, растворяющейся в металле. (Растворы компонентов в металле будем обозначать в квадратных скобках, в шлаке — в круглых):



Константа равновесия этой реакции

$$K_p = p_{\text{O}_2} = p'_{\text{O}_2} \frac{a_{\text{Fe}}^2}{a_{\text{FeO}}^2} = f(T, N_{\text{FeO}}),$$

где  $p_{\text{O}_2}$  — давление кислорода в равновесной системе без учета образования растворов;

$p'_{\text{O}_2}$  — давление кислорода в равновесной системе при наличии растворов;

$a_{\text{Fe}}$  и  $a_{\text{FeO}}$  — активность железа и закиси железа в растворе.

С учетом формулы (2.20) константу равновесия можно записать в виде

$$K_p = p'_{\text{O}_2} \frac{\left( \frac{[N_{\text{Fe}}]}{[N_{\text{Fe}}]_{\text{нас}}} \right)^2}{\left( \frac{[N_{\text{FeO}}]}{[N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}}} \right)^2}.$$

Растворимость закиси железа в железе можно описать уравнением акад. Н. Н. Доброхотова:

$$\lg [N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}} = -\frac{6000}{T} + 1,36.$$

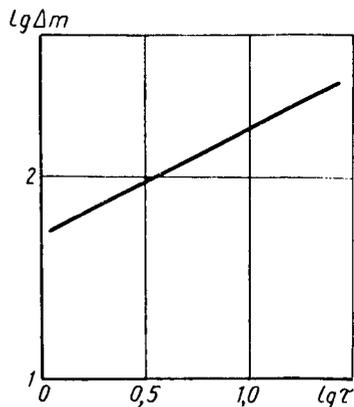


Рис. 8.10. Степенной закон роста окислы на углеродистой стали (0,6% C) при 1073° K

При 2000° К

$$\lg [N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}} = \bar{2},36, \quad [N_{\text{FeO}}] = 0,023.$$

Если молекулярные массы компонентов близки, т. е.  $M_A \approx \approx M_B \approx M_C \approx \dots$ , то мольные проценты можно заменить массовыми. Если концентрация вещества приближается к 100% (массовым или мольным), то его активность стремится к 1.

В рассматриваемом примере  $N_{\text{Fe}} = 0,977$ , поэтому можно принять  $a_{\text{Fe}} = \frac{0,977}{1,00} \approx 1$ . Тогда

$$K_p = p'_{\text{O}_2} \frac{[N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}}^2}{[N_{\text{FeO}}]^2}.$$

Давление кислорода над железом в этом случае

$$p'_{\text{O}_2} = K_p \frac{[N_{\text{FeO}}]^2}{[N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}}^2}$$

или

$$\lg p'_{\text{O}_2} = \lg K_p - 2 \lg [N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}} + 2 \lg [N_{\text{FeO}}]. \quad (8.8)$$

Первые два члена правой части этого уравнения при постоянной температуре являются постоянными. Следовательно, давление кислорода над системой [FeO]—Fe будет определяться концентрацией закиси железа в железе. Если  $[N_{\text{FeO}}] \rightarrow [N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}}$ , то

$$\lg p'_{\text{O}_2} = \lg K_p = \lg p_{\text{O}_2} \text{ и } p'_{\text{O}_2} = p_{\text{O}_2}.$$

Этот случай совпадает с рассмотренным ранее окислением железа без образования раствора. Совершенно иначе протекает окисление, если  $[N_{\text{FeO}}] \rightarrow 0$ . В этом случае

$$\lg p'_{\text{O}_2} \rightarrow -\infty$$

и

$$p'_{\text{O}_2} \rightarrow 0,$$

$$\Delta G = -RT \ln p'_{\text{O}_2} \rightarrow \infty.$$

Таким образом, окисление железа, не содержащего растворенной закиси, будет протекать при бесконечно малой концентрации кислорода. Графическую зависимость давления кислорода в системе [FeO]—Fe можно построить по формуле (8.8) с учетом формулы (8.7):

$$\lg p'_{\text{O}_2} = -\frac{20868}{T} + \lg T + 2,04 + 2 \lg [N_{\text{FeO}}].$$

Зависимость парциального давления кислорода над железом от концентрации растворенной закиси железа приведена на рис. 8.11.

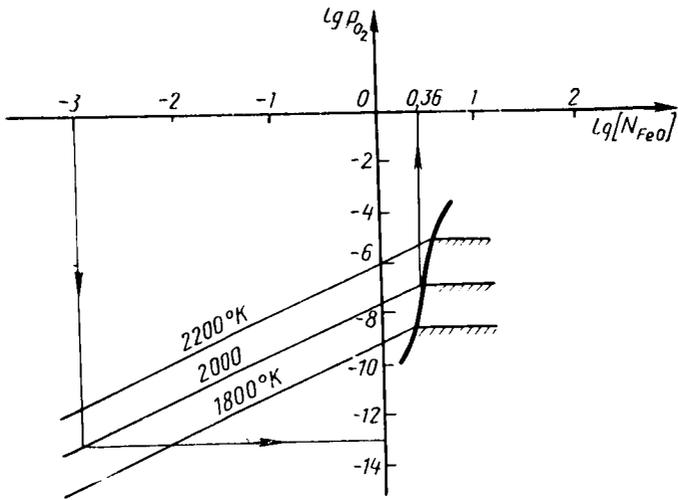


Рис. 8.11. Зависимость давления кислорода от концентрации закиси железа в железе при равновесии системы

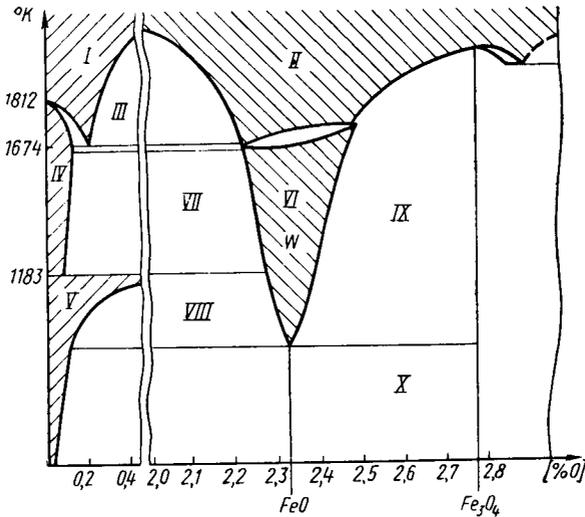


Рис. 8.12. Диаграмма состояния Fe—O:

*I, II* — жидкие растворы соответственно FeO в Fe и в Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; *III* — два насыщенных расплава (*I*) и (*II*); *IV, V* — твердые растворы соответственно FeO в  $\gamma$ -Fe и  $\alpha$ -Fe; *VI* — твердый раствор FeO в магнетите (*W* — вьюстит); *VII, VIII* — насыщенные твердые растворы соответственно FeO в  $\gamma$ -Fe и  $\alpha$ -Fe; *IX, X* — насыщенные твердые растворы соответственно гематита в магнетите

Металлы, растворяющие свои окислы, обладают неограниченным сродством к кислороду при  $[N_{MeO}] \rightarrow 0$ .

Если металл образует ряд окислов, то при расчете равновесия систем  $Me-O$  надо учитывать, что окислы могут взаимно растворяться друг в друге. Например, окислы железа неограниченно взаимно растворимы в жидком состоянии и ограниченно — в твердом (рис. 8.12). Поэтому состав окалины железа зависит от темпе-

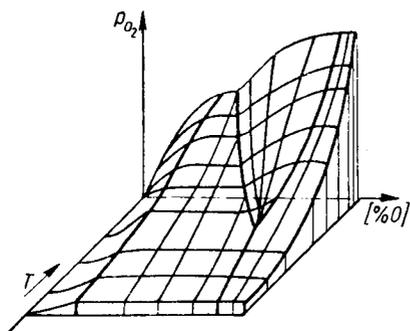


Рис. 8.13. Пространственная диаграмма давления кислорода над железом

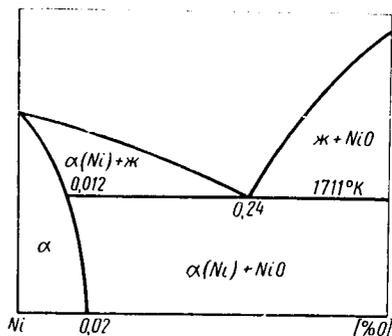


Рис. 8.14. Диаграмма состояния Ni—O

ратуры и давления кислорода, а  $\lg p_{O_2}$  — от количества кислорода, растворенного в металле.

Из диаграммы Fe—O следует, что растворимость кислорода в железе резко возрастает при  $1183^\circ K$  и уменьшается с понижением температуры. Выделяющиеся из твердого насыщенного раствора кристаллы закиси железа, а ниже  $845^\circ K$  — кристаллы магнетита, являясь концентраторами напряжений, снижают прочность железа и его сплавов.

Пространственная диаграмма зависимости равновесного давления кислорода над металлом от температуры и концентрации кислорода в металле приведена на рис. 8.13.

В отличие от системы Fe—O растворимость кислорода в никеле с понижением температуры увеличивается (рис. 8.14). Поэтому количество кислорода, растворенное в никеле, в меньшей степени влияет на механические свойства металла после охлаждения.

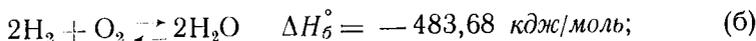
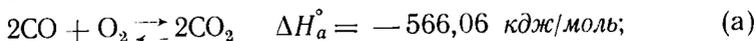
### § 3. ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ФОРМЫ

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 полости формы органические добавки способствуют созданию нейтральной или восстановитель-

ной атмосферы в результате образования  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  и т. д. 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.

**Реакции в атмосфере литейной формы.** Полость формы до заливки, как правило, содержит воздух и некоторое количество паров воды. При заливке металла в результате термической диссоциации органических компонентов формы и их окисления выделяется большое количество различных газов. Основными из них являются  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Азот не участвует в газовых реакциях и действует только как разбавитель реагирующих газов, поэтому в дальнейших расчетах его не учитываем.

Между оставшимися газами возможны следующие реакции:



Теплоемкость и энтропии газов, участвующих в реакциях:

$$C_{p\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$S_{\text{H}_2}^\circ = 130,6 \text{ дж/(моль} \cdot \text{град)};$$

$$C_{p\text{O}_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$S_{\text{O}_2}^\circ = 205,3 \text{ дж/(моль} \cdot \text{град)};$$

$$C_{p\text{H}_2\text{O}} = 30 + 10,71 \cdot 10^{-3} T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 188,74 \text{ дж/(моль} \cdot \text{град)};$$

$$C_{p\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$S_{\text{CO}}^\circ = 197,4 \text{ дж/(моль} \cdot \text{град)};$$

$$C_{p\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} T + 8,53 \cdot 10^5 T^{-2}$$

$$S_{\text{CO}_2}^\circ = 213,6 \text{ дж/(моль} \cdot \text{град)}.$$

Для нахождения общих условий равновесия указанных реакций необходимо знать зависимость их константы равновесия от температуры. Ее можно определить из совместного решения уравнений (1.49) и (1.55):

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G}{19,15T} = -\frac{\Delta H_{298,2}^\circ}{19,15T} + \frac{\Delta S_{298,2}^\circ}{19,15} - \frac{\Delta aM_0 + \Delta bM_1 + \Delta c'M - 2}{19,15}.$$

Для реакции (а)

$$\Delta S_{298,2}^{\circ} = 2S_{\text{CO}_2}^{\circ} - 2S_{\text{CO}}^{\circ} - S_{\text{O}_2}^{\circ} = -179,2 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)};$$

$$\Delta a = 2a_{\text{CO}_2} - 2a_{\text{CO}} - a_{\text{O}_2} = 0;$$

$$\Delta b = 2b_{\text{CO}_2} - 2b_{\text{CO}} - b_{\text{O}_2} = 6,49 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = 2c'_{\text{CO}_2} - 2c'_{\text{CO}} - c'_{\text{O}_2} = -12,37 \cdot 10^5,$$

где  $a, b, c'$  — соответствующие коэффициенты уравнений теплоемкости;

$M_0, M_1, M_2$  — коэффициенты, определяемые по табл. 1.3. Окончательно получаем

$$\lg K_{p_a} = \frac{29600}{T} - 9,36 - \frac{6,49 \cdot 10^{-3} M_1 - 12,37 \cdot 10^5 M_{-2}}{19,15}.$$

Для  $1000^{\circ} \text{K}$   $M_1 = 0,2463$ ,  $M_{-2} = 0,2783$  и

$$\lg K_{p_{a1000}} = \frac{29600}{T} - 9,26.$$

Аналогично,

$$\lg K_{p_b1000} = \frac{25200}{T} - 5,11,$$

$$\lg K_{p_{\delta1000}} = -\frac{2145}{T} + 1,994.$$

Рассмотрим влияние температур и концентраций газов на величину давления кислорода при равновесии. Константы равновесия для реакций (а) и (б) имеют вид

$$K_{p_a} = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}, \quad K_{p_b} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}$$

или

$$(\lg p_{\text{O}_2})_a = -\lg K_{p_a} + 2 \lg \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

и

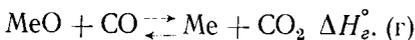
$$(\lg p_{\text{O}_2})_b = -\lg K_{p_b} + 2 \lg \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

Отношения  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$  и  $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$  характеризуют окислительную способность газовой атмосферы литейной формы. При постоянной температуре увеличение окислительной способности газовой атмосферы вызывает повышение давления кислорода при равновесии и наоборот (рис. 8.15).

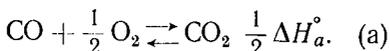
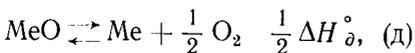
Чем меньше сродство металла к кислороду, тем больше давление кислорода при равновесии и тем большая окислительная способность газовой среды необходима для окисления металла.

Восстановление окислов происходит в случае, если восстановительная способность газовой атмосферы литейной формы превышает некоторую определенную величину. Процесс восстановления окислов сопровождается непрерывным увеличением окислительной способности атмосферы. Если не поддерживать заданный состав газовой атмосферы, то в некоторый момент времени восстановление может прекратиться полностью.

Восстановление окислов металла в газовой атмосфере рассмотрим на примере взаимодействия окислов металла с окисью углерода:



Эту реакцию можно представить как сумму двух реакций:



Энтальпия реакции (г) определяется по правилу Гесса:

$$\Delta H_s^\circ = \frac{1}{2} (\Delta H_d^\circ + \Delta H_a^\circ).$$

При равновесии парциальное давление кислорода во всех точках системы одинаково. Следовательно.

$$(p_{\text{O}_2})_d = (p_{\text{O}_2})_a.$$

Так как  $(p_{\text{O}_2})_d = K_{p_d}$  (без учета образования растворов окислов в металле), то

$$K_{p_a} = \frac{1}{K_{p_d}} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2}$$

и

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \sqrt{K_{p_d} K_{p_a}}.$$

Если

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} > \sqrt{K_{p_d} K_{p_a}},$$

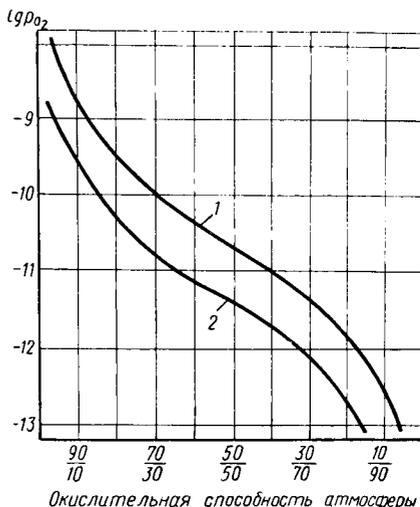


Рис. 8.15. Изменение давления кислорода в зависимости от окислительной способности атмосферы при 1000° К в системах:

1 —  $\text{CO}-\text{O}_2$ ; 2 —  $\text{H}_2-\text{O}_2$

то металл окисляется; если

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} < \sqrt{K_{p_d} K_{p_a}},$$

то металл восстанавливается из окислов.

Например, логарифм парциального давления кислорода над окисью меди  $\text{CuO}$ , окисью свинца  $\text{PbO}$  и закисью никеля  $\text{NiO}$  при  $1000^\circ \text{C}$  соответственно равен:  $-10,2$ ,  $-12,3$  и  $-14,3$ . Если эти значения давлений нанести на диаграмму равновесия реакции догорания окиси углерода при той же температуре, то можно определить состав газовой атмосферы, необходимый для восстановления указанных окислов металла (рис. 8.16).

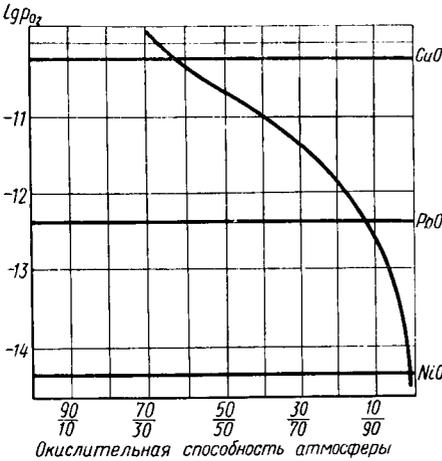


Рис. 8.16. Равновесное давление кислорода в системе  $\text{CO}-\text{MeO}$  при  $1000^\circ \text{C}$

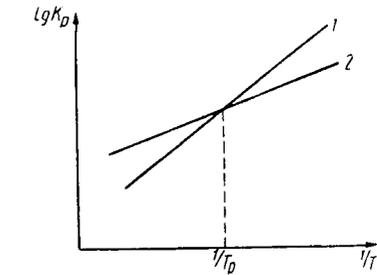


Рис. 8.17. Изменение константы равновесия реакции  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  (1) и  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  (2) в зависимости от температуры

Аналогично процесс восстановления металла из окислов протекает в системе  $\text{H}_2-\text{O}_2$ .

Наличие растворов окислов в металле смещает парциальное давление кислорода при равновесии в газовой атмосфере формы в сторону более низких значений (или требует повышения восстановительной способности газовой атмосферы по сравнению с равновесной).

При изменении температуры реакций (а) и (б) константы равновесия меняются, причем  $K_{p_a}$  в большей степени, чем  $K_{p_d}$  (рис. 8.17).

При температуре  $T_p$  они сравниваются. В этом случае

$$\lg K_{p_a} = \lg K_{p_b}$$

и

$$\frac{29600}{T_p} - 9,26 = \frac{25200}{T_p} - 5,11,$$

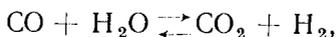
откуда  $T_p = 1060^\circ \text{C}$ . Точное значение  $T_p = 1083^\circ \text{C}$  ( $810^\circ \text{C}$ ).

Из графика следует, что при температурах более  $1083^\circ \text{C}$  водо-

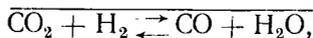
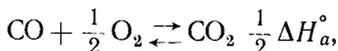
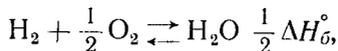
род обладает большим сродством к кислороду, чем углекислый газ. Таким образом, восстановление окислов металлов при температурах менее 1000—1100° К происходит преимущественно окисью углерода, а свыше 1000—1100° К — водородом. Сказанное справедливо только для стандартных условий, когда исходные и конечные вещества представляют собой чистые идеальные газы при давлении 1 ат. Если система является смесью газов с различными парциальными давлениями, то для определения направления процесса необходимо пользоваться полным уравнением изотермы химической реакции (1.48); например, для реакции (г)

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{f_{\text{CO}_2}}{f_{\text{CO}}} - \ln K_{p_g} \right).$$

Свободный водород в полости формы до заливки ее металлом практически отсутствует. Однако он может образоваться в результате реакции Гана



которую можно рассматривать как разность двух процессов:



$$\Delta H_g^\circ = \frac{1}{2} (\Delta H_b^\circ - \Delta H_a^\circ) = 41,19 \text{ кдж/моль}$$

и

$$K_{p_g} = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} = \sqrt{\frac{K_{p_b}}{K_{p_a}}}.$$

При  $T = 1083^\circ \text{ К}$   $K_{p_g} = 1$ .

В формулу  $K_{p_g}$  входят четыре переменные величины, которые связаны одним уравнением

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}} = p.$$

В общем случае это уравнение относительно  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  не решается.

Систему можно решить, если задать начальные концентрации  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$ ,  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ . Тогда получим два дополнительных уравнения:

$$p'_{\text{CO}} + p'_{\text{CO}_2} = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2},$$

$$p'_{\text{H}_2} + p'_{\text{H}_2\text{O}} = p_{\text{H}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Обозначив  $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = a$  и  $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} = b$  и решая систему из 4-х уравнений, получим

$$a = bK_{p_g}.$$

Данная формула описывает семейство прямых, выходящих из одной точки (рис. 8.18). При  $T = 1083^\circ \text{K}$   $a = b$ , т. е. сродство с кислородом у водорода и окиси углерода одинаково. С ростом температуры реакции смещаются в сторону образования окиси углерода и паров воды, а с понижением — свободного водорода и двуокиси углерода.

Как следует из рис. 8.18, при постоянном отношении  $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$  повышение температуры в полости литейной формы вызывает уменьшение восстановительной способности газовой атмосферы формы (пониже-

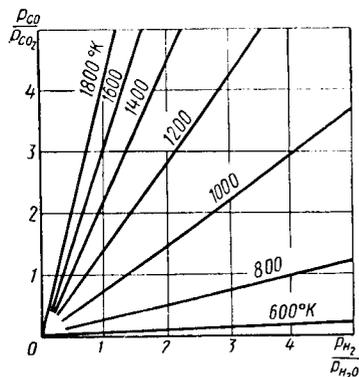


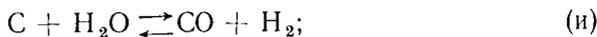
Рис. 8.18. Зависимость отношений равновесных давлений газов в системе  $\text{H}_2\text{—H}_2\text{O—CO—CO}_2$  от температуры

ние  $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$ ). Таким образом, пары воды способствуют окислению поверхности отливки. Этому же способствует повышенная растворимость водорода в металлах, которая смещает равновесие реакции (б) влево.

**Реакции окисления твердого углерода.** Углерод в литейной форме может находиться в свободном (аморфный, коллоидальный и кристаллический графит, кокс, сажа и т. д.) и в связанном состоянии (олифа, декстрин, бакелит и прочие органические соединения).

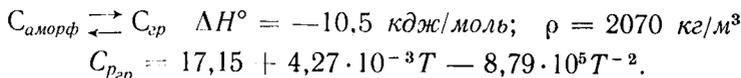
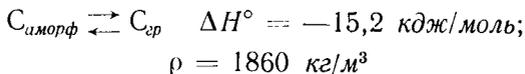
Окисление сложных органических соединений, применяемых в литейном производстве, не исследовано до настоящего времени. Однако общие закономерности окисления углерода в форме могут быть выявлены на примере взаимодействия графита с различными газами.

В газовой среде в полости формы всегда присутствуют  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Между ними и углеродом возможны следующие реакции:



Углерод в различных состояниях обладает различной внутренней энергией, например, аморфный углерод, имея сильно развитую поверхность, обладает избыточной энергией по сравнению с кри-

сталлическим углеродом. Переход из аморфного состояния в графитообразное сопровождается выделением энергии



В дальнейших расчетах допускается, что углерод находится в виде графита.

С учетом теплоемкостей  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  определяем константы равновесия реакций (е)—(к) в зависимости от температуры (рис. 8,19):

$$\lg K_{p_e} = \frac{20594}{T} + 0,4;$$

$$\lg K_{p_{жс}} = \frac{11640}{T} + 9,35;$$

$$\lg K_{p_3} = -\frac{8980}{T} + 9,23;$$

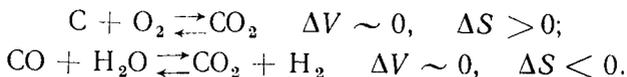
$$\lg K_{p_u} = -\frac{7325}{T} + 7,644;$$

$$\lg K_{p_k} = -\frac{5734}{T} + 3,86.$$

По изменению константы равновесия можно найти зависимость свободной энтальпии от температуры (рис. 8.20). Наклон прямых в системе координат  $\Delta G—T$  определяется знаком изменения энтропии химической реакции (1.30).

Между изменением энтропии и изменением объема при химической реакции существует зависимость: если повышение температуры системы сопровождается увеличением давления, то знак  $\Delta S$  совпадает со знаком  $\Delta V^1$  (табл. 8.5). При этом можно пренебречь изменением объема конденсированных фаз.

Исключение составляют реакции, при которых изменение объема незначительно, например



Из рис. 8.19 и 8.20 следует, что с повышением температуры сродство углерода к кислороду увеличивается, а для остальных веществ или уменьшается или остается неизменным. Это ставит

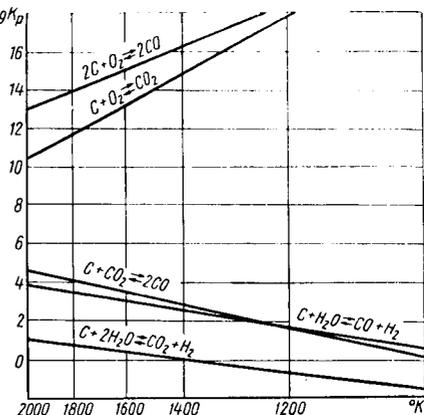


Рис. 8.19. Зависимость константы равновесия реакций взаимодействия углерода с кислородом и водяными парами от температуры

<sup>1</sup> Эта зависимость выводится из уравнения (1.24):

углерод в особое положение. Чем выше температура, тем лучшими восстанавливающими свойствами он обладает. При температурах свыше  $1270^{\circ}\text{K}$  он восстанавливает даже свои высшие окислы  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$  — реакция Белла-Будуара. Она имеет большое значение для процесса взаимодействия металла с формой — может вызвать науглероживание металла в результате вза-

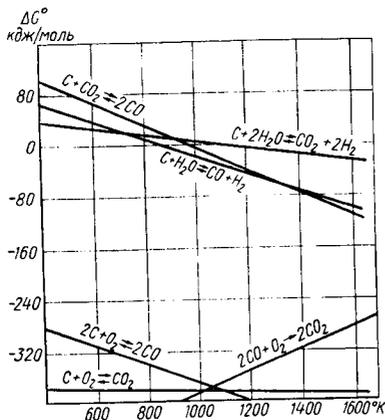


Рис. 8.20. Изменение стандартной свободной энтальпии от температуры при взаимодействии углерода с кислородом и водяными парами

Таблица 8.5

Зависимость между изменением энтропии и изменением объема системы

Реакция	$\Delta V$	$\Delta S$
$2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	$> 0$	$> 0$
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$	$> 0$	$> 0$
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$	$> 0$	$> 0$
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$	$< 0$	$< 0$

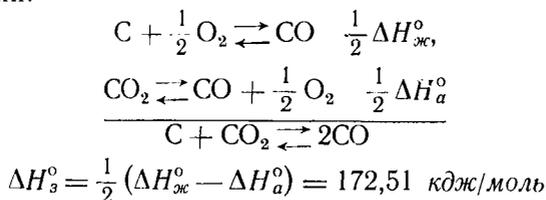
имодействия с газовой фазой (при отсутствии свободного углерода), выделение углерода в полости формы при выжигании модельного состава (литье по выплавляемым моделям) и т. д.

Таблица 8.6

Материальный баланс реакции Белла—Будуара

Газ	Было до реакции в %	Ушло в реакцию в %	Получилось в результате реакции в %	При равновесии в %
$\text{CO}_2$	100	$x$	—	$100 - x$
$\text{CO}$	—	—	$2x$	$2x$
При равновесии				$100 + x$
$p_{\text{CO}_2} = p_0 \frac{100 - x}{100 + x} \quad \text{и} \quad p_{\text{CO}} = p_0 \frac{2x}{100 + x},$ <p>где <math>p_0</math> — общее давление газа в форме</p> $K_{p_3} = \frac{p_0^2 \left( \frac{2x}{100 + x} \right)^2}{p_0 \frac{100 - x}{100 + x}} = p_0 \frac{4x^2}{100^2 - x^2}$				

Реакцию Белла—Будуара можно представить как сумму двух реакций:



Состав газовой атмосферы при равновесии можно определить из материального баланса реакции (з), приведенного в табл. 8.6.

Состав газовой атмосферы для различных значений температур приведен в табл. 8.7.

Следовательно, в интервале температур 800—1200° К состав газовой атмосферы резко меняется. Повышение общего давления системы увеличивает константу равновесия, т. е. смещает реакцию в сторону образования  $\text{CO}_2$ .

Таблица 8.7

Состав газовой атмосферы реакции Белла—Будуара в зависимости от температуры

Температура в °К	$\text{CO}_2$ в %	$\text{CO}$ в %
800	91,0	9,0
1000	29,7	70,3
1200	1,78	98,22

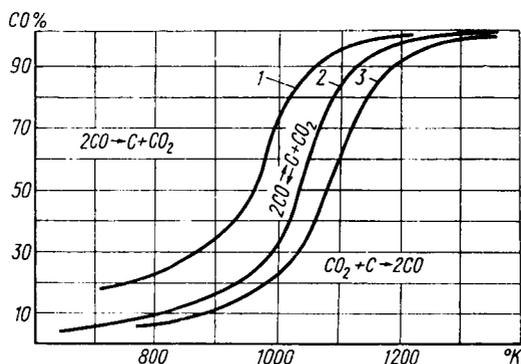


Рис. 8.21. Состав газовой среды реакции Белла—Будуара в зависимости от температуры и давления:

1 — 0,01 Мн/м<sup>2</sup>; 2 — 0,1 Мн/м<sup>2</sup>; 3 — 1 Мн/м<sup>2</sup>

Зависимость состава газовой атмосферы при равновесии от температуры и давления приведена на рис. 8.21.

Направление реакции Белла—Будуара можно определить по уравнению изотермы химической реакции (1.48)

$$\Delta G = RT \left[ \ln \frac{(p'_{\text{CO}})^2}{p_{\text{CO}_2}} - \ln K_p \right].$$

При равновесии

$$\Delta G = 0 \quad \ln \frac{(p'_{\text{CO}})^2}{p'_{\text{CO}_2}} - \ln K_p = 0.$$

Если состав газовой атмосферы формы соответствует области над изобарой химической реакции, то  $p'_{\text{CO}} > p_{\text{CO}}$  и  $p_{\text{CO}_2} < p_{\text{CO}_2}$ . В этом случае  $\Delta G > 0$ , т. е. в системе возможен распад окиси углерода. Следовательно, область, расположенная над изобарой, отвечает условиям устойчивого существования графита.

В области под изобарой  $p_{\text{CO}} < p'_{\text{CO}}$  и  $p_{\text{CO}_2} > p'_{\text{CO}_2}$ , что указывает на возможность реакции



Реакция протекает до наступления равновесия или до полной газификации углерода.

Таким образом, для создания восстановительной атмосферы в литейной форме с помощью реакции Белла—Будуара необходим свободный углерод и высокая температура.

#### § 4. ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ОТЛИВКИ В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ ФОРМЫ

Газовая атмосфера формы содержит продукты окисления органических компонентов формы; нейтральные газы, а также газообразные продукты диссоциации компонентов формы при нагревании их теплом отливки, это CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и т. д. Изменением внешних условий можно регулировать процесс окисления поверхности отливки, смещая его в ту или другую сторону. Наибольшее влияние на реакцию окисления металла оказывает окислительная способность атмосферы формы (т. е. отношение  $\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$  и  $\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$ ).

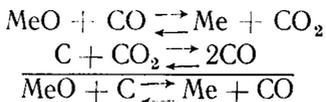
При температурах ниже 1083° К (810° С) окись углерода обладает большим сродством к кислороду, чем водород, т. е. при низких температурах преобладает взаимодействие металла и его окислов с окислами углерода (CO и CO<sub>2</sub>), а при высоких — с водородом и парами воды (H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O).

Пригар образуется при температурах выше 1200° К (в области интенсивного взаимодействия металла и его окислов с парами воды) При этом необходимо учитывать, что пары воды увеличивают окислительную способность атмосферы (см. рис. 8.17 и 8.18).

Рассмотрим окисление на примере взаимодействия стальной или чугуновой отливки с газовой атмосферой формы.

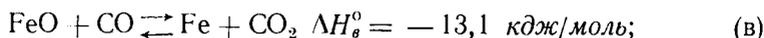
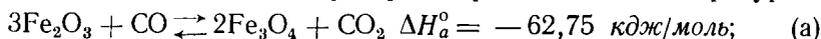
В системе Fe—O—C, кроме реакций окисления углерода и железа, возможно взаимодействие окиси углерода с металлом и его окислами.

Непосредственное взаимодействие металла и его окислов с твердым углеродом формы хотя и имеет место, но играет малую роль, так как площадь контакта металла и его окислов с углеродом невелика. Скорость этих реакций определяется скоростью реакции Белла--Будуара:

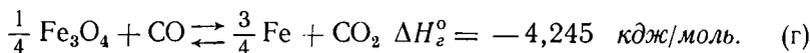


Имеющиеся в начальный момент заливки контакты металла и его окислов с углеродом формы быстро исчезают в результате образования чистого металла или карбида. Вследствие этого реакции на границе окись металла — углерод быстро прекращаются. Дальнейшее развитие процессов возможно при реакции Белла-Будуара с выделением углерода на свободной поверхности металла. Таким образом, реакция взаимодействия металла и его окислов с твердым углеродом имеет второстепенное значение.

Основная часть восстановленного металла в системе Fe—O—C образуется в результате взаимодействия между окислами железа и окисью углерода. Железо до 1700° К образует окислы: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и FeO. Одновременно эти окислы существовать не могут и при температурах ниже 845° К закись железа является неустойчивым окислом. С учетом этого запишем следующие реакции между окислами железа и окисью углерода при высоких температурах:



При температуре ниже 845° К магнетит восстанавливается непосредственно до железа



Для всех этих реакций константы равновесия (без учета образования растворов) записываются одинаково  $\left( K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)$ , но имеют разную функциональную зависимость от температуры. По данным акад. В. А. Кистяковского,

$$\left. \begin{array}{l} \lg K_{p_a} = \frac{1723}{T} + 2,82; \\ \lg K_{p_b} = -\frac{1645}{T} + 1,935; \\ \lg K_{p_c} = \frac{945}{T} - 1,14; \\ \lg K_{p_d} = \frac{1004}{T} - 1,208. \end{array} \right\} \quad (8.9)$$

Оксид железа в атмосфере CO легко восстанавливается до магнетита. Зависимость константы равновесия от температуры для этой реакции приведена ниже:

$T$ в °К	773	1023	1273	1523	1773
$\lg K_{p_a}$	5,05	4,51	4,17	3,95	3,82

Оксид железа восстанавливается в указанном интервале температур при  $\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}} = 10^{-5} \div 10^{-3,8}$  или, что то же самое, при содержании

$(10^{-3} \div 10^{-1,8})\%$  CO.

Зависимость констант равновесия от температуры для реакций (б), (в), (г) совместно с константой равновесия реакции Белла — Будуара приведена на рис. 8.22.

В области реакции правее кривой равновесия реакции Белла — Будуара происходит восстановление окислов железа преимущественно окисью углерода, а левее — свободным углеродом. При температурах выше  $T_6$  магнетит восстанавливается до закиси железа,

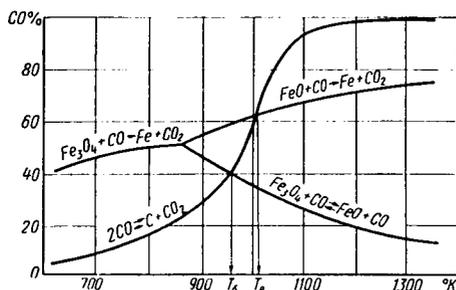


Рис. 8.22. Совмещенная диаграмма реакций восстановления окислов железа и реакции Белла — Будуара

а выше  $T_8$  закись железа восстанавливается до свободного железа. В области температур выше  $T_6$  состав газовой атмосферы при наличии свободного углерода поддерживается автоматически, так как образующаяся двуокись углерода превращается в окись углерода:



Таким образом, в присутствии свободного углерода условия существования чистых  $Fe_3O_4$ , FeO и Fe изменяются по сравнению с описанными ранее — при отсутствии углерода и его окислов (см. рис. 8.6).

Приведенная на рис. 8.22 диаграмма относится только к равновесным системам. В реальных условиях литейной формы, где равновесие практически отсутствует, температура начала восстановления окислов железа находится ниже равновесной.

Уже указывалось, что закись железа растворяется в железе. Наличие таких растворов существенным образом изменяет равновесие системы, увеличивая число степеней свободы. Реакция между закисью железа в растворе и окисью углерода:



При расчете константы равновесия в этом случае необходимо учитывать активность конденсированных фаз:

$$K_{p\partial} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} \cdot \frac{a_{\text{Fe}}}{a_{\text{FeO}}},$$

где  $p_{\text{CO}}$  и  $p_{\text{CO}_2}$  — давление окислов углерода при равновесии без учета образования растворов;  
 $p'_{\text{CO}}$  и  $p'_{\text{CO}_2}$  — давление окислов углерода при равновесии с учетом образования растворов;

$$a_{\text{FeO}} = \frac{[N_{\text{FeO}}]}{[N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}}}.$$

Так как растворимость закиси железа в железе мала (около 2,3% при 2000° К), то можно принять  $a_{\text{Fe}} \approx 1$  и

$$K_{p\partial} = \frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} \cdot \frac{[N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}}}{[N_{\text{FeO}}]}$$

или

$$\lg \frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} = \lg K_{p\partial} - \lg [N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}} + \lg [N_{\text{FeO}}].$$

С учетом формул (8.9) и (8.7)

$$\lg \frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} = -\frac{6949}{T} - 2,5 + \lg [N_{\text{FeO}}].$$

Если

$$[N_{\text{FeO}}] \rightarrow [N_{\text{FeO}}]_{\text{нас}},$$

то

$$\frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} \rightarrow \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}},$$

поэтому при расчете константы равновесия количество закиси железа в растворе не учитывают. Для уменьшения  $[N_{\text{FeO}}]$  в металле отливки требуется более восстановительная атмосфера в литейной форме.

Например, при 1900° К и содержании  $[N_{\text{FeO}}] = 0,01$

$$\frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} = 0,144,$$

что соответствует 87,4% CO, 12,6% CO<sub>2</sub>. При содержании

$[N_{\text{FeO}}] = 0,001$   $\frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} = 0,0144$ , что соответствует 98,5% CO и 1,5% CO<sub>2</sub>.

Практически такую газовую атмосферу в литейной форме получить невозможно. Это значит, что поверхность металла в обычной литейной форме всегда окисляется.

Состав газовой атмосферы при равновесии для различных температур в зависимости от содержания закиси железа в железе представлен на рис. 8.23.

Анализ уравнения константы равновесия окислов железа и углерода показывает, что при постоянной температуре уменьшение количества закиси железа в железе требует повышения содержания окиси углерода в форме. При заданной газовой атмосфере формы увеличение температуры заливаемого металла способствует повышенному окислению поверхности отливки.

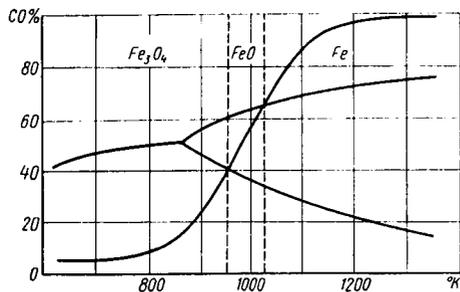
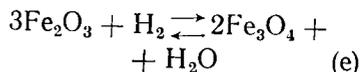
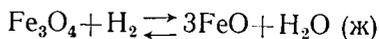


Рис. 8.23. Области устойчивости железа и его окислов в присутствии твердого углерода

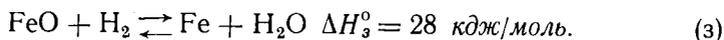
В форме всегда присутствует влага или водяной пар, которые взаимодействуют с углеродом формы, образуя водород. Водород может восстанавливать часть окислов:



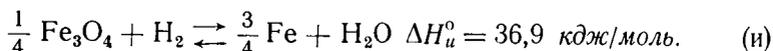
$$\Delta H_e^\circ = 21 \text{ кДж/моль};$$



$$\Delta H_{\text{ж}}^\circ = 63,5 \text{ кДж/моль};$$



При температуре ниже  $845^\circ \text{К}$  закись железа неустойчива, и магнетит восстанавливается непосредственно до свободного железа



Константы равновесия этих реакций

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$$

и, согласно данным В. А. Кистяковского, описываются уравнениями

$$\lg K_{p_{\text{ж}}} = -\frac{3378}{T} + 3,648; \quad \lg K_{p_{\text{з}}} = -\frac{784}{T} + 0,573;$$

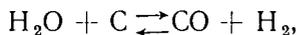
$$\lg K_{p_u} = -\frac{5928}{T} + 5,644.$$

Константа равновесия реакции (е) описывается уравнением

$$\lg K_{p_e} = -\frac{131}{T} + 4,42.$$

В соответствии с принципом Ле-Шателье, повышение температуры смещает равновесие реакций (ж), (з), (и) вправо, т. е. в сторону увеличения константы равновесия (рис. 8.24). Следовательно, с повышением температуры восстановительная способность водорода возрастает.

Образующиеся при восстановлении окислов металла пары воды вступают во взаимодействие с углеродом формы с выделением водорода



т. е. углерод формы способствует восстановлению окислов через газовую фазу.

Водород в форме, способствуя восстановлению окислов металла, растворяется в металле и может вызвать появление водородной хрупкости, ситовидной пористости или водородной болезни, что вызывает брак отливок.

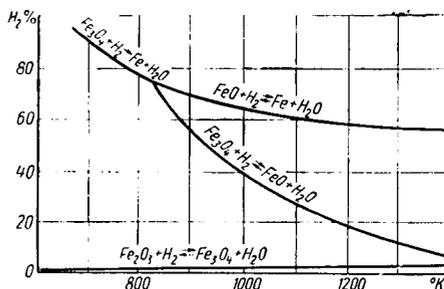


Рис. 8.24. Состав газовой атмосферы в равновесной системе Fe—O—H при различных температурах

## § 5. КАРБИДООБРАЗОВАНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ОТЛИВКИ

Содержание органических добавок в формовочной смеси повышают с целью предотвращения окисления поверхности отливок в форме. При выгорании этих добавок образуется окись углерода, предохраняющая металл от окисления. Однако окись углерода сама может взаимодействовать с металлом с образованием карбидов.

Например, железо способно образовывать с углеродом карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Реакция протекает с поглощением теплоты



Окись углерода также способна вступать во взаимодействие с железом с образованием карбида железа. Реакция сопровождается значительным экзотермическим эффектом:



Так как карбиды железа растворяются в железе, то реакция смещается вправо и тем сильнее, чем меньше  $\text{Fe}_3\text{C}$  в растворе. В сталях углерод обычно находится в связанном состоянии в виде цементита  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Чугуны содержат большое количество углерода, который может находиться в свободном и в связанном состоянии,

а также в виде твердого раствора. Рассмотрим подробнее реакцию (к). Константа равновесия этой реакции

$$K_{p_k} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} \cdot \frac{a_{\text{Fe}_3\text{C}}}{a_{\text{Fe}}^3}$$

или

$$\frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} = K_{p_k} a_{\text{Fe}_3\text{C}}^3,$$

$a_{\text{Fe}} \approx 1$ , так как концентрация углерода в литейных сплавах редко превышает 4,5%.

При высоких температурах карбид железа в расплаве железа неустойчив ( $\Delta H > 0$ ). Поэтому предполагают, что  $\text{Fe}_3\text{C}$  ведет себя в растворе с железом аналогично углероду, т. е.

$$a_{\text{Fe}_3\text{C}} \approx a_{\text{C}} = \frac{[N_{\text{C}}]}{[N_{\text{C}}]_{\text{нас}}}$$

и

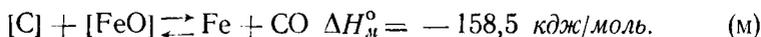
$$\frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} = K_{p_k} \cdot \frac{1}{a_{\text{C}}}.$$

При  $N_{\text{C}} \rightarrow 0$

$$\frac{p'_{\text{CO}_2}}{p'_{\text{CO}}} = K_{p_k} \cdot \frac{1}{0} = \infty,$$

т. е.  $p_{\text{CO}} \rightarrow 0$  и %  $\text{CO} \rightarrow 0$ . Следовательно, даже в атмосфере почти чистого  $\text{CO}_2$  будет протекать реакция Белла—Будуара с растворением в железе образовавшегося углерода. Чем выше концентрация  $\text{CO}$  в полости литейной формы, тем больше углерода будет поглощаться железом.

Растворенный углерод в свободном или в связанном состоянии будет взаимодействовать с кислородом:



Константа равновесия этих реакций

$$K_{p_{\text{л}}} = p'_{\text{CO}} \frac{a_{\text{Fe}}^4}{a_{\text{FeO}} a_{\text{Fe}_3\text{C}}} \approx p'_{\text{CO}} \frac{1}{a_{\text{FeO}} a_{\text{Fe}_3\text{C}}},$$

$$K_{p_{\text{м}}} = p'_{\text{CO}} \frac{a_{\text{Fe}}}{a_{\text{FeO}} a_{\text{C}}} \approx p'_{\text{CO}} \frac{1}{a_{\text{FeO}} a_{\text{C}}},$$

$$\lg K_{p_{\text{м}}} = \frac{2400}{T} + 0,675.$$

При постоянных температуре и давлении парциальное давление окиси углерода  $p_{CO} = \text{const}$ . Следовательно,

$$a_C a_{FeO} = \text{const}' ,$$

откуда

$$[N_C] | N_{FeO} | = \text{const}''$$

или

$$| \%C | | \%FeO | = \text{const} .$$

Таким образом, процессы науглероживания железа и восстановления его окислов протекают параллельно. Чем выше концен-

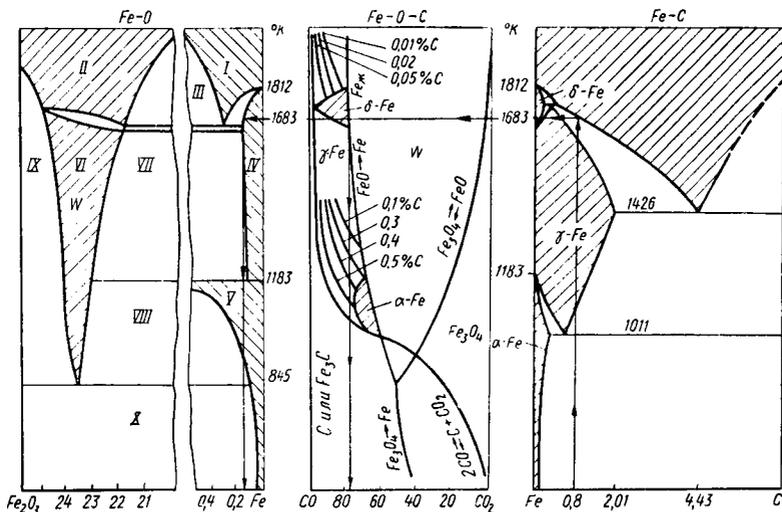


Рис. 8.25. Схема совмещения диаграмм состояния Fe—O Fe—O—C и Fe—C

трация окиси углерода в полости формы, тем меньше окисляется металл, но тем больше он науглероживается. Последнее особенно необходимо учитывать при литье по газифицируемым моделям.

Если на диаграмме состояния окислов железа (см. рис. 8.22) нанести линии равного содержания 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 окислами. Так же влияет повышение окислительной способности газовой среды формы.

Процессы окисления поверхности отливки в форме могут быть представлены на тройной диаграмме Fe—O—C (рис. 8.25).

По этой диаграмме можно определять состав газовой атмосферы для получения неокисленной поверхности отливки и максимальное количество кислорода, растворенного в металле (без специального введения раскислителей). Например, при заливке стали У10 газовая атмосфера формы должна содержать не менее 80% CO, поверхностный слой в этом случае будет содержать около 0,15% [O] при температуре заливки и около 0,001% [O] при низких температурах с выделением избыточного кислорода в виде FeO. Кроме того, поверхностный слой будет частично обезуглерожен. Чем массивнее отливка, тем сильнее скажется обезуглероживание поверхностного слоя и насыщение его кислородом. Для избежания этого дефекта при литье чугуна в формовочную смесь необходимо вводить уголь или органические добавки. Напротив, при литье сталей с малым содержанием углерода (железо Армко, нержавеющие стали и т. д.) восстановительная атмосфера в форме в результате сгорания органических добавок может вызвать науглероживание поверхностных слоев отливки.

#### **§ 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛА И ЕГО ОКИСЛОВ С МАТЕРИАЛОМ ФОРМЫ**

Взаимодействие металла с материалом формы не только ухудшает чистоту поверхности отливки, но и в значительной степени изменяет физико-механические свойства поверхностного слоя. Раньше рекомендовалось выбирать материал формы из условия высокой температуры плавления (на 200° и выше температуры заливаемого металла) и низкой химической активности.

Первое требование вызвано предотвращением оплавления формы под действием тепла заливаемого металла. Его несложно осуществить, так как известно большое число материалов, в основном окислов, имеющих температуру плавления свыше 2000° К. Второе требование предусматривает возможность исключения химического взаимодействия между заливаемым металлом и материалом формы. Казалось бы, что это требование несложно выполнить, так как в ряду химической активности железо стоит за Ba, Ca, Mg, Ti, Al, Mn, Si и т. д., окислы которых обладают высокой температурой плавления. Реакции между окислами перечисленных элементов и железом сопровождаются поглощением теплоты и, согласно принципу Бертолле, не должны протекать самопроизвольно.

Подобное утверждение было бы верно, если бы продукты реакции (металл, восстановленный из окислов) не переходили в раствор и не уходили из зоны реакции. Однако в жидком состоянии почти все металлы, за редким исключением, частично или полностью растворяются друг в друге. Наличие растворов в зоне реакции существенным образом изменяет равновесие в системе. Так, жидкие металлы Fe, Cr и т. д. начинают восстанавливать из окислов самые активные металлы: Na, Th, Zr, Mg и т. д. В табл. 8.8 приведены результаты эксперимента по определению толщины

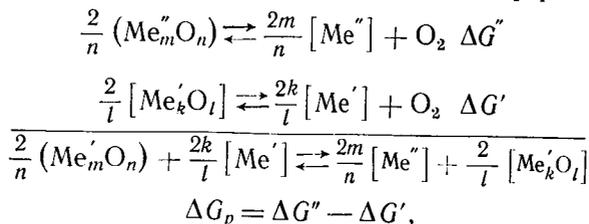
Толщина контактной зоны в мм

Материал формы		Химическая формула	Материал отливки					
			Fe-Cr	Cr	Ti	NB	Mo	W
Глинозем технический		$Al_2O_3$	4,8	—	—	—	—	—
Электрокорунд белый ЭБ-99		$Al_2O_3$	1,55	1,5	6,6	4,8	6,5	—
Шамот		$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	2,0	8,4	—	—	9,5	—
Двуокись циркония плавная		$ZrO_2$	5,3	7,8	6,4	8,5	9,3	12,0
Циркон обезжелезненный		$ZrO_2 \cdot SiO_2$	—	—	7,5	11,8	—	—
Магнезит	плавный	$MgO$	3,4	5,4	7,3	—	—	12,0
	бой кирпича	$MgO$	—	4,3	6,3	—	—	—
Окись магния чистая		$MgO$	—	5,0	—	—	—	—
Окись хрома		$Cr_2O_3$	5,4	—	—	—	—	—
Двуокись титана		$TiO_2$	12,0	12,0	12,0	—	—	—
Двуокись церия		$CeO_2$	11,2	11,8	—	—	—	—
Окись бериллия		$BeO_2$	—	1,9	—	—	—	—
Шпинель	хромит кальция	$CaO \cdot Cr_2O_3$	—	6,48	—	—	—	—
	хромит магния	$MgO \cdot Cr_2O_3$	—	6,72	—	—	—	—
Хромомагнезит		—	—	—	5,5	—	—	—
Карбид кремния		$SiC$	1,55	7,2	9,5	—	—	—
Карбид титана		$TiC$	—	<1	<1	—	—	—
Карбид циркония		$ZrC$	—	<1	<1	1,5	—	—
Борит титана		$TiB_2$	—	<1	<1	—	—	—
Кварц	пылевидный	$SiO_2$	10,0	—	12,0	12,0	—	—
	плавный	$SiO_2$	4,5	—	—	—	—	—

контактного слоя на границе металл—форма при выдержке металла в расплавленном состоянии ( $T = 1923^\circ \text{K}$ ) в течение 3 мин.

Из данных табл. 8.8 следует, что не существует материалов, которые не взаимодействуют с заливаемым металлом при высоких температурах. Задачей литейщика является выбор необходимого огнеупорного материала, способствующего получению отливки необходимой точности.

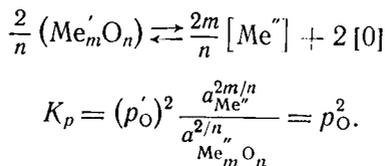
**Термодинамика реакций на границе металл—форма.** При рассмотрении процессов, протекающих на границе металла с формой, необходимо учитывать, что металл растворяет свои низшие окислы, а также окислы, обладающие полупроводниковыми свойствами, но никогда не растворяет окислы других металлов. Взаимодействие металла с формой можно представить как разность двух процессов диссоциации окислов металла и формы:



где  $\text{Me}_m''\text{O}_n$  — материал формы;

$\text{Me}'$  — основной металл отливки.

Так как между этими процессами существует прямая зависимость, то в дальнейшем будем рассматривать только реакцию диссоциации материала формы с переходом продуктов реакции в раствор:



Полное изменение свободной энтальпии описывается уравнением изотермы химической реакции:

$$\Delta G_p = RT \left[ \ln (p'_\text{O})^2 \frac{a_{\text{Me}'''}^{2m/n}}{a_{\text{Me}'_m\text{O}_n}^{2/n}} - \ln K_p \right],$$

где  $p_\text{O}$  — давление атомарного кислорода при равновесии;

$p$  — давление атомарного кислорода в реальной системе, например в литейной форме.

Атомарный кислород, обладая повышенной химической активностью, вступает во взаимодействие с металлом отливки. Если сродство к кислороду у металла отливки больше, чем у металла,

из окислов которого состоит форма (т. е.  $p'_O < p_O$ ), то  $\Delta G_p < 0$  и реакция протекает в направлении диссоциации окислов формы.

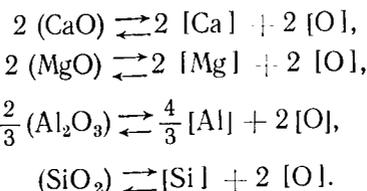
Допустим, что форма приготовлена из чистых окислов без связующего и находится в твердом состоянии ( $T_{пл. ф} > T_{пл. м}$ ). В этом случае активность материала формы в металле можно принять равной 1, т. е.  $a_{Me''}^n O_n = 1$ .

Так как жидкие металлы в большинстве случаев неограниченно растворяются друг в друге, то активность восстановленного металла формы в отливке можно выразить непосредственно через молярную концентрацию. Тогда уравнение изотермы химической реакции может быть представлено в виде

$$\Delta G_p = \Delta G_p^\circ + RT \left[ \ln (p'_O)^2 + \frac{2m}{n} \ln N_{Me''} \right],$$

где  $\Delta G_p^\circ = -RT \ln K_p$  — равновесное значение свободной энтальпии.

Рассчитаем изменение свободной энтальпии диссоциации CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> в растворе железа при 1650° K.



Числовое значение  $\Delta G_p^\circ$  определим по методу М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана (1.55):

$$\Delta G_p^\circ = \Delta H_{298,2}^\circ - T \Delta S_{298,2}^\circ - T (\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c' M_{-2}).$$

Термодинамические параметры компонентов реакции приведены в табл. 8.9.

Таблица 8.9

Термодинамические параметры некоторых металлов и их окислов

Металлы и их окислы	$\Delta H_{298,2}^\circ$ в кдж/моль	$S_{298,2}^\circ$ в дж/моль·град	$C_p$ в дж/моль·град
2Ca	0	83,24	$44,4 + 27,8 \cdot 10^{-3} \cdot T$
2Mg	0	65,10	$44,6 + 21,38 \cdot 10^{-3} T - 0,84 \cdot 10^5 T^{-2}$
4/3 Al	0	37,75	$27,56 + 16,52 \cdot 10^{-3} T$
Si	0	18,72	$24,02 + 2,58 \cdot 10^{-3} T - 4,23 \cdot 10^5 T^{-2}$
2O	+498,36	321,9	$31,5 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}$
2CaO	-1270,2	79,4	$99,26 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 13,90 \cdot 10^5 T^{-2}$
2MgO	-1202,48	53,88	$85,18 + 14,56 \cdot 10^{-3} T - 12,38 \cdot 10^5 T^{-2}$
2/3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1116,67	33,96	$76,37 + 8,59 \cdot 10^{-3} T - 22,9 \cdot 10^5 T^{-2}$
SiO <sub>2</sub>	-859,3	49,02	$46,94 + 34,31 \cdot 10^{-3} T - 11,3 \cdot 10^5 T^{-2}$

По справочным данным [9], при  $T = 1650^\circ \text{K}$   $M_0 = 0,89135$ ,  $M_1 = 0,5988 \cdot 10^3$ ,  $M_{-2} = 0,37435 \cdot 10^{-5}$  и  $\Delta G_{\text{Ca}}^\circ = 1768,56 \text{ кдж/моль}$ ,  $\Delta G_{\text{Mg}}^\circ = 1700,84$ ,  $\Delta G_{\text{Al}}^\circ = 1615,03$ ,  $\Delta G_{\text{Si}}^\circ = 1357,66$ . Окончательно получаем:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Ca}} &= 1768560 + RT [\ln (p'_O)^2 + 2 \ln N_{\text{Ca}}]; \\ \Delta G_{\text{Mg}} &= 1700840 + RT [\ln (p'_O)^2 + 2 \ln N_{\text{Mg}}]; \\ \Delta G_{\text{Al}} &= 1615030 + RT [\ln (p'_O)^2 + \frac{4}{3} \ln N_{\text{Al}}], \\ \Delta G_{\text{Si}} &= 1357660 + RT [\ln (p'_O)^2 + \ln N_{\text{Si}}]. \end{aligned}$$

Изменения свободной энтальпии в зависимости от температуры и концентрации примеси, вычисленные по найденным выше закономерностям, приведены в табл. 8.10 (содержание кислорода в растворе металлов принимаем равным среднему содержанию кислорода в исходной металлической шихте).

Расчеты показывают, что абсолютное значение свободной энтальпии диссоциации оксидов при растворении продуктов диссо-

Таблица 8.10

Изменение свободной энтальпии при диссоциации оксидов в растворе железа при  $1650^\circ \text{K}$

Реакции диссоциации	Содержание в растворе железа				Значение свободной энтальпии в кдж/моль
	металла		кислорода		
	в % по массе	в мол. %	в % по массе	в мол. %	
$2\text{CaO} \rightleftharpoons 2 [\text{Ca}] + 2 [\text{O}]$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,1	$3,5 \cdot 10^{-1}$	1028,139
	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$			964,944
	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$			901,749
	$10^0$	$1,4 \cdot 10^0$			838,554
	$10^1$	$1,4 \cdot 10^1$			775,359
$2\text{MgO} \rightleftharpoons 2 [\text{Mg}] + 2 [\text{O}]$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	0,1	$3,5 \cdot 10^{-1}$	971,293
	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$			908,098
	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-1}$			844,903
	$10^0$	$2,3 \cdot 10^0$			781,708
	$10^1$	$2,3 \cdot 10^1$			718,513
$2/3\text{Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 4/3 [\text{Al}] + 2 [\text{O}]$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-3}$	0,1	$3,5 \cdot 10^{-1}$	896,092
	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$			853,968
	$1 \cdot 10^{-1}$	$2,07 \cdot 10^{-1}$			811,860
	$10^0$	$2,07 \cdot 10^0$			769,735
	$10^1$	$2,07 \cdot 10^1$			727,611
$\text{SiO}_2 \rightleftharpoons [\text{Si}] + 2 [\text{O}]$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	0,1	$3,5 \cdot 10^{-1}$	716,686
	$1 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-2}$			685,088
	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,99 \cdot 10^{-1}$			653,491
	$10^0$	$1,99 \cdot 10^0$			621,893
	$10^1$	$1,99 \cdot 10^1$			590,296

циации в металле отливки резко снижается. Например, при низкой концентрации примесей в железе абсолютное значение  $\Delta G_{Al}^0$  диссоциации окиси алюминия при  $1650^\circ \text{K}$  снижается с  $896 \text{ кДж/моль}$  ( $N_{Al} = 2 \cdot 10^{-5} \%$ ) до  $727,3 \text{ кДж/моль}$  ( $N_{Al} = 2 \cdot 10^{-1} \%$ ), что способствует протеканию реакции восстановления алюминия из его окиси железом в растворе.

Возможность протекания окислительно-восстановительных реакций на границе металл—форма подтверждается результатами химического анализа металла, послойно снятого с поверхности отливки. Например, поверхностный слой отливки из серого чугуна, залитого при  $1650^\circ \text{K}$  в песчано-глинистую форму, насыщается кремнием до  $2,17\text{—}3,06\%$  и алюминием от  $0,002$  до  $0,03\%$ . При заливке титана в форму из двуокиси циркония в поверхностном слое отливки количество циркония может увеличиться до  $9\%$ .

Однако, чем большее количество элемента огнеупора растворяется в металле отливки, тем меньше возможность дальнейшего протекания реакций разложения материала формы, а следовательно, тем меньше взаимодействие металла с формой.

Отсюда следует, что отливка, изготовленная из сплава, содержащего элементы материала формы, будет в меньшей степени взаимодействовать с огнеупорным покрытием, чем отливка из чистого металла без примесей.

Взаимная растворимость металлов в твердом состоянии определяется правилом В. И. Данилова: металлы неограниченно растворяются друг в друге, если они имеют одинаковую кристаллическую структуру, а их атомные радиусы отличаются не более чем на  $10\%$ .

Разница в атомных радиусах  $10\text{—}15\%$  вызывает ограниченную растворимость, а свыше  $15\%$  — малую растворимость в твердом состоянии.

Благоприятное сочетание атомных радиусов и кристаллохимических свойств способствует переходу элементов из материала формы в отливку, изменению химического состава и структуры ее поверхностного слоя. Например, атомные и ионные радиусы титана и ниобия близки. Следовательно, при заливке ниобия в форму из рутила ( $\text{TiO}_2$ ) титан в большом количестве должен переходить в металл отливки. На поверхности отливки в этом случае образуется пригар.

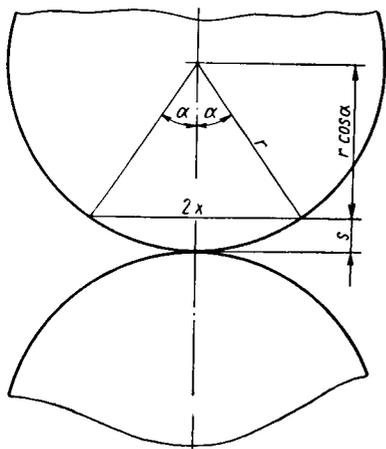
Напротив, высококремнистые стали с целью предупреждения пригара необходимо заливать в формы из окиси магния или хрома (например, в хромомагнетитовые).

**Спекание частиц формовочной смеси.** Компоненты формовочной смеси взаимодействуют не только с металлом и его окислами, но также и друг с другом. Обычно стараются подбирать смеси из однородных компонентов, но даже в этом случае возможно спекание частиц под действием тепла отливки.

Спекание смеси происходит по поверхности соприкосновения зерен, если расстояние между ними не превышает радиуса действия

молекулярных сил. Величина 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 песков.

Обозначим радиус частицы через  $r$  (рис. 8.26), расстояние действия молекулярных сил через  $s$ . Тогда радиус поверхности контакта



$$x = r \sin \frac{\alpha}{2}.$$

Угол  $\alpha$  определяем из соотношения

$$s = r - r \cos \frac{\alpha}{2},$$

$$\alpha = 2 \arccos \left( 1 - \frac{s}{r} \right).$$

При  $s \approx 0,1 \text{ нм}$  и  $r \approx (1 \div 0,01) \text{ мм}$  угол  $\alpha$  имеет значение от нескольких секунд до нескольких минут. При этом поверхность контакта будет составлять  $1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  от полной поверхности частиц. Числовые значения поверхности контакта между частицами для смесей различной зернистости приведены в табл. 8.11.

Рис. 8.26. Схема спекания двух частиц

Реальные зерна песка благодаря наличию впадин и выступов на поверхности имеют большую общую поверхность по сравнению с шарообразными частицами.

Одновременно с увеличением поверхности за счет изменения формы частиц уменьшается поверхность контакта между ними,

Таблица 8.11

Расчетная величина поверхности контакта между частицами формовочной смеси

Диаметр частиц в мкм	Поверхность частицы в см <sup>2</sup>	Количество <sup>1</sup> частиц	Поверхность <sup>1</sup> частиц в см <sup>2</sup>	Расчетная <sup>1</sup> поверхность контакта в см <sup>2</sup>
1000	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$9,57 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^1$	$3 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-6}$
500	$7,84 \cdot 10^{-3}$	$7,64 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-6}$
100	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$9,57 \cdot 10^5$	$3 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-3} \div 3 \cdot 10^{-4}$
50	$7,84 \cdot 10^{-5}$	$7,64 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^{-3} \div 6 \cdot 10^{-4}$
1	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-3}$

<sup>1</sup> В 1 см<sup>3</sup> смеси.

так как они могут соприкасаться острыми гранями. Поэтому величина поверхности контакта остается аналогичной вычисленной выше.

Рассмотрим две соприкасающиеся частицы радиуса  $r$ . В результате диффузии между этими частицами может происходить обмен массой.

При некоторой температуре образуется шейка между двумя частицами (рис. 8.27). Обозначим радиус шейки через  $x$ , а радиус

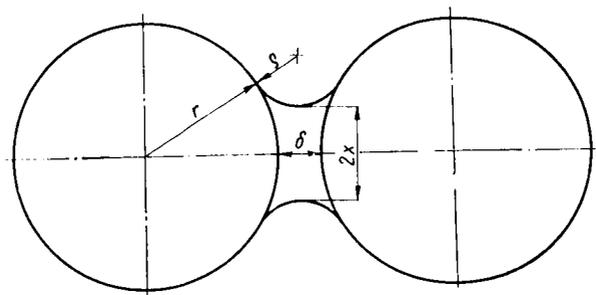


Рис. 8.27. Схема образования шейки между двумя частицами при спекании

кривизны шейки через  $\rho$ . 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 1К02  $x \approx 50$  мкм,  $\rho \approx 2$  мкм, т. е.  $\rho \ll x$ . В этом случае

$$\Delta p \approx \frac{\sigma}{\rho}.$$

Дополнительное давление вызывает изменение химического потенциала  $\mu$ , которое в данном случае можно определить по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = \frac{1}{\Sigma} = - \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \mu} \right)_{\Sigma, T, p},$$

где  $\Sigma$  — величина поверхности активных контактов.

Отсюда получаем

$$d\mu = - \Sigma d\sigma = - \frac{V}{\rho} d\sigma$$

или

$$\Delta\mu = - \frac{V}{\rho} \Delta\sigma, \quad (8.10)$$

где  $V = \Sigma \rho$  — объем контактной зоны;  
 $\Delta\sigma$  — изменение поверхностного натяжения на границе фаз.

При увеличении радиуса кривизны изменение химического потенциала будет уменьшаться. Это 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 формулы (8.10) следует, что  $\Delta\mu = -\frac{V}{\rho} \times \Delta\sigma = RT \ln \frac{\Delta p}{p}$ .

После разложения логарифма в ряд Маклорена

$$\ln \frac{\Delta p}{p} = \ln \frac{p_0 - p}{p_0} = \ln \left( 1 - \frac{p}{p_0} \right) \approx -\frac{p}{p_0}$$

получаем

$$p = p_0 - \frac{V}{RT\rho} \Delta\sigma,$$

где  $p$  — давление паров при равновесии во впадине шейки;

$p_0$  — давление паров при равновесии над плоской поверхностью.

Уменьшение радиуса кривизны шейки  $\rho$  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 и усадку  $\varepsilon$ , которая для цилиндрического образца описывается формулой

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \left( \frac{A}{r^3} \right)^{\frac{2}{5}} \tau^{\frac{2}{5}},$$

где  $l_0$  — начальная длина образца;

$\Delta l$  — 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 мольной концентрации примеси:

$$\Delta T = \frac{RT_{\kappa p}^2}{\Delta H_{\kappa p}} N_i.$$

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. Известно, что даже небольшие добавки окислов железа в песчано-глинистые смеси резко увеличивают их спекаемость и образование жидкой фазы (рис. 8.28). Дифференциально-термический анализ песчано-глинистой смеси с 0,2% FeO указывает на наличие спекания зерен кварца при 1433° К, которое подтверждается петрографическим анализом (рис. 8.29).

Жидкая фаза способствует сближению частиц смеси под действием сил капиллярного давления и перекристаллизации с выделением более совершенных кристаллов и укрупнением пор.

Таким образом, благодаря действию высоких температур и примесям происходит спекание частиц формовочной смеси и образование пор, в которые может проникнуть жидкий металл.

### **§ 7. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ПРИГАРА ПРИ ЛИТЬЕ В ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТЫЕ ФОРМЫ**

В большинстве случаев металл переплавляют в пламенных, дуговых или индукционных печах без специальной защиты его от газовой атмосферы печи. В результате этого расплавленный металл всегда содержит определенное количество кислорода. При заливке формы происходит инжекция воздуха в металл, что увеличивает содержание кислорода в металле. Кислород может находиться в виде окислов или в виде раствора в объеме металла.

Соприкасаясь с поверхностью формы, жидкий металл повторяет ее конфигурацию. Точность заполнения микронеровностей зависит от поверхностного натяжения металла на границе с материнском формы, величины смачивания зерен формы жидким металлом, давления металла в форме и металлостатического напора. Материал формы подбирают из условия несмачивания его жидким металлом. Поэтому угол смачивания в начальный период равен 120—135° (например, для стали в песчано-глинистой форме) и более, а коэффициент смачивания  $\cos \theta = - (0,7 \div 0,8)$ . Отрицательный коэффициент смачивания указывает на сопротивление капиллярных сил проникновению металла в форму. Проникновению металла в поры формы препятствует и близкое расположение изотермы плавления металла к внутренней поверхности формы. Увеличением внешнего давления можно заставить металл продвигаться в поры стенки формы, однако глубина проникновения будет ограничиваться скоростью прогрева поверхности формы до температуры плавления металла. При давлении жидкого металла на стенку формы 45 Мн/м<sup>2</sup> глубина проникновения металла при интенсивном охлаждении поверхности формы не превышает 0,3—0,4 мм.

Под действием тепла отливки форма прогревается. Величина прогрева зависит от температуры заливаемого металла, температуры формы, ее коэффициента температуропроводности, толщины стенки отливки и многих других факторов. Как было показано ранее, ско-



Рис. 8.28. Образование новой кристаллической прослойки между частицами формовочной смеси при нагревании формовочной смеси с 0,5% FeO до 1373° K ( $\times 75$ )

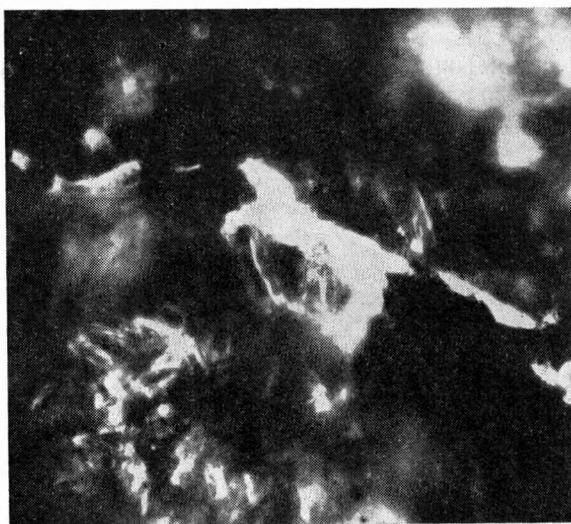


Рис. 8.29. Спекание зерен формовочной смеси в присутствии закиси железа ( $\times 75$ )

рость продвижения изотермы  $1450^\circ \text{K}$  при глубине прогрева  $1 \text{ мм}$  для песчано-глинистой смеси составляет  $10 \text{ мкм/сек}$ , а при глубине  $5 \text{ мм}$  —  $1,0 \text{ мкм/сек}$ . Для жидкостекольной смеси эти величины соответственно равны  $33$  и  $5,9 \text{ мкм/сек}$ . Скорость проникновения металла в этот период  $2\text{—}8 \text{ мм/сек}$ . Таким образом, в начальный период скорость проникновения металла в поры формы определяется скоростью прогрева формы до температуры плавления заливаемого металла. Если на этом этапе произвести быстрое охлаждение наружного слоя отливки, то ее поверхность будет чистой и ровной, повторяющей макронеровности поверхностного слоя формы.

Формовочные смеси с повышенной теплопроводностью и теплоаккумулирующей способностью увеличивают скорость и глубину прогрева формы. В местах отливки с длительным подводом тепла (литниковая система, экзотермическая прибыль и т. д.) такие смеси могут дать повышенный пригар. Напротив, при отсутствии дополнительного подвода тепла указанные формовочные смеси способствуют отбиранию тепла от жидкого металла и образованию твердой корочки на поверхности отливки, т. е. способствуют уменьшению пригара. Например, при заливке стали  $20\text{X}13\text{HЛ}$  в песчано-глинистую форму с коэффициентом теплоаккумулирующей способности  $b_{\phi} = \sqrt{\gamma C_p} = 1380 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$  глубина проникновения металла в поры формы равна  $0,55 \text{ мм}$ , а в случае заливки той же стали в хромомagneзитовую форму с жидким стеклом ( $b_{\phi} = 3350 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \cdot \text{сек} \cdot \text{град})$ ) —  $0,1 \text{ мм}$ .

Аналогичное влияние оказывает введение в формовочную смесь металлической дробы или других веществ, повышающих теплоаккумулирующую способность смеси и значительно уменьшающих продолжительность охлаждения отливки до температуры затвердевания.

Имея высокую температуру, поверхность отливки в начальный период интенсивно окисляется. Образовавшиеся окислы обладают повышенной химической активностью и легко вступают во взаимодействие с материалом формы. Протеканию реакции в большой мере способствует растворение образующихся окислов в материале формы и в жидком или твердом металле отливки. Распределение окислов между металлом и формой снижает поверхностное натяжение металла на границе металл—форма, а также увеличивает смачиваемость материалов формы жидкими фазами (рис. 8.30). В результате угол смачивания быстро уменьшается до нуля (примерно за  $3 \text{ мин}$  при литье обычных и нержавеющей сталей в атмосфере

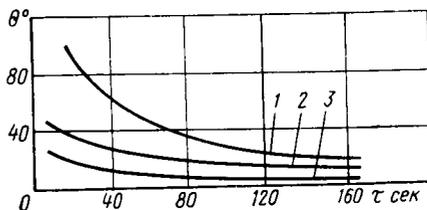


Рис. 8.30. Изменение угла смачивания  $\theta$  шлаком кварцевой пластины:  
1 — покрытый слоем кокса; 2 — без покрытия; 3 — покрытый слоем окалины

## Угол смачивания формовочных материалов жидким металлом в различных газовых средах

Материал формы	Металл	Газовая среда					
		Окислительная		Слабоокислительная		Нейтральная	
		Время замера в сек через					
		0	60	0	300	0	300
Кварцевый песок	Железо Армко Сталь 30Л	52	36	83	67	111	107
		—	—	—	—	103	93
Кварцевый песок + 2% льняного масла	Железо Армко	—	—	50	41	131	124
Кварцевый песок + 2% олифы	Железо Армко Сталь 30Л	—	—	—	—	116	106
		—	—	—	—	109	104
Кварцевый песок + 2% сульфитно-спиртовой барды	Железо Армко Сталь 30Л	—	—	68	50	119	107
		—	—	—	—	109	98
Кварцевый песок + 6% жидкого стекла	Железо Армко	—	—	—	—	118	115
Кварцевый песок + 10% жидкого стекла		—	—	73	66	115	108
Кварцевый песок + 25% глины		—	—	84	77	122	114
Кварцевый песок + 15% глины		—	—	76	—	—	110
Хромистый железняк		—	—	93	89	81	71
Хромомагnezит		63	52	101	96	102	97
Магnezит		90	64	107	102	113	100

воздуха). При нулевом угле смачивания поверхностные силы начинают способствовать проникновению металла в поры стенки формы. Зависимость изменения угла смачивания жидким металлом различных формовочных материалов от времени выдержки металла в форме в различных газовых атмосферах приведена в табл. 8.12.

Под действием тепла отливки и при участии образовавшихся окислов металла материал формы спекается, что вызывает появление пор. Спекание может сопровождаться образованием жидкой фазы, препятствующей проникновению металла в поры. Спекание частиц формовочной смеси зависит от площади контактов частиц, которая увеличивается обратно пропорционально размеру частиц. Таким образом, химическое взаимодействие между частицами смеси с укрупнением частиц уменьшается, но облегчается проникновение металла в поры формы. Эти факторы вместе влияют на величину пригарного слоя (рис. 8.31).

Фактором, способствующим спеканию частиц смеси, является диффузия окислов железа по поверхности частиц формовочной смеси (рис. 8.32). Так как коэффициент поверхностной диффузии

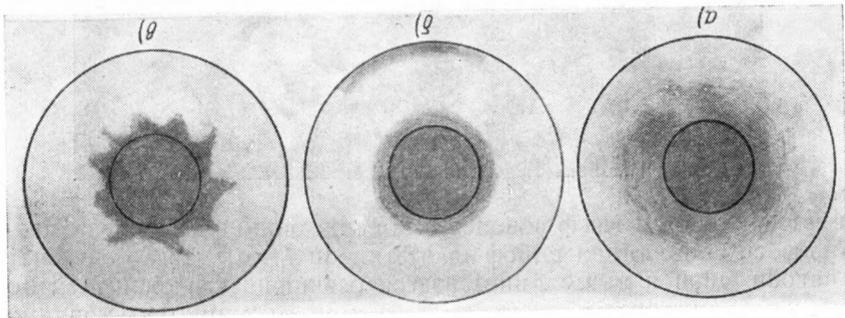


Рис. 8.31. Влияние размера частиц электрокорунда зернистостью 0,05 мм (а); 0,12 мм (б); 0,6—0,8 мм (в) на величину прирадного слоя

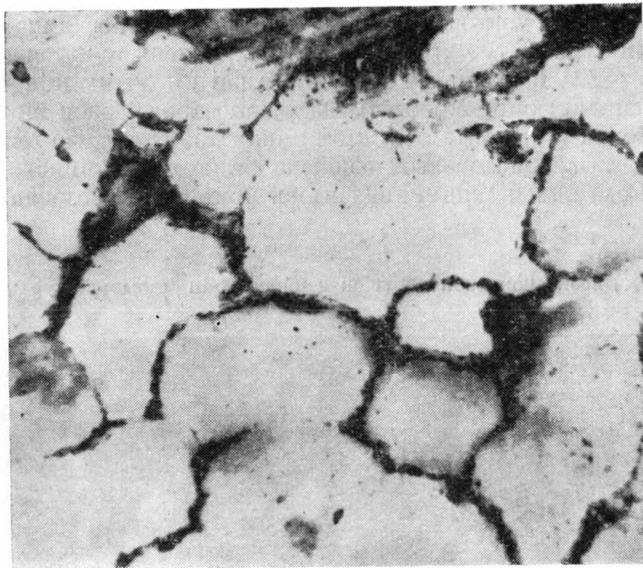


Рис. 8.32. Диффузия окислов железа по поверхности частиц формовочной смеси ( $\times 75$ )

на два-три порядка превышает коэффициент объемной диффузии, то окислы железа перемещаются по поверхности зерен на значительное расстояние в глубь формы. Их повышенная концентрация на поверхности частиц значительно снижает огнестойкость смеси, что, в свою очередь, способствует спеканию частиц. Спекшаяся

формовочная смесь образует так называемый контактный слой, величина которого всегда превышает глубину проникновения металла в поры формы.

Если к моменту спекания и образования пор металл находится в жидком состоянии, то он получает возможность проникнуть в эти поры. Однако без внешнего воздействия металл в поры продвигаться не будет. Этому препятствует форма капилляров переменного сечения и наличие жидкой шлаковой фазы в порах. Металл

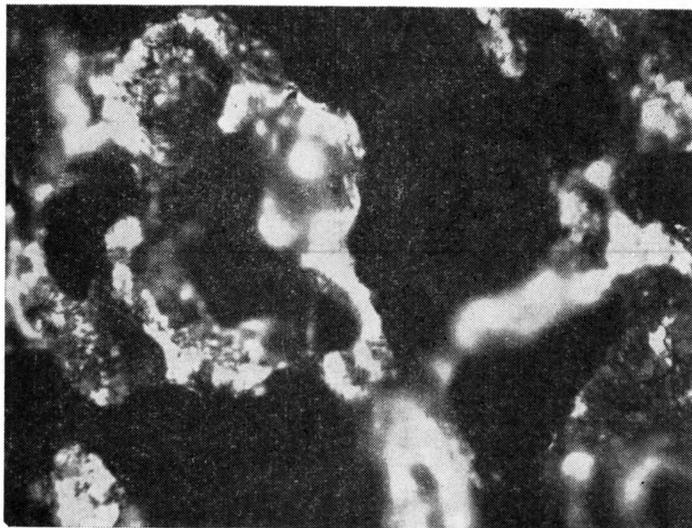


Рис. 8.33. Металл, проникший в поры формовочной смеси ( $\times 75$ )

останавливается в широкой части капилляра, и для его дальнейшего движения необходимо внешнее воздействие. Этим воздействием может быть возрастающий металлостатический напор, давление газа на поверхность металла в газовой прибыли, центробежная сила при литье на центробежных машинах и т. д.

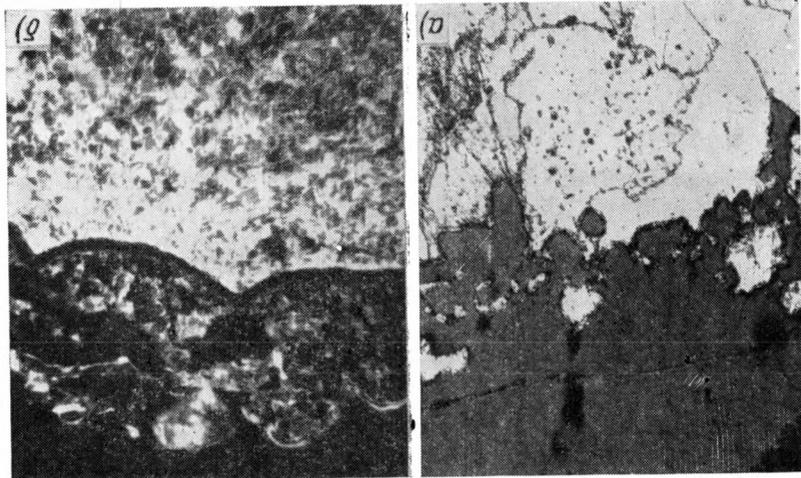
Под действием внешних и капиллярных сил металл проникает в поры стенки формы по капиллярам, имеющимся и образующимся за счет оплавления и спекания материалов формы. Струйки металла могут соединяться, образуя сетку (рис. 8.33). Продвижение металла происходит скачками, что также определяется переменной формой сечения капилляра. Слой легкоплавкой эвтектики (жидкого шлака) вытесняется движущимся металлом и заполняет поры между зернами формовочного материала, снижая газопроницаемость формы. Отливка, извлеченная из формы на этой стадии, имеет плохую, некачественную поверхность. Причиной последнего является то, что проникший металл после затвердевания скрепляет

С целью сохранения выдержки отливки в форме для получения легкоотделимого пригара в формовочную смесь иногда можно добавлять вещества, диссоциирующие при нагревании с выделением кислорода. Проникающие струйки металла окисляются выде-

нием кислорода. Если выдержка отливки в форме при высокой температуре не удается, усиливается окисление поверхности отливки. Величина выдержки отливки не успевает окислиться. Увеличение выдержки при повышенной температуре (которая зависит от химического состава отливки, но ниже температуры плавления металла во избежание дальнейшего проникновения) способствует окислению проникших струек металла (рис. 8.35) и объемной коррозии поверхности отливки. В результате окисления при высокой температуре образуются рыхлые окислы малой прочности. Кроме того, при объеме окисления, которое преобладает при высоких температурах, имеется разная граница между металлом и его окислами

(см. рис. 8.34, б), что облегчает отделение пригара.

Рис. 8.34. Сцепление поверхностного слоя отливки с формой в случаях: а — проникновения металла в поры формы; б — окисления проникшего металла (×75)



зерна формовочной смеси, которые трудно удалить не только механическим способом, но и другими способами (рис. 8.34, а). Выдержка отливки в форме при высокой температуре может способствовать образованию легкоотделимого пригара. Это связано с тем, что проникающие струйки металла, обладая сильной разницей поверхности, интенсивно окисляются. Образующиеся окислы реагируют с новыми порциями материала формы, что еще более усиливает шлакообразование. Окисление поверхности отливки спо-

ляющимся кислородом до окислов различной валентности, которые взаимодействуют с материалом формы. В результате появляется толстый слой контактной зоны (рис. 8.36), легко отделимый от поверхности отливки.

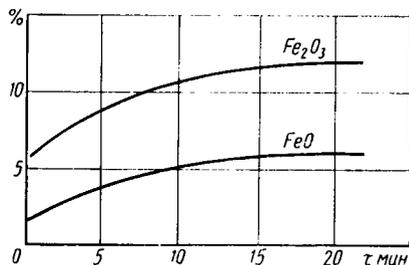


Рис. 8.35. Содержание окислов железа в пригарном слое в зависимости от длительности контакта чугуна с формой при 1620° К

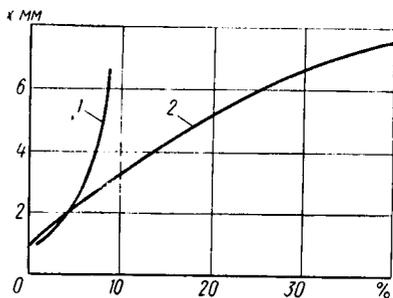


Рис. 8.36. Зависимость толщины пригарного слоя  $x$  от количества окалины 2 и железной руды 1, введенной в формовочную смесь

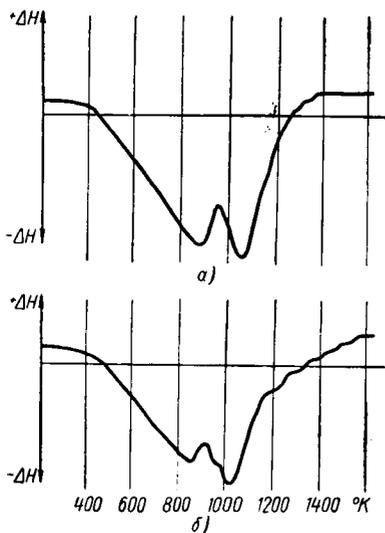


Рис. 8.37. Дифференциально-термические кривые нагрева формовочной смеси без добавок (а) и с добавками 0,06% NaOH и 0,06% CaCl<sub>2</sub> (б)

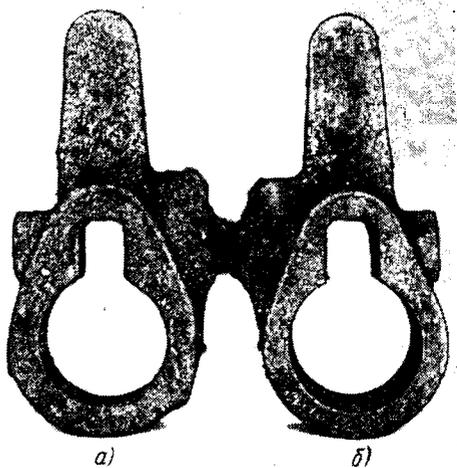


Рис. 8.38. Поверхность отливки, изготовленной в единой формовочной смеси без добавок (а) и с добавками 0,06% NaOH и 0,06% CaCl<sub>2</sub> (б)

Следует заметить, что добавки, содержащие кислород, снижают живучесть формовочных смесей и могут применяться только в экстренных случаях. Более рациональным является продувка формы воздухом во время охлаждения отливки.

Чистота поверхности отливки повышается при введении в формовочную смесь небольшого количества веществ, которые под действием тепла отливки реагируют с материалом формы и образуют вязкие легкоплавкие шлаки. Слой вязкой пленки на поверхности отливки регулирует диффузию кислорода к металлу. К подобным добавкам относятся жидкое стекло, калиевая и натриевая щелочи, хлористые натрий и кальций, сернокислые алюминий и натрий, двузамещенный фосфат натрия, апатитовая руда и др. В формовочную смесь вводят 0,5—2,0% добавок. Даже такое количество добавок существенно изменяет огнеупорность смеси. Это связано с тем, что локальная концентрация добавок достигает значительной величины. Кроме того, адсорбируясь на поверхности зерен, они могут влиять на механические свойства формовочной смеси. Например, введение в единую формовочную смесь добавок NaOH и CaCl<sub>2</sub> в количестве по 0,06% снижает температуру спекания смеси с 1520—1550° К до 1330° К (рис. 8.37). Исследование формовочной смеси после ее нагрева до 1500° К показывает, что между частицами смеси (см. рис. 8.28) находится шлаковая фаза, закупорившая поры. В результате применения указанных добавок чистота поверхности отливки повысилась (рис. 8.38). Кроме того, улучшаются механические свойства смеси (табл. 8.13).

Таблица 8.13

Влияние добавок NaOH и CaCl<sub>2</sub> на прочность единой формовочной смеси

Формовочная смесь	Состояние смеси	Предел прочности смеси в $\text{кн/м}^2$ при продолжительности перемешивания в <i>мин</i>							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Единая	Сырая	30	35	40	42	43	44	44	44
	Сухая	620	660	680	690	700	710	710	710
Единая + +0,06% NaOH + +0,06% CaCl <sub>2</sub>	Сырая	45	60	60	60	60	60	60	60
	Сухая	350	370	380	390	400	400	400	400

## § 8. ПОВЕРХНОСТНОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ОТЛИВОК

Жидкий металл при заполнении формы всегда вступает во взаимодействие с материалом формы. Если процесс не контролируется, то это приводит к образованию пригара. Однако процесс перехода элементов из формы в металл можно регулировать для придания поверхностному слою отливки определенных физико-механических свойств, например для отбеливания поверхностного слоя чугуновых отливок колес вагонов железнодорожного транспорта, поршней дизелей, обогащения серой трущихся поверхностей с целью увеличения их износостойкости и т. д.

Определим условия перехода элементов из формы в металл отливки. Допустим, что необходимо получить отливку колеса железнодорожного вагона из чугуна в кокиле. Колесо должно иметь отбел в поверхностном слое обода глубиной 4—5 мм.

При заливке чугуна в кокиль имеется опасность сплошного отбела отливки, поэтому содержание Si + C в чугуне должно быть в пределах 3,5—4,5%. Изменением величины Si + C, а также температуры поверхности кокиля можно регулировать глубину отбеленного слоя, но практически эти параметры выдержать точно не удастся. В данном случае используют поверхностное легирование отливки — внутреннюю поверхность кокиля окрашивают краской, содержащей карбидообразующий элемент в свободном состоянии или в виде солей и окислов. Между основным металлом и окислом или солью карбидообразующего элемента протекает химическая реакция, причем восстановленный элемент из краски переходит в раствор металла, например



Константа равновесия этой реакции

$$K_{\text{Mn}} = \frac{a_{\text{FeO}} a_{\text{Mn}}}{a_{\text{Fe}} a_{\text{MnO}}}$$

и

$$\lg K_{\text{Mn}} = -\frac{5550}{T} + 2,338.$$

Число степеней свободы этой реакции

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

т. е. константа равновесия равна функции двух переменных — температуры и концентрации марганца в чугуне  $K_{\text{Mn}} = f(T, N_{\text{Mn}})$ . Активность компонентов в данном случае удобно выразить через коэффициент активности:

$$a_{\text{Mn}} = \gamma_{\text{Mn}} [N_{\text{Mn}}], \quad a_{\text{FeO}} = \gamma_{\text{FeO}} [N_{\text{FeO}}], \quad a_{\text{MnO}} = \gamma_{\text{MnO}} (N_{\text{MnO}}).$$

Активность железа  $a_{\text{Fe}} \approx 1$ , так как его мольная концентрация в чугуне близка к единице.

С учетом этих значений получаем

$$K_{\text{Mn}} = \frac{\gamma_{\text{FeO}} [N_{\text{FeO}}] \gamma_{\text{Mn}} [N_{\text{Mn}}]}{\gamma_{\text{MnO}} (N_{\text{MnO}})}.$$

Мольные концентрации  $N_{\text{FeO}}$ ,  $N_{\text{Mn}}$  и  $N_{\text{MnO}}$  можно без большой ошибки заменить процентными концентрациями, так как молекулярные массы железа и марганца близки между собой. В этом случае

$$K_{\text{Mn}} = \frac{\gamma_{\text{FeO}} [\% \text{ FeO}] \gamma_{\text{Mn}} [\% \text{ Mn}]}{\gamma_{\text{MnO}} (\% \text{ MnO})}.$$

Из константы равновесия можно определить коэффициент распределения марганца между металлом и шлаком:

$$L_{\text{Mn}} = \frac{(\% \text{ MnO})}{[\% \text{ Mn}]} = \frac{1}{K_{\text{Mn}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{FeO}}}{\gamma_{\text{MnO}}} \gamma_{\text{Mn}} [\% \text{ FeO}].$$

Для перевода марганца из материала формы (краски) в чугун необходимо уменьшить коэффициент распределения  $L_{\text{Mn}}$ . А это достигается при увеличении константы равновесия, в данном случае — при повышении температуры, коэффициента активности окиси марганца в форме и связанной закиси железа в чугуне (или путем раскисления чугуна).

Перечисленные параметры легко поддаются технологическому регулированию. Изменением температуры заливки чугуна в форму и количества окиси марганца в форме (в краске) можно регулировать глубину отбела поверхностного слоя отливки.

Аналогичным образом рассчитывают переход из материала формы в поверхностный слой отливки различных элементов. Количество перешедшего элемента пропорционально термодинамической прочности его окисла. Например, из песчано-глинистой смеси, содержащей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в металл будет переходить в основном кремний (его концентрация в поверхностном слое при литье нержавеющей сталей типа 1X17H2Л, 1X16H4БЛ, X18H9Т и др. увеличивается более чем в 2 раза на глубине 0,3—1,0 мм и до 10 раз — при литье ковкого чугуна) и в значительно меньшей степени алюминий.

Восстановление элементов окислов формы сопровождается насыщением поверхностного слоя отливки окислами (табл. 8.14), которые являются причиной образования поверхностных дефектов. Например, при литье сталей по выплавляемым моделям на поверхности отливок появляются точечные дефекты (рис. 8.39), которые могут снизить прочность и коррозионную стойкость отливок. Эти дефекты образуются в результате восстановления кремния из кремнезема формы и последующего растворения его в металле отливки:

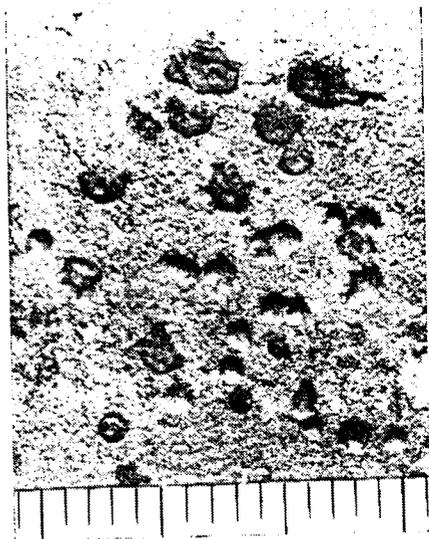
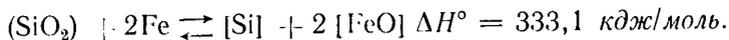


Рис. 8.39. Точечные дефекты на поверхности отливки из стали X18H9Т, изготовленной в керамической форме

Насыщение поверхностного слоя отливки металлом, восстановленным из окислов материала формы

Металл отливки	Материал формы	Содержание кислорода в %	
		в отливках при расплавлении в форме	в отливках, изготовленных по выплавляемым моделям
Хром исходный	---	0,096	0,3120
Хром литой	Электрокорунд	0,181	0,4340
	Двуокись циркония плавная	0,298	—
	Магнезит обожженный	1,050	0,4190
	Циркон	0,050	—
	Смесь плавленных окислов магния и хрома	—	0,4230
	Смесь плавленных окислов алюминия и хрома	—	0,4230
	Смесь плавленных окислов циркония, алюминия и магния	0,854	—
	Магнезиальная шпинель	0,576	0,4100
Титан исходный	—	0,033	0,0150
Титан литой	Электрокорунд	1,330	0,0307
	Двуокись титана	—	0,0740
	Двуокись циркония	2,816	0,0131
	Магнезит обожженный	1,088	0,0288
	Магнезит плавный	—	0,0160
	Циркон	—	0,0700
	Смесь плавленных окислов циркония и алюминия	—	0,0114
	Смесь плавленных окислов циркония, алюминия и магния	—	0,0363
		Магнезиальная шпинель	—

Константа равновесия этой реакции

$$K_{Si} = \frac{a_{Si} a_{FeO}^2}{a_{SiO_2} a_{Fe}^2},$$

$$\lg K_{Si} = -\frac{20400}{T} + 4,057.$$

После замены активности  $a$  компонентов реакции через коэффициент активности  $\gamma$  (с учетом того, что  $a_{Fe} \approx 1$ ) получаем

$$K_{Si} = \frac{\gamma_{Si} [N_{Si}] \gamma_{FeO}^2 [N_{FeO}]^2}{\gamma_{SiO_2} (N_{SiO_2})}.$$

Из этого уравнения находим, что коэффициент распределения кремния

$$L_{\text{Si}} = \frac{(N_{\text{SiO}_2})}{[N_{\text{Si}}]} = \frac{1}{K_{\text{Si}}} \cdot \frac{\gamma_{\text{FeO}}^2}{\gamma_{\text{SiO}_2}} \gamma_{\text{Si}} [N_{\text{FeO}}]^2.$$

(В данном случае мольную концентрацию компонентов нельзя без пересчета заменять на концентрацию по массе, так как молекулярные массы кремния и железа значительно различаются).

Переход кремния из материала формы в металл увеличивается с повышением температуры и улучшением качества раскисления металла (уменьшением  $[N_{\text{FeO}}]$ ).

Появления этих дефектов можно избежать, если заменить кремнезем формы химически инертным окислом, например электрокорундом или магнезитом, а также созданием в полости формы и на поверхности отливки восстановительной атмосферы. Последнее можно достичь, например, введением в материал формы (в наполнитель при литье по выплавляемым моделям) органических добавок — коллоидального графита, древесноугольного карбюризатора или электродного боя (от 3 до 12%, в зависимости от типа наполнителя и длительности прокалики формы).

При необходимости введения в поверхностный слой отливки других элементов из окислов материала формы условия перехода определяются аналогичным образом.

#### РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Архаров В. И. Механизм взаимодействия металлов с газами. М., «Наука», 1964.
2. Берг П. П. Формовочные материалы. М., Машгиз, 1963.
3. Гольдштейн Н. С. Краткий курс теории металлургических процессов. Свердловск, Металлургиздат, 1961.
4. Гуляев Б. Б., Магницкий О. Н. Литье тугоплавких металлов. М.—Л., «Машиностроение», 1964.
5. Гуляев Б. Б. Формирование качества поверхности отливок. М.—Л., «Машиностроение», 1969.
6. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч. II. Свердловск—М. Металлургиздат, 1966.
7. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. М., «Металлургия», 1968.
8. Лясс А. М. Быстротвердеющие формовочные смеси. М., «Машиностроение», 1965.
9. Крестовников А. Н. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. М., Металлургиздат, 1963.
10. Прохоров Н. Н. Физические процессы в металлах при сварке. М., «Металлургия», 1968.
11. Рыжиков А. А. Технологические основы литейного производства. М., Машгиз, 1962.
12. Соколова В. А., Фонкац А. Е. и др. Быстротвердеющее связующее формовочных смесей. М., «Машиностроение», 1968.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ВЕЛИЧИНЫ ДЛЯ ПРОСТЫХ  
ВЕЩЕСТВ И СОЕДИНЕНИЙ

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , дж/(моль·град)	$C_p = a + bT + c'/T^2$ , дж/(моль·град)			Температур- ный интервал, °К
			a	$b \cdot 10^4$	$c' \cdot 10^{-5}$	
<i>Простые вещества</i>						
B (кр.) . . . . .	0	5,87	6,44	18,4	—	273—1200
Ba-α . . . . .	0	(64,9)	22,26	13,8	—	298—643
Ba-β . . . . .	—	—	10,45	29,3	—	643—983
C (алмаз) . . . . .	1,897	2,38	9,12	13,22	-6,19	298—1200
C (графит) . . . . .	0	5,74	17,15	4,27	-8,79	298—2300
Ca-α . . . . .	0	41,62	22,2	13,9	—	273—713
Cl <sub>2</sub> (г.) . . . . .	0	223,0	36,69	1,05	-2,52	273—1500
Co-α . . . . .	0	30,04	21,38	14,31	-0,88	298—650
Cr (кр.) . . . . .	0	23,76	24,43	9,87	-3,68	298—1823
Cs (кр.) . . . . .	0	84,35	—	—	—	298—303
Cu (кр.) . . . . .	0	33,30	22,64	6,28	—	298—1356
F <sub>2</sub> (г.) . . . . .	0	202,9	34,69	1,84	-3,35	273—2000
Fe-α . . . . .	0	27,15	19,25	21,0	—	298—700*
Ga (кр.) . . . . .	0	41,09	—	—	—	298
Ge (кр.) . . . . .	0	42,38	23,8	16,8	—	298—1213
H (г.) . . . . .	217,98	114,6	—	—	—	—
H <sup>+</sup> (г.) . . . . .	1536,2	108,84	—	—	—	—
H <sup>-</sup> (г.) . . . . .	125,08	108,84	—	—	—	—
H <sub>2</sub> (г.) . . . . .	0	130,6	27,28	3,26	0,502	298—3000
K (кр.) . . . . .	0	64,35	—	—	—	298—336
Li (кр.) . . . . .	0	28,03	12,76	35,98	—	273—454
Mg (кр.) . . . . .	0	32,55	22,3	10,64	-0,42	298—923
Mn-α . . . . .	0	31,76	23,85	14,14	-1,59	298—1000
Mo (кр.) . . . . .	0	28,58	22,93	5,44	—	298—1800
N <sub>2</sub> (г.) . . . . .	0	191,5	27,87	4,27	—	298—2500
Na (кр.) . . . . .	0	51,42	20,92	22,43	—	298—371
Ni-α . . . . .	0	29,86	16,99	29,46	—	298—630
O (г.) . . . . .	249,18	160,95	—	—	—	298
O <sup>+</sup> (г.) . . . . .	1568,8	154,85	—	—	—	—
O <sup>-</sup> (г.) . . . . .	101,43	157,69	—	—	—	298
OH (г.) . . . . .	38,96	183,64	—	—	—	298
OH <sup>+</sup> (г.) . . . . .	1317,2	182,66	—	—	—	298
OH <sup>-</sup> (г.) . . . . .	-134,53	171,42	—	—	—	298
O <sub>2</sub> (г.) . . . . .	0	205,03	31,46	3,39	-3,77	298—3000
O <sub>3</sub> (г.) . . . . .	142,3	238,8	47,03	8,03	-9,04	298—1000
P (бел.) . . . . .	0	44,35	—	—	—	273—317
P (красн.) . . . . .	-18,41	(22,8)	19,83	16,32	—	298—800
S (монокл.) . . . . .	0,30	32,55	14,90	29,08	—	368—392
S (ромб.) . . . . .	0	31,88	14,98	26,11	—	273—368,6
S <sub>2</sub> (г.) . . . . .	(129,1)	227,7	36,11	1,09	-3,52	273—2000
Sb (кр.) . . . . .	0	(45,69)	23,1	7,28	—	298—903

\* Температура, °К . . . . . 700 800 900 1000  
Истинная теплоемкость железа дж/моль·град 34,52 38,62 44,94 57,74

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , дж/(моль·град)	$C_p = a + bT + c' / T^2$ , дж/(моль·град)			Температур- ный интервал, °К
			a	b·10 <sup>3</sup>	c'·10 <sup>-5</sup>	
Se (кр.) . . . . .	0	42,44	18,95	23,01	—	273—493
Si (кр.) . . . . .	0	18,72	24,02	2,58	-4,23	273—1174
Sn (бел.) . . . . .	0	51,4	18,49	26,36	—	273—505
Sr (кр.) . . . . .	0	54,4	23,43	5,73	—	298—508
Te (кр.) . . . . .	0	49,71	23,8	6,28	—	273—620
Th (кр.) . . . . .	0	53,39	21,67	19,0	—	298—1500
Ti- $\alpha$ . . . . .	0	30,66	22,09	10,04	—	298—1155
Tl- $\alpha$ . . . . .	0	64,22	22,01	14,48	—	273 505
U (кр.) . . . . .	0	50,33	14,18	33,56	2,93	298—935
W (кр.) . . . . .	0	32,76	24,02	3,18	—	273—2000
Zn (кр.) . . . . .	0	41,59	22,38	10,04	—	273—693
Zr- $\alpha$ . . . . .	0	38,9	28,58	4,69	-3,18	298—1135
<i>Неорганические соединения</i>						
AlCl <sub>3</sub> (кр.) . . . . .	-697,4	167,0	55,44	117,15	—	273—453
AlF <sub>3</sub> - $\alpha$ . . . . .	-1488	66,48	72,26	45,86	-9,62	298—727
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд) . . . . .	-1675	50,94	114,56	12,89	-34,31	298—1800
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (кр.) . . . . .	-3434	239,2	366,3	62,6	-111,6	298—1100
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.) . . . . .	-1264	53,85	36,53	106,3	-5,48	298—723
BaCO <sub>3</sub> (кр.) . . . . .	-1202	112,1	86,90	49,0	-11,97	273—1040
BaCl <sub>2</sub> (кр.) . . . . .	-859,8	125,5	71,13	13,97	—	273—1198
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.) . . . . .	-991,6	213,7	125,7	149,4	-16,78	298—850
BaO (кр.) . . . . .	-556,6	70,3	53,30	4,35	-8,30	298—1270
Ba(OH) <sub>2</sub> (кр.) . . . . .	-946,1	103,8	70,7	91,6	—	298—680
BaSO <sub>4</sub> (кр.) . . . . .	-1465	131,8	141,4	—	-35,27	273—1300
CO (г.) . . . . .	-110,5	197,4	28,41	4,10	-0,46	298—2500
CO <sub>2</sub> (г.) . . . . .	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53	298—2500
CaCO <sub>3</sub> - $\alpha$ . . . . .	-62,7	70,3	68,62	11,88	-8,66	298—720
Ca CO <sub>3</sub> (каль- цит) . . . . .	-1206	92,9	104,5	21,92	-25,94	298—1200
CaCl <sub>2</sub> (кр.) . . . . .	(-785,8)	113,8	71,88	12,72	-2,5	298—1055
CaF <sub>2</sub> - $\alpha$ . . . . .	-1214	68,87	59,83	30,46	1,96	298—1000
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (кр.) . . . . .	-936,9	193,2	122,9	154	-17,28	298—800
CaO (кр.) . . . . .	-635,1	39,7	49,63	4,52	-6,95	298—1800
Ca(OH) <sub>2</sub> (кр.) . . . . .	-966,2	(83,4)	105,2	12,0	-19,0	298—600
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> - $\alpha$ . . . . .	-4125	240,9	201,8	166	-20,92	298—1373
CaS (кр.) . . . . .	-478,3	56,5	42,68	15,90	—	273—1000
CaSO <sub>4</sub> (анги- дрит) . . . . .	-1424	106,7	70,21	98,74	—	299—1400
CoCl <sub>2</sub> (кр.) . . . . .	-325,4	106,6	60,29	61,09	—	298—1000
CoSO <sub>4</sub> (кр.) . . . . .	-867,9	113,3	125,9	41,51	—	298—700
CrO <sub>3</sub> (кр.) . . . . .	-594,5	72	—	—	—	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.) . . . . .	-1141	81,1	119,4	9,20	-15,65	350—1800

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , дж/(моль·град)	$C_p = a + bT + c'/T^2$ дж/(моль·град)			Температур- ный интервал, °К
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
CuCl <sub>2</sub> (кр.)	-205,9	113	64,52	50,21	—	273—773
CuO (кр.)	(-165,3)	42,64	38,79	20,08	—	298—1250
CuS (кр.)	-48,5	66,5	42,05	11,05	—	273—1273
CuSO <sub>4</sub> (кр.)	-771,1	113,3	78,53	71,96	—	298—900
Cu <sub>2</sub> (кр.)	-167,36	93,93	62,34	23,85	—	298—1200
Cu <sub>2</sub> S (кр.)	-82,01	119,24	39,24	130,54	—	298—376
FeCO <sub>3</sub> (кр.)	-747,68	92,88	48,66	112,13	—	298—855
FeO (кр.)	-263,68	58,79	52,80	6,24	-3,19	298—1600
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-821,32	89,96	97,74	72,13	-12,89	298—1000
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр.)	-1117,71	151,46	167,03	78,91	-41,82	298—900
FeS- $\alpha$	-95,40	67,36	21,71	110,50	—	298—411
FeS- $\beta$	$\Delta H_{411}^{\alpha \rightarrow \beta} =$ -4,39	—	50,62	11,43	—	411—1468
FeSO <sub>4</sub> (кр.)	-922,57	107,53	—	—	—	298
FeS <sub>2</sub> (кр.)	-177,40	53,14	74,81	5,52	-12,76	298—1000
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.)	-1077,38	84,64	—	—	—	298
GeO <sub>2</sub> (кр.)	-539,74	52,30	46,86	30,0	—	298—1300
HNO <sub>3</sub> (ж.)	-173,0	156,16	—	—	—	300
HNO <sub>3</sub> (г.)	-133,90	266,39	—	—	—	300
H <sub>2</sub> O (г.)	-241,84	188,74	30,00	10,71	0,33	298—2500
H <sub>2</sub> O (ж.)	-285,84	69,95	—	—	—	298
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ж.)	-811,30	156,90	—	—	—	298
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ж.)	(-1271,94)	200,83	—	—	—	298
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (кр.)	-2465	204,50	234,10	82,34	-58,41	298—1000
KBr (кр.)	-392,04	96,65	48,37	13,89	—	298—543
KCl (кр.)	-435,85	82,68	41,38	21,76	3,22	298—1000
KClO <sub>3</sub> (кр.)	-391,20	142,97	—	—	—	289—371
KJ (кр.)	-327,61	104,35	50,63	8,16	—	273—955
KMnO <sub>4</sub> (кр.)	-813,37	171,71	—	—	—	287—318
KNO <sub>3</sub> - $\alpha$	-492,71	132,93	60,88	118,83	—	273—401
KOH (кр.)	-425,93	59,41	—	—	—	—
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (кр.)	-1383	200,0	—	—	—	298
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (кр.)	-2033	291,21	179,08	171,54	—	298—671
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	-1433,44	175,73	120,37	99,58	-17,82	287—371
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (кр.)	-1215,87	90,37	—	—	—	298
LiCl (кр.)	-408,78	58,16	46,02	14,18	—	273—887
LiOH (кр.)	-487,80	42,81	50,17	34,48	-9,5	298—700
LiNO <sub>3</sub> (кр.)	-482,33	105,44	38,37	150,62	—	273—523
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (кр.)	-1434,28	148,0	—	—	—	—
MgCO <sub>3</sub> (кр.)	-1096,21	65,69	77,91	57,74	-17,41	298—750
MgCl <sub>2</sub> (кр.)	-641,83	89,54	79,08	5,94	-8,62	298—900
MgO (кр.)	-601,24	26,94	42,59	7,28	-6,19	298—1100
MnCO <sub>3</sub> (кр.)	-894,96	85,77	92,01	38,91	-19,62	298—700
MnCl <sub>2</sub> (кр.)	-468,61	117,15	75,48	13,22	-5,73	273—923
MnO (кр.)	-384,93	60,25	46,48	8,12	-3,68	298—2000

Вещество	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , дж/(моль·град)	$C_p = a + bT + c'/T^2$ , дж/(моль·град)			Температур- ный интервал, °К
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
MnO <sub>2</sub> (кр.) . . .	-519,65	53,14	69,45	10,21	-16,28	273—773
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (кр.) . . .	-959,81	110,46	103,50	35,06	-13,51	273—1000
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (кр.) . . .	-1386,58	148,53	144,90	45,27	-9,2	298—1350
MnS (кр.) . . .	-205,02	78,23	47,70	7,53	—	298—1800
NH <sub>3</sub> (г.) . . .	-46,19	192,50	29,80	25,48	-1,67	298—1800
NH <sub>3</sub> (ж.) . . .	-69,87	—	—	—	—	298
NH <sub>4</sub> Cl-β . . .	-315,39	94,56	49,37	133,89	—	298—458
NaCl (кр.) . . .	-410,9	72,36	45,94	16,32	—	298—1073
NaF (кр.) . . .	-570,3	51,3	43,51	16,23	-1,38	298—1265
NaHCO <sub>3</sub> (кр.) . . .	-947,4	102,1	—	—	—	298
NaJ (кр.) . . .	-287,9	91,2	52,30	6,78	—	298—936
NaNO <sub>3</sub> -α . . .	-466,5	116,3	25,69	225,94	—	298—550
NaOH-α . . .	-426,6	64,18	7,34	125,0	13,38	298—566
NaOH (ж.) . . .	$\Delta H_{595}^{пл} =$ 6,36	—	89,58	-5,86	—	595—1000
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (кр.) . . .	-3290	189,5	—	—	—	298
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -α . . .	-1129	136,0	70,63	135,6	—	298—723
Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (кр.) . . .	-2849,7	214,64	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (кр.) . . .	-1518	113,8	130,3	40,17	-27,02	298—1360
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (ж.) . . .	$\Delta H_{1360}^{пл} =$ 52,30	—	—	—	—	1360—1800
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (кр.) . . .	-2398	164,8	185,69	70,54	-44,64	298—1148
Na <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (ж.) . . .	$\Delta H_{1148}^{пл} =$ 35,4	—	—	—	—	1148—1800
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (кр.) . . .	-192,5	224,7	—	—	—	—
NiO-α . . .	-239,7	38,07	-20,88	157,23	16,28	298—523
NiS (кр.) . . .	-92,88	67,36	38,70	53,55	—	298—600
NiSO <sub>4</sub> (кр.) . . .	-889,1	97,1	125,9	41,58	—	298—1200
SO <sub>2</sub> (г.) . . .	-296,9	248,1	42,55	12,55	-5,65	298—1800
SO <sub>3</sub> (г.) . . .	-395,2	256,23	57,32	26,86	-13,05	298—1200
SiO <sub>2</sub> (кварц-α) . . .	859,3	42,09	46,94	34,31	-11,3	298—848
SiO <sub>2</sub> (кварц-β) . . .	—	—	60,29	8,12	—	848—2000
SiO <sub>2</sub> (триди- мит-α) . . .	-856,9	43,93	13,68	103,8	—	298—390
SiO <sub>2</sub> (триди- мит-β) . . .	—	—	57,07	11,05	—	390—2000
SiO <sub>2</sub> (кристо- балит-α) . . .	-857,7	43,26	17,91	88,12	—	298—500
SiO <sub>2</sub> (кристо- балит-β) . . .	—	—	60,25	8,24	—	500—2000
TiO <sub>2</sub> (рутил) . . .	-943,9	50,23	71,71	4,1	-14,64	298—1800
TiO <sub>2</sub> (анатаз) . . .	—	49,90	72,01	4,52	-15,02	298—1300
ZrO <sub>2</sub> -α . . .	-1094	50,32	69,62	7,53	-14,06	298—1478

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

## А

Абсорбция 74, 159  
Агрегат 63  
Адгезия 72, 75, 103, 104, 105  
Адиабатный процесс 11  
Адсорбат 74, 76, 77  
Адсорбент 74, 75, 76, 85, 86  
Адсорбция 56, 66, 69, 74, 77, 86, 87,  
104, 115, 159, 160, 161  
— мономолекулярная 75  
— полимолекулярная 77  
— химическая 81, 82, 83  
— теория 74  
— электролитов 85  
Адсорбционные силы 63, 65, 74  
Адсорбционный слой 63, 65  
— потенциал 77, 78  
Активации энергия кажущаяся 98  
Активность термодинамическая 55, 171,  
172, 190, 194, 210, 211, 212, 213  
— коэффициент 53, 55, 210, 211, 212,  
213  
Алюмосиликат 105, 115, 117  
Аррениус 98  
Ацетон 103

## Б

Бакелит 103  
Барлоу И. Е. 121  
Белла-Будуара реакция 36, 182, 186,  
190  
Берг П. П. 126  
Бертло принцип 192  
БЭТ теория 78

## В

Вааге 88  
Ван-дер-Ваальса силы 74, 103, 104,  
119, 120  
Вант-Гоффа уравнение 36  
Вещества поверхностно-активные 65,  
66, 83, 84, 85, 104, 120, 121  
— поверхностно-инактивные 84  
Внутренняя энергия 9, 13, 15

## Г

Газовая среда формы 175, 184  
Газовыделение 155, 156  
Газовый режим формы 155  
Газопроницаемость 101, 155, 157  
— коэффициент 155, 156, 157  
Газотворная способность 155, 156  
Гана реакция 10, 53, 179  
Гаусса распределение 103

Гедройц К. К. 86, 105  
Гель 60, 65, 124, 125, 126  
Генри закон 46, 57, 58, 156  
— уравнение 46, 77  
Гесса правило 12  
Гиббс Дж. У. 15, 69, 83  
Гиббса уравнение 21, 199  
— для адсорбции 83, 84  
Гиббса-Гельмгольца уравнение 20  
Гиббса-Дюгема уравнение 23, 55  
Гиббса-Коновалова уравнение 30  
Гидролиз 135, 137—144  
Глинистый слой 105, 106  
Глинозем 193  
Глины 62, 101, 112, 114, 115  
— каолинитовые 117, 118  
— монтмориллониты 104, 115, 116,  
118, 120  
Гранулометрический состав 101, 104  
Грина-Остроградского уравнение 15  
Гульдберг 88  
Гуляев Б. Б. 104

## Д

Давление газов 146, 157, 158  
Дальтона закон 17, 32, 44  
Данилов В. И. 197  
Дарси уравнение 156  
— коэффициент 157  
Дегидратация 127, 128  
Десорбция 80, 81, 82  
Диаметр зерна 102, 103, 104  
Диспергатор 118  
Дисперсная фаза 60, 61  
Дисперсионная среда 60  
Дисперсность частиц 60  
Диссоциация 56  
— окислов 155, 164, 165, 196  
Диффузия 16, 61, 168  
— объемная 161  
— поверхностная 161  
— коэффициент 61, 62, 117, 169  
Доброхотова Н. Н. уравнение 171  
Дубинин 125  
Дым 60

## Е

Едкий натрий 122, 144

## Ж

Жидкое стекло 39, 103, 122—128, 153  
Жидкоподвижные смеси 66  
Жидкостекольная формовочная смесь  
39, 122

**З**

Закись марганца 14  
 Зарецкая Г. М. 143  
 Золь 60, 62, 65  
 Зоммерфельд А. 14  
 Зонная плавка 48

**И**

Иванов В. Н. 143  
 Идеальный газ 16, 27, 52  
 Идеальные растворы 43, 44  
 — совершенные 44  
 — разбавленные 46, 49  
 Изобарно-изотермический потенциал 20, 133  
 — процесс 20, 21, 25, 35, 69  
 Изобарно-изэнтропийный процесс 25  
 Изобарный процесс 10, 36  
 Изотерма адсорбции 77, 79, 159  
 Изотермический процесс 10  
 Изохорно-изотермический потенциал 19  
 — процесс 19, 25, 35, 70  
 Изохорный процесс 9  
 Ингибитор 96  
 Ион потенциал — определяющий 16, 27, 63, 64  
 — обменный 114—117  
 Испарение 16

**К**

Каолин 117, 118  
 Капилляры 148, 150  
 Капиллярная конденсация 74, 79, 80, 82  
 — проникновение 148—154  
 Карбидообразование 189  
 Кварц 104, 105, 114, 121  
 — плавный 193  
 — пылевидный (мука) 144, 193  
 Кена правило 121  
 Кистяковского В. А. уравнение 185, 188  
 Клаузиус Р. 15  
 Клаузиуса-Клапейрона уравнение 26, 27, 29  
 Коагулятор 118, 144  
 Коагуляция 65  
 Коалесценция 66, 67  
 Когезия 72, 74, 103, 104, 105  
 Конденсация 79, 80, 81  
 Коллоид 60  
 — раствор 60, 64  
 — система 60, 65  
 — диффузия 61  
 Колмогорова А. Н. уравнение 102  
 Компоненты независимые 7  
 Контактный слой 206  
 Константа криоскопическая 49  
 — равновесия 31—36, 53, 56, 57, 76,

131, 162, 165, 171—  
 — скорости 88, 89, 90, 168, 169, 170  
 — эбулископическая 49  
 Кремнезем 14, 39, 62, 112, 113, 123  
 Концентрация мольная 34  
 — объемная 32  
 Коррозия высокотемпературная 88  
 Кривенко И. Н. 141  
 Круговой процесс 8, 15

**Л**

Лапласа давление 70, 199  
 Латунь 45  
 Легирование поверхностное 206  
 Ленгмюр Д. 76, 159  
 — изотерма 76  
 — теория 76  
 Летучесть (фугитивность) 52, 53, 54  
 Ле-Шателье принцип 58, 75, 84, 135, 189  
 Льюис 52, 55  
 Лясс А. М. 101, 105, 106

**М**

Магнезит 153, 193, 204  
 Магний 29  
 Мазут 105  
 Медведев Я. И. 157  
 Менделеев Д. И. 64, 75  
 Метан 33  
 Минералогический состав 115—118  
 Мицелла 60, 62, 121, 124  
 Модуль жидкого стекла 122  
 Мольная доля 17, 22, 31, 44  
 Монтмориллонит 104, 115, 116, 118, 120  
 Муллит 115

**Н**

Неоднородность зерен 102  
 Нернст В. 23, 24  
 — теорема 23  
 Неймарк И. Е. 126  
 Новиков П. Г. 147

**О**

Обменный комплекс глины 117, 118  
 Объемные концентрации 32  
 Окисление 159  
 — в растворах 171  
 — металлов 159, 184  
 — органических компонентов 174  
 — термодинамика 162—  
 Окисные пленки 167  
 Окись углерода 175—187  
 Олефины 129, 130  
 Олифа 105, 131  
 Органические масла 105

**П**

Параметры внешние 8  
 — внутренние 8

- термодинамические 8
  - Парциальное давление 17, 26, 44
  - объем 22, 41
  - Пена 60, 67
  - Пенообразователь 67
  - Пески 102, 122, 134, 204
  - Пиллинга и Бедвортса условие 167
  - Плавление 16, 27
  - Планк М. 24
  - постулат 24
  - Пленки защитные 168
  - окисные 167
  - пористые 168
  - Побежимов П. И. 127
  - Поверхностное легирование 209
  - натяжение 69, 70, 72, 73, 80, 81, 83, 84, 85, 146
  - Поверхность зерен 101
  - Полимеризация 129—132, 139—141
  - Полимерные пленки 60
  - Полисилоксаны 136, 137
  - характеристика 137
  - Поляни М. 77
  - Потенциал адсорбционный 78
  - термодинамический 20, 41, 42
  - химический 21, 26, 30, 34, 36, 42, 46, 53, 55, 84
  - Правило Кена 121
  - Правило фаз 30, 57
  - Превращения фазовые 23, 26
  - Пригар, образование 201
  - термодинамика 192
  - Прогрев формы 147, 148, 153, 156
  - Процесс адиабатный 11, 15
  - изобарный 10
  - изохорный 9
  - изотермический 10
  - круговой 8, 15
  - необратимый 15
  - неравновесный 20, 21
  - обратимый 8, 15, 25
  - политропный 11
  - равновесный 8, 20, 21, 25
  - термодинамический 8
  - Прочность смеси 101, 104, 120
  - сухой 104, 110, 209
  - в сыром состоянии 104, 209
  - максимальная 106—111, 119, 127
  - Пуазейля формула 149
  - Пульвербакелит 145, 156
  - Пфаффа соотношение 71
- Р**
- Работа 8, 12, 15
  - Распределение, закон 46
  - нормальное (Гаусса) 103
  - нормально-логарифмическое 102
  - коэффициент 47—52, 211, 213
  - Раствор 41, 43
  - идеальный 43
  - истинный 41
  - кишение 48
  - коллоидный 41, 60, 64, 74
  - концентрированный, 43, 44, 55
  - кристаллизация 48
  - лиофильный 61
  - лиофобный 61
  - разбавленный 46
  - реальный 43, 54
  - регулярный 54
  - Растворенное вещество 43, 46, 48, 60
  - Растворимость водорода 58
  - Растворитель 43, 46, 60
  - Реакция Белла-Будуара 36, 182
  - бимолекулярная 89
  - Гана 10, 53, 159
  - кремния 211
  - марганца 210
  - мономолекулярная 89
  - необратимая 89
  - нулевого порядка 92
  - обратимая 89, 93
  - параллельная 94
  - последовательная 94
  - сложная 93
  - тримолекулярная 92
  - цепная 95
  - этерификация 135—142
  - Ребиндер П. А. 65
- С**
- Связующее 103, 104
  - Седиментация 60
  - Семенов Н. Н. 95, 98
  - Сивертса правило 57, 58
  - Силикагель 124, 125
  - Силикаты 124, 127
  - Система гетерогенная 7, 25, 36, 37
  - гомогенная 7
  - изолированная 7
  - однородная 7, 25
  - однофазная 8
  - Смачиваемость 73, 74, 125
  - Смолуховский М. 61
  - Смоли терморективные 129—133
  - Соединения поверхностные 83
  - Соколовский А. Н. 114
  - Сольватные оболочки 65
  - Состояние системы неравновесное 34
  - равновесное 8, 25
  - стандартное 12, 14, 17, 24, 56
  - стационарное 8
  - Сорбция 74
  - Спекание 39, 69, 197, 209
  - Степени свободы 30, 57, 171
  - Стержневая смесь 101
  - Стехиометрический коэффициент 13
  - Структура коагуляционная 119
  - конденсационная 121

Студень 65  
Суспензия 60, 65, 144

## Т

Тамман Г. 161  
Темкин М. И. 38, 195  
Тепловая машина 14  
Тепловой эффект 13, 36  
Теплоемкость 9, 10, 13, 37, 38, 39, 71  
Теплота адсорбции 78, 159  
— испарения 27, 29  
— количество 8  
— конденсации 82  
— плавления 27  
— полимеризации 133  
— смачивания 116  
— химической реакции 82  
Теплообмен 8  
Термически твердеющие смеси 129, 134  
Термодинамика 7  
— начала 8  
— постулаты 8  
Тиксотропия 120, 124  
Томпсон В. (Кельвин) 79  
Туман 60

## У

Углекислый газ 125, 126, 127  
Угол смачивания 73  
Удельный объем 41  
Уравнение Вант—Гоффа 36  
— Генри 46, 77  
— Гиббса 21, 199  
— — для адсорбции 83, 84  
— Гиббса—Гельмгольца 20  
— Гиббса—Дюгема 23, 55  
— Гиббса—Коновалова 30  
— Грина—Остроградского 15  
— Дарси 156  
— Доброхотова Н. Н. 171  
— Кистяковского В. А. 185, 188  
— Колмогорова А. Н. 102  
— Клаузиуса—Клапейрона 26, 27, 29  
— Шишковского 85  
Устойчивость агрегативная 65  
— растворов 63

## Ф

Фаза 7, 25, 26, 27, 30  
Фазовые превращения 11, 26  
Фенол 132  
Фильтрация газов в форме 157  
Формальдегид 103, 131  
Формовочная смесь 101, 103, 105  
— — свойства 101  
Фурзунд К. 149

## Х

Характеристическая функция 18

Хемосорбция 74, 81, 82, 161  
Химическая термодинамика 7  
Химические силы 74, 81  
Химический потенциал 21, 22, 23, 26,  
27, 30, 34, 36, 46, 47, 53, 55, 77, 84  
Хромистый железняк 153, 204  
Хромомагнетит 153, 204

## Ц

Цикл 8  
Циркон 193

## Ч

Частица 63  
Число степеней свободы 30, 57, 171  
Чистота поверхности 152, 153, 192,  
201, 203

## Ш

Шамот 193  
Шварцман Л. А. 38, 195  
Шилов Н. А. 82, 83  
Шишковского уравнение 85  
Шоу-процесс 144, 145  
Шпинель 193  
Штерна теория 63

## Э

Эйнштейн А. 61  
Электрический слой двойной 62, 63, 65,  
104, 121  
Электроосмос 64  
Электрофорез 64  
Эмульгатор гидрофильный 66, 67  
— гидрофобный 66, 67  
Эмульсия 60, 66, 68  
Энергия активации 75, 98, 99  
— внутренняя 9, 19, 24, 42  
— поверхности полная 70  
— поверхностная 69, 70  
— свободная 18, 19, 20, 24, 25, 37, 72  
— связанная 19  
Энтальпия 10, 11, 14, 26, 27, 31, 33,  
37, 40, 71  
— свободная 18, 36, 37, 40, 42, 71,  
163, 164, 166  
Энтропия 15, 16, 17, 21, 22, 23, 24,  
27, 31, 37, 42  
— моля газа 16  
— вычисление 16, 17  
— смешения 17, 42, 44  
Этилсиликат 88, 133—144  
— устойчивость 134

## Я

Явления поверхностные 69  
Ядро 63

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
Условные обозначения . . . . .	5
Раздел первый . . . . .	6
ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ . . . . .	6
Глава 1. Элементы химической термодинамики . . . . .	7
§ 1. Понятия и определения . . . . .	7
§ 2. Первый закон термодинамики . . . . .	8
§ 3. Второй закон термодинамики . . . . .	14
§ 4. Термодинамические функции, определяющие равновесие процесса . . . . .	15
Энтропия . . . . .	15
Свободная энергия и свободная энтальпия . . . . .	18
Химический потенциал . . . . .	21
§ 5. Тепловая теорема Нернста . . . . .	23
§ 6. Общие условия равновесия термодинамической системы . . . . .	25
§ 7. Равновесие химических реакций . . . . .	31
§ 8. Расчет равновесия с помощью абсолютных значений энергий . . . . .	37
Глава 2. Растворы . . . . .	41
§ 1. Общие сведения . . . . .	41
§ 2. Идеальные растворы . . . . .	43
§ 3. Температура кипения и кристаллизации разбавленных растворов . . . . .	48
§ 4. Термодинамическая летучесть . . . . .	52
§ 5. Реальные растворы . . . . .	54
§ 6. Растворение газов в металлах . . . . .	56
Глава 3. Коллоидные растворы . . . . .	60
§ 1. Диффузия в коллоидных растворах . . . . .	61
§ 2. Строение коллоидных частиц . . . . .	62
§ 3. Устойчивость и коагуляция коллоидных растворов . . . . .	65
§ 4. Виды коллоидных растворов . . . . .	66
Глава 4. Поверхностные явления . . . . .	69
§ 1. Поверхностное натяжение и поверхностное давление . . . . .	69
§ 2. Адгезия и когезия . . . . .	72
§ 3. Адсорбция . . . . .	74
Глава 5. Кинетика химических реакций . . . . .	88
§ 1. Необратимые реакции . . . . .	89
§ 2. Сложные реакции . . . . .	93
§ 3. Кажущаяся энергия активации . . . . .	98
Рекомендуемая литература . . . . .	99

Раздел второй . . . . .	100
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНОВ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ К НЕКОТОРЫМ ЛИТЕЙНЫМ ПРОЦЕССАМ . . . . .</b>	<b>100</b>
<i>Глава 6. Механизм образования прочности формовочных и стержневых смесей . . . . .</i>	<i>101</i>
§ 1. Общая теория прочности . . . . .	101
§ 2. Песчано-глинистые смеси . . . . .	112
§ 3. Быстротвердеющие жидкостекольные смеси . . . . .	122
§ 4. Песчано-смоляные смеси . . . . .	129
§ 5. Смеси с этилсиликатом . . . . .	133
<i>Глава 7. Проникновение жидкого металла в поры формы . . . . .</i>	<i>146</i>
§ 1. Прогрев литейной формы теплом отливки . . . . .	147
§ 2. Капиллярное проникновение металла . . . . .	148
§ 3. Влияние внешнего давления на глубину проникновения металла в поры формы . . . . .	152
<i>Глава 8. Физико-химические процессы на границе металл—форма . . . . .</i>	<i>155</i>
§ 1. Газовый режим литейной формы . . . . .	155
§ 2. Окисление поверхности отливок в среде кислорода . . . . .	159
Адсорбция кислорода на поверхности твердого металла . . . . .	159
Термодинамика газового окисления металлов . . . . .	162
Система Fe—O . . . . .	165
Рост окисной пленки . . . . .	167
Окисление поверхности металлов при образовании растворов . . . . .	170
§ 3. Окисление органических компонентов формы . . . . .	174
§ 4. Окисление поверхности отливки в газовой атмосфере формы . . . . .	184
§ 5. Карбидообразование в поверхностном слое отливки . . . . .	189
§ 6. Взаимодействие металла и его окислов с материалом формы . . . . .	192
§ 7. Механизм образования пригара при литье в песчано-глини- стые формы . . . . .	201
§ 8. Поверхностное легирование отливок . . . . .	209
<i>Рекомендуемая литература . . . . .</i>	<i>213</i>
Приложение . . . . .	214
Предметный указатель . . . . .	218

Баландин Геннадий Федорович,  
Васильев Валерий Алексеевич  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Редактор издательства *И. Н. Жесткова*  
Технический редактор *Л. П. Гордеева*  
Корректор *В. А. Воробьева*  
Переплет художника *Л. С. Вендрова*

---

Сдано в производство 3/II 1971 г.  
Подписано к печати 27/VII 1971 г. Т-13305  
Тираж 10 000 экз. Печ. л. 14. Бум. л. 7  
Уч.-изд. л. 12,5. Формат 60×90/16. Цена 67 коп.  
Зак. № 1004

---

Издательство «МАШИНОСТРОЕНИЕ»  
Москва, Б-66, 1-й Басманный пер., 3

---

Ленинградская типография № 6  
Главполиграфпрома Комитета по печати  
при Совете Министров СССР,  
Ленинград, С-144, ул. Монсеенко, 10