

# **Лабораторная работа № 3**

## **«ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ И ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСПЛАВОВ «ЖЕЛЕЗО-УГЛЕРОД»»**

### **I. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ**

Роль поверхностных явлений в металлургических процессах велика, Хорошо известно большое влияние поверхностных явлений на взаимодействие шлакового и металлического расплавов, на удаление неметаллических включений из жидкого металла, на кипение металла в мартеновской печи и вспенивание шлака, на впитывание металла и шлака огнеупорной футеровкой, на образование пригара на отливках и т.д. Некоторые процессы целиком основаны на использовании поверхностных явлений, примером чего может служить флотационное обогащение руд.

Поверхностные явления на межфазной границе в гетерогенных системах тесно связаны с наличием свободной поверхностной энергии. Последняя возникает вследствие неоднородности силового поля частиц, находящихся на поверхности раздела фаз. Действительно, если частица, которая находится во внутренних слоях вещества, испытывает примерно одинаковое воздействие со стороны окружающих ее частиц, то молекула, атом или ион поверхностного слоя испытывает более сильное притяжение со стороны внутренних слоев вещества, чем со стороны частиц соседней фазы, в результате чего возникает некоторое результирующее усилие, стремящееся сократить поверхность раздела фаз и тем самым уменьшить свободную поверхностную энергию. Этот самопроизвольный процесс наблюдается довольно часто: капли жидкости в газовой среде и пузырьки газа в жидкости стремятся принять форму шара, т.е. такую форму, которая обеспечивает минимальную поверхность системы при данном объеме.

### **2. ОСНОВНЫЕ ДАННЫЕ**

Термодинамический анализ гетерогенных систем, а также изучение кинетики протекающих в них процессов, практически невозможно осуществить без учета особых свойств границ раздела фаз и их вклада в термодинамические свойства. Условия равновесия фаз в гетерогенных системах были сформулированы Дж. В. Гиббсом [1,2]. Исходя из концепции Дж.В.Гиббса, межфазный слой можно рассматривать без указаний его толщины. Выбрав определенным образом разделяющую

плоскость (Гиббсовскую поверхность натяжения), объем  $V$ , занимаемый системой, можно разделить на две части:  $V^\alpha$  - объем, занимаемый фазой  $\alpha$ . с частью переходной зоны и  $V^\beta$  - объем, занимаемый фазой  $\beta$  также с частью переходной зоны, т.е.

$$V = V^\alpha + V^\beta. \quad (1)$$

Обозначим через  $N_i^\alpha$  и  $N_i^\beta$  - число молекул  $i$ -го сорта в этих фазах, а через  $n_i$ ,  $N_i$  - число молекул  $i$ -го сорта в единице объема и во всей системе соответственно. Тогда для такой системы можно записать:

$$N_i = N_i^\alpha + N_i^\beta + N_i^A, \quad (2)$$

$$F = F^\alpha + F^\beta + F^A, \quad (3)$$

$$U = U^\alpha + U^\beta + U^A, \quad (4)$$

$$S = S^\alpha + S^\beta + S^A, \quad (5)$$

где  $F$  - свободная энергия;  $U$  - внутренняя энергия;  $S$  - энтропия системы;  $N_i^A$ ,  $F^A$ ,  $U^A$ ,  $S^A$  - вклады переходного слоя в эти величины.

Из уравнений (3) - (5) вытекает соотношение для свободной поверхностной энергии:

$$F^A = U^A - TS^A. \quad (6)$$

Дадим определение поверхностному натяжению. Для этого рассмотрим параллелепипед, состоящий из двух фаз с плоской поверхностью раздела. Передвинем мысленно одну из вертикальных стенок и увеличим поверхность раздела фаз на  $dA$ , при этом объем увеличится на  $dV$ . Работа, которая при этом будет совершена, состоит из работы на увеличение поверхности раздела -  $\sigma dA$  и на увеличение объема  $pdV$ .

$$dW = pdV - \sigma dA. \quad (7)$$

Если теперь сдвинем верхнюю и нижнюю стенки так, чтобы привести систему к исходному объему, то затратим работу -  $pdV$ . В результате системы будет иметь давление, температуру и состав такие же, как в исходном состоянии, а работа всего этого процесса будет равна -  $\sigma dA$

Следовательно, поверхностное натяжение можно определить как работу, которую нужно совершить над системой для увеличения поверхностного раздела на единицу при постоянных давлении,

температуре и составе фаз. Все методы измерения поверхностного натяжения основаны на использовании уравнения Юнга-Лапласа.

Почти одновременно и независимо друг от друга Юнгом на предложения существования на поверхности постоянного натяжения, а Лапласом из рассмотрения быстро убывающих с расстоянием сил притяжения между частичками был сформулирован закон:

$$\sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = P_1 - P_2 = \Delta P, \quad (8)$$

т.е. вблизи данной на поверхности точки давления  $P_1$  с вогнутой стороны поверхности больше, чем давление  $P_2$  с выпуклой стороны поверхности на величину  $\Delta P$ , которая пропорциональна поверхностной энергии  $\sigma$  и средней кривизне поверхности в этой точке, где  $R_1$  и  $R_2$  главные радиусы кривизны.

$$\sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = \Delta\rho g z + C$$

Если  $z$  – вертикальная координата, направленная вниз, то поскольку гидростатическое давление в каждой фазе пропорционально и их разность также пропорциональна  $z$ , то для поверхности, точки которой расположены на разных уровнях, выполняется равенство:

где  $\Delta\rho$  – положительная разность плотностей;  $g$  – ускорение силы тяжести и  $C$  – постоянная, связанная с выбором начала отсчета  $z$ , причем  $C=0$ , если  $z=0$  кривизна  $(1/R_1 + 1/R_2) = 0$ , т.е. начало отсчета  $z$  связано с уровнем плоской поверхности жидкости. Тогда

$$\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{\Delta\rho g z}{\sigma} = \frac{z}{\alpha^2}, \quad (10)$$

где  $\alpha^2 = \frac{\sigma}{\Delta\rho g}$  – параметр уравнения капиллярности, который называют капиллярной постоянной.

Таким образом, основное геометрическое свойство капиллярных поверхностей раздела фаз в поле тяжести состоит в том, что их средняя кривизна пропорциональна глубине, причем коэффициентом пропорциональности является величина  $\alpha^2$ . Для определения поверхностных свойств жидкостей представляют интерес только симметричные капиллярные поверхности, в первую очередь, поверхности вращения (рис.1).

Если  $z$  – меридиан такой поверхности, то  $R_1$  – радиус кривизны меридианной кривой в данной точке, а  $R_2 = x/\sin\alpha$  равен отрезку нормали PQ до пересечения с осью вращения и только для случаев:

$$\frac{z''}{(1+z'^2)^{3/2}} + \frac{z'}{x(1+z'^2)^{1/2}} = \frac{z}{\alpha^2}. \quad (11)$$

Уравнение (11) не интегрируется в элементарных функциях, а аналитический вид  $f(x)$  может быть найден приближенно только для случаев:

когда  $z'$  очень мало, тогда (11) превращается в разновидность уравнения Бесселя

$$z'' + \frac{z'}{x} = \frac{z}{\alpha^2}$$

и решается через цилиндрические функции;

1) когда  $x/\alpha$  очень мало и 3) когда  $x/\alpha$  очень велико.

Однако всегда можно получить частное решение, например, для задачи Коши, применяя численные методы. Для получения частного решения необходимо задать, например, в точке  $x=0$ , значения  $z_0$ ,  $z_0'$  и параметра  $\alpha^2$ . Мы можем ограничить класс задач, рассматривая только капиллярные поверхности вращения, свободные у полюса, т.е. такие, для которых существует участок поверхности, пересекающий ось вращения. Назовем эти поверхности каплевидными. Так как ось вращения пересекается поверхностью под прямым углом, касательная параллельна оси  $x$  и, следовательно, общим для каплевидных поверхностей условием будет  $z_0' = 0$  ( $x = 0$ ). Тогда каждая кривая  $z=f(x)$  будет определяться только двумя параметрами:  $z_0$  и  $\alpha^2$ , но сама кривая будет иметь две ветви, отвечающие разным знакам кривизны в начальной точке. Для  $z_0 > 0$  и  $z'' > 0$  будет ветвь, отвечающая каплевидным поверхностям I рода (лежащим каплям), а при  $z_0 > 0$  и  $z'' < 0$  - II рода (висящим каплям).

Для отрицательного начального отрезка мы имеем зеркальную картину:  $z_0 < 0$ ,  $z'' > 0$  ~ каплевидные поверхности минус II рода (всплывающие пузырьки), а для  $z_0 < 0$  и  $z'' < 0$  - минус I рода (пузырьки под пластинкой).

Существуют различные методы измерения поверхностного натяжения жидкостей: висящей капли, отрыва кольца, веса капель и др. При измерении поверхностного натяжения расплавленных металлов и шлаков наибольшее распространение получили методы максимального давления в газовом пузырьке и неподвижной капли.

### 3. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование плотности и поверхностных свойств Fe-C расплавов при различных температурах.

### 3.1. Экспериментальная часть

Применяемые материалы и оборудование:

1. Экспериментальная установка для определения плотности и поверхностных свойств расплавов.

На рис. 2 показана общая схема установки, которая состоит из высокотемпературной печи сопротивления вертикальной компоновки и систем: а) автоматического поддержания капли в строго горизонтальном положении; б) герметизации печи сопротивления; в) очистки инертного газа; г) вакуумной; д) оптической; е) электрической; ж) контрольно-измерительной.

2. Керамические подложки ( чашки).

3. Образцы из карбонильного железа и сплавы "железо - углерод"

4. Пластины репродукционные штриховые особо контрастные.

5. Проявитель и закрепитель.

6. Эпидиаскоп.

### 3.2. Методика проведения работы

Подготовленный к опыту образец в алундовой чашке помещаем на капледержатель. После этого печь сопротивления герметизируем, внутреннее пространство тщательно дегазируем в холодном состоянии до давления  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. и заполняем очищенным аргоном. Включаем печь сопротивления и работаем согласно инструкции.

Затем в вакууме прогреваем образец до температуры  $600-800^{\circ} \text{C}$ , при достижении вакуума в нагретой печи сопротивления  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. в камеру запускаем очищенный аргон до давления 760 мм рт. ст. и затем снова откачиваем его до разрежения  $1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Далее в печь сопротивления вновь запускаем очищенный аргон. Такая промывка печи может снизить парциальное давление кислорода в атмосферу печи до  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.

Навеска металла в чашке фотографируется при комнатной температуре после установления в печь, сформировавшуюся каплю фотографируем при заданной температуре 3-4 раза с интервалом 8-10 минут. Температуру расплава измеряем термопарой ПР-30/б, горячий спай которой находится под каплей на расстоянии 3-4 мм от её вершины и оптическим пирометром. Точность измерения температуры составляет  $\pm 10^{\circ} \text{C}$ . Для расчета плотности и поверхностного натяжения необходимо знать истинные значения параметров капли, так как с целью снижения погрешности в определении  $\rho$  и  $\sigma$  съёмки капли производится с определенным увеличением ( $\sim \times 5,0$ ). Поэтому по завершении опыта в

печь сопротивления на капледержатель устанавливаем калибровочный шарик и фотографируем его в проходящем свете.

### 3.3. Расчетная часть

#### 3.3.1. Определение коэффициента увеличения ( $K_y$ )

$$K_y = \frac{d_{ш}^y}{d_{ш}^и}, \quad (12)$$

где  $d_{ш}^y$  - диаметр эталонного шарика увеличенный, см;

$d_{ш}^и$  - истинное значение диаметра шарика, см.

#### 3.3.2. Определенно плотности расплава Fe-C

Для определения плотности расплавленных металлов методом "большой" капли необходимо знать объем внутренней части чашки и объем капли, возвышающийся над чашкой /3/.

а) Расчет объема капли.

С помощью эпидиаскопа проектируем каплю на миллиметровой бумагу и обводим ее профиль. Получаем увеличенное сечение капли.

Объем капли рассчитываем делением профиля, полученного на снимке, на десять-одиннадцать сегментов и шаровой алой (рис. 3). Объем каждого слоя находим по следующей формуле:

$$V_c = \frac{\pi}{6} h(3\alpha^2 + 3b^2 + h^2), \quad (13)$$

где  $h$  - высота слоя, см;  $\alpha$ ,  $b$  - радиусы верхнего и нижнего оснований.

Деление проекции капли на слои, выполненные по предложенной методике, обеспечивает отсчеты  $h$ ,  $b$  и  $\alpha$  с точностью  $\pm 0,15$  мм. Объем верхнего сегмента находится по уравнению (13) без члена  $3b^2$ .

Общий действительный объем капли находится из следующего равенства:

$$V_k = \frac{1}{K_y^3} \sum_0^n V_c; \quad (14)$$

б) Объем чашки при комнатной температуре определяем калибровкой по ртути. Изменение, объема чашки с температурой

определяем путем намерения температурного расширения чашки в этом же опыте. Для этого необходимо измерить какой-либо размер чашки (например, диаметр ( $d_{\text{ч}}^0$ ) при комнатной температуре и при температуре опыта ( $d_{\text{ч}}^T$ ):

$$V_{\text{ч}}^T = V_{\text{ч}}^0 \cdot \left( \frac{d_{\text{ч}}^T}{d_{\text{ч}}^0} \right)^3, \quad (15)$$

Плотность расплава  $\rho$ , г/см<sup>3</sup>, равна:

$$\rho = \frac{m_{\text{к}}}{V_{\text{к}} + V_{\text{ч}}^T}, \quad (16)$$

$m_{\text{к}}$  – масса капли, г.

### 3.3.3. Методика расчета поверхностного натяжения расплава

В настоящее время для расчета величины капиллярной постоянной по размерам капли пользуются методикой, предложенной С.Н.Попелем. Этот способ отличается простотой и обеспечивает достаточную точность расчета экспериментальных значений поверхностного натяжения. Схема обмера капли по этой методике приведена на рис.4. Если известны плотность обеих фаз и экспериментально найденные размеры капли  $h$  и  $L$ :

Например, для чистого железа, полученного из карбонильного, истинные размеры капли составили:  $h=4,88$  мм;  $L=6,275$  мм. Из графика 7 находим:

$$\alpha = \frac{\Delta d}{\sigma} = 4,06 \text{ см}^{-2}.$$

Принимая плотность железа  $\rho$ , при 1550 °С равной 7,13 г/см<sup>3</sup> и пренебрегая плотностью аргона  $\rho_2$ , получаем:

$$\sigma = \frac{\rho_{\text{Fe}} \cdot g}{\alpha} = \frac{7,13 \cdot 981}{4,00} = 1723 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}.$$

## 4. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ. ОФОРМЛЕНИЕ ОТЧЕТА

Необходимым условием получения надежных результатов является, помимо правильного выполнения экспериментальной части работы, ведение исчерпывающих записей, условий исследования и

получения данных, а также тщательная обработка результатов измерений / 4 /.

Для получения наглядного представления о взаимной связи исследуемых величин, а также для проведения некоторых вычислений, опытные данные можно представить в виде графика. При построении графиков применяют прямоугольную систему координат, откладывая масштаб для независимого переменного по оси абсцисс. При выборе масштаба надо учитывать следующее:

- а) наносимая на график кривая должна занимать весь лист;
- б) кривая не должна быть слишком плоской, растянутой вдоль одной из осей;
- в) масштабы следует выбирать так, чтобы координаты любой точки графика могли быть найдены быстро и достаточно точно;
- г) масштаб должен быть нанесен отчетливо на координатные оси с указанием размерности откладываемых величин.

Все опытные точки надо тщательно нанести на график. Кривая проводится плавно, без резких изгибов и углов, насколько возможно ближе ко всем нанесенным точкам. На основании опытных данных, связывающих между собой некоторые величины, в ряде случаев следует составлять алгебраические уравнения, которые могут быть изображены графически. Причем, применяя различные функциональные сетки для графика, можно преобразовать опытную кривую в прямую линию.

Отчет должен содержать:

- краткую вводную часть с характеристикой состояния вопроса и формулировкой задачи исследования;
- описание установки и методики проведения исследования;
- результаты наблюдений (зарисовки, таблицы, графики);
- выводы.