

Міністерство освіти і науки України  
Запорізька державна інженерна академія

---



**І.Є. Лукошніков**  
**В.І. Іванов**  
**В.М. Очинський**

## **ТЕХНІКА МЕТАЛУРГІЙНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ МЕТАЛУРГІЇ**

Методичні вказівки  
до проведення лабораторного практикуму

*для студентів ЗДІА  
спеціальності МКМ  
денного і заочного відділень*

Запоріжжя  
2006

**Міністерство освіти і науки України  
Запорізька державна інженерна академія**

## **ТЕХНІКА МЕТАЛУРГІЙНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ**

Методичні вказівки  
до проведення лабораторного практикуму

*для студентів ЗДІА  
спеціальності МКМ  
денного і заочного відділень*

*Рекомендовано до видання  
на засіданні кафедри МКМ,  
протокол № 7 від 23.11.2006 р.*

**Техніка металургійного експерименту.** Методичні вказівки до проведення лабораторного практикуму для студентів ЗДІА спеціальності МКМ денного та заочного відділень / укладачі І.Є. Лукошніков, В.І. Іванов, В.М. Очинський. – Запоріжжя, 2006. – 77 с.

Укладач: **І.Є. Лукошніков – к.т.н., доцент**  
**В.І. Іванов, асистент**  
**В.М.Очинський, асистент**

Відповідальний за випуск: **зав. кафедрою МКМ,**  
**д.т.н., професор Червоний І.Ф.**

## ЗМІСТ

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 1	
<b>ВИВЧЕННЯ МЕТОДІВ ВИМІРЮВАННЯ ТИСКУ ПАРИ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ.....</b>	<b>4</b>
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2	
<b>ВИВЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦІЇ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ ТА ІНШИХ СПОЛУК.....</b>	<b>12</b>
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3	
<b>ВИВЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ.....</b>	<b>18</b>
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4	
<b>ВИЗНАЧЕННЯ ВОЛОГОСТІ, ГРАНУЛОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ТА КУТА ПРИРОДНОГО УКОСУ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ.....</b>	<b>24</b>
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5	
<b>ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ОКСИДУВАННЯ ТВЕРДИХ МЕТАЛІВ.....</b>	<b>33</b>
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 6	
<b>ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ.....</b>	<b>42</b>
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 7	
<b>ОСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ З РОЗЧИНІВ ЦЕМЕНТАЦІЄЮ.....</b>	<b>50</b>
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 8	
<b>ВИЗНАЧЕННЯ РІДКОТЕКУЧОСТІ СПЛАВІВ.....</b>	<b>58</b>
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 9	
<b>ВИЗНАЧЕННЯ ОБ'ЄМНОЇ УСАДКИ СПЛАВІВ.....</b>	<b>64</b>
ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 10	
<b>ВИЗНАЧЕННЯ ЛІНІЙНОЇ ТА ЛИВАРНОЇ УСАДКИ СПЛАВІВ.....</b>	<b>70</b>
<b>ЛІТЕРАТУРА.....</b>	<b>77</b>
<b>ДОДАТОК.....</b>	<b>78</b>

## Лабораторна робота № 1

# ВИВЧЕННЯ МЕТОДІВ ВИМІРЮВАННЯ ТИСКУ ПАРИ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ

### Теоретична частина

Тиск пари є однією з найважливіших термодинамічних характеристик речовини. Визначення тиску пари металів та їхніх сполук в широкому інтервалі температури має важливе значення для теоретичного обґрунтування та виявлення оптимальних умов протікання металургійних процесів, заснованих на явищах випаровування, сублімації та конденсації. До таких процесів відносять дистиляційні та ректифікаційні методи одержання металів, металотермію у вакуумі, процеси хлоруючого випалювання та інші. Окрім того, явища випаровування та сублімації мають місце під час вакуумного плавлення та вакуумної обробки металів, а також під час одержання металів методом газотранспортних реакцій. Разом з визначенням тиску пари велике теоретичне та прикладне значення має вимірювання швидкості випаровування та сублімації металів і їхніх сполук. Вимірювання тиску пари є також одним з методів визначення активностей компонентів для реальних процесів, зокрема в металургійних розплавах.

Залежність тиску насиченої пари чистої речовини від температури описується рівнянням Клаузиса-Клайперона:

$$\rho \cdot \ln P = \frac{\Delta H \cdot \rho \cdot T}{R \cdot T^2}, \quad (1.1)$$

де  $\rho$  - щільність насиченої пари;

$P$  - тиск насиченої пари;

$T$  - температура насиченої пари;

$R$  - універсальна газова постійна;

$\Delta H$  - теплота випаровування (або сублімації).

Якщо припустити, що теплота випаровування не залежить від температури, то рівняння (1.1) після інтегрування набуває спрощеної форми, яка, може бути подана як

$$\lg P = A - \frac{B}{T}, \quad (1.2)$$

де  $A$  і  $B$  - постійні коефіцієнти, що визначають з результатів експериментів.

Коефіцієнт  $B$  пов'язаний із середнім значенням теплоти випаровування  $\Delta H$  в інтервалі температури, що досліджують, співвідношенням

$$B = \frac{\Delta H}{2,303R}. \quad (1.3)$$

Рівняння (1.2) є справедливим для порівняно незначного інтервалу температури, проте воно широко використовується під час обробки результатів експериментів. Дане рівняння є зручним в тому відношенні, що експериментальні значення тиску пари металів за різної температури відповідають точкам, що розташовуються на прямій лінії графіка залежності « $\lg P - 1/T$ ».

Для вимірювання тиску насиченої пари речовин застосовують різні методи, які можна поділити на наступні групи:

- статичні методи (прямі та непрямі);
- метод точок кипіння;
- метод перенесення пари потоком інертного газу (метод струменя);
- метод випаровування з відкритої поверхні (метод Ленгмюра);
- метод ефузії Кнудсена;
- метод ізотопного обміну.

Одним з поширених і простих методів визначення тиску пари є метод випаровування з відкритої поверхні у вакуумі (метод Ленгмюра). Даний метод має вищу (порівняно з іншими методами) чутливість і засновано на визначенні тиску пари, виходячи з кількості речовини, яка випаровується з відкритої поверхні у вакуумі за постійної температури протягом одиниці часу. Під час випаровування та сублімації за певних умов встановлюється динамічна рівновага між фазою, що конденсується, та паром. Отже, кількість молекул, що випаровується з одиниці поверхні фази, яка конденсується, дорівнює кількості молекул, що конденсується на ній. Кількість молекул, що видаляються з поверхні фази, що конденсується, з кінетичною енергією, достатньою для подолання сил міжмолекулярного тяжіння, залежить від температури та природи речовини. У разі малого тиску пари швидкість випаровування не залежить від наявності або відсутності зворотного потоку молекул, тобто від наявності парової фази.

Відповідно до кінетичної теорії газів, кількість молекул  $\nu$ , що видаляється з одиниці поверхні за одиницю часу, складає

$$\nu = 0,25 \, c \, , \quad (1.4)$$

де  $c$  - середня швидкість молекул.

Масу  $G$  молекул пари щільністю  $\rho$ , що видаляються з одиниці поверхні за одиницю часу, визначають за допомогою співвідношення

$$G = 0,25 \, \rho \cdot c \, . \quad (1.5)$$

На основі закону Клайперона

$$P \cdot V = \frac{G \cdot R \cdot T}{M} \, , \quad (1.6)$$

де  $M$  - молекулярна маса пари, -  
можна записати

$$\frac{G}{V} = \frac{P \cdot N}{R \cdot T} = \rho . \quad (1.7)$$

Причому

$$P = \frac{\rho \cdot \bar{c}^2}{3} , \quad (1.8)$$

де  $\bar{c}$  - середня квадратична швидкість молекули.

Середня швидкість молекули ( $c$ ) із її середньо квадратичним значенням ( $\bar{c}$ ) пов'язана співвідношенням:

$$c = \bar{c} \cdot \left( \frac{8}{3\pi} \right)^{0,5} . \quad (1.9)$$

З рівняння (1.9), враховуючи співвідношення (1.7) і (1.8), можна записати

$$\bar{c} = \left( \frac{8P}{\pi \cdot d} \right)^{0,5} = \left( \frac{8R \cdot T}{\pi \cdot M} \right)^{0,5} . \quad (1.10)$$

Тоді

$$G = \alpha \cdot \rho \cdot \left( \frac{M}{2\pi \cdot R \cdot T} \right)^{0,5} . \quad (1.11)$$



Рівняння (1.11) є справедливим за малим тиском залишкових газів (менше ніж  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па), коли кількість зіткнень між частинками пари та молекулами залишкового газу є невеликою. Окрім того, необхідно, щоб і тиск пари не перевищував  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па, оскільки дійсна швидкість випаровування в такому разі не залежить від тиску, а визначається тільки температурою та індивідуальними властивостями речовини. Зазначене рівняння визначає максимальну швидкість випаровування та є дійсним тільки для умов, коли кожна молекула пари, яка відривається від поверхні речовини, що випаровується, конденсується на стінках судини, тобто в конденсаторі. Якщо деяка частина молекул відбивається від стінок судини, то в рівнянні (1.11) необхідно враховувати коефіцієнт випаровування або акомодатії  $\alpha$ , що називають також коефіцієнтом Ленгмюра.

На коефіцієнт випаровування достатньо сильно впливають забруднення різного роду та поверхневі плівки, а також склад і тиск залишкового газу в реакційному обсязі. У випадках, коли перехід речовини до пари супроводжується хімічною реакцією, та склад фази, що конденсується, або пари змінюється за часом, значення коефіцієнта випаровування також є змінною величиною залежно від часу. Урахування всіх цих чинників - досить складне завдання та у разі використання методу випаровування з відкритої поверхні доцільно працювати за умов, коли коефіцієнт випаровування дорівнює одиниці. За достатньо високої температури експерименту для більшості металів така умова майже завжди виконується.

Таким чином, для визначення тиску пари методом Ленгмюра необхідно експериментальним шляхом визначити значення втрати маси речовини з одиниці його поверхні за одиницю часу.

Тиск пари за умови  $\alpha = 1$  може бути визначено з рівняння:

$$P = \frac{m}{S \cdot \tau} \cdot \left( \frac{2\pi \cdot R \cdot T}{M} \right), \quad (1.12)$$

де  $P$  - тиск пари речовини, що досліджують, Па;

$M$  - молекулярна маса пари;

$T$  - температура, К;

$m$  - маса речовини, г;

$S$  - площа випаровування,  $\text{cm}^2$ ;

$\tau$  - час, с.

### **Завдання дослідження:**

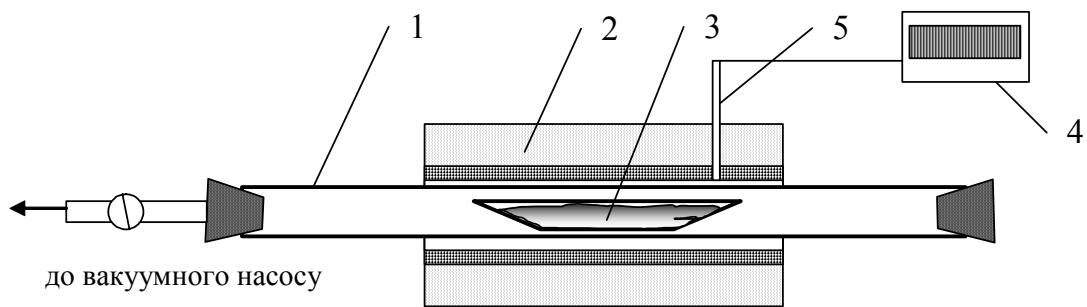
- визначення тиску пари металу для чотирьох-п'яти заданих значень температури;
- розрахунок значень коефіцієнтів рівняння температурної залежності тиску пари речовини, що досліджують, методом найменших квадратів;
- обчислення теплоти випаровування;
- зіставлення одержаних результатів з довідковими даними.

### **Методика та порядок виконання роботи**

Вивчення тиску пари твердих металів здійснюють за різної температури в інтервалі  $250 \dots 1000^\circ \text{C}$ . Комплекс експериментів проводять за тиском в системі  $\leq 1,33 \cdot 10^{-4}$  Па. Перед початком експериментів та по їх завершенні зразок зважують на аналітичних вагах і визначають втрати маси металу під час випаровування. Досліди проводять для чотирьох-п'яти заданих значень температури. Площу поверхні випаровування зразка визначають заздалегідь вимірюванням його геометричних розмірів за допомогою штангенциркуля.

Схему лабораторної установки для проведення дослідів подано на рис.1.1. Установка складається з кварцової трубки 1 (реактора), розміщеної в горизонталь-

ній трубчастій печі 2, потенціометра 4 та термопари 5 (для контролю температури). Обидві сторони реактора є закритими гумовими пробками. З одного боку реактора пробка забезпечена краном для підключення до вакуумного насоса. У робочому обсязі реактора встановлюють човник 3 з металом, що досліджують.



**Рисунок 1.1** - Схема лабораторної установки для визначення тиску пари методом випаровування з відкритої поверхні у вакуумі

Перед початком нагрівання човник і метал, що досліджують, зважують і розташовують у реакторі.

Далі систему піддають вакуумуванню за допомогою механічного вакуумного насоса. По досягненні в системі заданого рівня розрядження вакуумний насос відключають.

Реактор із зразком встановлюють до заздалегідь підігрітої печі та швидко нагрівають до температури  $400^{\circ}\text{C}$ .

За сталим значенням температури човник з металом, що досліджують, піддають витримці протягом 15...30 хвил. Під час експерименту температуру контролюють за показаннями потенціометра та, коли є необхідність, регулюють її значення змінюванням напруги, що підводять до печі.

По завершенні процесу витримки установку відключають. До реактора подають повітря та обережно виймають човник. Далі реактор протягом 10...15 хвил. піддають охолодженню, човник витягують і зважують на аналітичних вагах.

Експеримент повторюють і визначають тиск пари металу коли значення температури складає 400; 450; 500 і 550° С.

### **Обробка результатів вимірювань**

1. На підставі результатів експериментів розраховують тиск пари за рівнянням (1.12).
2. Будують графіки залежностей  $P = f(T)$  і  $\lg P = F(1/T)$ .
3. Визначають за допомогою метода найменших квадратів постійні коефіцієнти  $A$  і  $B$  для рівняння (1.2).
4. Розраховують теплоту випаровування за рівнянням (1.3).

### **Зміст звіту:**

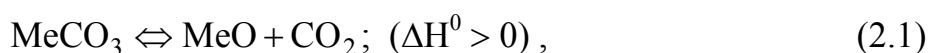
- короткі відомості про теоретичні основи визначення тиску пари методом випаровування з відкритої поверхні;
- графіки залежностей  $P = f(T)$ ;  $\lg P = f(1/T)$ ;
- результати розрахунків захованої теплоти випаровування;
- висновки щодо роботи.

## Лабораторна робота № 2

# ВИВЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК РЕАКЦІЇ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ ТА ІНШИХ СПЛУК

### Теоретична частина

Вивчення розкладання вуглекислих сполук кальцію, магнію, заліза та марганцю під час нагрівання має велике значення для процесів випалювання та агломерації руд, доменного плавлення, а також для різних металургійних агрегатів, де карбонати (в основному вапняк) використовують як додавання флюсів. Термічна дисоціація карбонатів різних металів під час нагрівання здійснюється згідно оборотної ендотермічної реакції:



де  $\Delta H^0$  - теплота дисоціації, Дж.

Звичайно дисоціація карбонатів відбувається без утворення твердих розчинів. В такому разі рівноважна система складається з двох твердих фаз (карбонату та оксиду металу) та однієї газоподібної (діоксиду вуглецю  $\text{CO}_2$ ), та коли є двоє компонентів дає одну міру свободи:  $C = 2 + 2 - 3 = 1$ . Рівноважний стан подібної системи визначається тиском діоксиду вуглецю, що залежить тільки від температури. Кожній температурі відповідає певний тиск діоксиду вуглецю  $P_{\text{CO}_2} = f(T)$ , причому така відповідність не залежить від кількісного співвідношення речовин, що конденсуються, в системі. Додавання або часткове видалення діоксиду вуглецю з рівноважної системи приводить до реакції створення або розкладання карбонату. Тиск діоксиду вуглецю при цьому змінюється, аж до рівноважного значення, що відповідає даній температурі. Для системи, що складається з чистих фаз постійного складу, константа рівноваги дорівнює тиску діоксиду вуглецю:

$$K_p = P_{\text{CO}_2}.$$

Кількісною характеристикою реакції дисоціації карбонату є рівноважний тиск діоксиду вуглецю, що називається тиском дисоціації карбонату. Зазначена величина є мірою міцності карбонату та знаходиться із стандартним змінюванням енергії Гіббса реакції  $\Delta G^0$  у такому співвідношенні:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p = -R \cdot T \cdot \ln P_{\text{CO}_2}, \quad (2.2)$$

де  $R$  - універсальна газова постійна,  $R = 8,314$  Дж/(К·моль);

$T$  - температура, К;

$P_{\text{CO}_2}$  - рівноважний тиск діоксиду вуглецю, Па.

Відповідно із знаком теплового ефекту реакції та принципом зміщення рівноваги тиск діоксиду вуглецю під час підвищення температури повинен зростати. Температурну залежність константи рівноваги записують рівнянням:

$$\lg P_{\text{CO}_2} = A + \frac{B}{T}, \quad (2.3)$$

де  $A$  і  $B$  - числові коефіцієнти, які визначають за результатами експериментів для інтервалу температури, що досліджують.

Коефіцієнт  $B$  пов'язано з середнім значенням теплоти дисоціації:

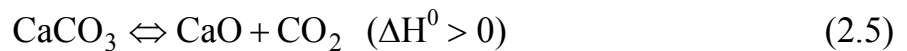
$$B = -\frac{\Delta H}{2,303R}. \quad (2.4)$$

Окрім температури, на тиск дисоціації карбонату впливає ступінь дисперсності речовин, що взаємодіють. Надмірна поверхнева енергія дрібнокристалічних речовин порівняно із значнокристалічними речовинами обумовлює залежність їх

термодинамічних властивостей не тільки від температури, але і від розмірів кристалів оксиду та карбонату.

Підвищення ступеня дисперсності кристалів карбонату зменшує його міцність і відповідно збільшує рівноважний тиск. Збільшення розмірів кристалів оксиду спричиняє зниження тиску дисоціації карбонату, тобто підвищує його міцність. Дисоціація карбонату за даної температури можлива у разі, коли значення парціального тиску діоксиду вуглецю в навколишній атмосфері буде менше ніж тиск дисоціації карбонату за цієї же температури. Тиск дисоціації карбонатів за низької температури (до 400...500° С) має мале значення. Коли температура підвищується його величина зростає та залежно від міцності карбонату сягає помітного значення за температури, неоднакової для різних карбонатів. Інтенсивне розкладання карбонатів починається за температури, рівень якої відповідає перевищенню тиском дисоціації карбонату значення атмосферного тиску. За цієї температури відбувається так зване хімічне кипіння карбонату.

Під час розкладання карбонату кальцію, що протікає за реакцією:



тиск дисоціації для різної температури може бути розраховано за рівнянням

$$\lg P_{\text{CO}_2} = 7,54 - \frac{8920}{T} . \quad (2.6)$$

Коли тиск діоксиду вуглецю сягає 0,1 МПа, то температура початку розкладання карбонату кальцію складає 910° С.

Все вищезазначене можна віднести і до дисоціації оксидів металів, але в цьому випадку газоподібною фазою буде кисень, тиск якого підпорядковується вказаним закономірностям.

### **Завдання дослідження:**

- визначення значення рівноважного тиску діоксиду вуглецю над карбонатом в інтервалі температури 700...850° С;
- побудова графіка залежності  $\lg P_{\text{CO}_2} = f(1/T)$ ;
- визначення за допомогою метода найменших квадратів коефіцієнтів рівняння температурної залежності тиску діоксиду вуглецю та зіставлення експериментальних результатів з даними, наведеними в літературі;
- визначення за дослідними даними теплоти випаровування  $\Delta H^0$  реакції та температури, коли  $P_{\text{CO}_2}$  дорівнює 0,1 МПа.

### **Методика та порядок виконання роботи**

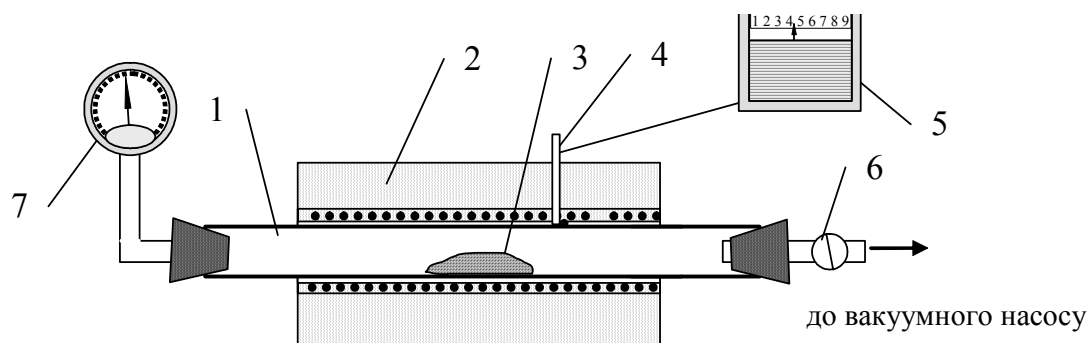
До основи експериментального вивчення дисоціації карбонату покладено манометричний метод дослідження рівноваги в неоднорідних системах.

Дослідження дисоціації карбонатів виконують в інтервалі температури 700...850° С, коли тиск у системі не перевищує  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па. Зразок перед початком експерименту та по його завершенні зважують на аналітичних вагах і визначають втрати маси під час випаровування. Досліди здійснюють для шести значень температури.

Схему лабораторної установки подано на рис.2.1. Вона складається з реакційної трубки 1, що розміщено в горизонтальній трубчастій печі 2, термопари 4 та потенціометра 5. Реакційна трубка є герметичною за допомогою гумових пробок,



обладнаних двоходовим краном 6 для підключення вакуумного насоса та вакуумметра (ВО-1) 7. У робочому обсязі трубки розміщують човник 3 з наважкою.



**Рисунок 2.1** - Лабораторна установка для вивчення термічної дисоціації карбонатів

Заздалегідь підготовлений тонко подрібнений карбонат кальцію насипають до фарфорового човника. Коли обсяг реакційної трубки дорівнює 50...60 мл наважка повинна складати 3...5 г.

Надалі човник обережно встановлюють до реакційної трубки, герметизують і приєднують за допомогою крана до вакуумного насоса. Перед початком нагрівання систему піддають вакуумуванню за допомогою механічного вакуумного насоса, прагнучи добитися можливо більшого розрядження в робочому обсязі реакційної трубки.

Трубку із зразком відключають від вакуумного насоса та поміщають до робочого обсягу печі опору, де поступово підвищують температуру, регулюючи її за допомогою лабораторного автотрансформатора. Під час досліджень температуру контролюють за допомогою потенціометра.

По досягненні температури  $720^{\circ}\text{C}$  вимірюють тиск діоксиду вуглецю, що утворюється під час дисоціації карбонату. Надалі вимірювання тиску (4...6 вимірів) повторюють за різної температури (через  $20...25^{\circ}\text{C}$ ). Вимірювання тиску діоксиду вуглецю необхідно виконувати за сталим значенням температури печі та по припиненні змінювання показань вакуумметра.

По завершенні експерименту піч відключать. До системи подають повітря, реактор виймають і, знявши пробки, охолоджують.

### Обробка результатів вимірювань

1. Будують графік залежності тиску діоксиду вуглецю від температури в координатах « $\lg P_{\text{CO}_2} - 1/T$ » на підставі результатів експерименту та літературних даних.

2. За допомогою метода найменших квадратів розраховують коефіцієнти А і В в рівнянні  $\lg P_{\text{CO}_2} = A + B/T$ .

3. Будують графіки залежності  $\Delta G^0$  від температури за експериментальними та літературними даними.

4. Визначають за формулою (2.4) середнє значення теплового ефекту реакції дисоціації та величину температури  $T_k$ , коли  $P_{\text{CO}_2} = 0,1$  МПа, використовуючи дослідні дані.

### Зміст звіту:

- короткі відомості про теоретичні основи термічної дисоціації сполук в фазах, що конденсуються;
- схема лабораторної установки;
- графіки залежностей  $\lg P_{\text{CO}_2} = f(1/T)$  і  $\Delta G^0 = f(T)$ ;
- результати розрахунків теплового ефекту дисоціації та температури, коли  $P_{\text{CO}_2} = 0,1$  МПа;
- висновки щодо роботи.

## Лабораторна робота № 3

# ВИВЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ

### Теоретична частина

Разом з термодинамічними даними велике практичне значення мають кінетичні закономірності процесів термічної дисоціації та створення карбонатів. Вивчення впливу різних чинників на швидкість розкладання карбонатів дозволяє визначити оптимальні умови випалювання вапняку та одержання якісного офлюсованого агломерату, а також виявити особливості процесу розкладання вапняку за умов доменного плавлення. Процес дисоціації карбонатів відноситься до типу топохимічних реакцій та складається з ряду послідовних стадій.

Карбонати та оксиди мають іонні кристалічні ґратки, у вузлах яких знаходяться катіони ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  та інші) та аніони  $\text{CO}_3^{2-}$  - для карбонатів і  $\text{O}^{2-}$  - для оксидів. Розкладання карбонатів починається з розпаду аніона  $\text{CO}_3^{2-}$  та супроводжується створенням аніона  $\text{O}^{2-}$  та молекули діоксиду вуглецю  $\text{CO}_2$ , що адсорбується на твердій поверхні. Подальшою стадією є десорбція діоксиду вуглецю ( $\text{CO}_2$ ) та перехід його до газової фази. Надалі відбувається поступове накопичення аніонів  $\text{O}^{2-}$ , створення твердого розчину оксиду в карбонаті та, по досягненні необхідного рівня пересичення твердого розчину оксидом, перебудова ґраток карбонату на ґратки оксиду. Так завершується кристалохімічне перетворення карбонату на оксид. Процес дисоціації карбонату у ряді випадків є автокатолітичним і для початкового індукційного періоду характеризується малою швидкістю, а для періоду автокаталізу - самоприскоренням реакції, коли сягають максимальної швидкості та для кінцевого періоду - зменшенням швидкості реакції. Мала швидкість перетворень під час індукційного періоду пов'язана з труднощами зародження нової фази. На тривалість цього періоду впливають дисперсність карбонату та недосконалість будови його ґратки, температура та ступінь видалення системи від рівно-

ваги ( $\Delta P_{\text{CO}_2}$ ), що характеризується різницею тиску дисоціації карбонату ( $\Delta P_{\text{CO}_2, \text{рiвн}}$ ) за даної температури та парціальним тиском діоксиду вуглецю в системі ( $P'_{\text{CO}_2}$ ). Чим більшими є ступінь дисоціації карбонату, температура та величина  $\Delta P_{\text{CO}_2}$ , тим меншою є тривалість індукційного періоду.

Після зародження нової фази на окремих ділянках поверхні карбонату межа розділу, що створюється між карбонатом і оксидом, надає каталітичну дію. Під час подальшого автокатолітичного періоду відбувається зростання реакційної зони, що супроводжується різким підвищенням швидкості процесу дисоціації. Чинниками, що сприяють зменшенню тривалості даного періоду, також є підвищення ступеня дисперсності початкової фази, температури та ступеня хімічного пересичення  $\Delta P_{\text{CO}_2}$ .

Уповільнення процесу під час кінцевого періоду спричинене злиттям раніше ізольованих одна від одної реакційних зон, зменшенням загальної поверхні взаємодії, коли вона наближається до центру наважки карбонату, що дисоціює. Якщо досліджують порівняно значні наважки карбонату з малою їхньою пористістю, то шар оксиду, який утворюється на поверхні, надає гальмуючу дію на процес дисоціації. За цих умов процес переходить з кінетичного режиму взаємодії на дифузійний режим, та його швидкість визначається внутрішньою дифузією діоксиду вуглецю з реакційної зони через шар оксиду до газової фази. За кінетичного режиму швидкість процесу розкладання карбонатів залежить від ряду чинників: парціального тиску діоксиду вуглецю в газовій фазі, поверхні взаємодії, фізичних властивостей і стану карбонату та інших. Ця складна залежність спрощується за деяких певних умов та постійності чинників, пов'язаних з фізичними властивостями та станом карбонату. Наприклад, коли є порівняно невеликий тиск діоксиду вуглецю, то швидкість процесу прямо пропорційна різниці між тиском дисоціації карбонату та парціальним тиском діоксиду вуглецю в газовій фазі ( $\Delta P_{\text{CO}_2}$ ):

$$v = k' \cdot S \cdot \Delta P_{\text{CO}_2}, \quad (3.1)$$

де  $k'$  - константа швидкості хімічної реакції;

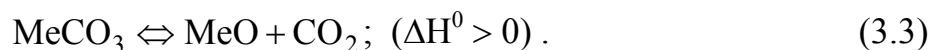
$S$  - реакційна поверхня.

Вплив температури за цих умов можна визначити за рівнянням:

$$k = A \cdot \exp\left[-\frac{E}{R \cdot T}\right], \quad (3.2)$$

де  $E$  - уявна енергія активації процесу, Дж/моль.

За практичних умов кінетичні закономірності процесів розкладання карбонатів мають складніший характер і вимагають урахування дифузійних і теплообмінних явищ. Можна реалізувати умови, коли на всій поверхні наважки карбонату легко створюються зародки та на кінетичній кривій будуть відсутнім індукційний період і період розвиненого автокаталізу. Це сягається подрібненням кристалів карбонату. У такому разі швидкість процесу визначається швидкістю росту нової фази. Головні кінетичні закономірності зростання нової фази та просування фронту реакції виявляються в припущенні гальмуючої ролі хімічної ланки:



Для таких умов справедливим є кінетичне рівняння вигляду:

$$v = k' \cdot S \cdot \left[1 - \frac{P}{P_p}\right], \quad (3.4)$$

де  $P$  - поточне значення тиску діоксиду вуглецю в системі;

$P_p$  - тиск дисоціації карбонату за даної температури.

Якщо значення поверхні  $S$  є постійним, то можна записати

$$v = k \cdot (P_p - P_0) = \frac{dP}{dt} . \quad (3.5)$$

Тоді, після розділення змінних і подальшого інтегрування рівняння (3.5) за початкових умов:  $\tau = 0, P = P_0$ , одержують

$$\ln \left[ \frac{P_p - P_0}{P_p - P} \right] = k \cdot \tau . \quad (3.6)$$

Таким чином, залежність (3.6) має лінійний характер, і нахил відрізка прямої визначає константу швидкості хімічної реакції  $k$ .

#### **Завдання дослідження:**

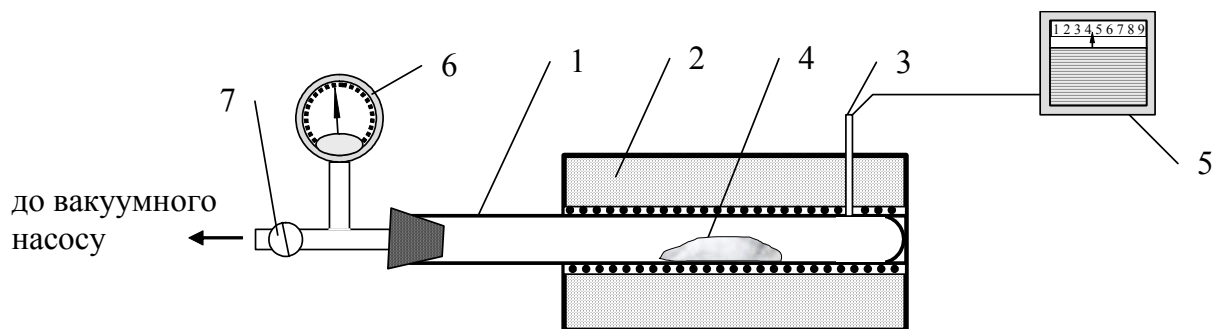
- побудова за експериментальними даними кривих змінювання тиску діоксиду вуглецю протягом певного часу за заданої температури;
- визначення швидкості дисоціації карбонату кальцію за заданої температури;
- визначення значення уявної енергії активації процесу дисоціації карбонату кальцію.

## Методика та порядок виконання роботи

Вивчення кінетики дисоціації діоксиду карбонату кальцію здійснюють за температури 700...850° С та тиском в системі, що не перевищує  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па. Досліди проводять за умов постійності ряду чинників, пов'язаних з фізичним станом твердої фази (певний ступінь подрібнення, постійність хімічного складу та інші).

За різних заданих значень температури проводять витримування наважки карбонату в печі та за ходом його дисоціації вимірюють тиск діоксиду вуглецю протягом часу. Використовуючи одержані дані, визначають константу швидкості хімічної реакції та уявну енергію активації процесу дисоціації кальцію.

Схема лабораторної установки для проведення експериментів (рис.3.1) складається з кварцової трубки 1, поміщеної до трубчастої печі 2, хромель-алюмелієвої (ХА-градуювання) термопари 3 та мілівольтметра 5 для контролю температури. Кварцова трубка закрита гумовою пробкою з краном 7 для підключення вакуумметра 6 та форвакуумного насоса. У трубці розміщують порошок карбонату кальцію 4.



**Рисунок 3.1** - Лабораторна установка для вивчення термічної дисоціації карбонатів

Технічний вакуум в системі створюють за допомогою форвакуумного насоса, приєднаного за допомогою вакуумного шланга до двоходового крана.

Наважку карбонату кальцію завантажують до реакційної трубки (коли обсяг реакційної трубки дорівнює 50...60 мл, то маса наважки повинна складати 3,5 г).

Реакційну трубку приєднують до вакуумного насоса (перед початком нагрівання систему піддають вакуумуванню).

Піч опору нагрівають до заданої температури, регулюючи її значення за допомогою автоматичного регулятора та контролюють термопарою ХА-градування з мілівольтметром.

По досягненні заданої температури печі до її робочого обсягу поміщають реакційну трубку із зразком.

З цієї миті включають секундомір і через певні проміжки часу (1...2 хвил.) заміряють тиск діоксиду вуглецю, що створюється під час дисоціації карбонату. Досліди повторюють для чотирьох-п'яти фіксованих значень температури.

По завершенні експерименту піч відключають, до системи подають повітря, реактор виймають з печі, заздалегідь знявши пробку, та охолоджують.

### **Обробка результатів вимірювань:**

1. На підставі одержаних експериментальних даних будують суміщені графіки залежності  $P_{\text{CO}_2} = f(t)$  для кожної температури.

2. Будують графіки залежності  $\lg [(P_p - P_0) / (P_p - P)] = f(t)$  та визначити константу швидкості реакції  $k$  для кожної температури.

3. Будують графік залежності  $\lg k = f(1/T)$  та за тангенсом кута нахилу прямої розраховують уявну енергію активації  $E$  (Дж/моль).

### **Зміст звіту:**

- короткі відомості про теоретичні основи механізму дисоціації хімічних сполук;
- схема лабораторної установки;



- графіки залежностей  $P_{CO_2} = f(t)$ ;  $\lg [(P_p - P_0) / (P_p - P)] = f(t)$  та  $\lg k = f(1/T)$ ;
- результати розрахунків констант  $k$  швидкості реакції для всіх температур експерименту й уявної енергії активації процесу  $E$ , що досліджують;
- висновки щодо роботи.

#### **Лабораторна робота № 4**

### **ВИЗНАЧЕННЯ ВОЛОГОСТІ, ГРАНУЛОМЕТРИЧНОГО СКЛАДУ ТА КУТА ПРИРОДНОГО УКОСУ СИПКИХ МАТЕРІАЛІВ**

#### **Теоретична частина**

Видалення вологи з твердих, сипких і пастоподібних матеріалів дозволяє здешевіти їхнє транспортування, додати їм необхідні властивості, зменшити корозію апаратури під час обробки цих матеріалів.

Вологу можна видаляти із матеріалів механічним способом (віджиманням, відстоюванням, фільтруванням, центрифугуванням). Проте повніше обезводнення сягається шляхом випаровування вологи та відведення пари, що створюється, тобто за допомогою теплового сушіння. Цей процес широко використовують в хімічній і металургійній технології. Він часто є останньою операцією на виробництві, що передує випуску готового продукту. При цьому попереднє видалення вологи звичайно здійснюється дешевшими способами (наприклад, фільтруванням), а остаточне - сушінням. Такий комбінований спосіб видалення вологи дозволяє підвищити економічність процесу. У хімічних виробництвах, як правило, застосовують штучне сушіння матеріалів в спеціальних сушильних установках, оскільки

природне сушіння на відкритому повітрі є дуже тривалим процесом. За своєю фізичною суттю сушіння є складним дифузійним процесом, швидкість якого визначається швидкістю дифузії вологи з глибини матеріалу, що піддають сушінню, до навколишнього середовища. Як буде показано нижче, видалення вологи під час сушіння зводиться до переміщення теплоти та речовини (вологи) усередині матеріалу й їхнього перенесення з поверхні матеріалу до навколишнього середовища. Таким чином, процес сушіння є поєднанням процесів перенесення теплоти та маси, що пов'язані один з одним. За способом підведення теплоти до матеріалу, що піддають сушінню, розрізняють наступні види сушіння:

- *конвективне сушіння* - сушіння шляхом безпосереднього зіткнення матеріалу, що піддають сушінню, із сушильним агентом, за який звичайно використовують нагріте повітря або топкові гази (як правило, в суміші з повітрям);

- *контактне сушіння* - сушіння шляхом передавання теплоти від теплоносія до матеріалу через стінку, що їх розділяє;

- *радіаційне сушіння* - сушіння шляхом передавання теплоти інфрачервоними променями;

- *діелектричне сушіння* - сушіння шляхом нагрівання в полі струмів високої частоти;

- *сублімаційне сушіння* - сушіння в замороженому стані під час дії глибокого вакууму.

Під час конвективного сушіння сушильний агент передає матеріалу теплоту та відносить вологу, що випаровується з матеріалу за рахунок цієї теплоти. Таким чином, сушильний агент відіграє роль носія теплоти та вологи.

За іншими методами сушіння вологий газ (повітря), який знаходиться у контакті з матеріалом, використовується лише для видалення вологи, що випаровується, тобто виконує функцію носія вологи.

*Абсолютна вологість* визначається кількістю водяної пари в кг, що міститься в 1 м<sup>3</sup> обсягу вологого повітря. З достатньою для практичних розрахунків точністю можна вважати, що вологе повітря підпорядковується законам ідеального газу. Тоді водяна пара як компонент газової суміші (вологого повітря), знаходячись під парціальним тиском  $P_{\text{п}}$ , повинна займати весь обсяг суміші (1 м<sup>3</sup>). Тому абсолютна вологість дорівнює масі 1 м<sup>3</sup> пара або щільності водяної пари  $\rho_{\text{п}}$  (кг/м<sup>3</sup>) за температури повітря та значення парціального тиску  $P_{\text{п}}$ .

*Відносною вологістю* або ступенем насичення повітря  $\varphi$  є відношення маси водяної пари в 1 м<sup>3</sup> обсягу вологого повітря  $\rho_{\text{п}}$  за даних умов, температури та загального барометричного тиску до максимально можливої маси водяної пари в 1 м<sup>3</sup> обсягу повітря  $\rho_{\text{н}}$  (щільність насиченої пари) за тих же умов:

$$\varphi = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{н}}} . \quad (4.1)$$

Відповідно до рівняння стану ідеальних газів (рівняння Менделєєва-Клайперона)

$$\rho_{\text{п}} = \frac{P_{\text{п}} \cdot M_{\text{п}}}{R \cdot T} \quad (4.2)$$

і

$$\rho = \frac{P_{\text{н}} \cdot M_{\text{п}}}{R \cdot T} , \quad (4.3)$$

де  $T$  - абсолютна температура, К;

$M_{\text{п}}$  - молярна маса водяної пари,  $M_{\text{п}} = 18$  кг/кмоль;

$R$  - універсальна газова постійна,  $R = 8,314$  Дж/(К·моль);

$P_n$  - тиск насиченої водяної пари за даної температури та загального барометричного тиску, Н/м<sup>2</sup>.

Якщо температура повітря є нижчою або дорівнює температурі його насичення, яка відповідає загальному (барометричному) тиску (тобто нижче 100° С), то максимально можливий тиск водяної пари також дорівнює тиску сухої насиченої пари, що може бути взято з Міжнародних таблиць водяної пари за даної температури повітря. Якщо температура повітря є вищою, ніж температура насичення, то максимально можливий тиск водяної пари буде дорівнювати загальному, або барометричному тиску  $P_n$ . В такому разі можна записати

$$\varphi = \frac{P_p}{P_n} . \quad (4.4)$$

Відносна вологість  $\varphi$  є однією з найважливіших характеристик повітря як сушильного агента, що визначає його вологоємність, тобто спроможність повітря до насичення парами води.

Під час нагрівання повітря приблизно до температури 100° С величина  $P_n$  зростає та відповідно знижується значення  $\varphi$ , а подальше підвищення температури відбувається коли  $\varphi = \text{const}$ . Під час охолодження повітря в процесі сушіння, що супроводжується поглинанням води з матеріалу, величина  $P_n$  зменшується, а значення  $\varphi$  зростає в окремих випадках аж до насичення повітря ( $\varphi = 1$ ).

Під час сушіння повітря зволожується та охолоджується із змінюванням свого обсягу. У зв'язку з цим використання абсолютної вологості повітря як його параметра ускладнює розрахунки. Більш зручніше відносити вологість повітря до одиниці маси абсолютно сухого повітря (1 кг сухого повітря) - величини, що під час сушіння не змінюється.

*Вологість матеріалу та її змінювання під час сушіння*

Вологість матеріалу може бути розрахованою:

- по відношенні до його загальної маси  $G_M$

$$\omega = \frac{G_B}{G_M} \cdot 100 \% , \quad (4.5)$$

де  $G_B$  - маса води в матеріалі;

$G_M$  - загальна маса матеріалу;  $G_M = G_B + G_C$ ;

- по відношенні до маси абсолютно сухої речовини  $G_C$ ,

$$\omega_c = \frac{G_B}{G_C} \cdot 100 \% , \quad (4.6)$$

У зв'язку з тим, що маса абсолютно сухого матеріалу під час сушіння не змінюється для спрощення розрахунків використовують величину  $\omega_c$ . Вологість, що віднесена до маси абсолютно сухого матеріалу  $\omega_c$ , та вологість, що розрахована на його загальну масу  $\omega$ , пов'язані між собою залежністю (%):

$$\omega = \frac{\omega_c}{\omega_c + 100} \cdot 100\% \quad (4.7)$$

або

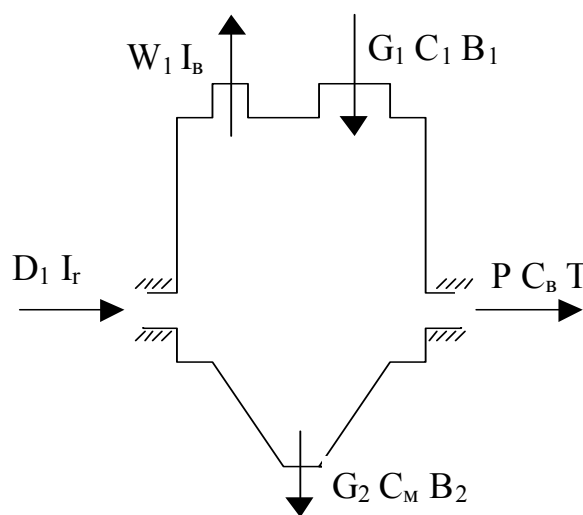
$$\omega_c = \frac{100 \omega}{100 - \omega} . \quad (4.8)$$

Коли вологість матеріалу змінюється від  $\omega_c^{кр1}$  до  $\omega_c^{кр2}$  то, такий матеріал містить вільну вологу ( $P_M = P_H$ ) та знаходиться у вологому стані. Видалення вільної води з матеріалу здійснюється за будь-якої відносної вологості навколишнього

середовища. Під час змінювання вологості від  $\omega_c^{кр2}$  до  $w_p$  матеріал містить пов'язану вологу ( $P_M < P_H$ ) та знаходиться в гігроскопічному стані. Видалення пов'язаної вологи з матеріалу можливо лише за тим значенням відносної вологості навколишнього середовища, якому відповідає величина вологості матеріалу, що є більшою, ніж рівноважна. За гігроскопічним станом матеріалу, що відповідає області над кривою рівноважної вологості, можливо тільки зволоження матеріалу, але не його сушіння.

*Контактна сушарка.* Як вказувалося вище, під час контактної сушіння теплота, що є необхідною для випаровування вологи, передається матеріалу не шляхом безпосереднього контакту з рухомим гарячим повітрям (або газом), а через стінку, що відокремлює матеріал від теплоносія. Як теплоносієм під час контактної сушіння звичайно використовують насичену водяну пару. Тому тепловий баланс безперервної контактної сушарки відрізняється від балансу для конвективної сушарки.

На додаток до позначень, введених раніше, прийmemo, що витрата гріючої пари складає  $D$ , кг/ч, його ентальпія -  $I_r$ , Дж/кг, температура конденсації  $T$ , °C та ентальпія пари, що утворилася з вологи матеріалу,  $i_b$ , Дж/кг.



**Рисунок 4.1** - Принципова схема контактної сушарки безперервної дії

Кінетика процесу сушіння характеризується змінюванням за часом середньої вологості матеріалу, що віднесена до кількості абсолютно сухого матеріалу  $w_c$ . Залежність між вологістю матеріалу  $w_c$  та часом  $\tau$  є кривою сушіння, яку будують за даними експерименту.

У загальному випадку крива сушіння (рис.4.2) складається з декількох ділянок, що відповідають різним періодам зазначеного процесу. Після невеликого проміжку часу *періоду прогрівання матеріалу*, протягом якого вологість матеріалу незначно зменшується (відрізок АВ), настає *період постійної швидкості сушіння* (I період, відрізок ВС). При цьому вологість матеріалу інтенсивно знижується за прямолінійним законом. Таке зменшення вологості спостерігається до значення першої критичної вологості матеріалу  $\omega_c^{кр1}$ , після чого починається *період швидкості сушіння зі швидкістю, що знижується* (II період). Точка перегину лінії відповідає критичній вологості  $\omega_c^{кр2}$ . Наприкінці другого періоду сушіння вологість матеріалу наближається до рівноважної величини  $\omega_p$  за асимптотичною залежністю. Наявність рівноважної вологості свідчить про повне припинення подальшого випаровування вологи з матеріалу.

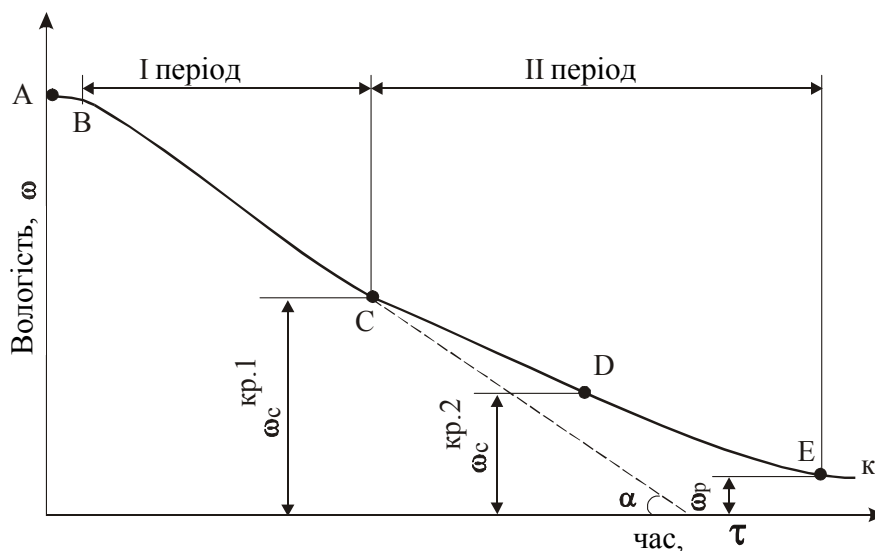


Рисунок 4.2 - Крива сушіння матеріалу

Швидкість сушіння  $v$  визначають як змінювання вологості матеріалу  $dw_c$  за деякий нескінченно малий проміжок часу  $d\tau$  та виражають відношенням:

$$v = \frac{dw_c}{d\tau} . \quad (4.9)$$

*Грохочення.* Процес розділення сипких матеріалів на класи за крупиною шляхом просіювання через одне або декілька сит називають грохоченням. Основною частиною апаратів для грохочення (грохотів) є робоча поверхня, яку виготовляють як дротяні сітки (сита), сталеві перфоровані мати (решета) або паралельні стрижні (колосники). Дротяні сита виготовляють з сіток з квадратними або прямокутними отворами розміром, як правило, не більше ніж 100 мм. Решета є сталевими матами товщиною 3...12 мм з проштампованими або просвердленими отворами діаметром 5...50 мм. Під час штампування отвори одержують форму, що розширюється по товщині мату зверху вниз, що сприяє зниженню можливості забивання їх матеріалом, який розділяють.

Колосники є стрижнями, звичайно трикутного перерізу. Як результат грохочення одержують два продукти: зерно, що пройшло через сито - просівання (підрешетняний продукт) та зерно, що залишилося на ситі (надрешетняний продукт).

Роботу грохотів оцінюють двома показниками: ефективністю грохочення та продуктивністю грохоту. Ефективністю грохочення є відношення маси підрешетняного продукту до маси нижнього класу в початковому матеріалі (нижній клас - матеріал, крупи́на якого менше ніж розмір отворів сита грохоту, виражене у відсотках або долях одиниці). Продуктивність грохоту визначають фізичними властивостями матеріалу, розмірами сита, швидкістю руху матеріалу, способом його подавання, товщиною шару матеріалу на ситі й іншими чинниками.



### Завдання дослідження:

- визначення вологості та гранулометричного складу титанового порошку;
- визначення насипної маси та кута природного укосу титанового порошку.

### Методика та порядок виконання роботи

Тигель і наважку титанового порошку масою 50...100 г зважують на лабораторних вагах.

Наважку засипають до тиглю та звожують шляхом додавання до неї 10...15 г води.

Далі тигель з одержаним матеріалом зважують і поміщають до сушильної шафи, яка нагріта до температури 60...80° С. Визначають кінетику видалення вологи з матеріалу, фіксуючи через кожні 10 хвил. змінювання маси тиглю із матеріалом, завантаженим до нього.

Після того, як результати останніх трьох зважувань не відрізняються один від одного, що свідчить про досягнення рівноважної вологості, піч відключають, виймають з неї тигель з порошком та охолоджують його.

Для вивчення гранулометричного складу порошку збирають блок сит (1,0; 0,40; 0,315; 0,20; 0,10 і 0,05 мм). Матеріал розсіюють на фракції та зважують кожну фракцію на лабораторних вагах. Результати дослідів заносять до табл. 4.1.

**Таблиця 4.1** - Гранулометричний склад порошку

Фракція, мм	+1	-1 +0,4	-0,4 +0,315	-0,315 +0,2	-0,2 +0,1	-0,1 +0,05	-0,05
Маса, г							
Маса, %							

Насипну масу матеріалу визначають за допомогою мірного циліндра. Для цього необхідно знати обсяг циліндра та масу матеріалу в ньому. Титановий порошок (з «горою») насипають до циліндра та зважують його, заздалегідь видаливши «гору» матеріалу плоским предметом.

Кут природного укосу визначають, насипаючи матеріал через воронку, встановлену в штативі на висоті 10...15 см, на горизонтальну поверхню. Величину кута вимірюють (відносно горизонтальної поверхні) за допомогою транспортира.

### **Обробка результатів вимірювань:**

1. На підставі експериментальних даних будують графік залежності  $m = f(\tau)$ , де  $m$  - маса вологості матеріалу;  $\tau$  - час від початку дослідження.
2. Визначають швидкість сушіння матеріалу.
3. Розраховують вологість матеріалу.
4. Визначити фракційний склад сипкого матеріалу
5. Розраховують насипну масу матеріалу.
6. Визначити кут природного укосу.

### **Зміст звіту:**

- таблиця експериментальних даних;
- графік залежності  $m = f(\tau)$ ;
- гістограма розподілу матеріалу на фракції;
- висновки щодо роботи.

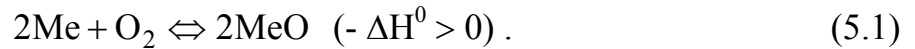
## **Лабораторна робота № 5**

### **ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ОКСИДУВАННЯ ТВЕРДИХ МЕТАЛІВ**

#### **Теоретична частина**

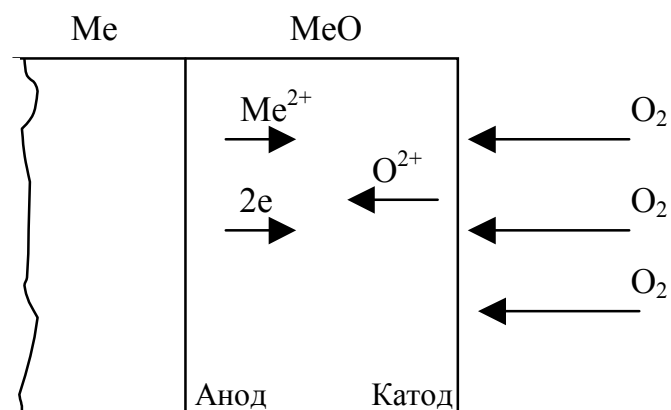
Вивчення кінетичних закономірностей високотемпературного оксидування металів і сплавів має велике значення для розробки заходів, направлених на зменшення корозійних втрат металів, а також для пошуку нових жаростійких матеріа-

лів. Нагрівання металу в окислювальній атмосфері супроводжується його окисдуванням за реакцією загального вигляду:



Реакція здійснюється в прямому напрямі у разі, коли тиск кисню в газовій фазі більше тиску (пружності) дисоціації оксиду, тобто  $P_{\text{CO}_2(\text{г.ф.})} > P_{\text{CO}_2(\text{MeO})}$ . Внаслідок того, що більшість металів створюють міцні оксиди та значення тиску дисоціації  $P_{\text{CO}_2(\text{MeO})}$  є дуже малими, їхнє окисдування можливо навіть в газовій фазі, що містить невелику кількість кисню, та тим більше в атмосфері повітря.

Процес окисдування твердого металу складається з ряду послідовних стадій, що включають адсорбційні та дифузійні явища, а також хімічну взаємодію. За відсутності плівки оксиду спочатку відбувається перенесення маси кисню з газової фази до реакційної поверхні та адсорбція його на цій поверхні, потім - кристалохімічне перетворення, пов'язане з утворенням нової твердої фази. Далі, після утворення оксидного шару, спостерігається стрічна дифузія частинок металу та кисню через шар оксиду до реакційних зон (рис.5.1).



**Рисунок 5.1** - Схема процесу окисдування металу за наявності оксидної плівки

Дифузія кисню в газовій фазі та його адсорбція під час високотемпературного оксидування металу на повітрі протікають достатньо швидко та не лімітують швидкість процесу оксидування. У простійшому випадку цей процес можна подати як своєрідний гальванічний елемент:  $\text{Me} | \text{MeO} | \text{O}_2$ , де метал є анодом. При цьому на межі « $\text{Me} - \text{MeO}$ » спостерігається процес:



а на межі « $\text{MeO} - \text{O}_2$ » відбувається взаємодія адсорбованого кисню з електронами:



Таким чином, оксидний шар відіграє роль електроліту і в ньому є стрічна дифузія катіонів металу та аніонів кисню. Співвідношення швидкості дифузії частинок металу та кисню в оксидному шарі залежить від дефектів кристалічної ґратки оксиду. Для оксидів, що відносять до р-напівпровідників ( $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CoO}$ ), в ґратках яких є катіонні вакансії та електронні дірки, дифузія катіонів і перенесення електронів відбувається по цих дефектах. Для оксидів, що відносять до р-напівпровідників з надміром металу ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та інші), в міжузліях ґраток яких містяться катіони та електрони, перенесення частинок відбувається по міжузліях.

Для оксидів, що відносять до n-напівпровідників з недоліком кисню ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  та інші), перенесення аніонів кисню відбувається по аніонних вакансіях. Додавання до оксидів двовалентних металів іонів нижчої або вищої валентності змінюють швидкість оксидування. Так, наприклад, додавання алюмінію до цинку знижує швидкість його оксидування, а введення літію здійснює зворотний вплив на швидкість оксидування цинку.

Швидкість оксидування металів залежить від концентрації іонних дефектів в оксидному шарі та лімітується його іонною й електронною провідністю. Конкрет-

на форма кінетичного рівняння процесу оксидування визначається також захисними властивостями плівок, що створюються, тобто їх суцільністю, механічною міцністю та опором дифузії взаємодіючих речовин.

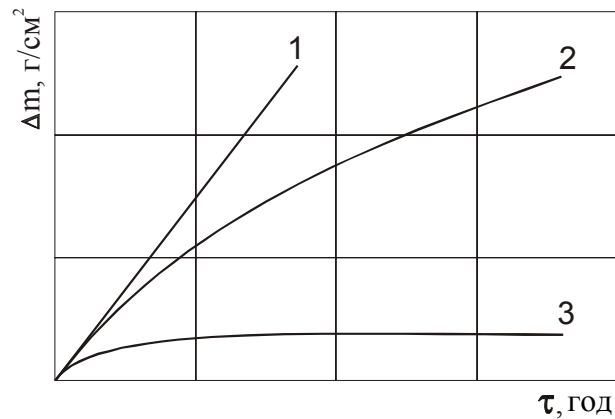


Рисунок 5.2 - Кінетичні криві оксидування металів

Суцільність плівки визначається співвідношенням між обсягом оксиду та обсягом металу, витраченого на створення оксиду. Якщо під час оксидування обсяг оксиду, що створюється, є меншим ніж обсяг металу, що прореагував, то на його поверхні створюється несуцільна плівка, яка не може оберекти метал від подальшої дії окислювача. До металів, що не мають суцільної оксидної плівки, відносять магній, кальцій, барій, калій і натрій. Процес оксидування цих металів протікає згідно до лінійного закону, тобто з постійною для кожного металу швидкістю (рис.5.2, крива 1).

Швидкість оксидування в такому разі (за  $P_{CO_2} = const$ ) можна записати як:

$$\chi = k_1 \cdot \tau , \tag{5.4}$$

де  $\chi$  - товщина оксиду, що створюється;

$k_1$  - константа швидкості оксидування;

$\tau$  - тривалість процесу.

Якщо під час оксидування обсяг оксидної плівки, що створюється, перевищує обсяг металу, що прореагував, то на поверхні створюється суцільна плівка, що перешкоджає дифузії взаємодіючих речовин до реакційної зони та гальмує розвиток процесу оксидування. Процес оксидування при цьому протікає за параболічним законом (рис.5.2, крива 2). Подібна закономірність є характерною для оксидування ряду металів (Ni, Cu, Cr та інші) і може бути записана:

$$\chi^2 = k_2 \cdot \tau, \quad (5.5)$$

де  $k_2$  - константа швидкості оксидування.

В деяких випадках оксидування на початковій стадії протікає порівняно швидко, а потім припиняється (рис.5.2, крива 3). Оксидна плівка, що утворюється, повністю захищає метал від оксидування. Такий характер процесу спостерігається для жароміцних металів і сплавів. Підвищення температури прискорює процеси оксидування. Залежність константи швидкості оксидування від температури має вигляд:

$$k = A \cdot \exp\left[\frac{E}{R \cdot T}\right], \quad (5.6)$$

де  $k$  - константа швидкості оксидування;

$E$  - уявна енергія активації реакції оксидування;

$A$  - постійна.

Оксидні плівки, що створюються за низької температури, звичайно мають вищі захисні властивості, чим плівки, що створюються за високої температури. Зокрема, це характерно для алюмінію, під час низькотемпературного оксидування якого створюється тонка міцна оксидна плівка, що оберігає його від подальшого оксидування. За високої температури, із-за прискорення дифузії взаємодіючих ре-

човин, створюються товщі та менш міцніші плівки, які меншою мірою оберігають метал від оксидування.

Внутрішні напруження, що виникають в плівці, яка створилася, можуть бути причиною порушення її суцільності, а, отже, і зниження її захисних властивостей. Внутрішні напруження іноді спричиняють не тільки розриви плівки, але і відшарування її від поверхні металу. В такому разі процес оксидування протікає безперервно, але швидкість його періодично зростає та знижується. Подібне протікання процесу є характерним для оксидування заліза.

За високої температури деякі метали, наприклад молібден, осмій, іридій, взаємодіючи з газовою фазою оксидування, створюють летючі оксиди, які сублімують з поверхні металу. Таким чином, їхні оксиди не мають захисні властивості, й оксидування відбувається безперервно. Оксидування металів, що мають ряд оксидів, супроводжується створенням шарів оксидів, що чергуються. Так, наприклад, під час тривалого нагрівання в атмосфері оксидування до температури більше ніж  $570^{\circ}\text{C}$  поверхня заліза покривається окалиною складної будови, що відповідає діаграмі стану «залізо-кисень». Шар, що дотичний із залізом, є вюститом ( $\text{FeO}$ ), потім розташовано шар магнітного оксиду заліза ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) і, нарешті, шар, найбільш віддалений від поверхні заліза, складається з оксиду заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Товщина окремих шарів, їх щільність і механічна міцність залежать від тривалості взаємодії заліза з киснем газової фази, а також складу газової фази та температури.

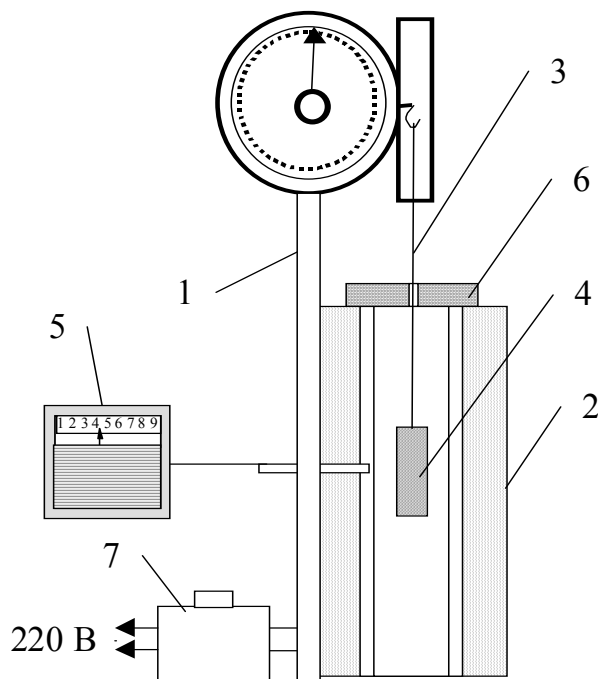
#### **Завдання дослідження:**

- вивчення кінетичних закономірностей оксидування металів за різної температури та складу газової фази оксидування;
- побудова графіків залежності змінювання маси зразка на одиницю поверхні  $\Delta m$ ,  $\text{г/см}^2$ , від тривалості процесу оксидування;

- побудова графіка залежності логарифма константи швидкості оксидування ( $\lg k$ ) від зворотної абсолютної температури ( $1/T$ ) та визначення загального вигляду рівняння температурної залежності швидкості оксидування;
- визначення уявної енергії активації процесу оксидування металу, що досліджують ( $E$ ).

### Методика та порядок виконання роботи

Для вивчення кінетики оксидування металів використовують метод безперервного зважування зразка металу, що розміщують в газовому середовищі оксидування за певної температури. Зразок, що досліджують, підвішують до торсійних вагів типу ВТ. Масу зразка, яка постійно збільшується із-за створення шару оксиду, фіксують через певні проміжки часу. Цей метод дозволяє не тільки встановити кількісну характеристику оксидування металу, але й одержати повну картину розвитку процесу за часом.



**Рисунок 5.3** - Лабораторна установка для вивчення кінетики оксидування твердих металів



Установка для проведення експериментів (рис.5.3) складається з вертикальної трубчастої печі опору 2, всередині якої розміщують зразок металу 4, що має вигляд тонкої прямокутної пластинки. Зразок підвішують за допомогою тонкого ніхромового ланцюжка 3 до торсіонних вагів 1. Завдяки дії конвективних потоків оксидувальна фаза заданого складу (повітря) проходить знизу печі та покидає її, проходячи краями захисного екрану 6, встановленого на верхньому торці трубчастої печі та призначеного для запобігання нагрівання торсіонних вагів. Температуру печі регулюють лабораторним автотрансформатором 7 за допомогою регулюючого потенціометра 5.

Перед проведенням експерименту заміряють площу поверхні зразка і ретельно видаляють з неї оксиди та інші забруднення. Зразок (тонку пластинку нікелю або міді) зважують на аналітичних вагах. Далі його за допомогою ніхромового ланцюжка підвішують до важеля торсіонних вагів і поміщають до печі, що є заздалегідь нагрітою до заданої температури. З цієї миті через певні проміжки часу (2...5 хвил.) фіксують показання вагів, що є відповідними змінюванням (збільшенню) маси зразка. Швидкість повітряного потоку (оксидувача) регулюють шляхом змінювання положення захисного екрану. Досліди проводять для декількох значень температури в межах 600....1000° С.

По завершенні експериментів піч відключають, знімають екран та охолоджують зразок.

### Обробка результатів вимірювань:

1. Експериментальні і розрахункові дані оформляють у вигляді табл.5.1.

**Таблиця 5.1** - Результати експериментів і розрахунків

$\tau$ , хвил.	$\Delta m$ , г/см <sup>2</sup>	$\chi$ , мм	$\chi^2$	$2 \lg \chi$	$\lg \tau$	$t$ , °С	$T$ , К

2. Будуєть графіки залежності  $\Delta m = f(t)$  для кожної температури.

3. На підставі експериментальних даних розраховують кінетичне рівняння окисдування металу, що досліджують. Для цього побудувати графік залежності  $\lg \chi = f(\lg \tau)$ .

4. Визначають значення константи швидкості  $k$  за заданих значень температури та побудувати графік залежності  $\lg k = f(1/T)$ .

5. Розраховують уявні значення енергії активації  $E$ , Дж/моль.

### **Зміст звіту:**

- короткі відомості про теоретичні основи механізму та кінетики окисдування металів;
- схема лабораторної установки;
- таблиці експериментальних даних;
- графіки залежностей;
- розрахунки константи швидкості окисдування ( $k$ ) та значень уявної енергії активації ( $E$ ) процесу окисдування;
- висновки щодо роботи.

## **Лабораторна робота № 6**

### **ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ**

#### **Теоретична частина**

Металевий сплав є речовиною, властивості якої залежать від властивостей металів, з яких він складається. Сплав може бути одержано шляхом сплавлення, спікання, електролізу, сублімації тощо.

У сплавах залежно від взаємодії компонентів можуть утворюватися такі фази: рідкі розчини, тверді розчини, хімічні сполуки. За фазу в такому разі визнають однорідну частину системи, що знаходиться в одному агрегатному стані та має однакові фізико-хімічні властивості, а також є відокремленою від інших частин системи поверхнею розділу.

Твердими розчинами є фази, де один з компонентів сплаву зберігає свою кристалічну ґратку, а атоми іншого або інших компонентів розташовуються в ґратках першого компоненту (розчинника), змінюючи їхні розміри (періоди).

Хімічні сполуки та споріднені до них за природою фази в металевих сплавах є багатообразними. Характерні особливості хімічних сполук, утворених за законом нормальної валентності, є наступними:

- кристалічна ґратка сполуки відрізняється від ґраток компонентів, що створюють дану сполуку (більшість хімічних сполук мають складну кристалічну структуру);
- для сполуки завжди спостерігається просте кратне масове співвідношення елементів;
- властивості сполуки різко відрізняються від властивостей компонентів, що її створюють;
- температура плавлення (дисоціації) сполуки є постійною величиною;
- створення хімічної сполуки супроводжується значним тепловим ефектом.

Типовими прикладами хімічних сполук з нормальною валентністю є сполука магнію з елементами IV-VI груп періодичної системи:  $Mg_2Sn$ ,  $Mg_2Pb$ ,  $Mg_2Pb_2$ ,  $Mg_3Sb_2$ ,  $Mg_3Bi_2$ ,  $MgS$ ,  $MgSe$ ,  $MgTe$  та інші.

Всі процеси, що протікають в сплавах, залежно від температури та концентрації фіксуються на діаграмі стану. Передбачається, що діаграми стану побудовані для умов достатньо близьких до умов рівноваги. Рівноважний стан відповідає мінімальному значенню вільної енергії.

Діаграми стану дозволяють визначити фазові перетворення за умов дуже повільного охолодження або нагрівання. Закономірність змінювання кількості фаз в гетерогенній системі визначається правилом фаз Гіббса.

Правило фаз Гіббса встановлює залежність між числом мір свободи ( $C$ ) системи, кількістю компонентів ( $K$ ), що створюють систему, та числом фаз ( $\Phi$ ), що знаходяться в рівновазі:

$$C = K + 2 - \Phi, \quad (6.1)$$

де 2 - кількість зовнішніх чинників (температура та тиск).

Застосовуючи правило фаз до металів, можна для багатьох випадків як зовнішній чинник, що змінюється, використовувати тільки температуру, оскільки тиск, за винятком дуже високих його значень, незначно впливає на фазову рівновагу в твердому та рідкому стані.

Коли  $C = 0$  в системі з певною кількістю компонентів в рівновазі знаходиться максимальне число фаз. Перетворення починається та закінчується за однієї постійної температури (рівновага є нонваріантною).

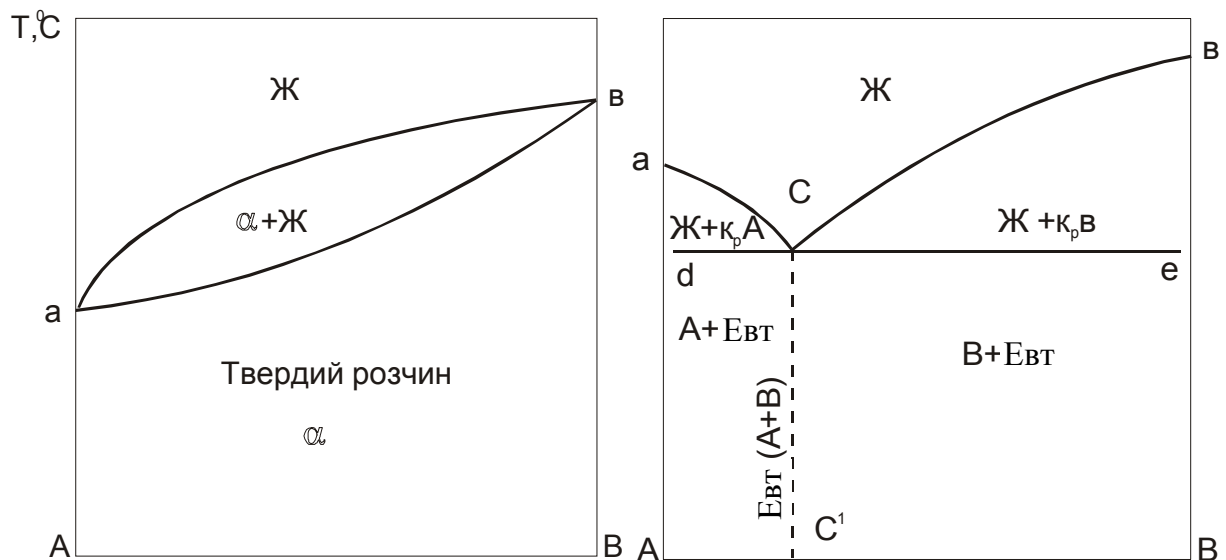
Коли  $C = 1$  система є моноваріантною, тобто під час змінювання зовнішнього чинника (температури) змінюється концентрація рідкої та твердої фаз, але рівновага не порушується. У рівновазі знаходяться дві фази: рідка та тверда або дві тверді.

Коли  $C = 2$  система є біваріантною, тобто існує область, де можна змінювати температуру та концентрацію сплаву, не порушуючи рівноваги системи. При цьому в рівновазі знаходиться одна фаза.

На рис.6.1 наведено основні типи діаграм рівноважного стану сплавів. Тип діаграми стану залежить від характеру взаємодії компонентів, що складають дану систему, тобто від того, яку будову в твердому стані створюють один з одним компоненти.

Компоненти в рідкому стані створюють один з одним необмежені рідкі розчини (рідку фазу), а в твердому стані створюють:

- необмежені тверді розчини;



**Рисунок 6.1** – Основні типи діаграм стану

- обмежені тверді розчини та евтектичну механічну суміш твердих розчинів;
- евтектичну механічну суміш чистих компонентів;
- хімічну сполуку та евтектичну механічну суміш (див. рис.6.1).

Реакція створення евтектики має такий вигляд:



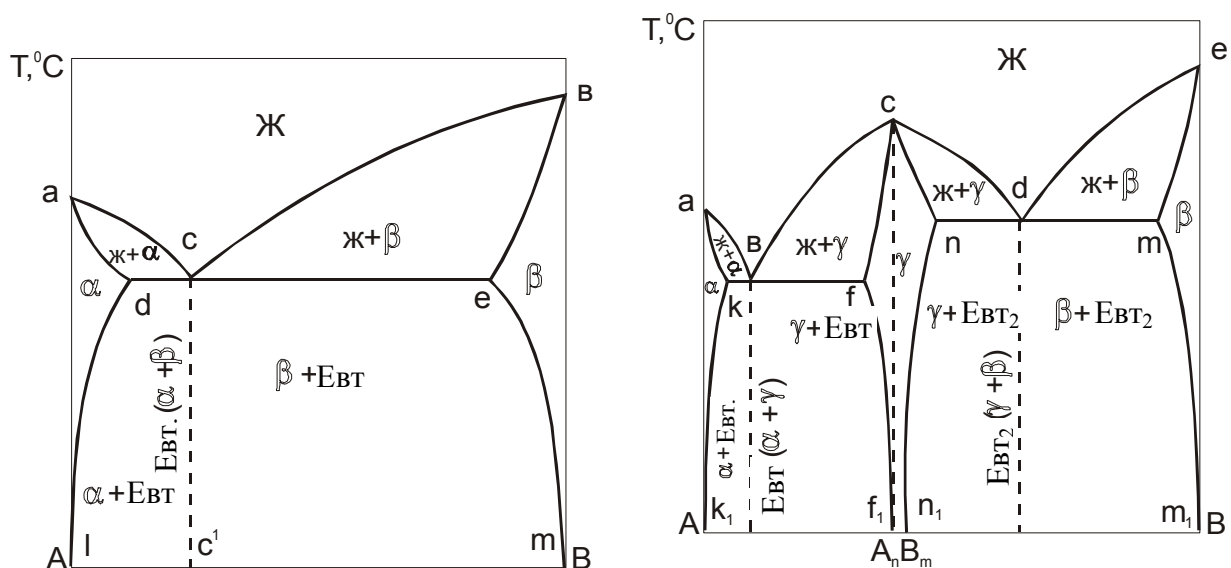
Зазначений тип діаграми створюють наступні елементи: Al-Cu, Al-Si, Al-Mg, Pb-Sb, Sn-Sb, Zn-Cd, Ni-Cr та інші.

Діаграму стану у разі, коли компоненти повністю розчинюються один в одному в рідкому стані та є абсолютно нерозчинними в твердому стані, наведено на рис.6.1,в. Даний тип діаграми стану характеризується тим, що компоненти під час кристалізації не створюють хімічні сполуки, а створюють евтектичну (механічну) суміш. Реакція створення евтектики записується так:



Діаграму стану даного типу метали практично не створюють, оскільки не існує металів, які не розчинювалися б один в одному в твердому стані, хоча б незначною кількістю.

Діаграму стану у разі, коли компоненти повністю розчинюються в рідкому стані один в одному та по затвердінні створюють стійку хімічну сполуку, наведено на рис.6.1,г. Реальні діаграми стану цього типу можуть складатися з двох або більш діаграм стану попередніх типів.

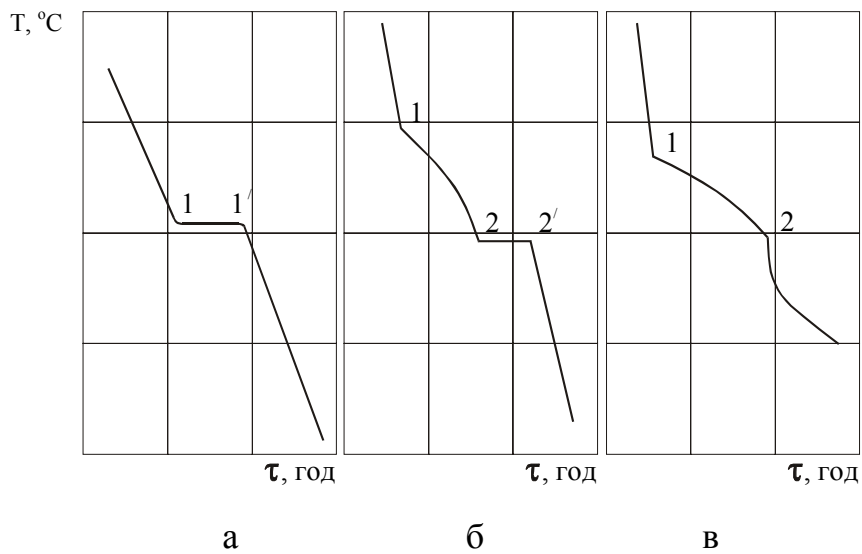


**Рисунок 6.1** - Основні типи діаграм стану (продовження)

Хімічні сполуки, особливо сполуки металу з вуглецем (карбіди) та азотом (нітриди), мають дуже високу твердість, але характеризуються крихкістю. Так, твердість карбіду вольфраму WC складає HV 1790 (17900 МПа), карбіду титану TiC - HV 2850 (28500 МПа), а нітриду танталу TaN - HV 3230 (32300 МПа).

### Термічний аналіз

Побудова діаграми стану будь-якого типу за допомогою метода термічного аналізу полягає в приготуванні серії сплавів з різним вмістом компонентів А і В та побудові для кожного сплаву кривої охолодження або нагрівання в координатах «температура – час». Виділення прихованої теплоти кристалізації (термічний ефект в результаті протікання в сплавах різних перетворень) впливає на швидкість змінювання температури сплаву під час його охолодження. На кривих охолодження створюються переломи або горизонтальні площадки (рис.6.2), що відповідають критичним точкам (1, 1', 2 і 2'), тобто температурам, коли в сплаві спостерігаються ті або інші перетворення.



а - чистих металів, хімічних сполук, евтектичних сплавів;  
 б - доевтектичних та заевтектичних сплавів;  
 в - сплавів, що створюють твердий розчин

**Рисунок 6.2** - Основні типи кривих охолодження

Криві охолодження чистих металів, стійких хімічних сполук та евтектики мають одну критичну точку (рис.6.2,а). Криві охолодження доевтектичних, заевтектичних сплавів, а також сплавів, що створюють твердий розчин, мають дві критичні точки (рис.6.2,б,в).

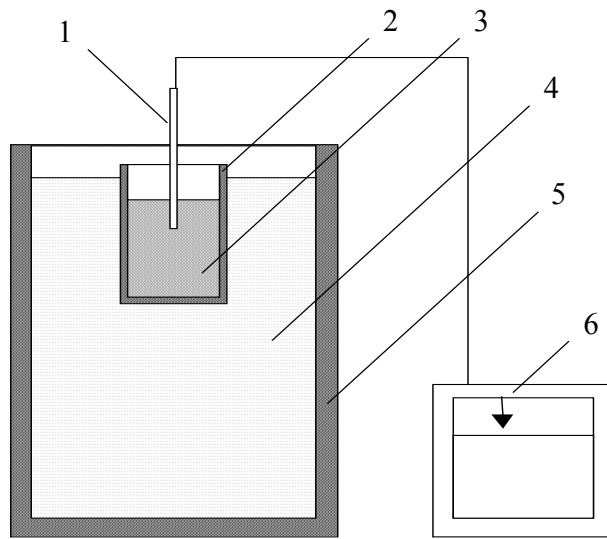
#### **Завдання дослідження:**

- побудова діаграми стану двокомпонентної системи методом термічного аналізу;
- дослідження та опис мікроструктури сплавів.

#### **Методика та порядок виконання роботи**

Схему установки для визначення температури кристалізації сплавів подано на рис.6.3. За досліджувані можуть бути взяті системи Cu-Ni, Al-Si, Al-Cu, Pb-Sn, Pb-Sb, Sb-Sn, Al-CuAl<sub>2</sub>.





1 - термопара з чохлам; 2 - малий тигель; 3 – сплав, що досліджують (метал); 4 - пісок; 5 - великий тигель; 6 - прилад для вимірювання температури (мілівольтметр)

**Рисунок 6.3** - Схема установки для побудови кривих охолодження сплавів

Для побудови діаграми стану необхідно приготувати сплави масою 50...150 г наступного складу:

- доевтектичного (2-3 шт.);
- евтектичного (1 шт.);
- заевтектичного (2-3 шт.);

Окрім того, повинні бути приготовані такі ж за масою наважки чистих металів.

У печі розплавляють суміш (за необхідності з флюсом). Після цього до розплаву металу поміщають гарячий спай термопари так, щоб він не торкався дна та стінок тигля.

Блок тиглів переносять на робоче місце та через кожні 10 с (відлік часу ведуть за секундоміром) записують змінювання температури металу, що фіксується за показаннями мілівольтметра. Аналогічні вимірювання проводять із сплавами різного складу.

За одержаними даними будують криву охолодження в координатах «температура – час». За точками перегинів на кривій охолодження визначають критичні точки, тобто температуру початку та завершення кристалізації.

Для побудови діаграми стану горизонтальною віссю зліва направо відкладають відсотки компоненту В в сплаві від 0 до 100 % (або справа наліво від 0 до 100 % - відсотки компоненту А). Таким чином, точці на лівій крайній вертикалі діаграми відповідає чистий компонент (А, %), а точці на крайній правій вертикалі діаграми - чистий компонент (В, %). Кожному сплаву на діаграмі стану відповідає певна проміжна вертикаль між чистими компонентами А і В. На відповідні вертикалі для всіх розглянутих сплавів і чистих металів наносять критичні точки, тобто температуру початку та завершення кристалізації.

Нанесені критичні точки послідовно поєднують між собою лінією. Поєднуючи всі точки температури початку кристалізації та одержують лінію «ліквідус». Потім поєднують всі точки температури завершення кристалізації та одержують лінію «солідус».

### **Зміст звіту:**

- короткі відомості про сплави, їх фази та діаграму стану;
- схема лабораторної установки;
- криві охолодження та діаграма стану сплаву, що досліджують;
- висновки щодо роботи.

## Лабораторна робота № 7

### ОСАДЖЕННЯ МЕТАЛІВ З РОЗЧИНІВ ЦЕМЕНТАЦІЄЮ

#### Теоретична частина

Цементациєю є окислювально-відновлювальний процес, що супроводжується іонізацією та розчиненням більш електронегативного металу й осадженням з розчину більш електропозитивного металу в еквівалентній кількості. Для осадження з розчину якого-небудь металу необхідно до розчину ввести так званий цементатор (метал), що повинен бути більш електронегативним, ніж цементований метал.

Щоб використовувати явище цементациї для очищення розчину сульфату цинку, необхідно дотримуватися обов'язкової умови: металом-цементатором може служити тільки цинк. Інакше спостерігається розчинення метала-цементатора та забруднення розчину.

У основі явища цементациї лежить іонізація метала-цементатора:



Іони  $\text{Zn}^{2+}$  переходять до розчину, але електрони залишаються в металі, заряджаючи його негативно. За стандартних умов (температура  $25^\circ \text{C}$ ,  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1$  г-іон/л), коли потенціал металу ( $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$ ) сягає значення, що дорівнює  $-0,763 \text{ В}$ , то мимовільний перехід іонів  $\text{Zn}^{2+}$  до розчину припиниться. За нестандартних умов електродний потенціал цинку матиме інше значення, яке визначається рівнянням Нернста:

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \left( \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \right) \cdot \lg \alpha_{\text{Zn}^{2+}} , \quad (7.2)$$

де  $E_{Zn^{2+}/Zn}$ ,  $E_{Zn^{2+}/Zn}^0$  - електродні потенціали цинку за нестандартних

та стандартних умов, В, відповідно;

R - універсальна газова постійна,  $R = 8,31$  Дж/(К·моль);

T - температура розчину, К;

n - кількість електронів, що беруть участь в електродній реакції;

F - число Фарадея ( $F = 96487$  Кл/г-екв);

$\alpha_{Zn^{2+}}$  - активність іонів  $Zn^{2+}$  у розчині, г-іон/л.

Подальша іонізація цинку можлива тільки за умови, що надлишок електронів від металевого цинку прийматиме який-небудь іон, присутній в розчині, наприклад іон водню ( $H^+$ ) або кадмію ( $Cd^{2+}$ ), міді ( $Cu^{2+}$ ), нікелю ( $Ni^{2+}$ ). При цьому буде відбуватися реакція відновлювання іона металу-домішки, який виділиться з розчину на поверхні цинку як метал



Відомо, що від металевого цинку електрони можуть приймати тільки більш електропозитивні метали або елементи. Отже, здійснюючи цементацію цинком з розчину можна виділити метали-домішки, більш електропозитивні, ніж даний метал.

Ефективність цементації залежить від інтенсивності перемішування розчину з порошком цинку, причому перемішування повинне здійснюватися механічним шляхом.

Підвищення температури прискорює процес осадження міді, нікелю, кобальту, але погіршує цементацію кадмію, який за підвищеної температури інтенсивніше окислюється та розчинюється.

Для збільшення поверхні метала-цементатора та поліпшення умов дифузії іонів з розчину до поверхні цинк вводять до розчину як дисперсний порошок (цинковий пил) фракцією 0,054...0,074 мм.

Очищення розчинів сульфату цинку від міді засноване на реакції, що протікає на поверхні цинкових зерен



Цей процес можна ототожнити з роботою короткозамкнутого гальванічного елемента, де катодною ділянкою є осідаюча мідь, а анодною ділянкою - цинк, що розчинився. Швидкість цементації визначається значенням електричного струму, що, у свою чергу, залежить від різниці потенціалів між катодом та анодом.

Металева мідь, що знаходиться в розчині своїх іонів з активністю  $\alpha_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ , має стандартний електродний потенціал +0,337 В. Катодна поляризація міді, що супроводжується реакцією відновлення



спочатку є порівняно невеликою. Досягши значення межового струму вона швидко зростає, але із зменшенням концентрації іонів міді - збільшується.

Цинковий електрод, що знаходиться в розчині своїх іонів з активністю  $\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1$  має стандартний потенціал -0,763 В. Його анодна поляризація, що супроводжується реакцією



спочатку також є невеликою, але, у міру пасивації анода, швидко зростає; відносно змінювання концентрації цинку в розчині є невеликим, тому й зміщення потенціалу в позитивну сторону також є порівняно малим.

Загальна електрорушійна сила (ЕРС) на початковий момент дорівнює різниці потенціалів міді та цинку  $0,337 - (-0,763) = 1,1$  В. За ходом цементації ця різниця знижується із-за поляризації анода та катода, а також виникнення внутрішнього омичного опору плівки цементної міді, товщина якої весь час зростає.

Надалі відносний вміст іонів міді в католіті знижується, а вміст іонів цинку в аноліті зростає. Це спричиняє зрушення поляризаційних кривих, потенціали катода та анода зближуються. До кінця процесу цементації зрушення кривих стають значними із-за хімічної поляризації мідного електроду.

На початку процесу, коли пари працюють за кінетичним режимом, а омичний опір є малим, швидкість цементації виражається рівнянням першого порядку

$$K \cdot S \cdot \tau = \lg \frac{C_0}{C}, \quad (7.7)$$

де  $K$  - константа швидкості, хвил.<sup>-1</sup>;

$S$  - поверхня контакту, м<sup>2</sup>;

$\tau$  - тривалість цементації, хвил.;

$C_0, C$  - відповідно початкова та поточна концентрації міді в розчині, г/л.

Згідно рівнянню (7.7) будують лінійну залежність в координатах « $\lg C - \tau$ » з початком в точці  $C = C_0, \tau = 0$ .

Надалі в цьому рівнянні з'являється «гальмуючий» доданок, обумовлений виникненням плівки цементної міді. Тому до кінця процесу цементації рівняння (7.7) набуває вигляду

$$K \cdot S \cdot \tau = \lg \frac{C_0}{C} - \beta \cdot (C_0 - C), \quad (7.8)$$

де  $K$  і  $\beta$  - константи.

Цьому рівнянню відповідає монотонна полога крива в координатах « $\lg C - \tau$ ».

З наведених рівнянь видно, що швидкість цементації залежить від поверхні контакту, тобто на практиці визначається витратою цинкового пилу або її крупністю (пил має велику поверхню), концентрації іонів міді в розчині та температури.

#### **Завдання дослідження:**

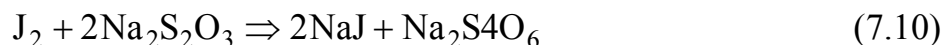
- ознайомлення із способом видалення міді з розчинів методом цементації;
- вивчення впливу головних чинників процесу на швидкість цементації.

#### **Методика та порядок виконання роботи**

Досліди проводять в стакані місткістю 0,6...1,0 дм<sup>3</sup> під час механічного перемішування. До зазначеного стакану наливають 0,5 дм<sup>3</sup> води та завантажують мідний купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) кількістю, що є необхідною для одержання заданої концентрації міді. Під час розчинення підбирають потрібну інтенсивність механічного перемішування, яка виключає аерацію, оскільки насичення розчину киснем супроводжується розчиненням цементної міді та спотворенням результатів.

Під час цементації визначають вміст міді в розчині, що заснований на виділенні вільного йоду та титруванні його розчином тіосульфату натрію згідно до реакцій:





Як індикатор застосовують розчин крохмалю, який за наявності вільного йоду забарвлюється в синій колір.

За результатами аналізу розраховують необхідну кількість цинкового пилю (згідно до завдання, наведеного в табл.7.1), зважують його та включають механічну мішалку. У відмічений за секундною стрілкою час завантажують цинковий пил. Через 60 с мішалку зупиняють та одержаний розчин відстоюють протягом 30 с. До колби відбирають 10 мл 10 %-го розчину йодистого калію, що підкисляє 2...3 краплями сірчаної кислоти, та 50 мл дистильованої води. Додають 10 мл розчину, що досліджують. Розчин забарвлюється жовтим або коричневим кольором залежно від кількості йоду, що виділяється. Суміш під час інтенсивного перемішування титрують розчином тіосульфату натрію (0,1 Н) до жовтуватого відтінку. Додають розчин крохмалю (5 мл 1%-го розчину), продовжують титрувати до переходу синього кольору на молочно-білий. Вміст міді визначають за формулою:

$$C_{Cu} = \frac{1000 \cdot 0,0064 \cdot V}{\alpha}, \text{ г/л} \quad (7.11)$$

де 0,0064 - теоретичний титр 0,1 Н розчину тіосульфату натрію, що подано в грамах міді;

$$T_{Cu/Na_2S_2O_3} = \frac{N_{Na_2S_2O_3} \cdot E_{Cu}}{1000};$$

V - обсяг тіосульфату, витраченого на титрування, мл;

$\alpha$  - обсяг проби, мл.



**Таблиця 7.1 - Індивідуальні завдання**

Номер завдання	Номер досліду	Температура, °С	Процент цинкового пилю від теоретично необхідного на осадження міді	Фракція цинку, мм	Початковий вміст міді, г/л
1	1	20	60	-1,0 0	5
	2	50	60	- « -	- « -
	3	70	60	- « -	- « -
2	1	20	80	- « -	- « -
	2	40	80	- « -	- « -
	3	60	80	- « -	- « -
3	1	40	50	- « -	- « -
	2	60	50	- « -	- « -
	3	80	50	- « -	- « -
4	1	50	50	- « -	- « -
	2	50	70	- « -	- « -
	3	50	90	- « -	- « -
5	1	50	70	-1,0 +0,47	- « -
	2	50	70	-1,0 +0,30	- « -
	3	50	70	-1,0 +0,08	- « -
6	1	30	50	-1,0 +0,47	7
	2	30	80	-1,0 +0,47	7
	3	30	120	-1,0 +0,47	7
7	1	30	80	-1,0 0	1
	2	30	80	- « -	4
	3	30	80	- « -	7
8	1	40	40	- « -	4
	2	80	80	- « -	4
	3	40	100	- « -	4
9	1	60	50	- « -	6
	2	60	100	- « -	6
	3	60	50	-5,0 +3,0	6

У відмічений час включають мішалку та повторюють експеримент 3-4 рази. Потім включають мішалку на 6...17 хвил. та в кінці процесу відбирають пробу розчину. Загальна тривалість процесу цементації не перевищує 20 хвил.

Під час експерименту результати записують за формою, наведеною в табл.7.2.

**Таблиця 7.2** - Результати експерименту

Час від початку цементації, хвил.	Витрата гіпосульфїту, мл	Вміст міді в розчині, г/л	Константа швидкості, хвил <sup>-1</sup>
0			
1			
2			
3			

Згідно завданню проводять три досліди за різними режимами. Одержані результати обробляють і поміщають до таблиці: в стовпці 3 вказують значення вимірюваного параметра, в стовпці 4 - константу швидкості кінетичного режиму. Ці ж дані подають графічно, причому на осі абсцис відкладають змінний чинник.

Для кожного досліду будують графік в координатах: «час, хвил. - концентрація міді в розчині, г/л». При цьому чинник поверхні вводять до значення К, яке розраховують згідно рівнянню:

$$K = \frac{C_0 - C \cdot \tau}{\tau} . \quad (7.12)$$

#### **Зміст звіту:**

- відомості щодо теорії процесу;
- порядок виконання роботи;
- висновки щодо роботи.

## **Лабораторна робота № 8**

### **ВИЗНАЧЕННЯ РІДКОТЕКУЧОСТІ СПЛАВІВ**

#### **Теоретична частина**

Рідкотекучістю є спроможність сплаву заповнювати порожнину форми та точно відтворювати конфігурацію цієї порожнини.

Рідкотекучість сплаву визначається тільки сукупністю його властивостей, таких як в'язкість, поверхнєве натягнення, теплота та характер кристалізації, розчинність у газах, схильність до створення оксидних плівок та інші. Заповнювання форм залежить від властивостей сплаву, ливарної форми (матеріалу, стану поверхні, теплопровідності, газопроникності), а також умов заливки (натиску металу, конструкції системи літника).

Залежно від температури заливки сплавів розрізняють:

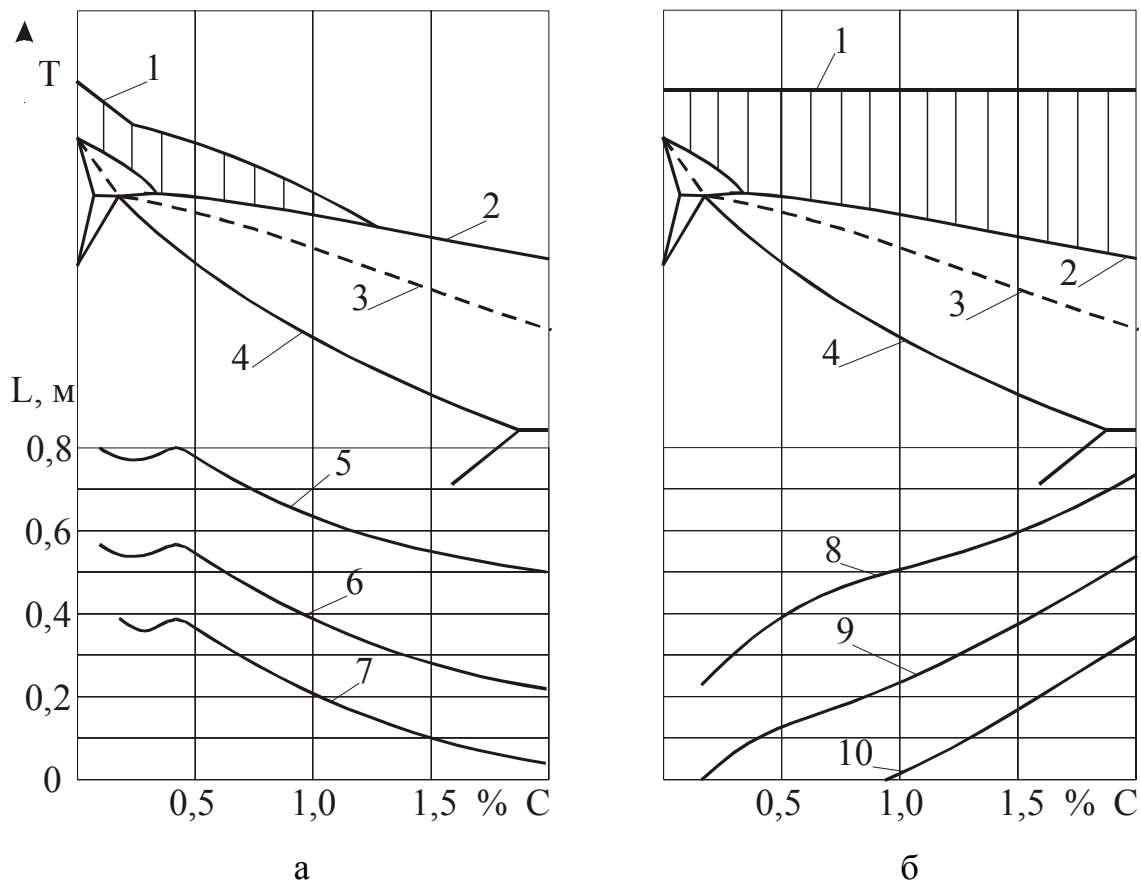
- дійсну рідкотекучість, що визначають за однаковим перегріванням сплавів над лінією нульової рідкотекучості на діаграмі стану;
- умовну або умовно-дійсну рідкотекучість (за рівним перегріванням над лінією «ліквідус» даної системи);
- практичну рідкотекучість (за постійної температури заливання).

Температурою нульової рідкотекучості є температура в інтервалі твердіння, коли сплав втрачає рухливість як результат виділення певної кількості твердої фази (масова частка є більшою ніж 20 %). Визначення температури нульової рідкотекучості утруднено, тому частіше досліджують не дійсну, а умовну рідкотекучість.

Як видно з рис.8.1, рідкотекучість сплавів зростає із збільшенням температури перегрівання та заливання. Рідкотекучість як спроможність сплаву заповнювати форму, в основному, визначається інтервалом кристалізації, формою первинних кристалів і теплотою кристалізації фази, що первинно виділяється. Чим більшим є інтервал кристалізації сплаву, тим нижче його рідкотекучість. Найкращою

рідкотекучістю характеризуються сплави евтектичного складу: компактна форма зерен і велика теплота кристалізації фази, що первинно виділяється, сприяють підвищенню рідкотекучості.

Різні ливарні сплави навіть за помірним перегріванням мають в'язкість, що є близькою до в'язкості води. Проте під час заповнення форми із-за високої теплопровідності метал швидко остигає. При цьому в'язкість його зростає, а рухливість знижується. Сплави з великою в'язкістю доцільно швидко заливати до форми. Швидкість охолодження сплаву визначає тривалість перебування сплаву в рухомому стані. Чим більшою є теплоємність сплаву та меншою – його теплопровідність, тим повільніше протікає процес охолодження і тим більшою є його рідкотекучість.



а - істинна; б - практична  
**Рисунок 8.1** - Рідкотекучість вуглецевої сталі

Змочуваність стінок форми ливарними сплавами впливає тільки на заповнення вузьких каналів. Оксидні плівки на поверхні металу більш суттєво впливають на рідкотекучість, чим на поверхневе натягнення.

Шорсткість каналів системи літника та порожнини форми погіршують заповнювання форми металом. Встановлено, що заповнювання сухих форм металевим розплавом є кращою, ніж вологих, а нагрітих - кращою, ніж холодних.

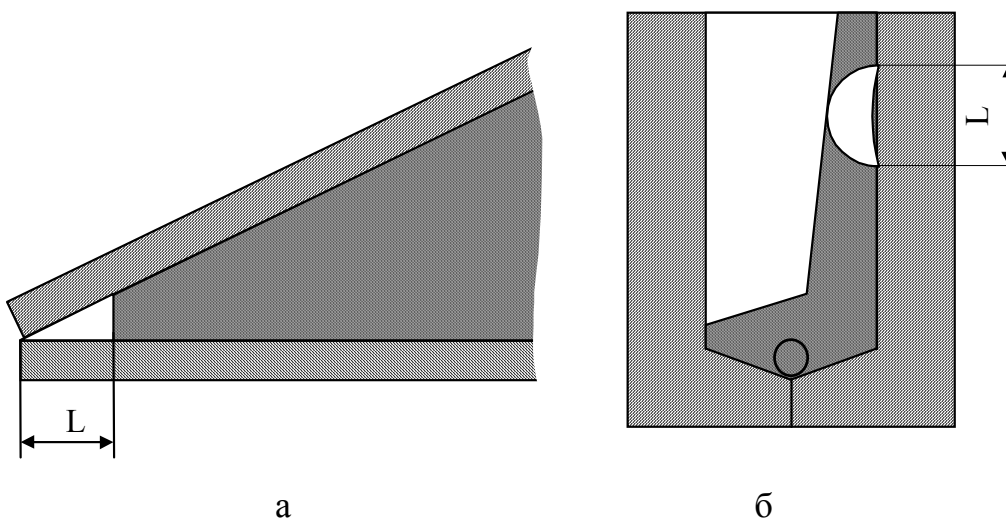
Недостатня рідкотекучість металу приводить до створення таких видів браку під час відливання, як газові та шлакові раковини, а також «недоливання».

Рідкотекучість сплавів визначають за технологічними пробами, конструкцію яких можна поділити на три групи:

- змінного перерізу (клинова, кулькова);
- постійного перерізу (спірально, гвинтова, лабіринтова, пруткова, U-образна);
- комбіновані.

Дослідження на рідкотекучість із застосуванням будь-яких проб проводять стосовно конкретних умов. Тому форми для одержання проб можуть бути піщаними, металевими, графітовими або керамічними. Під час визначення рідкотекучості прагнуть виключити вплив сторонніх чинників, прийнявши їх як постійні. Результати дослідження рідкотекучості за окремими пробами є відносними та не можуть бути зіставними.

Проби змінного перерізу (рис.8.2) використовують для оцінки спроможності сплаву заповнювати дуже тонкий рельєф.



а - клинова; б - кулькова

**Рисунок 8.2 - Проби змінного перерізу для визначення рідкотекучості**

Заливання клинової форми (рис.8.2,а) проводять до металевій формі, яку розташовують вертикально. Мірою рідкотекучості є довжина гострої незаповненої вершини: чим меншою є ця відстань, тим більшою - рідкотекучість.

Кулькову пробу, розроблену Спасським, можна одержувати як в металевій (див. рис.8.2,б), так і в піщаній формі з горизонтальним роз'ємом і нижнім підведенням металу. Мірою рідкотекучості в такому разі є площа або діаметр не залитого отвору в місці зіткнення кульки та клинової вставки: чим меншими є ці величини, тим кращою - рідкотекучість.

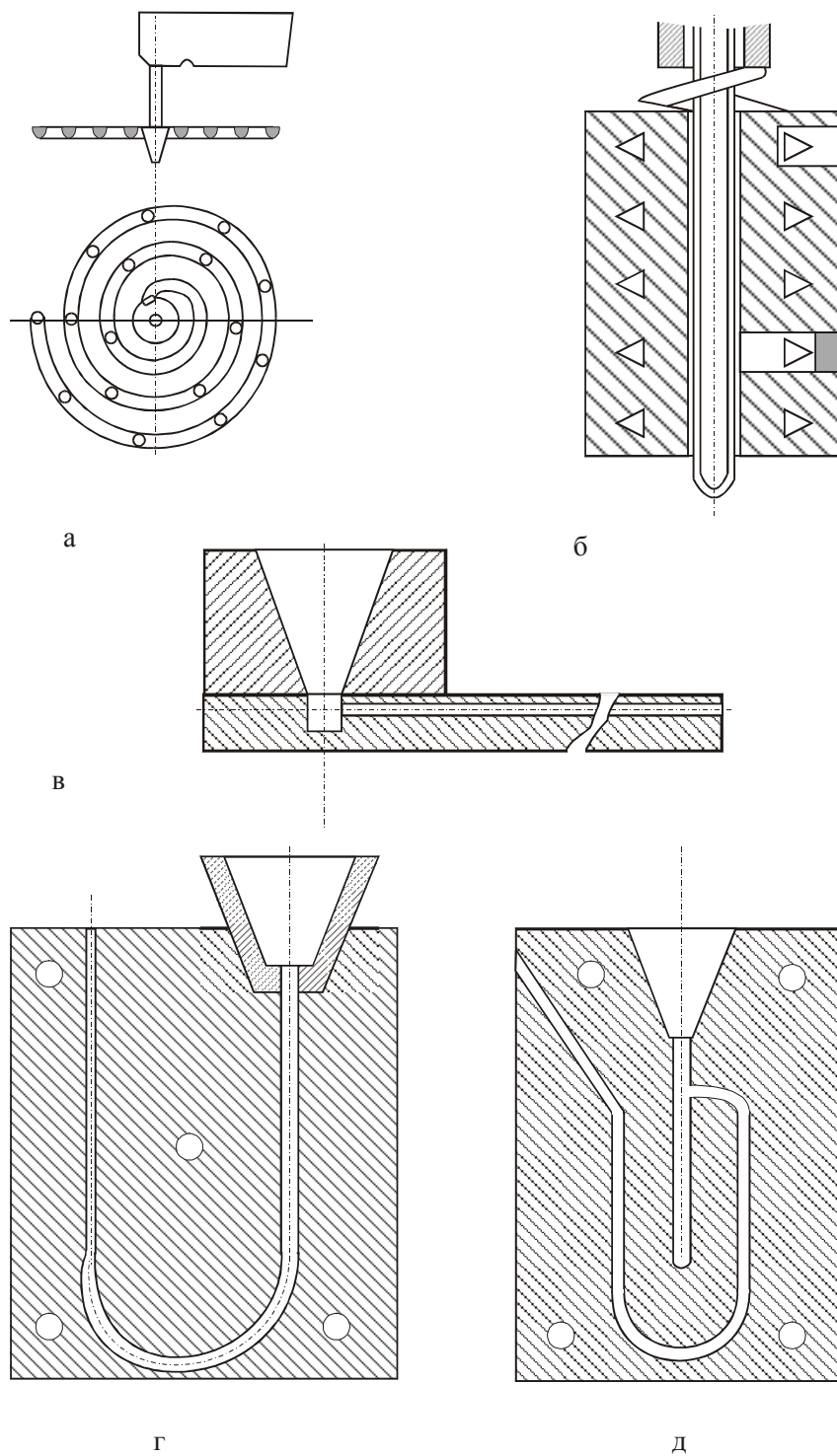
На показання проб змінного перерізу, окрім рухливості сплаву, вирішальний вплив надають поверхневе натягнення та величина змочуваності стінок форми сплавом, а також міцність оксидних плівок на поверхні розплаву.

Проби постійного перерізу (рис.8.3) мають довгий вимірювальний канал і є моделлю відливання, що погано заповнюється. Мірою рідкотекучості в такому разі служить довжина частини каналу, заповненої металом.

Найбільшого поширення набули спіральні проби, що з'явилися на початку двадцятих років XX сторіччя (проба Кюрі). Канал в сучасних спіральних пробах найчастіше має переріз у вигляді трапеції. Чаша встановлюється як в центрі (рис.8.3,а), так і з краю проби. Коли чашу встановлюють з краю проби, то кінець спіралі забезпечують випором. Форму для проби готують з металу, що застосовують під час виготовлення відливання. На моделі спіралі через кожні 50 мм є відмітки, що полегшують подальше вимірювання довжини спіралі. Для досягнення більшої постійності швидкості металу, що поступає до форми, іноді стояк перекривають пробкою та заливають метал у чашу до певного рівня. При цьому сягають зниження відносної погрішності вимірювань від 8,0 до 3,5 %.

Гвинтова проба Грузіна (рис.8,3,б) дозволяє визначити рідкотекучість сплаву безпосередньо в печі або ковші шляхом занурення графітової форми до металу. За допомогою термопари, що вмонтована в форму, одночасно фіксують температуру сплаву.

У лабіринтовій пробі вимірювальний канал змінює напрям на  $90^\circ$  через кожні 30 мм. Це значною мірою нівелює вплив початкового моменту заповнення проби, проте вона є дуже чутливою до коливань температури металу.



а - спіральна; б - гвинтова; в - прямолінійна;  
 г - U-образна; д - U-образна вдоскоалена

**Рисунок 8.3** - Проба постійного перерізу для визначення рідкотекучості



Пруткову пробу (з прямолінійним горизонтальним каналом), одержують в піщаній або металевій формі (рис.8.3,в). Пруткова проба легко виготовляється, але вимагає ретельної установки за рівнем. Відносна погрішність вимірювань сягає 15 %.

Вертикальне розташування каналу має U-образна проба конструкції Нехендзі та Самаріна (рис.8.3,г). Довжина частини вертикального каналу діаметром 6 мм, заповненої металом, є мірою рідкотекучості. Пробу заливають до металевій формі з вертикальним роз'ємом. U-образна проба, що вдосконалена Купцовим (рис.8.3,д), дозволяє одночасно з рідкотекучістю визначати лінійну та об'ємну усадку сплаву та схильність його до створення тріщин.

Показники рідкотекучості для проб постійного та змінного перерізу між собою не пов'язані.

### **Методика та порядок виконання роботи**

Готують форму для заливання.

Сплав на основі алюмінію розплавляють і перегрівають до заданої викладачем температури. Заливають форму металом.

Після охолодження відливання витягують з форми, очищають і вимірюють довжину заповнюваної металом частини каналу.

### **Зміст звіту:**

- теоретичні відомості про рідкотекучість металів;
- порядок виконання роботи;
- висновки щодо роботи.

## **Лабораторна робота № 9** **ВИЗНАЧЕННЯ ОБ'ЄМНОЇ УСАДКИ СПЛАВІВ**

### **Теоретична частина**

Суть усадки полягає в об'ємних змінюваннях рідкої та твердої фази під час зниження температури, а також об'ємних змінюваннях, що відбуваються під час фазових перетворень. В результаті проходження таких процесів зменшуються загальні розміри відливання та створюються усадкові порожнечі, усадкові деформації, тріщини, а також залишкові внутрішні напруження.

Під час твердіння відливання обсяг металів звичайно зменшується, але для деяких металів (сурми, вісмуту, літію, галію), навпаки, збільшується. За певних умов для багатьох сплавів спостерігається тимчасове поширення, яке передує усадці. Передусадкове поширення складає 0,1...0,3 % та спричинено фазовими перетвореннями, виділенням газів та іншими явищами.

Об'ємною усадкою відливань  $\varepsilon_v$  є різниця між обсягом порожнини форми  $V_{п.ф.}$  та обсягом відливання  $V_0$  після його повного охолодження, %:

$$\varepsilon_v = \frac{V_{п.ф.} - V_0}{V_0} \cdot 100\% . \quad (9.1)$$

Процес охолодження відливань у формі можна поділити на три періоди: у рідкому стані (I); у температурному інтервалі «ліквідус-солідус» (II); у твердому стані (III). В окремі періоди охолодження усадка металу по-різному впливає на якість відливань. Так, усадка в рідкому стані та в період твердіння може спричинити появу у відливаннях усадкових порожнеч: зосереджених раковин і розсіяної пористості. Усадка в твердому стані визначає змінювання лінійних розмірів відливань, виникнення в них внутрішніх залишкових напружень, а також тріщин і викривлення відливань.

Причини появи усадкових порожнин усередині відливань полягають в наступному. Змінювання обсягу металу, залитого до форми, відбувається за наявності перепаду температури за перерізом відливання, внутрішні частини відливань можуть знаходитися ще в рідкому стані, тоді як її зовнішні шари вже затверділи. Скориночка затверділого металу обмежує обсяг рідини, поміщеної усередині неї. Окрім того, із-за різниці значень коефіцієнта термічного стиснення в рідкому та твердому стані (коефіцієнт термічного стиснення характеризує змінювання одиниці обсягу тіла під час охолодження його на один градус Цельсія в певному інтервалі температури) змінювання обсягу затверділої скоринки під час охолодження до температури навколишнього середовища буде меншим, ніж змінювання обсягу розплаву, розташованого в даній скоринці. Вказана різниця значень коефіцієнтів термічного стиснення виявляється у вигляді наявності усадкових порожнеч.

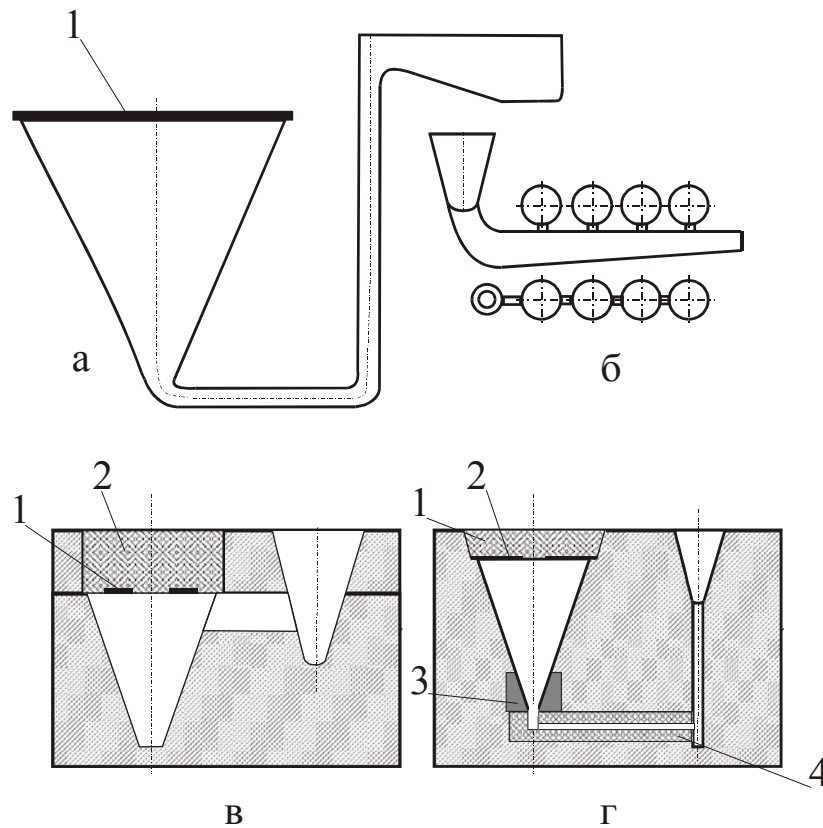
Для різних сплавів схильність до створення концентрованої раковини або розосереджених усадкових пор не є однаковою. Чим більшим є температурний інтервал кристалізації сплаву (за однакових умов охолодження), тим більшою буде схильність сплаву до створення пор. Навпаки, чисті метали та сплави, що кристалізуються за постійної температури або у вузькому інтервалі температури, за інших рівних умов, є більш схильними до створення усадкової раковини.

Характер твердіння значною мірою визначається умовами охолодження. Інтенсивне відведення теплоти сприяє виникненню раковини, а повільне охолодження відливань (навіть із сплаву, що кристалізується у вузькому інтервалі температури) може привести до розвитку поширеної зони усадкової пористості.

Під час визначення об'ємної усадки слід розрізняти змінювання обсягу сплаву у відливанні та змінювання обсягу самого відливання. Змінювання обсягу сплаву залежно від температури є цілком певною величиною, пов'язаною з властивостями сплаву. Змінювання обсягу відливання залежить не тільки від властивостей

сплаву, але і від ряду технологічних чинників. Так, окрім усадкових раковин і пор відливання може містити газові та тверді неметалічні вclusions.

Для визначення схильності сплавів до створення усадкових порожнеч відливають невеликі зразки у вигляді кулі, куба або конуса, застосовують різні технологічні проби. Деякі з них показані на рис.9.1.



а - бюро стандартів США; б - Шварця; в - конусна;  
 г - вдосконалена конусна;  
 1 - верхній холодильник; 2 - стрижень;  
 3 - нижній холодильник; 4 - стрижень літника

**Рисунок 9.1** - Технологічні проби для визначення обсягу усадки

Обсяг концентрованих усадкових раковин визначають безпосереднім вимірюванням обсягу рідини або сухого піску, що заповнює раковину. Усадкову пористість розраховують непрямым методом: шляхом порівняння обсягу всієї проби та найбільш щільної (наприклад, нижньої) її частини.

Відмітною особливістю вдосконаленої конусної проби (рис.9.1,г) є створення в ній додаткових умов для направленої твердіння металу та концентрації усадкової раковини. Наявність двох холодильників і сухого стрижня в більшості випадків сприяють виведенню усадкової раковини назовні. Кільцевий холодильник, що встановлено на основі конуса, забезпечує чисту та гладку поверхню, що є базовою під час вимірювання обсягу раковини. Із-за малої товщини (5...6 мм) зазначений холодильник має малу теплову місткість і тому не перешкоджає виведенню раковини до верхньої частини проби.

Обсяг відливання конуса визначають зважуванням його на повітрі та в дистильованій воді та розраховують за формулою:

$$V_{\text{кон}} = \frac{M_{\text{кон,п}} - M_{\text{кон,р}}}{\rho_p}, \quad (9.2)$$

де  $V$  - обсяг конуса, м<sup>3</sup>;

$M_{\text{кон,п}}$ ,  $M_{\text{кон,р}}$  - маса конуса на повітрі і в рідині, кг, відповідно;

$\rho_p$  - щільність дистильованої води,  $\rho_p = 1 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

Для визначення обсягу усадкової пористості необхідно спочатку заміряти щільність сплаву в зразку, що вирізано з нижньої частини відливання конуса або стояка.

Обсяг вирізаного зразка сплаву визначають аналогічно обсягу відливання конуса, м<sup>3</sup>

$$V_{\text{спл}} = \frac{M_{\text{спл,п}} - M_{\text{спл,р}}}{\rho_p}, \quad (9.3)$$

де  $M_{\text{спл,п}}$ ,  $M_{\text{спл,р}}$  - маса зразка на повітрі та в рідині, кг, відповідно.

Щільність сплаву складає

$$\rho_{\text{спл}} = \frac{M_{\text{спл,п}}}{V_{\text{спл}}} . \quad (9.4)$$

Обсяг усадкової пористості  $V_{\text{у.п.}}$  розраховують за формулою:

$$V_{\text{у.п.}} = V_{\text{кон}} - \frac{M_{\text{кон,р}}}{\rho_{\text{спл}}} . \quad (9.5)$$

Обсяг відкритої усадкової раковини  $V_{\text{у.р.}}$  вимірюють шляхом заливання до неї гасу з мірної бюретки.

### **Методика та порядок виконання роботи**

Готують рідкі сплави системи «алюміній-кремній» різного складу. Виготовляють форму технологічної проби для визначення обсягу усадкових порожнеч. Заповнюють форму сплавами, перегрітими на одну і ту ж температуру над лінією «ліквідус». Охолоджують відливання, видаляють його з форми, очищають від формувальної суміші та відокремлюють систему літника. Вирізують зразок розміром 10 x 10 x 10 мм з нижньої частини стояка. Зразок і відливання конуса підвішують на капроновій нитці і зважують на повітрі та у воді. Далі розраховують обсяг відливання конуса та зразка, а також щільність зразка. Вимірюють обсяг відкритої усадкової раковини, заповнивши її гасом. Вимірюють габаритні розміри проби й обчислюють її загальний обсяг. Розраховують обсяг раковини й усадкової пористості відносно загального обсягу проби.

### **Зміст звіту:**

- теоретичні відомості щодо процесу, який вивчають;
- порядок виконання роботи;
- висновки щодо роботи.

## **Лабораторна робота № 10 ВИЗНАЧЕННЯ ЛІНІЙНОЇ ТА ЛИВАРНОЇ УСАДКИ**

### **Теоретична частина**

Лінійні розміри відливання під час його охолодження змінюються з моменту створення на поверхні металу досить міцної кірки або скелета кристалів, спроможних протистояти статичному тиску металу.

Лінійною усадкою сплаву є його властивість зменшуватися в розмірах під час твердіння та охолодження без гальмування з боку форми. Тому лінійну усадку сплаву називають також вільною. Вона визначається тільки властивостями самого сплаву та є постійною величиною за заданих умов одержання зразків.

Лінійна усадка відливання відрізняється від лінійної усадки сплаву, оскільки за реальних умов виробництва скороченню розмірів відливання перешкоджають виступаючі частини форми, стрижні, елементи системи літника. Більшість відливаних піддається також термічному гальмуванню усадки, пов'язаному з відмінністю швидкості охолодження окремих частин. Утруднену лінійну усадку відливання називають ливарною усадкою. Ливарна усадка може мати неоднакові значення у різних напрямках для одного і того ж відливання.

Розмір вільної усадки деяких сплавів наведено в табл.10.1.

**Таблиця 10.1** - Розмір вільної усадки сплавів

Найменування сплавів	Усадка, %	
	лінійна	об'ємна
алюмінієві	1,00...1,35	3,00...4,05
магнієві	1,35...1,90	4,05...5,80
цинкові	1,50...1,60	4,60...4,80
латуні	1,60...2,30	4,80...7,10
бронзи олов'яністі	1,30...1,60	3,90...4,80
бронзи без олова	1,70...2,30	5,50...7,70

Розміри моделей порівняно з передбаченими проектом збільшують з урахуванням лінійної усадки відповідного сплаву. Внаслідок лінійної усадки у відливаннях виникають напруження, що можуть спричинити викривлення відливаних або створення в них тріщин. Найчастіше тріщини з'являються в тонкостінних відливаннях складної конфігурації та нерівномірного перерізу, виготовлених із сплавів з великою лінійною усадкою.

Лінійну усадку визначають за технологічними пробами, здійснюючи відливання зразків і вимірювання їхніх розмірів в горизонтальному напрямі. Внаслідок спроможності рідини розтікатися змінювання розмірів зразка в горизонтальному напрямі починається тільки по досягненні температури початку лінійної усадки, тоді як у вертикальному напрямі його розміри скорочуються як в твердому, так і в рідкому стані.

Вільну лінійну усадку можна визначити за допомогою прямих прутків, скоби Киппа, приладу Большакова та за методом Бочвара.

У першому варіанті (рис.10.1) усадку визначають на спеціально відлитій у вигляді бруска I пробі розмірами 300 x 25 x 25 мм. Початкову довжину проби фіксують скобою Киппа 2, яку заформовано в опоці 3. Довжину охолоджених проб вимірюють за допомогою штангенциркуля. Розмір усадки визначають за формулою

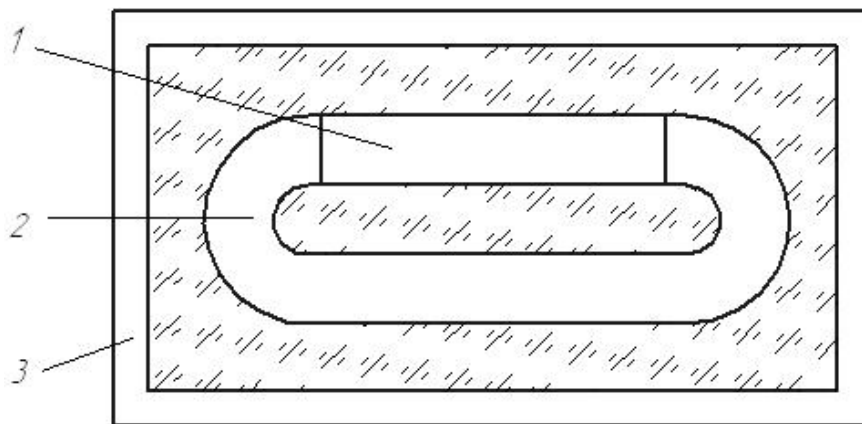


$$\varepsilon_{л} = \frac{\ell_{\phi} - \ell_0}{\ell_0} \cdot 100\% , \quad (10.1)$$

де  $\varepsilon_{л}$  - вільна лінійна усадка, %;

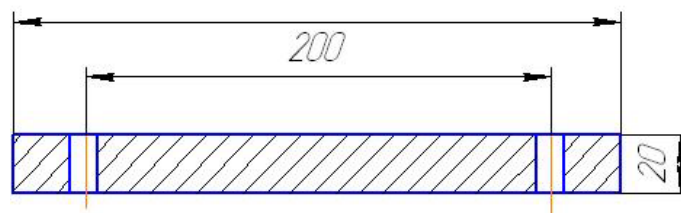
$\ell_{\phi}$  - довжина форми (відстань між торцями скоби), мм;

$\ell_0$  - довжина відливання (одержаного зразка), мм.



**Рисунок 10.1** - Проба для визначення лінійної усадки за допомогою скоби Киппа

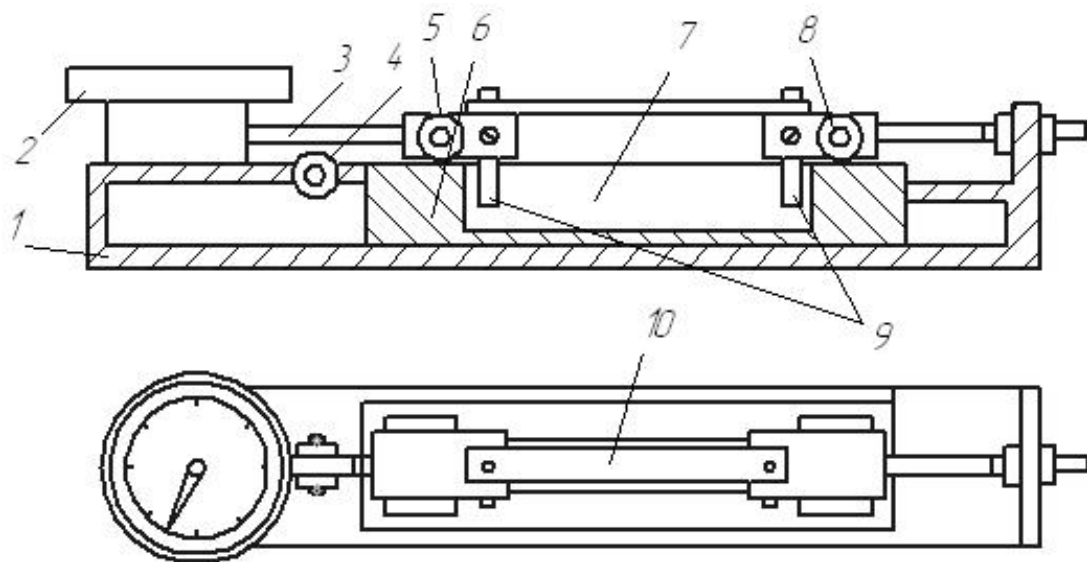
Відносно неважко визначати лінійну усадку на пруткових пробах, виготовлених із застосуванням моделі, показаної на рис.10.2. Перед витяганням моделі, яку заформовано в піщану суміш, на стінці форми керном через отвори виконують кінчні поглиблення.



**Рисунок 10.2** - Ескіз моделі зразка для визначення вільної лінійної усадки

За допомогою приладів Большакова та Бочвара можна визначати не тільки кінцеву усадку, але і досліджувати процес протікання усадки з високої температури до повного охолодження відливання.

Схему приладу конструкції Большакова наведено на рис.10.3.

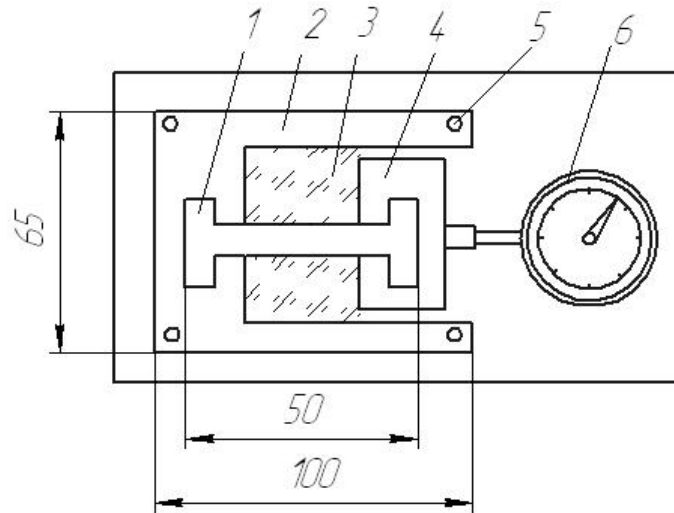


**Рисунок 10.3** - Схема приладу конструкції Большакова (позначення в тексті)

Основою приладу є порожнистий металевий каркас 1, на якому встановлено індикатор 2 для спостереження змінювання розмірів зразка. Шток 3 індикатора, що фіксується роликком 4, поєднується з рухомою кареткою 5. У каркасі приладу встановлюють опоку 6 з формою зразка 7 розміром 250 x 30 x 25 мм. З протилежної до індикатора сторони каркаса в торці закріплено іншу рухому каретку 8. У обох каретках перпендикулярно до осі зразка встановлено шпильки 9, нижні кінці яких входять до порожнини форми на глибину 18...20 мм. Відстань між центрами шпильок (200 мм) фіксують за допомогою контрольної планки 10, яку знімають після установки стрілки індикатора на нуль шкали.

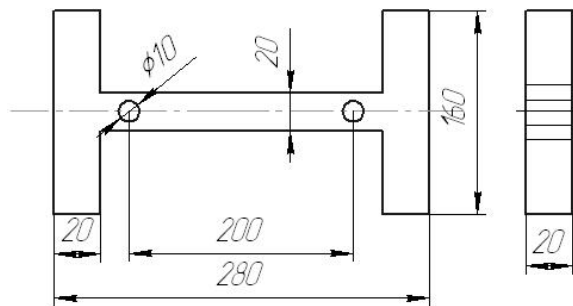
По завершенні монтажу приладу до порожнини форми заливають метал і стежать за переміщенням стрілки індикатора. Температуру вимірюють за допомогою термопари, гарячий спай якої встановлено в центрі зразка.

Лінійну усадку за методом Бочвара визначають на приладі, що є напівметалевою формою (рис.10.4). Порожнина зразка 1 має вид двутавра, полицки якого оформлені металевими частинами (головками) 2 і 4, а середня частина - піщаною сумішшю 3. Частина 2 є нерухомою та укріплена на штирях 5. Рухома головка 4 упирається в ніжку індикатора 6.



**Рисунок 10.4** - Схема приладу для визначення лінійної усадки за методом Бочвара (позначення в тексті)

Між рухомою та нерухомою головками форми розміщують вкладиш, що фіксує відстань між ними (50 мм). Засипають та ущільнюють формувальну суміш між головками та вкладишем, після чого витягують вкладиш, встановлюють індикатор в початкове положення та заливають метал. По завершенні створення на поверхні металу твердої кірки навколо відливання розпушують суміш для зменшення опору усадці. Переміщення рухомої головки під час скорочення розмірів зразка визначають за допомогою індикатора. За довжину зразка приймають відстань між внутрішніми сторонами полицок двутавра.



**Рисунок 10.5** - Ескіз моделі зразка для визначення утрудненої лінійної усадки

Ливарну (утруднену) усадку відливань можна визначити за допомогою проби, одержаної у формі, порожнину якої готують за моделлю в парних опоках (рис.10.5). По завершенні ущільнення суміші в опоці та розштовхування моделі через отвори в ній роблять керном конічні поглиблення на стінці форми.

Відливання витягують з форми, очищають від формувальної суміші та штангенциркулем вимірюють відстань між конічними виступами. Усадку відливань визначають за формулою

$$e_3 = \frac{l_{o.o} - l_{o.b}}{l_{o.b}} \cdot 100 \% , \quad (10.2)$$

де  $e_3$  - утруднена лінійна усадка %;

$l_{o.o}$  - відстань між осями отворів в моделі, мм;  $l_{o.o} = 200$  мм;

$l_{o.b}$  - відстань між осями конічних виступів на відливанні, мм.

### Методика та порядок виконання роботи

Готують рідкі сплави системи «алюміній-кремній» і перегрівають розплави вище за температуру «ліквідус» відповідно до вказівки викладача.

Виготовляють форми для визначення вільної та утрудненої усадки на моделях, ескізи яких подано на рис.10.2 і 10.5.

Заливають форми металом та охолоджують в них відливання до кімнатної температури. Витягують відливання, очищають їх від формувальної суміші та вимірюють відстань між центрами виступів. Розраховують лінійну усадку та щодо вказівки викладача визначають залежність вільної або утрудненої лінійної усадки від температури перегрівання металу або вплив складу сплаву на розмір усадки. На приладі Большакова досліджують процес усадки (щодо вказівки викладача).

#### **Зміст звіту:**

- загальні відомості про лінійну усадку;
- ескізи моделей для одержання технологічних проб, схеми приладів для визначення лінійної усадки;
- порядок виконання роботи;
- висновки щодо роботи.

## ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенников М.Г. и др. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1988. - 511 с.
2. Рыжонков Д.И., Арсентьев П.П., Яковлев В.В. и др. Теория металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1988. - 392 с.
3. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. - 472 с.
4. Арсентьев П.П., Коледов Л.А. Металлические расплавы и их свойства. - М.: Металлургия, 1976. - 375 с.
5. Арсентьев П.П., Падерин С.Н., Серов Г.В. и др. Экспериментальные работы по теории металлургических процессов. - М.: Металлургия, 1989. – 288 с.
6. Курдюмов А.В., Пикунов М.В., Чурсин В.М. Литейное производство цветных и редких металлов. - М.: Металлургия, 1982. - 352 с.

## ДОДАТОК

### Оформлення звіту з лабораторних робіт

Для всіх лабораторних робіт даної дисципліни виконують одного титульного листа. На ньому вказують міністерство - **Міністерство освіти і науки України**, найменування академії - **Запорізька державна інженерна академія**, кафедри - **кафедра металургії кольорових металів**. У центрі листа вказують назву - **звіт з лабораторних робіт за курсом «Техніка металургійного експерименту»**. Нижче назви вказують керівника робіт і виконавця. Внизу листа – назва міста та рік виконання робіт.

Звіт з лабораторних робіт, що виконують на стандартних аркушах формату А4, повинен мати такі розділи:

1. Короткий теоретичний опис процесу. Опис технології та технологічних режимів.
2. Опис схеми установки та головних її вузлів.
3. Методику проведення експерименту, тобто послідовність виконання операцій під час його проведення.
4. Результати експерименту.

Вказують:

- вихідні дані;
- результати спостережень і вимірювань;
- всі результати обчислень і формули, за якими їх здійснювали.

Кожна таблиця повинна мати порядковий номер, що складається з двох чисел: перше - вказує номер лабораторної роботи; друге – порядковий номер таблиці у цій роботі. Найменування таблиці вказують за номером (через дефіс).

Якщо лабораторна робота вміщує елементи досліджень, її результати, окрім таблиць, подають як графіки. Графіки виконують на міліметровому папері та на-

клеюють на аркуш звіту. Найменування графіка розташовують за ним (через дефіс). Нумерацію графіків (аналогічно нумерації таблиць) приводять під графіками.

#### 5. Висновки.

Всі сторінки звіту нумерують унизу, посередині. Титульний лист під час нумерації враховують, але номер на ньому не проставляють.