

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**Національний університет «Запорізька політехніка»**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ**

до лабораторних робіт з дисципліни  
**«Теорія металургійних процесів»**  
для студентів спеціальності G 10 «Металургія»  
усіх форм навчання

**2024**

Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Теорія металургійних процесів» для студентів спеціальності G 10 «Металургія» усіх форм навчання / Укладачі: В.В. Кудін, Є.М. Парахневич, С.О. Шустов. Запоріжжя: НУ «Запорізька політехніка», 2024. 70 с.

Укладачі: В.В. Кудін, канд. техн. наук, доцент  
Є.М. Парахневич, канд. техн. наук, доцент  
С.О. Шустов, завідувач лабораторії

Рецензент: С.А. Воденніков, докт. техн. наук, професор

Відповідальний за випуск: В.Г. Іванов, зав. каф., докт. техн. наук, доцент

**Затверджено**  
на засіданні кафедри  
«Машин і технології  
ливарного виробництва»

**Рекомендовано**  
до видання НМК  
Інженерно-фізичного факультету  
НУ «Запорізька політехніка»

Протокол № 1 від 18.08.2024 р.

Протокол № 1 від 08.09.2024 р.

**ЗМІСТ**

Лабораторна робота 1. Дисоціація карбонатів.....	4
Лабораторна робота 2. Вивчення кінетичних закономірностей процесу дисоціації карбонатів.....	11
Лабораторна робота 3. Реакція газифікація вуглецю.....	18
Лабораторна робота 4. Металотермічне відновлення.....	26
Лабораторна робота 5. Визначення поверхневого натягу металів за методом лежачої краплі.....	32
Лабораторна робота 6. Поглинання водню розплавами заліза.....	43
Лабораторна робота 7. Вивчення процесу кристалізації зливків на прозорій моделі.....	51
Лабораторна робота 8. Моделювання розливки сталі у виливниці.....	58
Додатки.....	67
Рекомендована література.....	70

## Лабораторна робота № 1

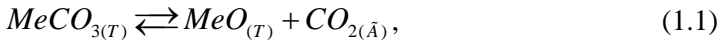
### ДИСОЦІАЦІЯ КАРБОНАТІВ

Мета роботи - експериментально визначити рівноважний тиск вугільного ангідриду над вибраним карбонатом, тобто пружність дисоціації карбонату при різних температурах.

#### Короткі теоретичні відомості

При нагріванні молекули хімічних сполук розкладаються на менш складні молекули або атоми. Такі процеси називаються термічною дисоціацією.

Дисоціація карбонатів, тобто розклад твердих вуглекислих солей до оксиду металу та діоксиду вуглецю:



має велике значення при випалі та агломерації руд під час доменної плавки, а також виробництві сталі у різних металургійних агрегатах. При цьому відбувається розклад конденсованої речовини.

Константа рівноваги реакції дисоціації карбонату у загальному вигляді враховує можливість утворення твердих розчинів. У цьому випадку рівняння для константи рівноваги має вигляд:

$$K = \frac{P_{CO_2} \cdot a_{MeO}}{a_{MeO_3}}, \quad (1.2)$$

де  $a_{MeO}$  і  $a_{Me\bar{N}O_3}$  - активності оксиду металу та карбонату у розчині;

$P_{CO_2}$  - парціальний тиск діоксиду вуглецю.

Газоподібний продукт дисоціації вважається ідеальним газом, а його парціальний тиск у стані рівноваги називається пружністю дисоціації. В металургії чорних металів найчастіше зустрічаються дисоціацією карбонату кальцію, який входить до складу шихтовий матеріалів під час агломерації, у доменному та сталеплавильному виробництві.

твах. Заслужують уваги також процеси розкладу карбонатів магнію, заліза, марганцю, доломіту ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) та ін.

Згідно існуючим даним, взаємна розчинність твердих карбонатів та оксидів металу у вказаних системах дуже мала, тому при тиску  $P < 10$  МПа активності цих речовин близькі до одиниці ( $a_{MeO} \approx a_{MeO_3} = 1$ ) внаслідок чого константа рівноваги чисельно співпадає з пружністю дисоціації, яка виражена в атмосферах:

$$K_p = P_{CO_2} \quad (1.3)$$

Таким чином кількісною характеристикою реакції дисоціації карбонату с рівноважний тиск вугільного ангідриду так звана пружність дисоціації.

Система з трьох речовин ( $MeCO_3$ ,  $MeO$ ,  $CO_2$ ) з одною хімічною рівновагою є двокомпонентною і трифазною. Тому, згідне з правилом фаз Гіббса ( $C=K-\Phi+\Pi$ ) вона має одну ступінь вільності ( $C=2-3+2=1$ ). Це значить, що у стані рівноваги з двох параметрів ( $P$  і  $T$ ) змінювати довільно можливо тільки один. Другий параметр визначається з рівняння зв'язку:

$$K_p = P_{CO_2} = \varphi(T) \quad (1.4)$$

Пружність дисоціації карбонату перебуває у простому співвідношенні зі стандартною зміною енергії Гіббса реакції

$$\Delta G^{\circ}_d = -RT \ln K_p = -RT \ln P_{CO_2} \quad (1.5)$$

і може бути мірою хімічної стійкості карбонату при заданій температурі.

Дисоціація карбонату протікає з поглинанням тепла ( $\Delta H > 0$ ), отже,  $K$  і  $P_{CO_2}$ , збільшується з підвищенням температури. Температурна залежність константи рівноваги має вигляд:

$$\lg K = \frac{A}{T} + B, \quad (1.6)$$

де  $A$  і  $B$  - числові коефіцієнти, які визначені за дослідними даними для певного температурного інтервалу.

В свою чергу

$$A = -\frac{DH}{19,147} \quad (1.7)$$

Крім температури і концентрації, при утворенні твердого розчину на величину пружності дисоціації карбонату має вплив ступінь дисперсності реагуючих речовин. Надлишкова поверхнева енергія дрібнокристалічних речовин у порівнянні з крупнокристалічними обумовлює залежність їхніх термодинамічних властивостей не тільки від температури, але й від самих кристалів.

Підвищення дисперсності кристалів карбонату зменшує його міцність та відповідно збільшує рівноважний тиск діоксиду вуглецю. Навпаки, збільшення кристалів карбонату викликає зниження пружності дисоціації, тобто підвищує його міцність.

На підставі термодинамічного аналізу реакцій. дисоціації карбонатів визначають необхідні умови для практичного проведення процесу розкладу вуглекислих солей.

Дисоціація карбонату при певній температурі можлива у тому випадку, якщо парціальний тиск діоксиду вуглецю в оточуючій атмосфері буде меншим за пружність дисоціації карбонату при цій же температурі.

Пружність дисоціації карбонатів при низьких температурах /до 400-500°C/ дуже мала; при підвищенні температури вона зростає і в залежності від міцності карбонату, досягає досить великих величин при певних температурах, причому не однакових для різних карбонатів. Інтенсивний розклад Рис карбонатів починається при температурі, коли пружність дисоціації карбонату стає більшою за атмосферний тиск.

Під час розкладу карбонату кальцію, який протікає за реакцією



пружність дисоціації для різних температур може бути розрахована за рівнянням:

$$\lg P_{CO_2} = -\frac{9300}{T} + 7,85 \quad (1.8)$$

При тиску діоксиду вуглецю, рівному 1 ат (0,1 МПа), температура початку розкладу карбонату дорівнює 912°C (~1185 К).

Усе це можна перенести на систему дисоціюючого оксиду металу тільки з тією різницею, що газоподібною фазою буде молекулярний кисень, тиск якого підпорядковується усім вказаним вище законамірностям. Ці міркування в рівній мірі можна віднести і до інших сполук (сульфіди, нітриди і ін.).

### Методика та обладнання

В основу експериментального вивчення реакції дисоціації карбонату покладено манометричний метод дослідження рівновагу гетерогенних системах.

Карбонат нагрівають у реакційній посудині /певного об'єму, з якої перед ним дуже ретельно виведено повітря. Тиск діоксиду вуглецю, який утворюється внаслідок дисоціації карбонату, фіксують за допомогою манометру, який з'єднано з реакційним простором.

Схема приладу для вивчення дисоціації карбонату показана на рис. 1.1. Прилад складається з реакційної трубки 1, з'єднаної з манометром 3, та печі опору 4. У середині реакційної трубки, розміщують фарфоровий човник з шматочками досліджуваного карбонату і вмикають піч опору. Температура печі регулюється за допомогою автотрансформатора і контролюється термопарою 5 з гальванометром.

Якісне проведення досліду залежить від повноти виведення повітря з реакційного простору. Для цієї мети використовують вакуумний насос. Поворотом вакуумного шліфа 2 можна сполучити реакційну трубку з атмосферою.

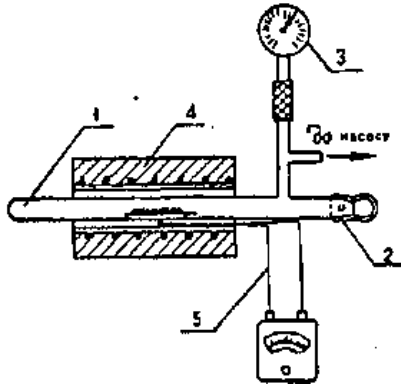


Рис. 1.1. Схема приладу для вивчення дисоціації карбонату

### Порядок виконання роботи

1. Одержати у викладача фарфорові човники з досліджуваними карбонатами.

2. Розмістити фарфоровий човник з першим карбонатом у середині реакційної трубки та закрити останню шліфом.

3. Ретельно вивести повітря з реакційного простору за допомогою вакуумного насосу, попередньо з'єднавши реакційну трубку з вакуумним насосом за допомогою крана. Після досягнення розрідження у реакційній трубці відокремити останні від вакуумного насосу за допомогою крана.

4. Відокремити вакуумний насос.

5. Ввімкнути мережу під опору. Послідовно підвищувати температуру, регулюючи її автотрансформатором.

6. Перше вимірювання температури виконати при досягненні тиску 20 мм.рт.ст. Далі тиск вимірюють при різних заданих температурах (через 20-25°C). Внаслідок того, що тиск діоксиду вуглецю встановлюється не відразу, потрібна витримка при заданій температурі і тільки після нього вимірюють тиск. Дослід закінчують після досягнення тиску  $\text{CO}_2$  у реакційній трубці 750 мм.рт.ст.

7. Провести дослід з іншим карбонатом.

У процесі виконання досліду заповнюють таблицю експериментальних даних (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Пружність дисоціації $P_{CO_2}$ , мм. рт. ст.	$\lg P_{CO_2}$	Карбонат			Карбонат		
		°C	К	$1/T \cdot 10^{-3}$	°C	К	$1/T \cdot 10^{-3}$

### Обробка експериментальних даних

1. Побудувати графік /на міліметровому папері/ залежності пружності дисоціації досліджуваних карбонатів від температури  $P_{CO_2} = \varphi(T)$

2. Побудувати графік в напівлогарифмічних координатах  $\lg P_{CO_2} = \varphi(1/T)$ . Визначити числові значення коефіцієнтів рівняння температурної залежності тиску діоксиду вуглецю (для кожного карбонату):

$$\lg P_{CO_2} = \frac{A}{T} + B$$

3. З дослідних даних для кожного з карбонатів визначити середнє значення теплового ефекту реакції та температуру, при якій  $P_{CO_2} = 1$  ат (0,1 МПа).

4. Порівнюючи пружності дисоціації досліджуваних карбонатів зробити висновок щодо їх міцності.

### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Схема і список приладу.
3. Обробка експериментальних даних.
4. Графіки  $P_{CO_2} = \varphi(T)$  і  $\lg P_{CO_2} = \varphi(1/T)$
5. Висновки по роботі.

### Контрольні запитання

1. Дайте визначення константи хімічної рівноваги. Вкажіть, як можна виразити константу рівноваги.
2. Які величини можуть служити мірою міцності карбонатів, оксидів?
3. Як визначається величина пружності дисоціації та від яких чинників вона залежить?
4. Як, виходячи з рівняння ізобари-ізохори; передбачити вплив температури на константу рівноваги?
5. В чому суть принципу Ле-Шательє? Використайте його до реакції дисоціації карбонатів.
6. Який зв'язок між зміною ізобарно-ізотермічного стандартного термодинамічного потенціалу (зміною енергії Гіббса) та константою рівноваги хімічної реакції?
7. Накресліть діаграму, яка б показувала залежність пружності дисоціації. Карбонату від температури. Визначте напрям реакції у кожній області, виявіть умови утворення та дисоціації хімічної сполуки.
8. Сформулюйте правило фаз Гіббса і застосуйте його для вивчення реакції. Скільки ступенів вільності вона має?
9. Що називається температурою початку дисоціації хімічної сполуки?
10. Визначте температуру початку дисоціації карбонатів кальцію та магнію в атмосферних умовах ( $R_{CO_2} = 0,0003$  атм,  $P_{ЗАГ} = 1$  атм), якщо відомо, що

$$\lg P_{CO_2}(CaCO_3) = -\frac{9300}{T} + 7,85 \quad (1.9)$$

$$\lg P_{CO_2}(MgCO_3) = -\frac{6210}{T} + 6,8 \quad (1.10)$$

На підставі одержаних даних порівняйте міцності карбонатів.

11. При яких умовах можливий інтенсивний розклад карбонатів?
12. Як розрахувати температуру початку розкладу карбонату при заданому вмісті  $CO_2$  в газовій фазі, з якою взаємодіє карбонат?
13. Як розрахувати тепловий ефект реакції дисоціації карбонату за значеннями пружності дисоціації карбонату при декількох температурах?

## Лабораторна робота № 2

### ВИВЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ДИСОЦІАЦІЇ КАРБОНАТІВ.

Мета роботи - оволодіння методами прямого (експериментального) й непрямого аналізу кінетики дисоціації хімічних сполук, вивчення за їх допомогою впливу температури на кінетику дисоціації карбонатів та експериментальна перевірка теоретичних залежностей.

#### Короткі теоретичні відомості.

Разом з термодинамічними даними велике практичне значення мають кінетичні закономірності процесів термічної дисоціації та утворення карбонатів. Вивчення впливу різних факторів на швидкість розкладу карбонатів дає можливість встановити оптимальні умови випалу вапняку, доломіту, магнезиту та одержання якісного офлюсованого агломерату, а також виявити особливості процесу розкладу вапняку в умовах доменної плавки.

Процес дисоціації карбонатів ( $MeCO_{3(T)} \rightleftharpoons MeO + CO_2$ ) відноситься до типу складних монохімічних реакцій і складається з ряду послідовних стадій. Їх особливість полягає в тому, що хімічна ланка процесу супроводжується перетворенням у твердому стані, коли речовина з одною кристалічною гранкою зникає і утворюється продукт з другою кристалічною структурою.

Карбонати та оксиди мають іонні кристалічні ґратки, у котрих знаходяться катіони ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  та ін.) і аніони ( $CO_3^{2-}$  у карбонатів та  $O^{2-}$  у оксидів). Розклад карбонатів починається з розпаду аніону  $CO_3^{2-}$  і супроводжується утворенням аніону  $O^{2-}$  та молекули діоксиду вуглецю  $CO_2$ , адсорбованої та твердій поверхні. Наступною стадією є десорбція діоксиду вуглецю  $CO_2$  і перехід його в газову фазу. В подальшому проходить послідовно накопичення аніонів  $O^{2-}$ , утворюється твердий розчин оксиду у карбонаті і після досягнення необхідного перенасичення твердого розчину оксидом ґратка карбонату перебудовується у ґратку оксиду; так завершується кристалохі-

мічне перетворення карбонату в оксид. Процес дисоціації карбонату у ряді випадків є автокатолітичним і характеризується малою швидкістю у початковому інкубаційному періоді, самоприскоренням реакції в період автокаталізу з досягненням максимальної швидкості та зменшенням швидкості в кінцевий період. Мала швидкість перетворень в інкубаційний період пов'язана з труднощами зародження нової фази. На тривалість цього періоду впливають дисперсність карбонату та недосконалість будови його решітки, температура та ступінь відділення системи від рівноваги ( $\Delta P_{CO_2}$ ), яка характеризується різницею тисків дисоціації карбонату ( $P_{CO_2}$  (рівн.)) при даній температурі і парціальним тиском діоксиду вуглецю в системі ( $P_{CO_2}$ ). Чим більша ступінь дисперсності карбонату, температура і  $\Delta P_{CO_2}$ , тим коротший інкубаційний період.

Після зародження нової фази на окремих ділянках поверхні карбонату виникає межа поділу між карбонатом та оксидом, яка проявляє каталітичний вплив на швидкість процесу дисоціації. У наступний автокатолітичний період відбувається зростання реакційної зони, що призводить до різкого зростання швидкості процесу дисоціації. Факторами, які сприяють зменшенню тривалості цього періоду, є також зростання ступеня дисперсності вихідної твердої фази, температури та ступеня хімічного перенасичення ( $\Delta P_{CO_2}$ ).

Сповільнення процесу у кінцевий період виникає внаслідок з'єднання раніше ізольованих одна від одної реакційних зон, зменшення загальної поверхні взаємодії під час її наближення до центру шматочка дисоціюючого карбонату. При порівнянні великих шматків карбонату та малій їх пористості шар оксиду, який утворюється на поверхні виявляє гальмуючу дію на процес дисоціації. У таких умовах процес переходить з кінетичного режиму взаємодії у дифузійний і його швидкість визначається внутрішньою дифузійною  $CO_2$  з реакційної зони через шар оксиду у газову фазу. При кінетичному режимі швидкість процесу розкладу карбонатів залежить від низьких факторів: парціального тиску  $CO_2$  у газовій фазі, поверхні взаємодії, фізичних властивостей і стану карбонату та ін. Ця складна залежність спрощується за деяких певних умов і сталості факторів, пов'язаних з фізичними властивостями та станом карбонату. Наприклад, при порівняно неве-

ликих тисках  $\text{CO}_2$  швидкість процесу прямо пропорційна різниці між тиском дисоціації карбонату і парціальним тиском  $\text{CO}_2$  у газовій фазі  $\Delta P_{\text{CO}_2}$ :

$$v = K' \cdot S \cdot \Delta P_{\text{CO}_2}, \quad (2.1)$$

де  $K$  - константа швидкості хімічної реакції;

$S$  - реакційна поверхня.

Вплив температури у цих умовах можна оцінити по рівняння:

$$K = A \exp(-E / RT), \quad (2.2)$$

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

У практичних умовах кінетичні закономірності процесів розкладу карбонатів мають більш складний характер і потребують урахування дифузійних та теплообмінних явищ. Можна реалізувати умови, при яких на усій поверхні шматочка карбонату легко утворюються зародки і на кінетичній кривій відсутній індукційний період за період розвинутого автокаталізу. Це досягається шляхом подрібнення шматочків карбонату. У цьому випадку швидкість процесу визначається швидкістю росту нової фази. Основні кінетичні закономірності росту нової фази та просування фронту реакції виявляється у припущенні гальмуючої ролі хімічної ланки:



За таких умов має місце кінетичне рівняння виду:

$$v = K' \cdot S \cdot (1 - P / P_p) \quad (2.4)$$

де  $P$  - тиск  $\text{CO}_2$  у системі;

$P_p$  - тиск дисоціації карбонату при даній температурі.

При постійному значенні поверхні  $S$

$$v = K(P_p - P) = dP / d\tau \quad (2.5)$$

Тоді в рівняння (2.5) після відокремлення змінних та інтегрування при початкових умовах:  $\tau = 0$ ;  $P = P_0$ , матимемо

$$\ln[(P_p - P_0)/(P_p - P)] = K \cdot \tau \quad (2.6)$$

Таким чином,  $\ln[(P_p - P_0)/(P_p - P)]$  від  $\tau$  має лінійний характер залежності і нахил відрізка прямої визначає константу швидкості  $K$ .

### Методика та обладнання

Вивчення кінетики дисоціації карбонату кальцію здійснюється при різних температурах (в інтервалі 700-900°C) в умовах сталості ряду факторів, пов'язаних з фізичним станом твердої фази (певна ступінь подрібнення, сталість хімічного складу та ін.) і при знижених тисках  $\text{CO}_2$ .

При різних заданих температурах проводять витримку карбонату і у процесі його дисоціації вимірюють тиск  $\text{CO}_2$  у часі. За допомогою одержаних даних визначають константу швидкості хімічної реакції і уявну енергію активації процесу дисоціації карбонату кальцію.

Прилад для вивчення кінетики дисоціації карбонатів (рис.2.1) складається з реакційної кварцової трубки 1 з відростком 2, у котрий попередньо вміщують наважку карбонату. Реакційна трубка за допомогою триходового вакуумного крану 3 з'єднана з манометром 4, який призначений для вимірювання тиску діоксиду вуглецю. Знижений тиск у системі досягається за допомогою форвакуумного насоса. Нагрівання, реакційної трубки здійснюється піччю опору 5, температура якої регулюється автотрансформатором і контролюється термопарою з мілівольтметром 6.

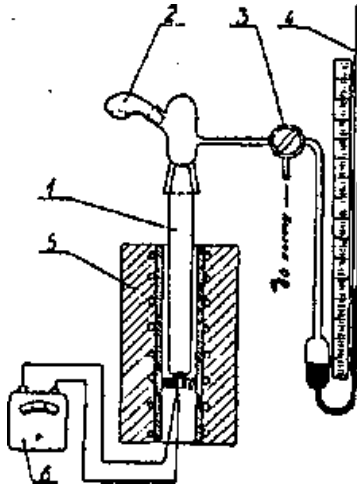


Рис. 2.1. Схема приладу для вивчення кінетики дисоціації карбонатів.

### Порядок виконання роботи

1.Наважку карбонату кальцію (вапняку, мармуру) завантажити у відросток 2, який потім встановити у шліф реакційної трубки. Об'єм  $\text{CO}_2$ , який утворюється при повній дисоціації карбонату у досліджуваному інтервалі температур ( $700-900^\circ\text{C}$ ) повинен бути трохи більше об'єму системи. Для системи об'ємом  $120\text{cm}^3$  наважка, повинна скласти 2,2-2,7 г.

2.Ввімкнути вакуумний насос та за допомогою крану 3 відкачати повітря з системи. Показання манометра повинно бути близьким до нуля.

3.Перекрити кран 3 та вимкнути насос.

4.Одночасно піч нагрівають до заданої викладачем температури, після досягнення якої відросток повертають на  $180^\circ$  та скидають наважку карбонату у реакційну трубку. З цього моменту ввімкнути секундомір і через певні проміжки часу (1-2 хвилини) вимірювати тиск  $\text{CO}_2$ . Відлік закінчити після того, як встановиться постійний тиск  $\text{CO}_2$ .

Досліди проводять при 3-4 значеннях температур.

5. Повторити дослід, при інших температурах.

Під час виконання дослідів заповнюють таблицю експериментальних даних (табл. 2.1),

Таблиця 2.1

Температура T1 = °C			Температура T2 = °C		
Час $\tau$ , с.	Тиск $P_{CO_2}$ , мм. рт. ст.	$lg \frac{P_p - P_o}{P_p - P}$	Час $\tau$ , с.	Тиск $P_{CO_2}$ , мм. рт. ст..	$lg \frac{P_p - P_o}{P_p - P}$

### Обробка експериментальних даних

1. На підставі одержаних експериментальних даних для кожної температури будують суміщені графіки залежності тиску від часу  $P_{CO_2} = \varphi(\tau)$ .

2. Будують графіки залежності  $lg[(P_p - P_o)/(P_p - P)]$  від  $\tau$  і визначають константу швидкості реакції K для кожної температури ( $P_p$  - рівноважний тиск  $CO_2$ ;  $P_o$  - початковий тиск  $CO_2$ ;  $P$  - поточний тиск  $CO_2$ ). Потім будують графік залежності  $lg K$  від  $1/T$  і по тангенсу кута нахилу прямої розраховують уявну енергію активації F (Дж/моль).

### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Схема і опис приладу.
3. Обробка експериментальних даних.

4. Графіки  $P_{CO_2} = \varphi(\tau)$ ,  $ln[(P_p - P_o)/(P_p - P)] = \varphi(\tau)$  та

$$lgK = \varphi\left(\frac{1}{T}\right).$$

5. Висновки по роботі.

## Контрольні запитання

1. Які реакції називають монокімічними?
2. Від чого залежать швидкість хімічної реакції?
3. У чому полягає фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції, її розмірність? Від яких факторів залежить константа швидкості хімічної реакції?
4. Які періоди можна виділити на кінетичній кривій дисоціації карбонатів?
5. Чим лімітується швидкість процесу у перший період дисоціації карбонату?
6. Що називають перехідним режимом взаємодії?
7. Як визначають константи швидкості реакції при різних температурах та чому прийнята така методика розрахунку?
8. Що називають уявною енергією активації?
9. Чи можливо за одержаними експериментальними даними одержати інформацію, яка б дала можливість розрахувати термодинамічні характеристики процесу?
10. Який висновок про лімітуючі стадії реакції можна зробити, виходячи з чисельної величини енергії активації?
11. Який зв'язок між енергією активації і тепловим ефектом реакції?
12. Чому у автокатолітичний період дисоціації швидкість реакції зростає?
13. За допомогою яких рівнянь можна оцінити швидкість дисоціації карбонату?
14. За допомогою якого рівняння та як пояснити, що зменшення енергії активації призводить до збільшення константи швидкості реакції?

## Лабораторна робота № 3

### РЕАКЦІЯ ГАЗИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЮ

Мета роботи - експериментально вивчити термодинамічні характеристики реакції газифікації вуглецю: визначити склад газової фази, при різних температурах, встановити температурні залежності константи рівноваги  $lgK_p = \varphi(\tau)$

#### Короткі теоретичні відомості

Газифікація твердого вуглецю протікає у ряді металургійних процесів (доменному, вагранчному, прямого одержання заліза, при одержанні генераторного газу та ін.). Взаємодія твердого вуглецю з діоксидом  $CO_2$  відбувається за оборотною реакцією:



Константа рівноваги реакції відображається рівнянням:

$$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \cdot a_c \quad (3.2)$$

де  $P_{CO}^2$  і  $P_{CO_2}$  - рівноважні тиски відповідних газів;

$a_c$  - активність вуглецю.

Константу рівноваги вивчаємої реакції можна розрахувати, якщо відомий склад рівноважної газової суміші  $CO-CO_2$ :

$$K_p = \frac{[100 - (\%CO_2)]^2 \cdot P_{\text{çãã.}}}{(\%CO_2)} \quad (3.3)$$

де  $P_{\text{çãã.}}$  - загальний тиск в системі.

Реакція газифікації вуглецю протікає з поглинанням тепла та збільшенням числа молей газоподібних продуктів. Ця обставина обумовлює вплив зовнішніх факторів на рівновагу.

У відповідності з принципом зміщення рівноваги збільшення температури та зниження тиску у системі сприяє збагаченню газової фази монооксидом вуглецю CO (рис. 3.1).

Зниження температури зміщує рівновагу у протилежному напрямі, сприяючи розкладу монооксида вуглецю CO з утворенням сажистого вуглецю. При цьому треба мати на увазі що із зниженням температури реакція уповільнюється і рівноважний стан досягається за більш тривалий час. При порівняно низьких температурах (400-600°C) реакція дисоціації монооксиду CO з виділенням сажистого вуглецю протікає з малою швидкістю. Процес прискорюється за рахунок каталізаторів, якими можуть слугувати залізо, нікель, кобальт. Достатньо активним каталізатором є свіжевідновлене залізо з його оксидів.

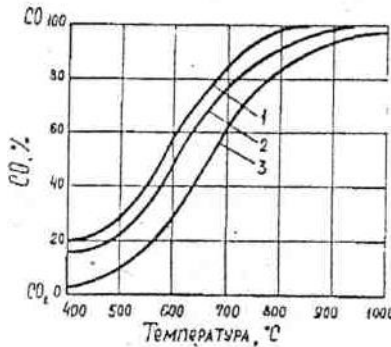


Рис. 3.1. Рівноважний склад газової фази реакції газифікації вуглецю у залежності від температури та тиску:  
 1 - 0,1 атм (0,01 МПа);  
 2 - 0,4 атм (0,04 МПа);  
 3 - 1,0 атм (0,1 МПа).

Величина теплового ефекту реакції (3.1) та склад газової фази змінюються у залежності від різновидів вуглецю, які мають різну активність  $a_c$ . Стабільною модифікацією вуглецю є графіт, для якого активність, вуглецю прийнята рівною одиниці. Так званий аморфний

вуглець (кокс, деревне вугілля, сажа) являє собою високодисперсний графіт і забезпечує одержання газової фази, більш багатой монооксидом CO. Підвищена активність аморфного вуглецю ( $\dot{a}_c > 1$ ) обумовлена додатковою величиною його, поверхневої енергії. У відповідності з правилом фаз рівновага системи, яка складається з двох фаз (при двох компонентах) визначається двома незалежними змінними:

$$C = K + 2 - \hat{O} = 2 \quad (3.4)$$

Незалежні змінні (температура і тиск) одночасно визначають залежну величину - рівноважну концентрацію монооксиду вуглецю (див. рис. 3.1) у газовій фазі, тобто  $\%CO = \varphi(T, P)$ . Повна графічна картина рівноваги може бути зображена у просторі у вигляді поверхні, будь-яка точка якої дає залежність складу газової фази від температури і тиску:  $N_{CO} = \varphi(T, P)$ . Звичайно користуються графічним зображенням на площині, надаючи одне. Із змінних за постійне, і таким чином одержуємо ізобару або ізохору рівноваги реакції газифікації вуглецю. Температурна залежність константи рівноваги реакції газифікації вуглецю у порівняно невеликому температурному інтервалі виражається рівнянням:

$$\lg K_p = \frac{A}{T} + B \quad (3.5)$$

За допомогою констант рівноваги при різних температурах можливо визначити стандартну зміну енергії Гіббса  $\Delta G_T^o$ :

$$\Delta G_T^o = -RT \ln K_p = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o \quad (3.6)$$

Взаємодія вуглецю з діоксидом CO<sub>2</sub> складається з декількох стадій і в залежності від лімітуючої ланки може протікати у кінетичному, дифузійному або дифузійно-кінетичному режимі. Кінетичний режим взаємодії характерний для порівняно низьких температур, високих швидкостей газового потоку і малих розмірів частинок вуглецю. Дифузійний режим взаємодії властивий для високих температур, ма-

лих швидкостей газового потоку і значних розмірів частинок вуглецю. В дифузійно-кінетичному режимі взаємодії швидкість хімічної реакції порівняна із швидкістю масопереносу. Швидкість реакції газифікації вуглецю при високих температурах залежить як від поверхневої, так і від внутрішньої взаємодії, тобто від взаємодії  $\text{CO}_2$  у об'ємі пор, тріщин та інших внутрішніх дефектів кусочків вуглецю. Встановлено активізуючі дію оксидів та солей деяких металів на реакцію газифікації вуглецю. Оксиди та карбонати-лужних та лужноземельних металів, а також оксиди заліза, нікелю та марганцю прискорюють процес газифікації вуглецю.

### Методика та обладнання

При вивченні реакції газифікації вуглецю динамічним методом діоксид вуглецю з невеликою заданою швидкістю при визначеній температурі проходить над розжареним графітом (рис. 3.2). Мала швидкість діоксиду вуглецю повинна забезпечити повноту процесу газифікації вуглецю. Газоподібні продукти реакції безперервно відводяться із системи. Зміни у складі газової фази внаслідок її взаємодії з графітом встановлюють шляхом періодичного відбору проб газу та їхнього аналізу. Реакційна кварцова трубка 3 нагрівається електричною піччю опору 2, для виміру температури реагуючого графіту служить термомпара 10, гарячий спай якої міститься у заглибленні реакційної трубки. Реометр 1 дає можливість вимірювати швидкість надходження діоксиду вуглецю у реакційний простір і підтримувати її на заданому рівні. Газ, який відходить, за допомогою триходового крану направляється на вихід через промивну склянку 7 або у вимірювальну баретку 6 рідинного газоаналізатору, який включає крім бюретки 6 з зрівняльною склянкою 9, ще дві поглинальних посудини 8 з розчином лугу (аналіз на  $\text{CO}_2$ ) і аміачним розчином однохлористої міді (аналіз на  $\text{CO}$ ). Відомий об'єм газу, відібраний у бюретку, переводять спочатку у поглинач з розчином лугу ( $\text{KOH}$  або  $\text{NaOH}$ ), а потім - у поглинач з аміачним розчином однохлористої міді. Внаслідок того, що газова фаза складається майже із моно- та діоксиду вуглецю, під час її аналізу можна обмежитися тільки визначенням діоксиду вуглецю.

Діоксид вуглецю у деякій мірі розчиняється у воді. Тому рідиною у зрівнювальній посудині слугує слабкий розчин сірчаної кислоти, у якому розчинність газу значно знижена.

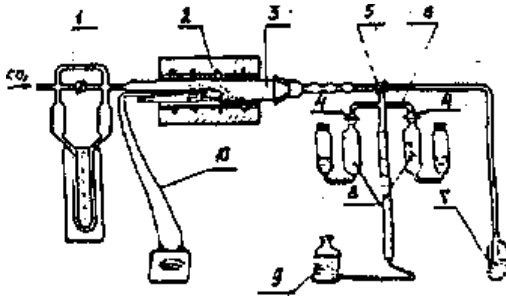


Рис. 3.2. Схема приладу для вивчення реакції газифікації вуглецю.

### Порядок виконання роботи

1. Встановити кран 5 на вихід газу з приладу крізь промивну склянку 7 у атмосферу і на протязі 10-15 хвилин пропускати з невеликою швидкістю діоксиду вуглецю.

Повноту витіснення повітря, яке здійснюємо таким чином, можна перевірити шляхом аналізу газової проби.

2. Ввімкнути у мережу трубчатую піч 2 і нагріти реакційну трубку до заданої викладачем температури (400-500°C), яку необхідно підтримувати незмінною на протязі досліду. Кожний дослід проводиться з невеликою заданою швидкістю доступу в прилад та проходження над графітом діоксиду вуглецю, який контролюється реометром 1.

3. Повернути триходовий кран 5 у таке положення, щоб з'єднати реакційну трубку 3 з вимірною бюреткою 6, опустити рівень рідини у вимірній бюретці до нижнього положення шкали, після чого встановити триходовий кран 5 на вихід газу з приладу, відокремивши при цьому вимірну бюретку від виходу в атмосферу.

4. Привести до однієї горизонтальної позначки рівні рідин у вимірній бюретці 6 та в зрівняльній склянці 9, записати за допомогою шкали бюретки взятий на аналіз об'єм газу  $V_{air}$ . Потім обережно відкрити кран 4 у поглинальну посудину 8 з розчином лугу,

повільно підняти зрівняльну склянку, витісняючи з бюретки узятий на аналіз газ у поглинальну посудину 8. Після того, як довели рівень рідини у бюретці 5 до верхньої контрольної позначки, повільно опустити зрівняльну склянку 9 до тих пір, поки розчин лугу не підійде до верхньої контрольної позначки (неприпустимо, щоб луг потрапив у кран 4 та бюретку 6).

Повторити цю операцію 8-10 разів, потім довести розчин лугу у поглинальній посудині 3 до верхньої контрольної позначки і закрити кран 4. Знову привести до одного горизонтального рівня рідини у бюретці 6 та у зрівняльній склянці 9. Після цього по шкалі бюретки зробити відлік об'єму газу  $V_{\text{çàë}(1)}$ , який залишився після поглинання  $\text{CO}_2$ . Записати об'єм увібраного діоксиду  $\text{CO}_2$ :

$$V_{\text{CO}_2} = V_{\text{àí}} - V_{\text{çàë}(1)} \quad (3.7)$$

5. Після цього залишок проби газу витіснити з вимірювальної баретки 6 у поглинальну посудину 8 з аміачним розчином однохлористої міді, відкривши кран 4 у цієї посудині. Оскільки поглинання  $\text{CO}$  цим розчином відбувається повільно, то число прокачок збільшити до 20-30. Записати об'єм газу  $V_{\text{çàë}(2)}$ , який залишився після поглинання  $\text{CO}$  та об'єм монооксиду вуглецю  $\text{CO}$   $V_{\text{CO}}$ , який поглинувся:

$$V_{\text{CO}} = V_{\text{çàë}(1)} - V_{\text{çàë}(2)} \quad (3.8)$$

6. Розрахувати вміст в досліджуваному газі  $\% \text{CO}$  та  $\% \text{CO}_2$  і записати у таблицю 3.1:

$$\% \tilde{\text{NO}} = (V_{\text{CO}} / V_{\text{àí}}) \cdot 100\% \quad (3.9)$$

$$\% \tilde{\text{NO}}_2 = (V_{\text{CO}_2} / V_{\text{àí}}) \cdot 100\% \quad (3.10)$$

7. Повторити дослід при інших температурах. Доцільно перед кожним аналізом перші порції газу витіснити з вимірювальної бюретки через промивну склянку в атмосферу та аналізувати тільки наступні проби.

Таблиця 3.1

Температура		$1/T \cdot 10^{-3}$	Склад газу, %		$K_p = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$	$lgK_p$
°C	К		CO	CO <sub>2</sub>		

### Обробка експериментальних даних

1. За одержаними даними побудувати графік залежності рівноважного складу газової фази від температури  $\%CO = \varphi(T)$ , порівнявши з літературними даними (0,1МПа).

2. Обчислити константу рівноваги для заданих температур та порівняти з літературними даними.

3. Побудувати графік у напівлогарифмічних координатах  $lgK_p = \varphi(1/T)$ . Визначити числові значення коефіцієнтів рівняння температурної залежності константи рівноваги:

$$lgK_p = \frac{A}{T} + B$$

### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Схема і опис приладу.
3. Обробка експериментальних даних.
4. Графіки  $\%CO = \varphi(T)$  та  $lgK_p = \varphi(1/T)$ .
5. Висновки по роботі.

## Контрольні запитання

1. Які термодинамічні особливості реакції газифікації вуглецю?
2. Які фактори впливають на термодинамічну рівновагу реакції газифікації вуглецю?
3. Яким чином контролюється склад газу?
4. Як впливають температура і тиск на рівноважний склад газу?
5. Скільки змінних необхідно задати для опису рівноваги в системі? Що характеризує момент досягнення рівноваги?
6. Як змінюються властивості газоподібної фази зі зміною її складу?
7. Які хімічні реакції мають міст в системі С-О? Яка роль кожної з них в умовах металургійних агрегатів?
8. Якими реакціями визначається рівноважний склад продуктів горіння якщо процес відбувається: 1) в умовах надлишку вуглецю; 2) в умовах надлишку кисню?
9. Які величини розраховують в роботі за експериментальними даними?
10. Для яких металургійних процесів має важливе значення реакція газифікації вуглецю?

## Лабораторна робота № 4

### МЕТАЛОТЕРМІЧНЕ ВІДНОВЛЕННЯ

Мета роботи - шляхом термодинамічних розрахунків перевірити, можливість проведення деяких металотермічних реакцій, оцінити термічність шихти та алюміно-термічним способом одержати заданий викладачем метал або сплав.

#### Короткі теоретичні відомості

У металургії процеси відновлення мають розповсюдження при одержанні металів та сплавів. При цьому відбувається перетворення оксиду металу в елемент або нижній оксид внаслідок переходу кисню до іншої речовини - відновника за реакцією:



де Me - будь-який метал, який утворює оксид MeO;  
B, BO - відновник та його оксидна форма.

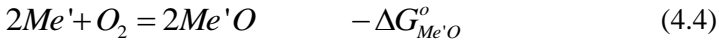
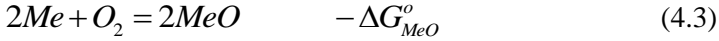
Відновниками, можуть бути речовини, які мають більш високу хімічну спорідненість до кисню, ніж метал, який підлягає відновленню. У металургії відновниками найбільш широко використовуються гази (водень, оксид вуглецю, їх суміші, вуглеводи), твердий вуглець та метали, які здатні утворювати міцні оксиди (алюміній, кремній, кальцій).

Реакції вуглецево термічного відновлення - ендотермічні, проходять звичайно з великим поглинанням тепла і потребують для свого здійснення підведення тепла у реагуючу систему. Окрім цього вуглець розчиняється у відновлюваному металі. Якщо у ролі відновника застосувати інший метал (Me'), з більш високою хімічною спорідненістю до кисню, ніж метал оксиду MeO, то для процесу металотермічного відновлення:



буде притаманна екзотермічність і чистота відновленого металу Me за вуглицем.

Значення  $\Delta G^\circ$  для цієї реакції визначається величинами  $\Delta G^\circ$  для реакцій утворення оксидів MeO та Me'O:



$$\Delta G^\circ = \frac{1}{2} (\Delta G_{Me'O}^\circ - \Delta G_{MeO}^\circ) \quad (4.5)$$

Реакція (4.2) може розвиватися в напрямку відновлення металу Me за умови від'ємного значення  $\Delta G^\circ$ .

У ролі відновників у металотермічних процесах найбільш широко використовують кремній та алюміній. Відповідно, процеси відновлення рівних оксидів цими металами називають силікотермічними або алюмотермічними.

Металотермічні процеси супроводжуються виділенням тепла. За рахунок цього тепла відбувається значне підвищення температури реагуючої системи, що забезпечує швидкий розвиток реакції та отримання продуктів реакції у рідкому стані. Тому метало термічне відновлення (силікотермія та алюмотермія) широко використовується для позапічної виплавки феросплавів.

Розвиток метало термічного процесу без зовнішнього підігрівання можливий тільки у тому випадку, якщо кількість тепла, яке виділилося, достатньо для досягнення високої температури реагуючої системою. Характеристикою тепловиділення у метало термічному процесі є кількість тепла, яке виділяється на одиницю маси реагуючої суміші. Ця характеристика називається термічністю шихти і визначається за допомогою рівняння:

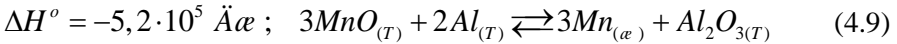
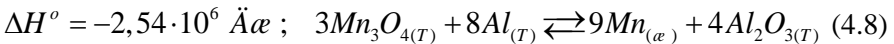
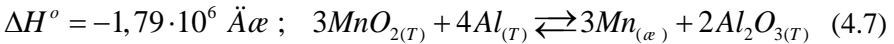
$$q = \frac{\Delta H_{298}^\circ}{\sum M}, \quad (4.6)$$

де  $\Delta H_{298}^\circ$  - стандартне значення теплового ефекту метало термічного відновлення;

$\Sigma M$  - сума молекулярних або атомних мас початкових/кінцевих речовин, які взяті у стехіометричних співвідношеннях.

У відповідності з правилом С.Ф.Жемчужного, для успішного розвитку метало термічного відновлення без зовнішнього підігрівання термічність шихти повинна бути більшою за 2300 Дж/г реагуючих речовин. Для важковідновлених оксидів величини термічності шихти повинна бути ще більшою. Якщо термічність шихти недостатня ( $q < 2300$  Дж/г), то нормальний розвиток метало термічного процесу забезпечується введенням у склад шихти легко відновних оксидів або перенесенням процесу в піч з зовнішнім підігріванням, ще забезпечує нагрівання або розплавлення шихти. Перебільшення кількості тепла, яке виділяється, за 4600 Дж/г може привести до вибухового характеру реакції.

Для алюмотермічного відновлення, наприклад, оксидів марганцю ентальпії становлять:



і значить, на 1 г продукту відповідно приходяться 4858, 2380 і 1950 Дж.

З результатів розрахунків виходить, що реакція (4.7) буде носити некерований, бурхливий, вибуховий характер. Реакція відновлення MnO (4.9) алюмінієм не забезпечує виділення достатньої кількості тепла і без додаткового впливу (введення в шихту легко відновних оксидів, зовнішнього підігрівання) не одержує розвитку. Тільки для реакції (4.8) відновлення  $\Delta H^{\circ}/\Sigma M$  допустиме для самочинного керованого процесу одержання марганцю.

Найчастіше марганцеві руди містять марганець в вигляді  $MnO_2$ . Тому для алюмініотермічного процесу такі руди піддають випалу при 1000 – 1100 °С, щоб перевести  $MnO_2$  у  $Mn_3O_4$  і тільки потім проводять відновлення  $Mn_3O_4$  до Mn.

## Методика та обладнання

Процес металотермічного відновлення здійснюється позапічним способом у тиглі. Тому необхідно, щоб в процесі реакції виділялася достатня кількість тепла.

У ролі відновника використовують алюміній у вигляді крупки. Рудна частина шихти складається з одного або декількох оксидів, які попередньо-подрібнюють у порошок.

Перед початком плавлення необхідно виконати заходи, які забезпечили б захист виконавців роботи від розбризкування крапель металу або шлаку. Краще процес проводити у витяжній шафі.

## Порядок виконання роботи

1. Виконати наважку усіх компонентів шихти (відомості про загальну масу шихти, співвідношення оксидів у її складі та кількість відновника одержати у викладача). Відновник та оксиди потрібно брати у стехіометричному співвідношенні.

2. Ретельно змішати компоненти шихти.

3. Завантажити шихту у тигель, а зверху розмістити магнієву стружку. Остання потрібна для початкового створення високих температур. У подальшому процес розвивається самочинно.

4. Запалити магнієву стружку: Після відновлення, яке триває декілька хвилин, продукти плавки охолодити і витягнути з тиглю.

5. Відокремити одержаний метал від шлаку та зважити.

## Обробка експериментальних даних

1. Визначити термодинамічну можливість проведення необхідних реакцій метало термічного відновлення оксидів, розраховуючи при цьому зміну енергії Гібса за рівнянням:

$$\Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o \quad (4.10)$$

Так як процеси металотермічного відновлення відбуваються з області надто високих температур, прийняти  $T=2000$  К.

2. Розрахувати термічність шихти за рівнянням (4.6) та оцінити її за правилом С.Ф.Жемчужного.

Якщо в шихті присутні два або більше оксидів, термічність шихти розрахувати з урахуванням масової долі оксидів у суміші.

Дані, необхідні для розрахунків за рівнянням (4.10) та (4.6), наведені у додатку 1.

3. Дані по розрахунку складу шихти згідно одержаного завдання занести у таблицю 4.1:

Таблиця 4.1

Рівняння реакції металотермічного відновлення	$\Sigma M$	$\Delta H_{298}^{\circ}$ , Дж/ моль	$\Delta G_T^{\circ}$ , Дж/ моль	q, Дж/г	Склад шихти, г	Примітки

4. Розрахувати теоретичний вихід металу (сплаву) згідно одержаного завдання. При цьому припустити, що увесь метал з руди (оксидів) повністю відновлюється, а алюміній окислюється та переходить у шлак.

5. Визначити відсоток виходу металу (сплаву) з співвідношення

$$\% \text{ виходу} = \frac{m_{i \text{ д.}}}{m_{o \text{ т. д.}}} \cdot 100\% \quad (4.11)$$

де  $m_{i \text{ д.}}$  - маса металу (сплаву), який одержано у результаті дослідження, г;

$m_{o \text{ т. д.}}$  - теоретичний вихід металу (сплаву), г.

## Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Обробка експериментальних даних (розрахунки  $\Delta G_T^o$ ,  $\Delta H_{298}^o$ ,  $q$  для заданих реакцій та виходу сплаву).
3. Висновки по роботі.

## Контрольні запитання

1. Які термодинамічні характеристики повинна мати речовина В, щоб її можливо було використати як відновник для оксиду  $\text{MeO}$ ?
2. Які відновники найчастіше використовують у металургії?
3. У чому суть металотермічного відновлення? Які металотермічні процеси вам відомі?
4. Назвіть область застосування металотермічного відновлення?
5. Що називається термічністю шихти у процесах металотермічного відновлення?
6. У чому суть правила Жемчужного?
7. Як визначається термодинамічна можливість проведення металотермічних реакцій?
8. Які відновники використовують під час одержаних безуглецевих феросплавів?
9. Як можна, знизити термічність шихти?
10. Що робити, якщо термічність шихти недостатні (тобто нижча 2300 Дж/г)?
11. Як розрахувати відсоток виходу металу під час металотермічного відновлення?

## Лабораторна робота № 5

### ВИЗНАЧЕННЯ ПОВЕРХНЕВОГО НАТЯГУ МЕТАЛІВ ЗА МЕТОДОМ ЛЕЖАЧОЇ КРАПЛІ

Мета роботи - експериментально визначити поверхневий натяг у пробах сплавів на основі заліза на підкладці з певного вогнетривкого матеріалу.

#### Короткі теоретичні відомості

Поверхневі явища у рідких металічних і неметалічних розплавах, на межі поділу розплав-тверда фаза та у високодисперсних твердих тілах мають велике значення для багатьох технологічних процесів чорної та кольорової металургії, порошкової металургії, технології зварювання, паяння та інших областей, тому що суттєво впливають на термодинаміку та кінетику гетерогенних процесів. Результати дослідження поверхневих явищ широко використовуються при вирішенні теоретичних та практичних питань жароміцності, повзучості, спікання, насичення, модифікування, рафінування металів, відновлення оксидів, позапічної обробки та ін.

Поверхневий натяг зумовлений силами притягіння поміж молекулами. Усередині рідини сили притягіння поміж молекулами взаємно компенсуються, а на молекули поверхневого шару діє не скомпенсована результуюча сила, яка направлена усередину від поверхні рідини. Тому, щоб перемістити молекулу з глибини на поверхню рідини, потрібно виконати роботу проти цієї сили. В результаті цього молекули на поверхні рідини володіють певною потенціальною енергією, яку називають поверхневою енергією. Для межі рідини з насиченою парою або інертним газом ця надлишкова енергія, яку звичайно відносять до одиниці поверхні, називається питомою вільною енергією  $\sigma$  (Дж/м<sup>2</sup>; мДж/м<sup>2</sup>) або поверхневим натягом (Н/м).

$$\sigma = \frac{-\Delta W}{\Delta S}, \quad (5.1)$$

тому, що  $W_{p,T} = -\Delta G$ , то поверхневий натяг це питомий ізобарно-ізотермічний потенціал

$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S}, \quad (5.2)$$

де  $\Delta S$  - приріст площі.

Якщо на тіло не діють зовнішні сили, то значення поверхневої енергії мінімальне, при цьому мінімальна і площа самої поверхні. Краплі рідини у невагомості мають форму кульок (мінімальна площа поверхні). Ототожнення вільної енергії (скалярної величини) з поверхневим натягом (тензорною величиною) можливе тільки у ізотропних середовищах.

Поверхневий натяг - це одна із структурно-чутливих властивостей металічних розплавів, яка характеризує міцність міжчастинкових зв'язків. Значення поверхневого натягу, його залежність від температури та складу розплаву дають можливість визначити ентропію взаємодії частинок, розрахувати роботу адгезії, а також адсорбцію компонентів, що необхідно при аналізі кінетики процесі. Так, робота, яка витрачається проти сил міжчастинкової взаємодії під час оборотного ізотермічного розриву стовпа рідини перетиком  $1\text{ м}^2$  називається когезією  $W_k$  (Дж/м<sup>2</sup>)

$$Wk = 2\sigma_{D-\bar{A}} \quad (5.3)$$

Когезія спостерігається у твердих і рідких тілах. При дуже низьких температурах або великих тисках, тобто коли відстань між молекулами газу стає достатньо малою, когезія виникає і в газах. Сила притягання між різнорідними молекулами, які знаходяться у різних фазах, називається адгезією. Питома робота адгезії  $W_a$  (Дж/м<sup>2</sup>) дорівнює кількості енергії, яка потрібна для розділення фаз, тобто сумі їх вільних поверхневих енергій після розділення за вирахуванням суми поверхневих енергій до розділення:

$$W_a = \sigma_{P-\bar{A}} + \sigma_{D_2-\bar{A}} - \sigma_{D-\bar{A}_2} \quad (5.4)$$

Якщо, наприклад, необхідно відокремити шлак від металу, то питома робота адгезії

$$W_{l-\varnothing} = \sigma_{l-\bar{A}} + \sigma_{\varnothing-\bar{A}} - \sigma_{l-\varnothing} \quad (5.5)$$

Якщо підкладкою вважати метал, то, виходячи з умови рівноваги сил поверхневого натягу при утворенні краплі шлаку на даній підкладці, можна записати:

$$W_{l-\varnothing} = \sigma_{l-\bar{A}} - \sigma_{\varnothing-\bar{A}} \cdot \cos \theta \quad (5.6)$$

Отже, після відповідних перетворень рівняння (8.5) матиме вигляд:

$$W_{l-\varnothing} = \sigma_{\varnothing-\bar{A}} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (5.7)$$

Чим більше крайовий кут змочування  $\theta$  (незначне змочування метала шлаком), тим менший  $\cos \theta$  та робота адгезії, тобто легше відокремлюється шлак від металу. Так, якщо  $\theta=180^\circ$  (повне не змочування), то  $\cos \theta = -1$  і  $W_{l-\varnothing} = \sigma_{\varnothing-\bar{A}} \cdot (1 - 1) = 0$ . При  $\theta=0$  (повне змочування)  $\cos \theta = 1$  і  $W_{l-\varnothing} = \sigma_{\varnothing-\bar{A}} \cdot (1 + 1) = 2\sigma_{\varnothing-\bar{A}}$ .

Таким чином, для кращого відокремлення шлаку від металу бажано, щоб міжфазовий натяг був мінімальним. Це досягається при незначному змочуванні металу шлаком, тобто при великому (близькому до  $180^\circ$ ) значенні крайового кута  $\theta$ .

Явищем адгезії пояснюється заплутування металу у шлаку (втрати його у вигляді корольків при скачуванні шлаку) і неметалевих включень у металі.

В таблиці 5.1 приведені експериментальні значення поверхневого натягу рідких металів при температурах їх плавлення. Для різних металів вони становлять від 101 мДж/м<sup>2</sup> для калія до 2300 мДж/м<sup>2</sup> у вольфраму. Поверхневий натяг заліза дорівнює 1860 мДж/м<sup>2</sup> і характеризує порівняно міцні міжчастинкові зв'язки у розплаві. Більшість елементів, розчинених у залізі, знижує його поверхневий натяг (рис. 5.1). Вельми висока поверхнева активність притаманна кисню, сірці та азоту. З інших компонентів найбільш суттєво впливає марганець. Зна-

чно слабше впливають на поверхневий натяг вуглець, фосфор, хром та кремній. Титан, ванадій та молібден інактивні в залізі.

З підвищенням температури поверхневий натяг більшості металів лінійно знижується у відповідності з рівнянням:

$$\sigma = \sigma_i + (d\sigma / dT) \cdot (T - T_{i\ddot{e}}) \quad (5.8)$$

Значення температурних коефіцієнтів  $d\sigma / dT$  перегріву над точкою плавлення на 200-300 К наведені в таблиці 5.1.

Існує ряд методів вимірювання поверхневого натягу, котрі можуть бути розділені на дві групи: 1) статичні методи - капілярного підняття; висячої краплі; визначення максимального тиску; необхідного для продавлення бульбашки крізь рідину; вимірювання зусилля відривання кільця (пластинки); сталагмометричний; лежачої краплі; 2) динамічні методи - плавлення металу у завислому стані; коливного струменя металу. Для розплавів з високою температурою більш придатними в статичні методи, з яких найбільше використання знайшов метод лежачої краплі.

Таблиця 5.1

Елемент	Поверхневий натяг $\sigma$ , мДж/м <sup>2</sup>	$d\sigma / dT$ мДж/(м <sup>2</sup> ·К)	Температура плавлення, К	Густина, кг/м <sup>3</sup>	
				При 20°C	При $T_{пл}$
Ag	930	-0.13	1133	10500	9300
Al	914	-0.35	933	2900	2360
Bi	390	-0.065	544	9800	10060
Cd	558	-	594	8640	8020

## Продовження таблиці 5.1

Co	1870	-0.2	1763	8800	7930
Cz	1608	-0.2	2133	7190	6100
Cu	1351	-0.2	1355	8930	9370
Fe	1860	-0.5	1801	7860	7230
K	101	-0.11	337	860	830
Mg	569	-0.29	924	1740	1570
Na	191	-0.1	371	970	930
Ni	1810	-0.2	1725	8800	7950
Pb	480	-0.24	600	11340	10600
Pt	1740	-	2046	21400	19700
Sb	384	-0.025	904	6690	6510
Si	860	-	1713	2300	-
Ti	1390	-	1941	4510	-
W	2300	-	3633	19320	-
Zn	811	-0.22	693	7140	6920
Zr	1400	-	2118	6490	-

Для визначення поверхневого натягу за допомогою метода лежачої краплі вимірюються як правило слідуєчі розміри (рис. 5.2)

$d_1$  - максимальний діаметр краплі;

$h$  - відстань від вершини до екваторіального перетину краплі.

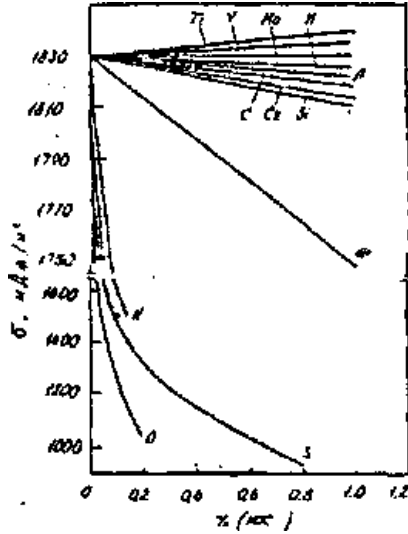


Рис. 5.1. Вплив деяких елементів на поверхневий натяг заліза при 1873 К

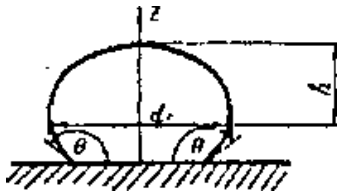


Рис. 5.2. Схема краплі на твердій підкладці

У тих випадках; коли величини  $\frac{d_1}{2h} < 2$ , можна користуватися таблицями Башфорта та Адамса, розраховуючи поверхневий натяг за формулою:

$$\sigma = \frac{b^2}{\beta} \cdot \Delta\rho \cdot g, \quad (5.9)$$

де  $b$  - радіус кривизни у вершині краплі;  
 $\beta$  - безрозмірний параметр, який характеризує форму краплі і  
однозначно залежить від  $d_1/2h$ .

Такий метод розрахунку пов'язаний зі значними експериментальними труднощами зумовленими зміною  $v$ .

Цих труднощів можна запобігти, якщо скористатись рівнянням:

$$\sigma = \frac{d_1^2}{H} \cdot \Delta\rho \cdot g, \quad (5.10)$$

де  $d_1$  - максимальний діаметр краплі, мм;  
 $\Delta\rho$  - абсолютна величина різниці між густинами обох фаз;  
 $g$ , - прискорення сили тяжіння, м/с<sup>2</sup>.  
У цьому випадку функція

$$H = \rho \left( \frac{d_1}{b} \right)^2 \quad (5.11)$$

також буде безрозмірним параметром, однозначно залежним від  $\frac{d_1}{2h}$ .

З метою полегшення розрахунку поверхневого натягу за розмірами лежачої краплі А.О.Кошевником була складена таблиця значень функції  $1/H$  у залежності від величини  $\frac{d_1}{2h}$ . Ця таблиця приведена у додатку 2. Вона розрахована по рівнянню (5.11) за допомогою заданих таблиць Башфорта та Адамса для значень  $1,140 \leq \frac{d_1}{2h} \leq 2,009$ .

## Методика та обладнання

Для визначення поверхневого натягу за методом лежачої краплі використовується прилад, схема якого зображена на рис. 5.3.

Методика проведення дослідів полягає в розплавленні проби металу певних розмірів на горизонтальній підкладці з вогнетривкого матеріалу в індукційній печі у атмосфері аргону або гелію. За допомогою проєкційного ліхтаря і системи лінз на екрані одержують збільшене зображення краплі. Потім виконують вимірювання геометричних параметрів проєкції краплі.

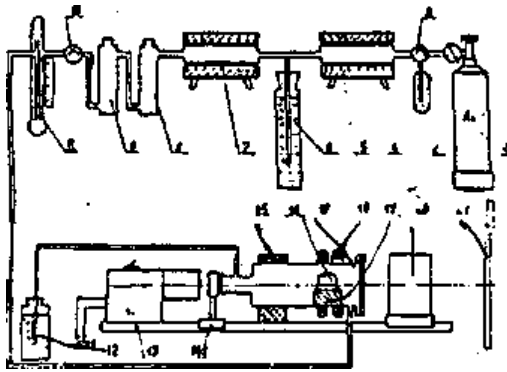


Рис. 5.3. Схема приладу для визначення поверхневого натягу за методом лежачої краплі: 1 - балон з аргонем; 2 - редуктор; 3 - триходовий кран; 4 - дрехсель; 5 - піч з відновленою міддю; 6 - моностат; 7 - піч з паладієвим каталізатором; 8,9 - колони з силікагелем і цеолітом; 10 - двоходовий кран; 11 - реометр; 12 - колба; 13 - проєкційний ліхтар; 14 - лінза; 15 - стоек кріплення печі; 16 - крапля; 17 - піч з кварцового скла; 18 - індуктор; 19 - підкладка; 20 - об'єкти; 21 - екран.



## Обробка експериментальних даних

1. Поверхневий натяг  $\sigma$  досліджуваних проб металу розрахувати за рівнянням:

$$\sigma = d_e^2 \cdot \frac{1}{H} \cdot \Delta\rho \cdot g \cdot 1000, \quad (5.12)$$

де  $\Delta\rho = \rho_{i \text{ до } \text{дво}} - \rho_{\text{до } \text{дво}}$ ;

$\rho_{i \text{ до } \text{дво}}$  - густина досліджуваного металу, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{до } \text{дво}}$  - густина аргону, кг/м<sup>3</sup> ( $\rho_{\text{до } \text{дво}} = 1,780$  кг/м<sup>3</sup>);

$g$  - прискорення сили тяжіння, м/с<sup>2</sup> ( $g = 9,81$  м/с<sup>2</sup>).

2. Порівнюючи значення поверхневого натягу досліджуваних проб металу, необхідно зробити висновок відносно впливу складу металу на поверхневий натяг або змочування металом однакового складу підкладок з різних вогнетривких матеріалів

## Зміст роботи

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості відносно виявлення поверхневих явищ на межі розділу фаз.
3. Схема і опис приладу.
4. Обробка експериментальних даних.
5. Висновки по роботі.

## Контрольні запитання

1. У чому полягає суть поверхневих явищ.
2. Наведіть приклади поверхневих явищ у металургійних процесах.
3. Як можна пояснити виникнення поверхневого натягу на межі розділу двох фаз? Яка розмірність поверхневого натягу?
4. В чому особливість визначення поверхневого натягу металів за методом лежачої краплі?

5. Які методи визначення поверхневого натягу рідин та металів вам відомі?

6. Поясніть, як змінюється поверхневий натяг металів з підвищенням температури?

7. При яких величинах кутів змочування мають місце повне змочування та неповне змочування твердих поверхонь рідинами?

8. Дві рідини, які не змішуються, знаходяться у контакті одна з одною. За яких умов тверда частинка, яку ввели у таку систему, буде знаходитись тільки в одній з рідин?

9. Напишіть рівняння для розрахунку величини роботи когезії, адгезії дайте необхідні пояснення.

10. Чому дорівнює поверхневий натяг чистого заліза та чим пояснюється вплив деяких елементів, які розчинені у залізі, на зниження його поверхневого натягу?

11. Чи впливав матеріал твердої поверхні на крайовий кут змочування сплавів на основі заліза?

12. Яке рівняння визначає зв'язок поверхневого натягу і густини розплаву з розмірами та формою краплі?

## Лабораторна робота № 6

### ПОГЛИНАННЯ ВОДНЮ РОЗПЛАВАМИ ЗАЛІЗА

Мета роботи - експериментально визначити вміст водню в пробах сплавів на основі заліза.

#### Короткі теоретичні відомості

Чисті метали та їх сплави як у твердому, так і в рідкому стані здатні розчиняти водень. Поглинання водню відбувається в процесі виплавки та розливки металів. Під час виплавки сталі спостерігається складна взаємодія металевої, шлакової та газоподібної фаз. При взаємодії металу з газовою атмосферою, яка як правило вміщує  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , відбувається помітне розчинення азоту, водню та кисню у металі. Шлак в залежності від його хімічного складу та фізичних властивостей виконує захисну дію, але повністю не ізолює метал від поглинання газів. Крім газової атмосфери того чи іншого металургійного агрегату, джерелом газів в металі є шихтові матеріали та добавки - чавун, скрап, феросплави, флюси та ін.

Ступінь поглинання водню металом залежить від характеру і тривалості взаємодії газової фази з металом, складу газової фази, складу газів, вмісту газів та вологи у шихтових матеріалах, складу та властивостей шлаку та ін.

При кристалізації відбувається часткове виділення газів, проте залишкова кількість газу має суттєвий вплив на властивості та якість металу. Так, присутній у сталі водень негативно впливає на властивості сталі: викликає флокени та сприяє розвитку дендритної неоднорідності металу.

Процес розчину газів у металах складається з ряду послідовних стадій: адсорбції газу на поверхні металу, дисоціації молекул газу на атоми і розчинення їх в металі, вирівнювання концентрації розчиненого газу в об'ємі металу. Ці стадії характерні для випадку утворення атомарного розчину. Можлива також взаємодія азоту і водню з металами, яка супроводжується утворенням хімічних сполук - нітридів і гідридів. Розчинення газів у металі відбувається протягом якогось часу з постійним досягненням стану рівноваги.



Стан рівноваги при даній температурі прийнято оцінювати величиною розчинності газу, тобто масовою долею розчиненого газу (у відсотках). Крім цього, для водню розчинність досить часто виражають об'ємом (см<sup>3</sup>) увібраного газу, приведенного до нормальних умов (0,1 МПа та 0°C) та віднесеного до 100 г металу (см<sup>3</sup>/100г). Кількість зібраного газу визначається природою металу та газу і природно змінюється із зміною температури та тиску. У простішому випадку при утворенні атомарного розчину константи рівноваги реакцій (6.1) та (6.2) мають вигляд:

$$K_H = a_{[H]}^2 / P_{H_2} = f_{[H]}^2 \cdot [\%H]^2 / P_{H_2}; \quad (6.3)$$

$$K_N = a_{[N]}^2 / P_{N_2} = f_{[N]}^2 \cdot [\%N]^2 / P_{N_2}; \quad (9.4)$$

тобто розчинність водню та азоту у цьому випадку підпорядковується закону квадратного кореня (закону Сівертса):

$$[\%H] = K'_H \sqrt{P_{H_2}}, \quad (6.5)$$

$$[\%N] = K'_N \sqrt{P_{N_2}} \quad (6.6)$$

Водень та азот утворюють атомарні розчини з залізом, нікелем, хромом, алюмінієм, сріблом та ін. Розчинність водню в цих металах порівняно невелика: від >1 до >10 см<sup>3</sup>/100г металу. У відповідності з правилом фаз число ступенів вільності даної двох-фазної системи: газ - атомарний розчин дорівнює  $C=2+2-2=2$ . Якщо температура підтримується постійною, то концентрація газу залежить від його парціального тиску.

У системі газ-метал можливе утворення хімічної сполуки, розчинної або нерозчинної у металі. Так, міцні нітриди і гідриди утворюють титан, цирконій, ніобій, ванадій та інші метали. Розчинність водню в цих металах при звичайних температурах складає 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> см<sup>3</sup>/100г металу.

При виділенні хімічної сполуки у вигляді самостійної фази система складається з трьох фаз і її рівновага характеризується однією ступеню вільності:  $C=2+2-3=1$ . У цьому випадку концентрація газу в металі при даній температурі є сталою величиною і не залежить від тиску газової фази.

При утворенні розчинної у метолі хімічної сполуки виникає рівновага поміж двох фаз, і система визначається двома ступенями вільності. У цьому випадку концентрація газу у металі при сталій температурі залежить від тиску газової фази. Слід враховувати можливість дисоціації хімічної сполуки газу з металом, що значно ускладнює процес розчинення. При дисоціації хімічної сполуки частина газу знаходиться в металі у вигляді атомарного розчину, друга частина - у вигляді розчинної або нерозчинної хімічної сполуки.

На розчинність газу в металі суттєво впливав температура. При утворенні атомарного розчину газу розчинність збільшується з підвищенням температури, тому що процес супроводжується поглинанням тепла. При цьому абсолютне значення теплоти розчинення газу в металі звичайно невелике.

Розчинність газів зазнає різкої зміни в точці плавлення або перетворення однієї модифікації металу в другу, тобто пов'язана з формою кристалічної решітки.

Швидкість розчинення газів у твердих металах в основному визначається дифузиею газу в метал і швидкістю хімічної реакції, а в рідких металах - швидкістю відводу частинок розчиненого газу від поверхні в об'єм металу.

Величини розчинності водню в чистому залізі для різних температур можуть бути обчислені з наступних рівнянь:

$$\lg K_{Fe\gamma} = \lg \frac{[\%H]}{\sqrt{P_{H_2}}} = -\frac{1590}{T} - 1,74 \quad (6.7)$$

$$\lg K_{Fe\alpha,\delta} = -\frac{1575}{T} - 2,156 \quad (6.8)$$

$$\lg K_{Fe\gamma} = -\frac{1585}{T} - 2,037 \quad (6.9)$$

При температурі 1550°C у рідкому залізі розчиняється водню 26-27,5 см<sup>3</sup>/100г металу або 0,00248%. Розчинність водню у залізі змінюється в разі присутності домішок; вуглець і кремній знижують, а марганець, ванадій, титан, ніобій і цирконій підвищують розчинність. Помітно знижується розчинність водню у залізі в присутності розчиненого кисню.

В процесі окислювальної плавки водень розчиняється в металі внаслідок взаємодії заліза з водяною парою та воднем, присутніми в газовій атмосфері.

Крім того, джерелом-водяної пари є волога шихтових матеріалів; найбільш інтенсивно водень поглинається металом під час безпосереднього контакту рідкої ванни з атмосферою печі. Шлак чинить гальмуючу дію, причому кислі шлаки більш непроникливі для водню ніж основні.

На протязі плавки відбувається зміна вмісту вуглецю, що є наслідком двох одночасно ідучих процесів: з одного боку - поглинання, з другого - виділення водню з металу. Виділенню водню з металу сприяє інтенсивне окислення вуглецю; бульбашки оксиду вуглецю, які виділяються адсорбуючи водень, сприяють дегазації металу. Під час випуску металу з печі у ківш та при розливі вміст водню змінюється порівняно мало. У більшій мірі спостерігається зниження вмісту водню в, процесі формування кристалічної структури зливка внаслідок різкого зниження розчинності при твердінні металу.

Методи визначення вмісту водню ґрунтуються на залежності розчинності від парціального тиску водню в газоподібній фазі, яка стикається з металом. Водень з металу можна достатньо повно видобути, якщо тиск його в газовій фазі буде невеликим; наприклад, якщо проба металу буде витримана необхідний час у умовах високого вакууму. Однак при наявності вакууму вирішальний вплив на повноту екстракції водню із металу буде справляти температура, від якої залежить швидкість дифузії водню. Високої швидкості дифузія водню досягає при температурі близькій перетворенню  $\alpha$ - $\gamma$ , тобто вище 900°C. Але проводити екстракцію водню при високих температурах недоцільно, тому що в цих умовах разом із воднем з проби виділяються інші гази, головним чином оксид вуглецю. Поряд з цим при високих температурах збільшується проникність апаратури, тобто зростає холоста поправка приладу. Найбільш оптимальними є температури 450-600°C. За цих умов гази, які виділяються із проби металу, складаються на 90-

95% з водню, що забезпечує достатню точність визначення водню в металі.

### Методика та обладнання

Визначення вмісту водню в сплавах на основі заліза здійснюється за допомогою методу вакуум нагріву, суть якого полягає в тому, що екстракція водню з зразків металу ведуть в вакуумі при температурі 450-600°C. Операція визначення складається з відбору та підготовки проб металу, екстракції водню з проб та розрахунку кількості екстрагованого водню. Під час відбору проб необхідно забезпечити повне утримання вихідної кількості розчиненого у рідкому металі водню, тобто потрібно запобігти виділенню водню в процесі кристалізації та охолодження проби, а також при її підготовці до аналізу та під час її зберігання. З цією метою проводять швидке охолодження (гартування) проби металу. Звичайно рідкий метал заливають у товстостінну рознімну (роз'ємну) виливницю та відразу ж після твердіння проби швидко охолоджують у воді. Для одержання щільної проби метал розкислюють алюмінієм. Після підготовки та зважування роблять аналіз проб на водень, причому для одержання співставлених результатів проміжок часу від відбору проб до аналізу повинен бути постійним (не більше 2 годин) або необхідно зберігати проби у посудині Дюара з рідким азотом або вуглекислотою.

Визначення вмісту водню в металі здійснюється за допомогою приладу, схема якого показана на рис. 6.1.

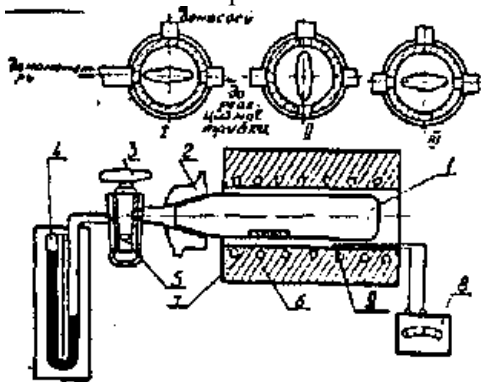


Рис. 6.1. Схема приладу для визначення вмісту водню в металі

Прилад складається з реакційної трубки 1, яка через водоохолоджувальний шліф 2 і потрійний кран 3 з'єднана з закритим ртутним манометром 4. Крізь отвір 5 потрійного крану вся система з'єднується з вакуумним насосом. Нагрівання проб металу 7 здійснюється електропічю опору б. Для вимірювання тиску водню манометр мав шкалу. Вимірювання температури здійснюється термопарою 9, яка з'єднана з гальванометром 8.

### **Порядок виконання роботи**

Впродовж окислювальної плавки, яка здійснюється згідно заданого режиму в індукційній печі, через повні проміжки часу відбирають проби металу у виливниці і швидко охолоджують їх у воді. Проби металу можна також відбирати безпосередньо з тиглю печі засмоктуванням у кварцову трубочку.

Під час відбору проб проводять розкислення металу алюмінієм. Проби старанно зачищають: вони повинні мати чисту поверхню, не припустима наявність пор, раковин та інших дефектів.

Перед завантаженням у прилад зразки зважують та промивають послідовно у наступних розчинниках: чотири хлористому вуглеці або дихлоретані (знежирювання), спирті (видалення вологи), ефірі (видалення спирту).

Після збирання приладу і встановлення триходового крану в положення I, яке забезпечує з'єднання форвакуумного насоса з ртутним манометром і порожниною реакційної трубки, включають насос. Насос працює до тих пір, поки рівні ртуті у відгалуженнях манометру не зрівняються. Потім триходовим краном відокремлюють реакційну трубку від насоса та ртутного манометру (положення II), виключають насос і на реакційну трубку насувають електропіч, яку заздалегідь нагріли до 450-500°C. Після закінчення екстракції водню з проби металу піч знімають з реакційної трубки і охолоджують останню до кімнатної температури. Після цього триходовий кран ставиться у положення III, яке забезпечує з'єднання реакційної трубки тільки з ртутним манометром, і відмічають показники останнього \*.

---

\* Приведення приладу у початковий стан виконується тільки викладачем.

## Обробка експериментальних даних

Вміст водню у пробі металу розрахувати за рівнянням:

$$[H] = \frac{V \cdot P \cdot 273 \cdot 100}{760 \cdot m \cdot (273 + t)}, \text{ см}^3/100 \text{ г} \quad (6.10)$$

де  $V$  - об'єм приладу (тобто порожнини реакційної трубки),  $\text{см}^3$ ;  
 $P$  - тиск водню у приладі після охолодження реакційної трубки, мм.рт.ст;  
 $m$  - маса проби, г;  
 $t$  - температура навколишнього середовища,  $^{\circ}\text{C}$ .

### Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Короткі теоретичні відомості стосовно розчинності водню в металах.
3. Схема і опис приладу.
4. Обробка експериментальних даних.
5. Висновки по роботі.

### Контрольні запитання

1. У якій формі існують гази в розплавах на основі заліза? Суть закону Сівертса.
2. Чому розчинність газів в рідинах і металах підпорядковується різним законам? Сформулюйте їх і наведіть рівняння цих законів.
3. Від яких факторів залежить розчинність газів в сплавах на основі заліза?
4. Чому при підвищенні температури відбувається стрибкоподібна зміна розчинності водню в залізі?
5. Які джерела надходження водню в метал під час плавки?
6. Чи впливав ступінь легування розплаву на основі заліза на розчинність водню у ньому?

7. Яким методом визначається вміст водню а пробах твердого заліза і на чому він заснований?

8. В яких одиницях прийнято виражати розчинність газів в металах?

9. Яка температура екстракції водню із проби металу? Чому недоцільно проводити екстракцію при температурі вище 900°C?

10. Чому перед завантаженням проб у прилад їх промивають в різних розчинниках?

11. В чому виявляється шкідливий вплив водню на властивості сталі? Заходи боротьби з воднем.

12. Чи впливають домішки, які присутні у рідкому залізі, на розчинність водню у ньому?

13. Від яких факторів залежить гранична (максимальна) розчинність водню у киплячій металічній ванні?

14. Яким чином фіксують розчинений водень в пробах розплавленого металу?

## Лабораторна робота № 7

### ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ЗЛИВКІВ НА ПРОЗОРІЙ МОДЕЛІ

Мета роботи - вивчення процесу кристалізації зливка на прозорій моделі та визначення швидкості твердіння заливка в залежності від температури розплаву.

#### Короткі теоретичні відомості

Один з основоположників металознавства Д.К.Чернов встановив, що процес кристалізації складається з двох елементарних процесів: зародження центрів кристалізації та росту кристалів з цих центрів. Пізніше було показано, що обидва ці процеси мають місце при певному переохолодженні рідини, яка кристалізується. При незначному переохолодженні найбільшого розвитку набував ріст кристалів і утворення крупнозернистої структури. При значному переохолодженні (тобто інтенсивному відведенні тепла) швидкість зародження центрів кристалізації досягав максимальних значень, а швидкість росту кристалів знижується - утворюється дрібнозерниста структура.

Структура зливка спокійної сталі виявляється за допомогою травлення його поздовжнього осьового розрізу і мав ряд зон, які відрізняються формою кристалів та їх розмірами: порівняно тонка зовнішня кірка з дрібних рівновісних кристалів; зона витягнутих великих стовпчастих кристалів; Центральна зона крупних рівновісних кристалів та зона дрібних неорієнтованих кристалів унизу зливка, яка мав конусоподібну форму - "конус осадження" (рис. 7.1 і 7.2).

Зовнішня зона утворюється у момент зіткнення рідкої сталі з холодними стінками та дном виливниці. Швидко переохолодження металу призводить до утворення великої кількості центрів кристалізації та швидкого росту кристалів. Велика швидкість кристалізації не дає можливості вирости їм до значних розмірів та прийняти певну орієнтацію. Тому по периферії зливка утворюються дрібні неорієнтовані кристали. Товщина коркової дрібнокристалічної зони невелика (6-15 мм), тому що охолодження рідкого металу з великою швидкістю тривав дуже малий проміжок часу.

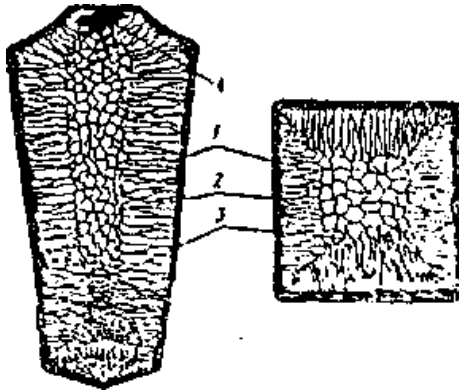


Рис. 7.1. Макроструктура сталевго зливка:

- 1 - зона рівновісних дрібних кристалів;
- 2 - зона стовпчастих кристалів;
- 3 - зона крупних рівновісних кристалів;
- 4 - зосереджена усадочна раковина.

З часом умови тепло відведення змінюються і формується нова кристалічна зона. Після утворення першого шару кристалів об'єм зменшується, а виливниця, нагріваючись, збільшується в розмірах. Внаслідок згаданих процесів між зливком і виливницею утворюється зазор, і інтенсивність охолодження металу знижується. Тому кристали, що утворюються в цей період, мають більші розміри, ніж у першій зоні; вони ростуть у напрямку, протилежному відводу теплоти, тобто до центру зливка. Ріст цих так званих стовпчастих кристалів (швидкість росту кристалів у довжину до 100 разів перевищує швидкість їх росту у поперечному напрямку) продовжується доти, поки має місце спрямоване відведення теплоти від центру зливка до його периферії. У крупних зливках з великим поперечним перетином спостерігається відхилення стовпчастих кристалів до теплового центру зливка. Протяжність зони стовпчастих кристалів залежить від інтенсивності охолодження зливка, теплопровідності сталі (визначається її складом) і від вмісту водно у сталі. Наприклад, протяжні стовпчасти кристали спостерігаються у зливках нікелевої та хромонікелевої сталі.

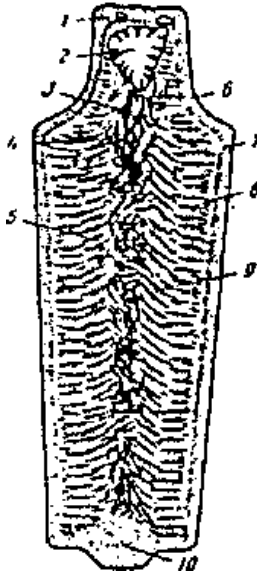


Рис. 7.2. Будова зливка спокійної сталі:

- 1 - міст з металу над раковиною;
- 2 - усадочна раковина; 3 – усадочні порожнини;
- 4 - вісьова усадочна дірчастість;
- 5 - зона безладно орієнтованих рівновісних крупних кристалів; 6 - зона рівновісних дрібних кристалів;
- 7, 8 – зони стовпчастих кристалів;
- 9 – стовпчасті кристали, спрямовані до теплового центру; 10 - конус осадження.

В останній період кристалізації інтенсивність тепловідводу слабне, спрямованість його фактично зникає, що призводить до зрівнювання температури металу у різних точках. Тому в центральній зоні зливка утворюються великі рівновісні кристали, які не мають певної орієнтації.

Утворення "конусу осадження" у нижній частині зливка пояснюють опусканням на дно виливниці кристалів, які зародилися у об'ємі рідкого металу біля фронту кристалізації, і неміцних гілок стовпчастих кристалів, які обламались під дією потоків рідкого металу.

Де опускання кристалів відбувається внаслідок різниці густини затверділого та рідкого сталу.

У верхній, тобто головній частині зливка» утвориться усадочна раковина, причиною виникнення якої в усадка сталі під час твердіння внаслідок різниці густини рідкого і твердого металу. Усадка складає 2-5%. Усадочні пустоти та вісьова усадочна дірчастість завжди утворюються у тому місці, в якому відбувається твердіння останніх порцій металу.

Метал з усадочною раковиною (пористістю) не придатний для виготовлення з нього заготовок, тому верхня частина зливка відрізається під час прокатки та надходить на переплавку. Тому для зменшення об'єму усадочної раковини і максимального зосередження її у верхній, головній частині зливка використовують різні методи, які в основному спрямовані на обігрівання .головної частини зливка. Так, у верхню частину виливниці уставляють керамзитові або картонні плити, засипають головну частину зливка екзотермічними сумішами або теплоізоляційними порошкоподібними сумішами. Але, частіш за все, на виливницю ставлять додаткову надставку, яку утеплюють, тобто футерують зсередини вогнетривким теплоізоляційним матеріалом з низькою теплопровідністю. Метал, який знаходиться в ній, застигав в останню чергу і підживлює тіло зливка в процесі його усадки, що забезпечує отримання щільної структури. Усе це дає можливість зменшити головну обрізь зливка і тим самим підвищити вихід придатного металу.

У процесі кристалізації зливка внаслідок різниці густини рідкого металу та різних домішок останні спливають нагору і утворюється зональна ліквация. Тому вміст вуглецю, сірки та фосфору в верхній частині зливка в 1,5-2,0 рази більший, ніж у нижній.

Утворення здорової литої структури сталюого зливка залежить від багатьох факторів, одним з найважливіших з яких в швидкість кристалізації. Підвищення її сприяв подрібненню зерна внаслідок подрібнення таких його елементів, як відстань між вісями дендритів та товщина їхніх гілок між вісями дендритів, зниженню ліквации, зменшенню розмірів евтектичних утворень і неметалевих фаз, що розташовуються на межах зерен.

Швидкість кристалізації зливка (тобто збільшення з часом товщини шару, який за кристалізувався) залежить від поперечного перетину зливка (тобто від маси зливка), від різниці температур розливає-

мої сталі та виливниці і від швидкості відведення тепла виливницею або кристалізатором. Швидкість твердіння зливка  $a$ , мм/с, визначається за емпіричною формулою:

$$a = K\sqrt{\tau} \quad (7.1)$$

де  $\tau$  - час, с;

$K$  - коефіцієнт, який залежить від складу сталі (сплаву), температури сплаву та інших факторів.

### Методика та обладнання

Основним елементом приладу (рис. 7.3) є плоска прозора виливниця з листового органічного скла товщиною 3-4 мм, яка встановлена на штативі. Профіль виливниці подібний профілю зливка спокійної сталі і для інтенсифікації відведення теплоти окантований мідною трубкою - холодильником прямокутного перерізу. Порожнину виливниці герметизують за рахунок притискання стінок з оргстекла до мідної трубки-холодильника через гумові прокладки за допомогою болтів і жорстких металевих прокладок.

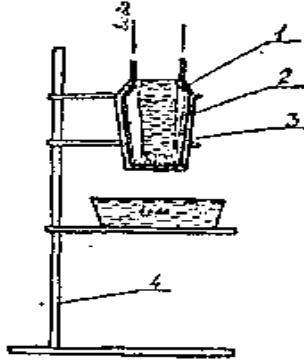


Рис. 7.3. Схема приладу для вивчення процесу формування зливка на прозорій моделі:

- 1 - прозора виливниця;
- 2 - охолоджуюча вода;
- 3 - розплав;
- 4 - штатив.

Під час спостереження за процесом кристалізації освітлення приміщення лабораторії по можливості повинно бути менше. Як речовину, що моделює кристалізацію спокійної сталі, рекомендується взяти гіпосульфат натрію (гіпосульфит) з температурою плавлення  $56^{\circ}\text{C}$ . Перед розплавленням гіпосульфат натрію витримують в ексікаторі для видалення гігроскопічної вологи і потім розтоплюють у термостійкій посудині на електроплитці при безперервному перемішуванні. По досягненню температури  $60-70^{\circ}\text{C}$  розплав витримують близько 5 хв, фільтрують і заливають у модель виливниці, що охолоджується водою.

### Порядок виконання роботи

1. Розплавити гіпосульфит, довести його температуру до  $60-70^{\circ}\text{C}$ , профільтрувати. Витримка при температурі: 5-10 хв.

2. Підготувати модель виливниці до заливки: подати воду в трубку-холодильник, увімкнути освітлення.

3. Залити розплавлений гіпосульфит у виливницю, почати відлік часу.

4. Через кожні 2 хв. на вертикальних і горизонтальних стінках виливниці лінійкою вимірювати товщину шару, що за кристалізувався.

За вказівкою викладача температура розплаву гіпосульфиту може бути  $60$ ,  $75$  і  $90^{\circ}\text{C}$ .

### Обробка експериментальних даних

1. Замалювати зливок, що утворився, з указанням зон та особливостей будови зливка.

2. Побудувати графік залежності  $a$  від  $\tau$  ( $a = \varphi(\tau)$ ) та проаналізувати його.

3. З результатами вимірів визначити коефіцієнт твердіння  $K$ . Перевірити відповідність отриманих даних залежності

$$K = a / \sqrt{\tau}$$

## Зміст звіту

1. Мета роботи.
2. Схема і опис приладу.
3. Стисло описати механізм кристалізації зливка; рисунок зливка з короткою характеристикою його зон.
4. Графік  $a = \varphi(\tau)$
5. Обчислення коефіцієнту твердіння  $K$ .

## Контрольні запитання

1. Які кристалічні зони утворюються під час кристалізації зливка спокійної сталі?
2. Що викликає утворення стовпчастих кристалів?
3. Чому в центрі зливка утворюються крупні рівновісні кристали без певної орієнтації?
4. Дайте поняття "конусу осадження". Який механізм його утворення?
5. Чому біля стінок виливниці утворюються дрібні кристали?
6. Роз'ясніть причини та місце утворення усадочної раковини в зливку спокійної сталі.
7. Які фактори визначають розмір та глибину залягання усадочної раковини? Чи можна зменшити її об'єм?
8. Що є причиною ліквації?
9. Що розуміють під швидкістю кристалізації зливка і від чого вона залежить?
10. За якою формулою визначаються швидкість твердіння зливка?
11. Чи впливає швидкість кристалізації на характер кристалічної структури зливка та якість металу?

## Лабораторна робота № 8

### МОДЕЛЮВАННЯ РОЗЛИВКИ СТАЛІ У ВИЛИВНИЦІ

Мета роботи - практичне ознайомлення з впливом деяких факторів технології розливки сталі на розташування усадочної раковини та розвиток зон транскристалізації в зливку.

#### Короткі теоретичні відомості

Кінцевою стадією сталеплавильних процесів є розливна сталі - операція не менш відповідальна, ніж процес виплавки сталі. Від умов розливки та наступної кристалізації зливка залежить не тільки його будова та якість металу, але й вихід придатного.

Нині в металургії застосовують два способи розливки сталі: у виливниці і на машинах безперервного лиття заготовок (МБЛЗ) (Рис. 8.1). Виливниці - чавунні товстостінні форми, які слугують для отримання сталевих злиwkів масою від 1 до 25 т (максимальна маса зливка 500 т). Експлуатаційна витривалість виливниць коливається від 30 до 100 наливів і залежить від умов експлуатації - охолодження виливниць, чистки і змащування» температури металу, хімічного складу розливаемо! сталі, маси і форми злиwkів, а також якості чавуну, з якого виготовлені.

Розливка сталі у виливниці може здійснюватись зверху або сифоном, (знизу) (рис. 8.1 а, б). У першому випадку кожен виливницю заповнюють рідким металом з сталерозливного ковша окремо. При сифонній розливці сталь з центрального ливника по ливниковим каналам надходить зразу в декілька виливниць (від 2 до 24). Цей спосіб розливки забезпечує більш високу продуктивність праці та більш високу якість поверхні злиwkів унаслідок плавного заповнення виливниць. Водночас сифонна розливка призводить до збільшення витрат металу на ливникові канали.

Охолодження рідкої сталі, твердіння і остигання твердої сталі супроводжується усадочними явищами, пов'язаними зі зменшенням питомого об'єму. Так, при охолодженні від 1600 до 1500°C об'єм металу зменшується приблизно на 1%, при переході з рідкого стану в

твердий на 3-5%. Усадочна раковина і усадочна дірчастість утворюються у сталених зливках там, де метал застигав в останню чергу.

На рис. 8.2. показана схема утворення усадочної раковини в зливковій при різних умовах відведення тепла. Якби відведення тепла здійснювалось тільки через стінки виливниці, без тепловідведення знизу та зверху, то усадочна раковина і дірчастість розташовувались би у зливковій по усій його висоті по вертикальній вісі (рис. 8.2,а). При відведенні тепла тільки знизу усадочна раковина була б відкритою і зливок не мав би раковини (рис. 8.2,б). Відведення тепла зверху призводить до того, що усадочна раковина і дірчастість розташовуються тільки в нижній частині зливку (рис. 8.2,в). В реальних умовах, при відведенні тепла у всі беки усадочна раковина концентрується у верхній частині зливка (рис. 8.2,г).

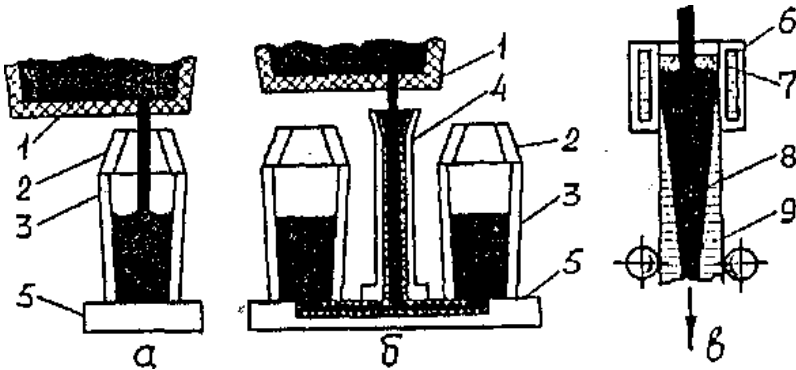


Рис. 8.1. Розливка у виливниці (а - зверху, б - сифоном) і на МБЛЗ (в):

- 1 - сталерозливний ківш; 2 - додаткова надставка;
- 3 - виливниця; 4 - центровий ливник (центрова);
- 5 - піддон; 6 - водоохолоджуваний кристалізатор;
- 7 - рідкий шлак; 8 - рідкий метал;
- 9 - затверділий метал.

Звичайно усадочна раковина не зосереджується в одній порожнині. В процесі кристалізації кристали, які ростуть назустріч один одному, можуть з'єднуватись і таким чином ізолювати об'єми незатверділої частини зливка, які розташовані нижче, від основної маси рі-

дкої речовини. У таких ізольованих об'ємах незатверділої частини зливка утворюється свої усадочні порожнини, котрі найчастіше мають невеликі розміри, наливаються усадочною дірчатістю (пористістю) і розташовані поблизу вісі зливка.

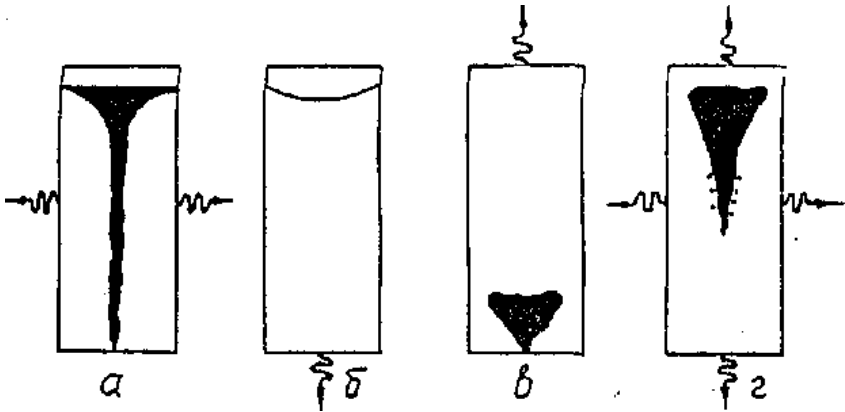


Рис. 8.2. Схема утворення усадочної раковини в зливковій при різних умовах відведення тепла:  
 а - тільки через стінки виливниці;  
 б - тільки знизу;  
 в - тільки зверху;  
 г - реальні умови (відведення тепла в усі боки).

Глибина усадочної раковини визначається тією точкою зливка, яка твердів останньою. Ця точка називається його тепловим центром і зміщена завжди в бік найбільш масивної її частини. Отже, для зменшення глибини усадочної раковини, масивна частина зливка повинна завжди бути розташованою у верхній частині виливниці. Частини зливка, у якій знаходиться усадочна раковина, під час прокатки або кування обрізається як непридатна для одержання виробів. І хоча об'єм усадочної раковини у сталевому зливковій порівняно невеликий, але доля відрізаємої його частини (тобто обрізи) досягає 20%.

Об'єм усадочної раковини зменшити не можна. Але можна зменшити глибину проникнення її у зливковий.

Розташування усадочної раковини та пористості у зливковій залежить від таких основних факторів: форми виливниці, способу роз-

ливки, швидкості і температури розливки, методу утеплення додаткової частини.

У виливниці, яка розширяється догори, основна маса металу буде зосереджена у верхній частині зливка. Отож, там буде знаходитися тепловий центр зливка і найбільш довгий час зберігатиметься рідкий метал, здатний живити усадку. Тому всю якісну спокійну сталь необхідно розливати у виливниці, які розширюються догори. Це забезпечить найбільш сприятливе розташування усадочної раковини.

Нерівномірність розмірів перетинів зливка оцінюється його конусністю:

$$K = \frac{D_1 - D_2}{2H} \cdot 100\%, \quad (8.1)$$

де  $D_1$  - діаметр зливка у верхньому перетині, мм;  
 $D_2$  - діаметр зливка у нижньому перетині, мм;  
 $H$  - висота зливка, мм.

Якщо  $D_1 > D_2$ , то зливков розширений догори і конусність у такому разі має додатний знак. Якщо  $D_1 < D_2$ , то зливков розширений до низу. У розширеному догори зливкові, як уже відмічалось, тепловий центр розташований завжди вище, а глибина раковини завжди менша, ніж у зливкові з протилежною конусністю.

Конусність злиwkів, як правило, обмежується 2-4%, тому що збільшення конусності утруднює прокатку злиwkів.

Корисний об'єм зливка можна визначити за рівнянням:

$$V_{\text{ц.}} = \frac{h_{\text{ц.}}}{3} \cdot (S_1 + \sqrt{S_1 \cdot S_2} + S_2), \quad (8.2)$$

де  $h_{\text{ц.}}$  - висота зливка, яка не вражена усадочною раковиною, мм;  
 $S_1$  - площа верхньої основи придатного зливка, мм<sup>2</sup>;  
 $S_2$  - площа нижньої основи придатного зливка, мм<sup>2</sup>.

Відсоток виходу придатного зливка  $A$  визначається за рівнянням:

$$A = \frac{V_{\text{ц.}}}{V_{\text{л.}}} \cdot 100\%, \quad (8.3)$$

де  $V_{\text{вил.}}$  – об'єм виливниці, мм<sup>3</sup>.

Якщо розливку металу, проводити з малими швидкостями, то об'єм усадки буде трохи меншим, бо частина усадки, буде скомпенсована безперервно доливаєним металом іще у процесі заповнення виливниці. Гарячий метал доцільно розливати з малою швидкістю та з подальшим доливанням верху зливка для зменшення усадочної дірчасті. Якщо порівняти способи розливки - сифоном і зверху, то перевагу слід віддати другому. При розливці зверху останні порції гарячого металу з ковша надходять безпосередньо у верхню частину зливка і таким чином сприяють більш тривалому зберіганню металу у додатку в рідкому стані.

Щоб одержати щільний зливок і сконцентровану, усадку, треба передбачити цілий ряд заходів, спрямованих на підтримку металу в верхній частині зливку в рідкому стані впродовж усього періоду кристалізації, до цих заходів відноситься насамперед теплоізоляція верха за допомогою додаткових надставок або застосування виливниць футерованих теплоізоляційними плитами в верхній частині. В додаткову частину зливка заливають 12-17% рідкого металу. Під час прокатки додаток разом з розташованою в ньому усадочною раковиною відрізають, для додаткового підводу тепла практикують уповільнене наповнення додаткової частини зливка та доливку в неї гарячого металу. Для зберігання тепла у додатковій частині зливка його засипають теплоізолюючими або розігріваючими (екзотермічними) сумішами.

За певних умов розливки у зливках може бути одержана структура транскристалізації. Суть явища транскристалізації полягає в подальшому. Як звісно, структура литого зливка складається з трьох зон: зовнішньої - з мілкими різноорієнтованими кристалами, склад яких близький до складу рідкої сталі; середньої - із стовпчастими кристалами, довжина яких залежить від інтенсивності тепло відводу, ступеня перегріву розплава, наявності природних конвективних або примусових потоків, неметалевих включень та поверхнево-активних речовин, а також добавок, які утворюють тверді частинки завісі або готові центри кристалізації; центральної - з порівняно крупними довільно орієнтованими кристалами.

У випадку сильного перегріву та швидкого охолодження зона стовпчастих зерен може заповнити увесь об'єм зливка. Цей вид кристалізації називають транскристалізацією. Відносне розподілення у об'ємі зливка зони стовпчастих та рівновісних кристалів має велике значення. Зона стовпчастих кристалів має високу густину та міцність. Однак в місцях стику стовпчастих кристалів накопичується велика кількість неметалевих включень, нерозчинних домішок, внаслідок чого метал має малу пластичність і під час подальшої гарячої обробки тиском (куванні, прокатці і тощо) в цих місцях можуть виникати тріщини. У зв'язку з цим для мало пластичних матеріалів, у тому числі й сталі, необхідно обмежувати утворення зони стовпчастих кристалів. Для пластичних металів і сплавів (міді, алюмінію та ін.) бажано розвивати транскристалізацію.

Ступінь розвитку зони стовпчастих кристалів залежить від хімічного складу металу, ступеня його перегріву, розміру зливка, швидкості розливки, форми виливниці та товщини її стінки.

### Методика та обладнання

У роботі можна промодельовувати вплив на структуру зливка таких факторів: температури, швидкості розливки, способу розливки, форми виливниці, способу охолодження зливка та місця розташування зливка на піддоні в разі сифонної розливки.

Перед виконанням керівник установлює конкретну мету роботи.

Обладнання, яке використовується в даній роботі являє собою дерев'яний піддон квадратної форми (350x350 мм) з необхідною кількістю дерев'яного сифонного припасу (центрова зірочка, сифонна цегла). Піддон розрахований на встановлення чотирьох виливниць (діаметр каналів у струмковій цеглі становить 8 мм).

Виливниці наскрізні (без дна), круглого перетину, виготовлені з жести заввишки  $H=150\text{мм}$ , різної форми:

- 1) розширена донизу (верхній діаметр 40 мм, нижній - 55 мм);
- 2) розширена догори (верхній діаметр 55 мм, нижній - 50мм);
- 3) дві циліндричні (діаметр 40 мм).

У верхній частині однієї з циліндричних виливниць є резервуар, який може наповнюватися холодною або гарячою водою, моделюючи в останньому випадку утеплюваний додаток.

Центрова виготовлена з дерева; діаметр латунного каналу центрної - 15 мм.

Як матеріали, котрими можна промоделювати рідку сталь, можна використати парафін, нафталін і стеарин, кристалізація яких під час охолодження подібна до кристалізації сталевих зливок; розташування усадочної раковини та дірчатості, а також зон транскристалізації аналогічні.

Температура плавлення моделюючих матеріалів: парафін 50-55°C, нафталін 73-75°C, стеарин 50°C.

### **Порядок виконання роботи**

1. Моделюючий матеріал завантажити у посудину для розплавлення і розмістити у сушильній шафі з температурою 70-80°C або встановити на електричну плитку.

2. Після розплавлення та вимірювання температури рідкого розплаву моделюючий матеріал розлити по виливницям. У випадку розливу зверху швидкість розливу повинна бути однаковою.

3. Затверділі зливки витягнути з виливниць і розрізати їх вздовж осі.

Розрізку зливок проводити не раніше, ніж через 12 годин після розливу.

Під час виконання роботи слід дотримуватись певних правил:

1) температура нагрівання парафіну або стеарину не повинна перевищувати 60°C, так як у протилежному випадку зміниться характер кристалізації зливка. З тієї ж причини не рекомендується багаторазова переплавка парафіну або стеарину.

2) для прискорення розплавлення і з метою уникнення місцевих перегрівів перед розплавленням великі куски парафіну треба роздробити і засипати у посудину призначену для розплавлення. Причому, парафін слід засипати не увесь зразу, а декількома порціями. У процесі розплавлення парафін потрібно розмішувати паличкою та одночасно вимірювати його температуру;

3) внаслідок високої рідинотекучості парафіну (стеарину) необхідно звернути увагу на старанність обмазки низу виливниць і центрної з метою уникнення прориву парафіну у щілини між виливницею (центрною) і піддоном;

4) при дослідженні впливу одного фактору розливної моделюючої речовини необхідно проводити таким чином, щоб усі останні залишалися незмінними;

5) якщо розливка парафіну у виливниці здійснюється зверху, треба вимірювати тривалість наповнення кожної виливниці, а також температуру початку і кінця розливки, використовуючи, як показних, середню величину температури.

### **Обробка експериментальних даних**

1. Виміряти висоту придатного зливка, діаметри у верхньому і нижньому перетинах, а також інші параметри, які необхідні для розрахунків за рівняннями (8.1-8.3).

2. Визначити конусність виливниць, об'єм придатних злиwkів та вихід придатного.

3. Заескізувати структуру досліджуваних злиwkів.

4. Зробити висновки про вплив форми виливниці і утеплення головної частини виливниці на розташування дефектів усадочного характеру та розвиток зон транскристалізації у злиwkіві.

### **Зміст звіту**

1. Мета роботи.

2. Обробка експериментальних даних.

3. Вкзи структури досліджуваних злиwkів.

4. Висновки по роботі.

### **Контрольні запитання**

1. Чому у злиwkіві утворюються дефекти усадочного характеру?

2. Що таке тепловий центр злиwkа?

3. Які фактори визначають розташування усадочної раковини та пористості у злиwkіві?

4. Яка звичайно конусність злиwkів?

5. Чи можна зменшити об'єм усадки?

6. Які заходи вживають для зберігання тепла у головній частині зливка?

7. Що називають транскристалізацією, причини її виникнення?

8. Чи завжди необхідно обмежувати утворення зони стовпчастих кристалів у зливкові?

9. З яких зон складаються структура литого зливка та який механізм їх утворення?

10. Чи впливає форма виливниці на характер розташування дефектів усадочного характеру у зливкові?

11. Які моделюючі матеріали можна використовувати при моделюванні розливки сталі у виливниці?

12. Для яких металів (сплавів) бажаний розвиток транскристалізації?

Деякі термодинамічні характеристики речовин у стандартних умовах

Речовина	Молекулярна або атомна маса	Реакція	$S_{298}^0$ , Дж/ моль·К	$\Delta H_{298}^0$ , Дж/ моль O <sub>2</sub>
Fe Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55,85 159,7	$4/3\text{Fe} + \text{O}_2 = 2/3\text{Fe}_2\text{O}_3$	27,15 89,96	- -544730
Cr Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,0 152,0	$4/3\text{Cr} + \text{O}_2 = 2/3\text{Cr}_2\text{O}_3$	23,76 81,1	- -747910
Mn Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> MnO <sub>2</sub>	54,94 228,82 83,94	$3/2\text{Mn} + \text{O}_2 = 1/2\text{Mn}_3\text{O}_4$ $\text{Mn} + \text{O}_2 = \text{MnO}_2$	31,76 148,53 58,18	- -704290 -514875
Si SiO <sub>2</sub> (кварц)	28,09 60,09	$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	18,83 42,27	- -872820
Ti TiO <sub>2</sub>	47,9 79,9	$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	27,62 51,9	- -916730
Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,98 101,96	$4/3\text{Al} + \text{O}_2 = 2/3\text{Al}_2\text{O}_3$	28,31 50,94	- -1097755
Mg MgO	24,3 40,3	$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$	32,55 26,94	- -1223140
Ca CaO	40,08 56,08	$2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$	1,65 39,7	- -1270030

Значення функції $1/H=U(d1/2h)$ для методу лезжачої краплі										
$d_1/2h$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,14	0,3568	0,3540	0,3565	0,3488	0,3459	0,3432	0,3406	0,3380	0,3354	0,3329
1,15	0,3304	0,3279	0,3254	0,3230	0,3206	0,3182	0,3159	0,3136	0,3113	0,3091
1,16	0,3069	0,3047	0,3026	0,3005	0,2984	0,2963	0,2942	0,2922	0,2902	0,2882
1,17	0,2863	0,2844	0,2825	0,2806	0,2788	0,2769	0,2751	0,2733	0,2715	0,2698
1,18	0,2681	0,26630	0,2647	0,2630	0,2614	0,2598	0,2581	0,2565	0,2549	0,2534
1,19	0,2518	0,2503	0,2488	0,2473	0,2458	0,2443	0,2429	0,2415	0,2401	0,2387
1,20	0,2373	0,2359	0,2346	0,2332	0,2319	0,2305	0,2292	0,2279	0,2266	0,2253
1,21	0,2240	0,2228	0,2215	0,2203	0,21911	0,2180	0,2168	0,2156	0,2144	0,2133
1,22	0,2122	0,2110	0,2099	0,2088	0,2077	0,2066	0,2055	0,2045	0,2034	0,2024
1,23	0,2013	0,2003	0,1993	0,1983	0,1973	0,1963	0,1953	0,1943	0,1933	0,1924
1,24	0,1914	0,1905	0,1895	0,1886	0,1877	0,1868	0,1859	0,1850	0,1842	0,1833
1,25	0,1824	0,1815	0,1807	0,1798	0,1790	0,1781	0,1773	0,1765	0,1756	0,1748
1,26	0,1740	0,1732	0,1724	0,1716	0,1708	0,1700	0,1693	0,1686	0,1678	0,1671
1,27	0,1664	0,1656	0,1649	0,1642	0,1635	0,1628	0,1621	0,1614	0,1606	0,1599
1,28	0,1592	0,1585	0,1579	0,1572	0,1565	0,1558	0,1552	0,1546	0,1539	0,1533
1,29	0,1527	0,1520	0,1514	0,1508	0,1502	0,1496	0,1490	0,1484	0,1478	0,1472
1,30	0,1466	0,1460	0,1455	0,1449	0,1443	0,1437	0,1431	0,1425	0,1419	0,1413
1,31	0,1407	0,1401	0,1396	0,1390	0,1385	0,1379	0,1374	0,1369	0,1364	0,1359
1,32	0,1354	0,1349	0,1343	0,1338	0,13330	0,1328	0,1323	0,1318	0,1314	0,1309
1,33	0,1304	0,1299	0,1294	0,1289	0,1284	0,1280	0,1273	0,12711	0,1267	0,1262

## Продовження додатку 2

d <sub>i</sub> /2h	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,34	0,1257	0,1252	0,1247	0,1242	0,1237	0,1233	0,1228	0,1224	0,1220	0,1216
1,35	0,1212	0,1207	0,1203	0,1199	0,1195	0,1191	0,1187	0,1183	0,1179	0,1175
1,36	0,1171	0,1167	0,1163	0,1159	0,1155	0,1151	0,1147	0,1143	0,1140	0,1136
1,37	0,1132	0,1128	0,1124	0,1119	0,1115	0,1111	0,1108	0,1105	0,1101	0,1098
1,38	0,1095	0,1091	0,1088	0,1085	0,1081	0,1078	0,1075	0,1071	0,1068	0,1065
1,39	0,1061	0,1058	0,1054	0,1051	0,1047	0,1044	0,1040	0,1037	0,1033	0,1030
1,40	0,1027	0,1023	0,1020	0,1017	0,1014	0,1011	0,1008	0,1005	0,1001	0,0998
1,41	0,0995	0,0992	0,0990	0,0987	0,0984	0,0981	0,0978	0,0975	0,0972	0,0969
1,42	0,0966	0,0963	0,0960	0,0958	0,0955	0,0952	0,0949	0,0946	0,0943	0,0940
1,43	0,0937	0,0935	0,0933	0,0930	0,0927	0,0924	0,0921	0,0918	0,0916	0,0913
1,44	0,0911	0,0908	0,0906	0,0903	0,0901	0,0898	0,0895	0,0893	0,0890	0,0888
1,45	0,0885	0,0883	0,0880	0,0878	0,0876	0,0873	0,0871	0,0869	0,0867	0,0864
1,46	0,0861	0,0859	0,0857	0,0855	0,0853	0,0851	0,0848	0,0845	0,0843	0,0840
1,47	0,0838	0,0836	0,0833	0,0831	0,0829	0,0827	0,0825	0,0822	0,0820	0,0818
1,48	0,0816	0,0814	0,0811	0,0809	0,0807	0,0805	0,0803	0,0801	0,0799	0,0797
1,49	0,0795	0,0793	0,0791	0,0789	0,0787	0,0785	0,0783	0,0781	0,0779	0,0777

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Основи металургії: виробництво чавуну: підручник. О.М. Смірнов, А.Ю. Семенко, Ю.П. Скоробагатько, М.С. Горюк. Одеса : Олді+, 2023. 192 с.
2. Фізико-хімічні основи металургії: Навч. посібник / О.П. Коваленко В.В. Сидоренко. Харків: «ХНУ» ім. В.Н. Каразіна, 2019. 376 с.
3. Дзюбенко, О. В. Основи металургії сталі. Київ: Інститут чорної металургії ім. З.І. Некрасова НАН України, 2019. 300 с.
4. Сидоренко О.В. Основи металургії та металознавства. Харків: Видавництво «ХНУ» ім. В.Н. Каразіна», 2018. 350 с.
5. Матеріали та технології металургії: Навч. посібник / Під ред. І.В. Іваненка. Київ: НТУУ «КПІ», 2018. 432 с.
6. Кривий, С. В. Теоретичні основи процесів рафінування сталі. Київ: НТУУ «КПІ», 2017. 432 с.
7. Горбань Л.М. Теорія металургійних процесів. Київ: Києво-Могилянська академія, 2012. 250.
8. Большаков В.І. Технологія високоефективної енергозберігаючої доменної плавки. Київ: Наук. думка, 2007. 412 с.
9. Конспект лекцій з дисципліни «Теоретичні основи процесів (за фахом)». Розділ 1 «Теоретичні основи металургійних процесів» для здобувачів вищої освіти першого (бакалаврського) рівня спеціальності 136 - «Металургія» освітньо-професійної програми «Металургія чорних металів» /Укл.: Крячко Г.Ю. Кам'янське, ДДТУ, 2019, 68 с.
10. Меджибожський М.Я., Харлашин П.С. Основи термодинаміки і кінетики сталеплавильних процесів. К.: Вища школа, 1993. 327 с.
11. Фізико-хімічні та металургійні основи виробництва металів. Чернега Д.Ф., Богушевський В.С., Готвянський Ю.Я. та ін. К.: ІЗМН, 1996. 392с.
12. Теорія металургійних процесів: Підручник / В.Б. Охотський, О.Л. Костьолов, В.К. Симонов та ін. К.: ІЗМН, 1997. 512 с.
13. Основи металургійного виробництва металів і сплавів. Чернега Д.Ф., Богушевський В.С., Готвянський Ю.Я. та ін. К.: Вища школа, 2006. 503 с.
14. Сафіна-Валуєва Л.О. Конспект лекцій з дисципліни «Теоретичні основи металургійних процесів» для студентів напряму «Металургія». Дніпродзержинськ, ДДТУ, 2014. 118с.