

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Владимирский государственный университет  
Кафедра литейных процессов и конструкционных материалов

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ  
ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА.  
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ СИСТЕМ И ПРОЦЕССОВ»

Составитель  
Е.В. СИДОРОВ

Владимир 2010

УДК 542.65:621.746.62

ББК 35.113.5:34.61

М54

Рецензент

Кандидат технических наук, доцент  
Владимирского государственного университета  
*А.В. Панфилов*

Печатается по решению редакционного совета  
Владимирского государственного университета

**Методические** указания к лабораторным работам по дисциплине «Физико-химические основы литейного производства. Физическая химия систем и процессов» / Владим. гос. ун-т ; сост. Е.В. Сидоров. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – 44 с.

Содержат шесть лабораторных работ, предусматривающих освоение теоретических и экспериментальных методик с целью изучения физико-химических процессов, происходящих при плавке, кристаллизации и затвердевании металлов и сплавов.

Предназначены для студентов всех форм обучения и составлены в соответствии с общеобразовательным стандартом для специальностей 150104 «Литейное производство черных и цветных металлов», 150100 «Металлургия» (бакалавры).

Табл. 6. Ил. 19. Библиограф.: 7 назв.

УДК 542.65:621.746.62

ББК 35.113.5:34.61

## ОБЩИЕ ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

*К лабораторным занятиям студенты допускаются после вводного инструктажа по технике безопасности, изучения безопасных методов, приемов работы и подписи в контрольном листе, удостоверяющей усвоение правил техники безопасности, производственной санитарии и пожарной безопасности.*

*При выполнении действий, не связанных с порядком выполнения лабораторных работ или с заданием преподавателя, а также при нарушении правил техники безопасности студент может быть отстранен от выполнения работ. Отработка пропущенных занятий проводится в порядке исключения в дополнительное время с разрешения заведующего кафедрой.*

*Студенты составляют индивидуальные письменные отчеты по каждой лабораторной работе. Отчет должен содержать:*

- краткую теоретическую часть;*
- описание лабораторной установки и методики исследования;*
- результаты измерений и необходимые расчеты в форме таблиц, графиков, рисунков и т.д.;*
- выводы по работе, сформулированные самостоятельно.*

## Лабораторная работа № 1

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В РАСПЛАВЛЕННЫХ МЕТАЛЛАХ

#### Цель работы:

Изучить методику экспериментального определения поверхностного натяжения расплавленных металлов и углов смачивания их на твердой подложке. Исследовать поверхностное натяжение расплавленных металлов, определить краевые углы смачивания, рассчитать работу адгезии и когезии\*.

#### Общие сведения

Поверхностные явления играют большую роль в процессах производства отливок. При металлургическом переплаве поверхностные явления влияют на взаимодействие металла со шлаком и футеровкой, на рафинирование сплавов от газов и неметаллических включений. При кристаллизации поверхностные свойства во многом определяют характер формирующейся структуры отливок, при затвердевании – образование газовых раковин. При контакте расплавленного металла с поверхностью формы в условиях высоких температур поверхностные явления в значительной степени ответственны за образование шероховатости и пригара на поверхности отливок.

Для изготовления форм в литейном производстве широко используются связующие вещества и добавки, которые должны обладать специальными поверхностными свойствами с целью обеспечения требуемого качества форм и, следовательно, отливок. Знание поверхностных эффектов необходимо для изучения известных и тем более для разработки новых технологических процессов на всех стадиях изготовления отливок.

Основным поверхностным свойством расплавленных металлов является поверхностное натяжение. Под поверхностным натяжением понимают работу, которую необходимо затратить в обратимом изо-

---

\* Адгезия – (лат. «прилипание») слипание, склеивание поверхностей разнородных тел.

Когезия – (лат. «связанный, сцепленный») сцепление частей одного и того же тела. Обусловлена химической связью и межмолекулярным взаимодействием.

термическом процессе на увеличение поверхности данной конденсированной твердой или жидкой фазы. Обозначим через  $A_{p.T}$  полную работу в изобарно-изотермическом процессе. Известно, что в обратимом процессе  $A_{p.T} = \Delta G_{p.T}$ , т.е. работа равна изменению свободной энергии Гиббса или изменению изобарно-изотермического потенциала. При увеличении поверхности без изменения объема свободная энергия (объемная составляющая) не изменяется, однако поверхностная составляющая будет меняться пропорционально изменению площади поверхности. Если площадь поверхности конденсированной фазы обозначить  $F$  ( $m^2$ ), а ее изменение  $\Delta F$ , то выражение для изменения свободной энергии принимает вид

$$\Delta G_{p.T} = +\sigma \Delta F.$$

Величину  $\sigma = \frac{\Delta G_{p.T}}{\Delta F} = \frac{A_{p.T}}{\Delta F}$ , точнее  $\sigma = \frac{\partial G}{\partial F}_{p.T}$ , называют поверх-

ностным натяжением или удельной поверхностной энергией.

Причиной возникновения дополнительной (избыточной) поверхностной энергии считают тот факт, что в объеме конденсированной фазы все связи у каждой частицы со всех сторон скомпенсированы соседними частицами, а на поверхности – не все, только часть их.

Поэтому частицы (атомы, молекулы) имеют дополнительную энергию, выражающуюся в изменении характера тепловых колебаний, а также в изменении электронной структуры: на поверхности металлов возможно возникновение двойного электрического слоя, связанного с выходом свободных электронов за пределы объема.

Известно, что все самопроизвольные процессы протекают в направлении уменьшения  $\Delta G$ , поэтому любое тело стремится самопроизвольно к сокращению площади своей поверхности  $F$ . Так, под действием сил поверхностного натяжения жидкость стремится принять шарообразную форму, характеризующуюся наибольшим объемом при наименьшей поверхности.

Поверхностное натяжение  $\sigma = -\frac{A_{p.T}}{\Delta F}$  измеряется в джоулях на метр квадратный  $Дж/м^2 = Н/м$ . В справочной литературе часто поверхностное натяжение измеряют в эргах или динах на сантиметр. ( $1 Дж/м^2 = 1 Н/м = 10^3 эрг/см^2 = 10^3 дин/см$ ).

Поверхностная энергия зависит не только от свойства самого тела, но и от свойств других тел и фаз, в контакте с которыми оно находится. Поэтому капля жидкости в контакте с твердым телом (подложкой) и газом может принимать различную форму в зависимости от особенностей ее взаимодействия с этими веществами.

Форма капли характеризуется углом  $\theta$ , называемым углом смачивания. Если  $\theta > 90$  град.,  $\cos\theta < 0$ , то жидкость не смачивает поверхность твердого тела (рис. 1, а). При  $\theta < 90$  град.  $\cos\theta > 0$ , жидкость смачивает твердую поверхность, т.е. жидкость растекается по ней (рис. 1, б).

Из треугольника векторов на рис. 1 нетрудно вывести соотношение

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{Т.Г} - \sigma_{Т.Ж}}{\sigma_{Ж.Г}}. \quad (1)$$

При мысленном отрыве жидкости от подложки без изменения пятна контакта можно получить энергию взаимодействия жидкости и твердого тела

$$W_{АДГ} = \sigma_{Ж.Г} + \sigma_{Т.Г} - \sigma_{Т.Ж}. \quad (2)$$

Объединяя (1) и (2), получаем

$$W_{АДГ} = \sigma_{Ж.Г}(1 + \cos\theta), \quad (3)$$

где  $W_{АДГ}$  – работа адгезии, характеризуемая силами связи двух различных соприкасающихся фаз.

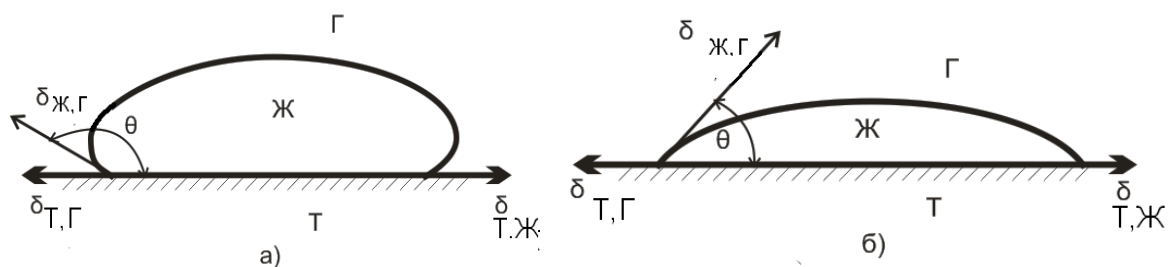


Рис. 1. Формы капли на подложке

Работа адгезии  $W_{АДГ}$  – важная физическая величина. Если  $W_{АДГ}$  мала, то жидкость и твердое тело слабо взаимодействуют друг с другом. Если  $W_{АДГ}$  велика, то между жидкостью и твердым телом возникают прочные связи.

Прочность связей в объеме одной из фаз определяется силами когезии. Работу когезии  $W_{КОГ}$  нетрудно определить как

$$W_{\text{КОГ}} = 2\sigma_{\text{Ж.Г}}. \quad (4)$$

Интересно отметить, что в особом случае, когда  $\theta \rightarrow 0$  и, следовательно,  $\cos\theta \rightarrow 1$ ,  $W_{\text{АДГ}} \rightarrow 2\sigma_{\text{Ж.Г}} \rightarrow W_{\text{КОГ}}$ , т.е. работа адгезии стремится к работе когезии.

### **Определение поверхностного натяжения и краевых углов методом лежащей капли**

Для определения  $\sigma$  и  $\theta$  по методу лежащей капли образец металла помещают на плоскую горизонтальную поверхность твердой подложки и затем в печь. В рабочем пространстве печи, как правило, создают либо вакуум, либо нейтральную атмосферу и расплавляют образец. Жидкая капля принимает форму, определяемую условиями равновесия силы тяжести, стремящейся расплющить каплю, и силой поверхностного натяжения, стремящегося придать ей форму шара. Каплю проецируют на вертикальную плоскость и измеряют ее размеры.

Основное уравнение поверхности капли в плоскости проекции (рис. 2) [1] имеет вид

$$1/R_1 + 1/R_2 = \Delta d/\sigma \quad X + 2/R_0,$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение на границе раздела жидкости и газа,  $\sigma = \sigma_{\text{Ж.Г}}$ ;  $R_1$  и  $R_2$  – главные радиусы кривизны элемента поверхности в рассматриваемой точке;  $R_0$  – радиус кривизны в вершине капли;  $\Delta d$  – разность удельных весов жидкости, образующей каплю, и окружающей ее среды (газа);  $X$  – ордината точки на поверхности капли, отсчитанная от вершины. По этому уравнению рассчитаны все возможные варианты различных капель [1] и построены графики, связывающие

$$\Delta d/\sigma = f(h, L),$$

где  $h$  – высота от экватора до ее вершины;  $L$  – радиус экватора (см. рис. 2). Найдя из графиков [1] значение  $\Delta d/\sigma = a$  и зная плотность исследуемого металла (табл. 1) (плотностью газа можно пренебречь), определяют поверхностное натяжение, эрг/см<sup>2</sup>

$$\sigma = \Delta d/a \cdot 981. \quad (5)$$

Контактный угол  $\theta$  определяют непосредственным измерением. Работу адгезии рассчитывают по формуле (3), работу когезии – по формуле (4).

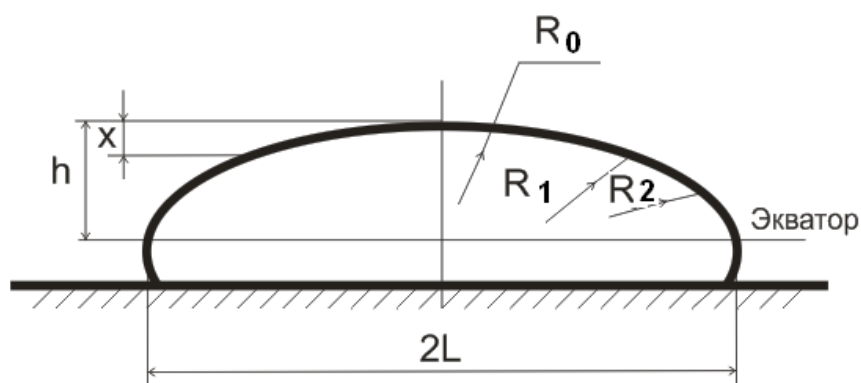


Рис. 2. Геометрия поверхности капли

### Оборудование, приборы и материалы

**Оборудование.** Трубчатая печь, трансформатор, термодпары, потенциометр с автоматическим регулированием температуры. Вакуумный насос, баллон с аргоном, установка очистки и сушки аргона. Телекамера, фотонасадка, телеобъектив, телевизор, осветитель. Схема установки представлена на рис. 3.

**Инструмент.** Штангенциркуль, линейка, угломер, микрометр, ножовка, напильник, наждачная бумага, крючок-толкатель, транспортир.

**Материалы.** Металлы: олово, свинец, висмут, цинк, алюминий, кадмий, сурьма. Сплавы: ЦАМ4-1, силумины и др. Подложки: графит, алунд, железо, медь и др. Флюсы: хлористый цинк, канифоль и др.

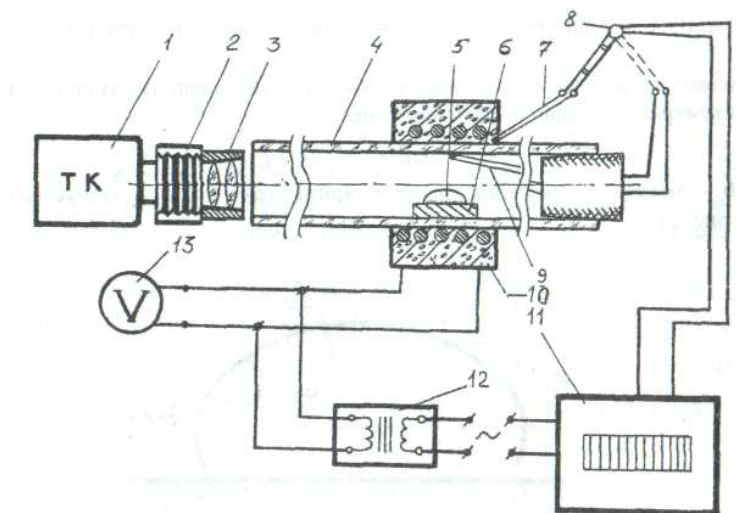


Рис. 3. Схема установки для определения формы капли:

- 1 – телекамера; 2 – фотоприставка; 3 – объектив; 4 – кварцевая труба;  
 5 – образец; 6 – подложка; 7 – термодпара наружная;  
 8 – переключатель термодпары; 9 – термодпара внутренняя; 10 – печь;  
 11 – потенциометр; 12 – трансформатор; 13 – вольтметр

### Порядок проведения работы

1. Получить у преподавателя задание на исследование.
2. Подготовить подложки и исследуемые материалы. Подложки шлифовать, образцы вырезать пластинками длиной и шириной 6 – 8 мм, высотой 2 – 3 мм, кубиками  $4 \times 4 \times 4$  мм или произвольной формы.
3. Измерить торец крючка-толкателя.
4. Установить образец на подложку и продвинуть в рабочую зону.
5. Включить телеаппаратуру и спроецировать объект на экран телевизора, навести резкость.
6. Измерить на экране торец крючка-толкателя. Вычислить коэффициент увеличения.
7. Установить образец по центру подложки и поместить в печь по меткам.
8. Установить термопару. Включить подачу аргона с расходом 0,25 л/с (при необходимости).
9. Включить печь и вывести ее на заданную температуру.
10. Накатить печь на объект, расплавить каплю и замерить штангенциркулем параметры  $L$  и  $h$  на экране телевизора. Допускается нагрев печи над исследуемым образцом.
12. Измерить краевой угол смачивания  $\theta$  с помощью угломера или транспортира.
13. Повторить измерения при другой температуре по заданию преподавателя.
14. Выключить и сдвинуть печь в исходное положение. Извлечь образец после его затвердевания.
15. Рассчитать натуральные размеры капель по коэффициенту увеличения.
16. Найти значение плотности в табл. 1 или рассчитать по данным табл. 2.
17. Рассчитать работы адгезии и когезии.
18. Все данные свести в форму табл. 3.

Таблица 1

| Металл                            | Sn    | Zn    | Sb    | Pb     | Cd    | Bi     | Al    |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|
| Температура плавления, °С         | 232   | 420   | 631   | 327    | 321   | 271    | 660   |
| Плотность $d$ , г/см <sup>3</sup> | 6,986 | 6,577 | 6,465 | 10,665 | 7,998 | 10,034 | 2,368 |

Таблица 2

| Металл      | Зависимость плотности от температуры                                           |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Олово Sn    | $d = 6,986 - 0,000194 (t - 232)$                                               |
| Цинк Zn     | $d = 6,576 - 9,8 \cdot 10^{-1} (t - 419)$                                      |
| Сурьма Sb   | $d = 6,902 - 6,486 \cdot 10^{-1} (t - 631)$                                    |
| Свинец Pb   | $d = 10,665 - 12,64 \cdot 10^{-1} (t - 327) + 10,08 \cdot 10^{-8} (t - 327)^2$ |
| Кадмий Cd   | $d = 8,338 - 12,205 \cdot 10^{-1} (t - 321)$                                   |
| Висмут Bi   | $d = 10,034 - 1,41 \cdot 10^{-3} (t - 271)$                                    |
| Алюминий Al | $d = 2,369 - 0,311 \cdot 10^{-3} (t - 659)$                                    |

Таблица 3

| №<br>п/п | Металл,<br>сплав | Коэффициент<br>увеличения | Размеры<br>капли на<br>экране, мм |     | Натура-<br>льные<br>размеры,<br>мм |     | $\sigma$ | $\theta$ | $W_{\text{АДГ}}$ | $W_{\text{КОГ}}$ |
|----------|------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----|------------------------------------|-----|----------|----------|------------------|------------------|
|          |                  |                           | $L$                               | $h$ | $L$                                | $h$ |          |          |                  |                  |
|          |                  |                           |                                   |     |                                    |     |          |          |                  |                  |
|          |                  |                           |                                   |     |                                    |     |          |          |                  |                  |

### Содержание отчета

1. Краткое описание поверхностных свойств расплавов.
2. Схема установки и краткое описание методики исследования.
3. Результаты эксперимента.
4. Выводы.

### Контрольные вопросы

1. Какие из свойств относятся к поверхностным?
2. Какие процессы при металлургическом переплаве зависят от поверхностных явлений?
3. Какие виды дефектов отливок образуются под влиянием поверхностных явлений?
4. Что такое поверхностное натяжение?

5. Как определяют угол смачивания?
6. Какую форму имеет капля, если она смачивает поверхность твердого тела?
7. Как формируется капля, если жидкость не смачивает твердую фазу?
8. Что такое адгезия?
9. Как рассчитать работу адгезии?
10. Как рассчитать работу когезии?
11. При каких условиях работа адгезии стремится к работе когезии?
12. Каким образом определяют поверхностное натяжение?
13. Почему в аппаратуре используется телеобъектив?
14. Как влияет газовая среда на поверхностное натяжение?
15. Как влияет плотность жидкости на форму капли?

## Лабораторная работа № 2

### ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

#### Цель работы:

Изучить методику дифференциально-термического анализа (ДТА), исследовать эндотермические и экзотермические\* процессы при нагреве и при охлаждении литейного сплава.

#### Общие сведения

Термический анализ как один из методов физико-химического анализа широко используется при исследовании фазовых и химических превращений. Сущность его заключается в фиксации тепловых эффектов, возникающих в исследуемом веществе при структурных или химических превращениях в нем и наблюдающихся в процессе нагрева или охлаждения образца. Как правило, внутренние процессы сопровождаются выделением (экзотермические) или поглощением (эндотермические) тепловой энергии. Эти процессы можно зафиксировать при повышении или понижении температуры. Поэтому основой термического анализа является измерение и запись температурных кривых охлаждения или нагрева.

Для измерения температуры используются жидкостные и манометрические термометры, термоэлектрические термометры (термопары), термометры сопротивления и оптические пирометры. Для термического анализа повсеместно используются термопары, принцип действия которых основан на возникновении термоэлектродвижущей силы (термоЭДС) в замкнутой цепи, составленной из двух разнородных проводников и при нагреве одного из спаев (горячего слоя) термопары.

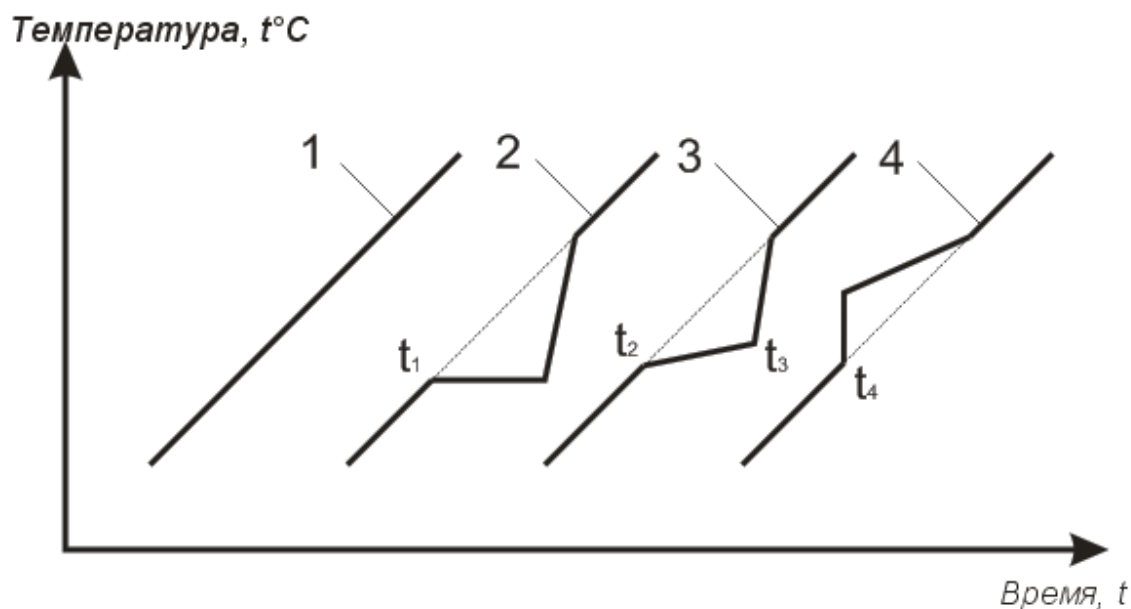
Регистрация термоЭДС, развиваемой термопарой, осуществляется либо милливольтметрами (измерение тока в цепи термопары), либо потенциометрами компенсационным методом (измерение искусственно созданного падения напряжения, которое компенсирует ЭДС).

---

\* Эндотермический процесс – процесс, при котором в реагирующей системе поглощается теплота.

Экзотермический процесс – процесс, при котором в реагирующей системе выделяется теплота.

Для термического анализа принципиально важным является запись изменения температуры во времени в процессе нагрева или охлаждения исследуемого образца. Различные варианты кривых нагрева образцов при использовании простой термопары (прямая запись) приведены на рис. 4.



*Рис. 4. Кривые нагрева образцов металлов:*

- 1 – в образце отсутствуют тепловые эффекты; 2 – в образце при температуре  $t_1$  наблюдается эндотермический эффект;*
- 3 – эндотермические превращения происходят в интервале  $t_2 - t_3$ ;*
- 4 – в образце наблюдается экзотермический эффект при  $t_4$*

Целью термического анализа является определение температур  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$ , которые соответствуют протеканию внутренних процессов. Однако перегибы на кривых нагрева или охлаждения при простой записи температуры могут быть выражены недостаточно четко, что затрудняет точное фиксирование температур этих превращений. Поэтому при физико-химических исследованиях чаще используется дифференциально-термический анализ, сущность которого заключается в измерении и записи разности температур исследуемого образца и эталона, помещенных в одинаковые условия нагрева (охлаждения). Измерение разности температуры осуществляется так называемой дифференциальной термопарой (две оди-

наковые термопары, соединенные в одну цепь так, что их термо-ЭДС направлена навстречу друг другу). Один из горячих спаев помещен в исследуемый образец, а другой – в эталон (вещество, в котором никаких превращений не происходит). Дифференциальная запись ведется с одноименных термоэлектродов, поэтому регистрируют разность температур в образце и эталоне (рис. 5), прибор 1-ДТА.

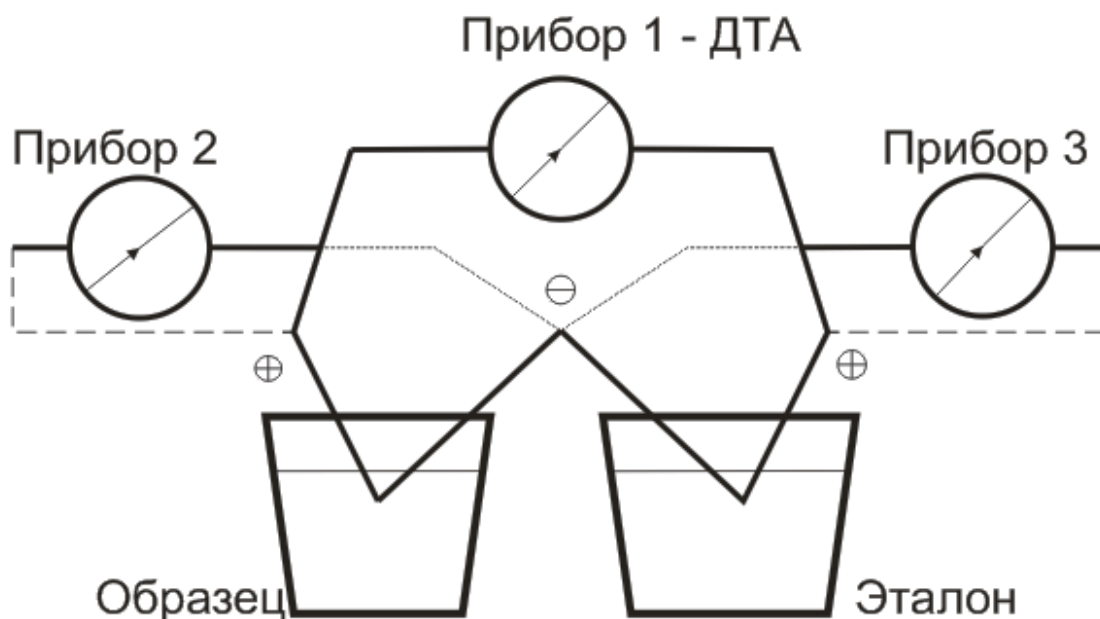


Рис. 5. Схема замера методом ДТА

При дифференциально-термическом анализе одновременно записывается температура образца (прибор 2), а иногда и эталона (прибор 3) с этих же термопар (пунктиры на рис. 5). При отсутствии превращений в исследуемом веществе прибор 1-ДТА не имеет отклонений, так как разность температур должна быть равна нулю. При возникновении тепловых эффектов возникает разность температур и, следовательно, отклонение кривой 1-ДТА от нулевой линии (рис. 6). С целью повышения чувствительности сигнал ДТА может быть многократно усилен.

Нахождение точек перегиба  $A, B, C, D$  на дифференциальной кривой обычно не вызывает затруднений. Время  $\tau_A, \tau_B, \tau_C, \tau_D$  должно быть найдено на этой диаграмме и перенесено на простую запись в исследуемом веществе (кривая 2). На простой записи по времени

$\tau_A, \tau_B, \tau_C, \tau_D$  находят температуру начала и конца превращений. Рекомендуется температуру эндотермического эффекта определять по точке максимума пика ДТА (точка  $B$ ), а экзотермического – по началу пика (точка  $C$ ).

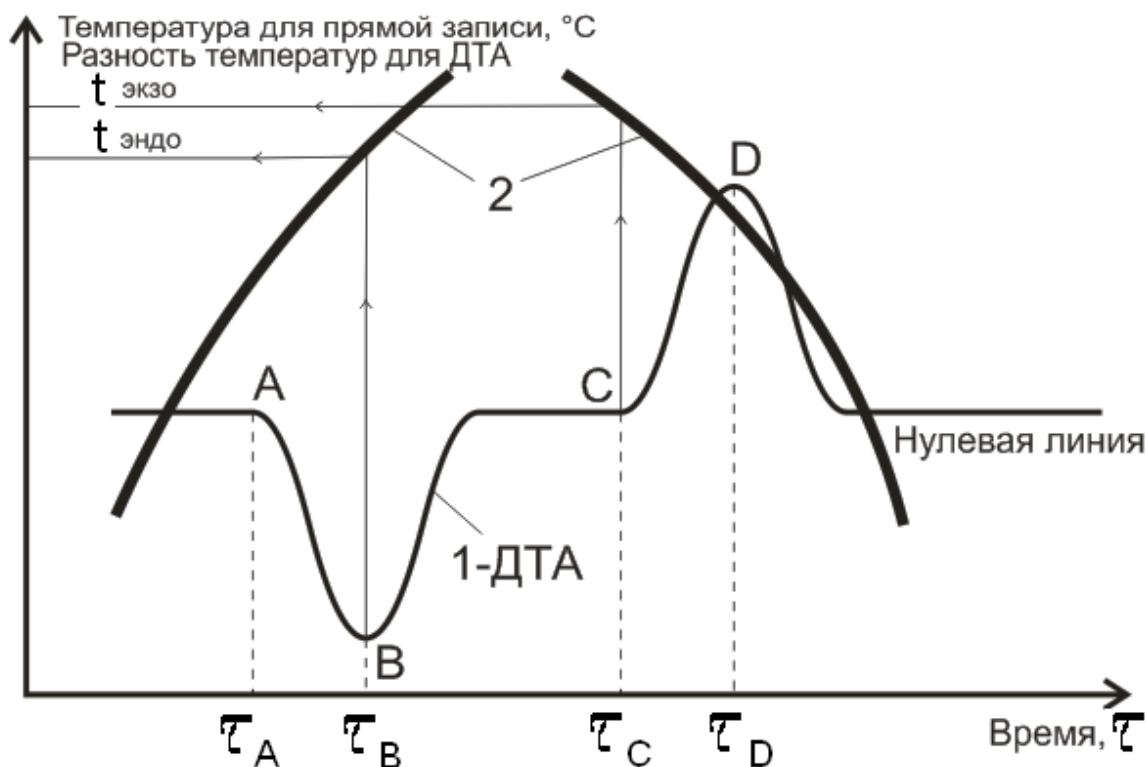


Рис. 6. Кривые нагрева и охлаждения при ДТА:  
 $A, B$  – начало и конец эндотермического превращения;  
 $C, D$  – начало и конец экзотермического эффекта,  
 прямая запись с прибора 2 (см. рис. 5) – кривые 2

Кроме фиксации температур начала и конца физико-химических процессов по кривой ДТА можно определить тепловой эффект соответствующих превращений измерением площадей пиков ДТА и сопоставлением их с площадями пиков известных тепловых эффектов, полученных при этой же записи.

При исследовании превращений с целью получения подобных количественных результатов массы образца и эталона выбирают так, чтобы произведение этих масс на удельную теплоемкость их веществ было одинаковым.

## **Оборудование, приборы и материалы**

**Оборудование.** Печь с карборундовыми нагревателями, тиристорный преобразователь напряжения, многоканальный электронный самопишущий потенциометр ДТА, регулирующий потенциометр, переносной потенциометр ПП-63, блок питания, мост Р33, микровольт-микро-амперметр Ф 116/2.

**Инструмент.** Термопары хромель – алюмель  $\Phi$  0,3 мм, двухканальные огнеупорные трубки, клещи, тигли алундовые, кварцевые, элемент 373, планиметр полярный ПП-63, контейнер с крышкой.

**Материалы.** Сплавы, лигатуры, исследуемые вещества, олово, корунд, краска для термопар, диаграммная бумага.

## **Порядок проведения работы**

1. Получить задание на исследование у преподавателя.
2. Подготовить термопары: сварить, покрасить, определить полярность, собрать измерительную схему.
3. Подготовить шихту и образцы для исследования, взвесить их.
4. Установить контейнер в печь, тигли в контейнер, горячие спаи термопар установить по центру тиглей на уровне  $\frac{1}{3}$  от дна.
5. Заполнить тигли исследуемым веществом и индифферентным (эталон).
6. Закрыть контейнер крышкой, установить крышку печи.
7. Включить печь на разогрев с нагрузкой 20 – 30 А по режиму, заданному преподавателем.
8. Включить приборы измерения температуры.
9. Записать показания приборов при нагреве.
10. Записать показания приборов при охлаждении.
11. Расшифровать полученные термограммы, определить масштабы времени и температур, температуры фазовых превращений.
12. Измерить площади пиков ДТА планиметром (если задано).
13. Подсчитать тепловой эффект неизвестных превращений по известному соотношению площадей с учетом поправочных коэффициентов.

## **Содержание отчета**

1. Краткое описание методики дифференциально-термического анализа.
2. Схемы соединения термопар.
3. Эскиз термограммы с указанием температуры превращений.
4. Результаты расчета тепловых эффектов.

### **Контрольные вопросы**

1. Что понимают под эндотермическими и экзотермическими реакциями?
2. Каким способом изменяются:
  - кривая нагрева при эндотермическом превращении?
  - кривая нагрева при экзотермическом превращении?
  - кривая охлаждения при экзотермическом превращении?
3. Какой принцип работы термопары?
4. Что такое дифференциальная термопара?
5. Как изготовить (соединить) дифференциальную термопару?
6. Что такое индифферентное вещество?
7. Что такое дрейф дифференциально-термического анализа?
8. Как уменьшить дрейф дифференциально-термического анализа?
9. Как влияет масса образца на точность дифференциально-термического анализа?
10. Почему необходим ДТА и нельзя воспользоваться прямой записью температуры?
11. Почему сигнал ДТА усилить можно, а прямой сигнал – нельзя?
12. Как правильно расшифровать эндотермическое и экзотермическое превращения?
13. Для чего в схеме наличие прибора Ф 116/2?
14. Какую функцию выполняет ПП-63?
15. Почему ДТА и прямая запись записываются одним прибором?

## **Лабораторная работа № 3**

### **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ МЕТАЛЛОВ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ**

#### **Цель работы:**

Изучить методику экспериментального определения скорости растворения твердого металла в жидком расплаве. Исследовать кинетику растворения одного или нескольких металлов или сплавов в жидком расплавленном металле или сплаве в зависимости от частоты вращения образца или от температуры, или от времени (по заданию преподавателя).

#### **Общие сведения**

Кинетика, или скорость растворения одного металла в другом жидком металле, является одной из важных характеристик взаимоотношений этих металлов. При приготовлении литейных сплавов из чистых металлов или при легировании расплавов скорость растворения непосредственно определяется температурой плавки, временем выдержки, режимом перемешивания и размерами вводимых компонентов. Ввиду того что некоторые вводимые компоненты имеют высокую температуру плавления и поэтому очень медленно растворяются в расплавах, необходимо прибегать к использованию лигатур – специальных сплавов, предназначенных только для более быстрого растворения тугоплавкого компонента в основе сплава. Сокращение продолжительности плавки обеспечивает улучшение качества приготовления сплава. При использовании такой технологии необходимо, с одной стороны, отработать наиболее приемлемый состав лигатур, растворяющийся достаточно быстро в основе сплава, и, с другой – разработать технологию приготовления лигатур, которая непосредственно зависит от скорости растворения одного металла в расплаве другого.

Другим не менее важным аспектом литейной технологии является использование металлического инструмента и оснастки, работающих в непосредственном контакте с жидкими расплавами. На-

пример, тигли и разливочные ковши, использующиеся при плавке и разливке сплавов, а также различная оснастка (кокили и пресс-формы), предназначенная для изготовления отливок. Растворение материала инструмента в жидком металле крайне нежелательно не только с точки зрения его износа, но и с точки зрения попадания в расплав вредных примесей. Например, при плавке алюминиевых сплавов в чугунных тиглях железо растворяется в сплаве, что резко ухудшает свойства литых изделий.

Исследование скорости растворения твердого металла в жидком расплаве помимо чисто технологического значения может иметь важное теоретическое. Например, исследование скорости растворения позволяет рассчитать коэффициент диффузии  $D$  металла, являющийся четким физическим параметром для исследуемой температуры.

Современные диффузионные теории берут свое начало с работы Нойеса и Уитни о растворении кристаллов [1]. Эти авторы рассматривали процесс растворения как чисто диффузионное явление и предложили для его описания следующее уравнение:

$$dx = KS(C_0 - C_2)d\tau, \quad (6)$$

где  $K$  – коэффициент пропорциональности;  $S$  – площадь поверхности кристалла, соприкасающейся с раствором (расплавом);  $C_0$  – концентрация растворенного вещества при насыщении;  $C_2$  – концентрация при преобладающих в конкретном случае условиях, т.е. концентрация недосыщения (при растворении кристаллов) или концентрация пересыщения (при росте кристаллов);  $dx$  – количество вещества, перешедшее в раствор с поверхности кристалла;  $d\tau$  – период времени, в течение которого количество вещества  $dx$  переходит в раствор.

Уравнение (6) описывает, таким образом, чисто диффузионный процесс. В данном уравнении не принимается во внимание время, необходимое для отрыва от поверхности кристалла атома, молекулы или иона.

Согласно уравнению Нойеса и Уитни, а также его видоизменению – уравнению Нернста процесс растворения кристаллической поверхности происходит с бесконечно большой скоростью, и поэтому независимо от величины  $C_2$  в слое раствора, находящемся в непосредственном контакте с поверхностью кристалла, действительная

концентрация имеет значение  $C_0$  (концентрация насыщения). Скорость растворения зависит, главным образом, от величины диффузионного градиента ( $C_0 - C_2$ ). Уравнение Нернста представляет собой видоизмененное уравнение (6) и имеет вид

$$dx = \frac{DS}{\delta} (C_0 - C_2) d\tau, \quad (7)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии;  $\delta$  – толщина слоя раствора, через который проходит диффузия.

Толщина  $\delta$  зависит от интенсивности перемешивания раствора (расплава) или от вращения растворяемого кристалла и обычно находится в пределах 20 – 140 диаметров молекул или атомов.

На практике скорость растворения зависит от присутствия любой защитной пленки на поверхности твердого металла и от образующихся новых фаз на границе контакта двух металлов. Этим фактором часто пользуются для предотвращения быстрого растворения инструмента в жидком металле. Следовательно, метод исследования скорости растворения может быть пригоден и для оценки стойкости специальных защитных покрытий.

### **Определение скорости растворения металла**

Для определения скорости растворения твердого исследуемого металла в расплаве другого изготавливают цилиндрический образец диаметром 6 или 8 мм и высотой 10 мм, взвешивают с погрешностью до 0,0001 и запрессовывают в контейнер заподлицо с их торцами. Контейнер изготавливают из материала, не реагирующего с расплавом. Контейнер закрепляют на вал электродвигателя, нагревают в слое флюса и опускают в печь до соприкосновения образца с поверхностью жидкого металла. Включают вращение с заданной скоростью и растворяют его в течение заданного промежутка времени при фиксированной температуре. После окончания опыта образец охлаждают, шлифуют слой затвердевшего жидкого металла до металла образца и взвешивают. Скорость растворения  $V$  определяют по формуле, г/с · мм<sup>2</sup>,

$$V = \frac{m_1 - m_2}{\tau S}, \quad (8)$$

где  $m_1$  – масса образца до испытания, г;  $m_2$  – масса образца после опыта, г;  $\tau$  – время растворения, с;  $S = \pi d^2/4$  – площадь поперечного сечения образца, мм<sup>2</sup>;  $d$  – диаметр образца, мм.

### **Оборудование, приборы и материалы**

**Оборудование.** Шахтная печь сопротивления, трансформатор, потенциометр с автоматическим регулированием температуры, термопары хромель – алюмель, выпрямительный блок, датчик импульсов, блок питания, частотомер, электродвигатель постоянного тока на стойке, весы аналитические, стробоскопический тахометр.

**Инструмент.** Тигель, клещи, вал-удлинитель, контейнер, наждачная бумага, стекло, напильник, ножовка, тигель, плоскогубцы, отвертка.

**Материалы.** Медь, хром, никель, железо, сталь, кремний, марганец, образцы лигатур этих металлов с алюминием, алюминиевые сплавы, флюс, алюминий.

### **Порядок проведения работы**

1. Получить задание на исследование у преподавателя.
2. Подготовить исследуемые образцы и контейнер.
  - 2.1. Взвесить и измерить образцы.
  - 2.2. Запрессовать образцы в контейнер вручную.
3. Расплавить металл в печи.
  - 3.1. Навесить шихту алюминиевого сплава в количестве 1 кг.
  - 3.2. Загрузить в тигель и установить тигель в печь.
  - 3.3. Включить печь в автоматический режим.
  - 3.4. После расплавления периодически контролировать температуру расплава термопарой погружения.
4. Подготовить расплавленный флюс.
  - 4.1. Взвесить и смешать составляющие флюса.
  - 4.2. Загрузить в тигель.
  - 4.3. Расплавить в печи с карборундовыми нагревателями.
5. Отрегулировать установку по высоте и частоте вращения.
  - 5.1. Навернуть пустой контейнер.
  - 5.2. Установить стойку на печь.

- 5.3. Опустить и закрепить двигатель, чтобы торец контейнера соприкасался с металлом.
- 5.4. Включить электродвигатель и установить заданную частоту вращения.
- 5.5. Поднять стойку на подставку.
- 5.6. Снять пустой контейнер.
6. Навернуть контейнер с образцом на вал двигателя.
7. Нагреть образец в слое флюса.
8. Установить стойку на печь и зафиксировать время.
9. Включить вращение электродвигателя.
10. В процессе опыта фиксировать температуру термопарой погружения.
11. По истечении заданного времени включить электродвигатель, поднять стойку.
12. Свернуть контейнер, охладить, извлечь образец.
13. Зачистить торец образца до появления 50 % площади шлифа неразтворенного металла.
14. Взвесить образец.
15. Рассчитать скорость растворения.
16. Опыт повторить при других заданных режимах по частоте вращения, температуре или времени.
17. Полученные данные свести в форму табл. 4.

### Содержание отчета

1. Описание влияния кинетики растворения на технологические процессы и стойкость инструмента.
2. Краткое описание методики и последовательности проведения исследований.
3. Результаты опытов.
4. Выводы.

Таблица 4

| №<br>п/п | Жидкий<br>сплав | Твердый<br>металлический<br>сплав | Образец     |             | $n$ , мин <sup>-1</sup> | $t$ ,<br>°С | Время<br>опыта $\tau$ ,<br>мин | $m_1$ ,<br>г | $m_2$ ,<br>г | $V$ ,<br>г·с/см <sup>2</sup> |
|----------|-----------------|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------------------|-------------|--------------------------------|--------------|--------------|------------------------------|
|          |                 |                                   | $S$ ,<br>мм | $d$ ,<br>мм |                         |             |                                |              |              |                              |
|          |                 |                                   |             |             |                         |             |                                |              |              |                              |
|          |                 |                                   |             |             |                         |             |                                |              |              |                              |

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое лигатура и для чего она применяется?
2. Какими способами уменьшают растворение инструмента и инвентаря в жидких металлах?
3. Как скорость растворения связана с коэффициентом диффузии?
4. Как скорость растворения зависит от частоты вращения образца?
5. Каково влияние температуры на скорость растворения?
6. Каково влияние длительности процесса на скорость растворения?
7. Для чего образец перед опытом нагревают в слое флюса?
8. Какие способы обработки поверхности способствуют увеличению скорости растворения?
9. Что можно рекомендовать для уменьшения скорости растворения?
10. Какова зависимость скорости растворения от температур плавления растворителя и твердого металла?

## Лабораторная работа № 4

### ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММЫ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ СПЛАВОВ СУРЬМА – СВИНЕЦ ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

#### Цель работы:

Ознакомиться с термическим методом построения диаграммы фазового равновесия двухкомпонентной системы.

#### Общие сведения

Построение диаграммы фазового равновесия термическим методом сводится к построению кривых охлаждения, по которым легко определяют температуры фазового перехода из жидкого состояния в твердое (эти характерные температурные превращения называются критическими точками), и к последующему нанесению значений критических точек на координатную плоскость: состав (ось абсцисс), температура (ось ординат).

С известным приближением в данном случае принято, что свинец и сурьма характеризуются неограниченной растворимостью в жидком состоянии, а в твердом состоянии имеют ограниченную растворимость.

Добавление к сурьме или свинцу некоторого количества второго компонента вызывает понижение температуры начала кристаллизации. Чем больше добавлено второго компонента, тем ниже температура начала кристаллизации. Это справедливо до определенного содержания компонентов в сплаве, при котором сплав имеет наинизшую температуру кристаллизации. Такое содержание называется эвтектическим, а сплав – эвтектический.

Обычно для построения диаграммы фазового равновесия указанным методом берут образец небольшой массы (в пределах 10 – 50 г) и 5 – 10 составов, полагая, что для всех других составов будут получаться промежуточные данные. Чем больше взято различных составов, тем точнее будет построена диаграмма.

В настоящей работе нужно проследить за кристаллизацией пяти сплавов, состав которых приведен в табл. 5.

## Оборудование, приборы и материалы

**Оборудование.** Электрическая печь сопротивления, потенциометр ПП-63, потенциометр КСП-4.

**Инструмент.** Термопары хромель – алюмель, ПР 3016, клещи, тигли графитогиамотовые вместимостью 150 – 20 г.

**Материалы.** Технически чистые свинец и сурьма.

Таблица 5

| Номер сплава | Состав, % (по массе) |        |
|--------------|----------------------|--------|
|              | Свинец               | Сурьма |
| 1            | 95,0                 | 5,0    |
| 2            | 87,0                 | 13,0   |
| 3            | 75,0                 | 25,0   |
| 4            | 50,0                 | 50,0   |
| 5            | 25,0                 | 75,0   |

На рис. 7, а приведен общий вид равновесной фазовой диаграммы сурьма – свинец и кривые охлаждения различных составов сплавов в этой системе (рис. 7, б). Кристаллизация сплава, состоящего из двух компонентов, как правило, происходит в интервале температур. Исключением для данной системы является сплав эвтектического состава, который кристаллизуется при постоянной температуре.

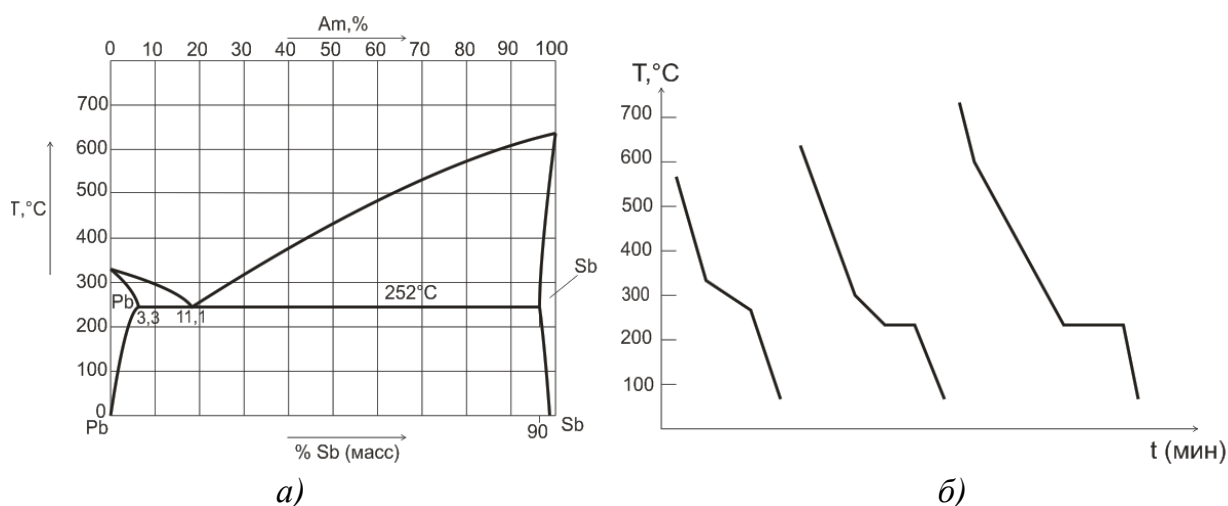


Рис. 7. Диаграмма фазового равновесия системы Pb – Sb (а)  
и кривые охлаждения трех составов сплавов (б)

### Порядок выполнения работы

1. Сурьму и свинец взвешивают в таких пропорциях, чтобы получить состав, указанный в табл. 5. Общая масса образца должна быть около 50 г.
2. Навески металлов помещают в графито-шамотный или другой огнеупорный тигель и сплавляют. Для этого тигель с указанными металлами нагревают в электрической печи сопротивления до полного расплавления (это можно проверить помешиванием кварцевой палочкой) и дают небольшой перегрев, приблизительно на 50 °С. Чтобы предохранить расплав от окисления, его поверхность засыпают небольшим слоем толченого древесного угля.
3. Тигель вынимают из печи, устанавливают его на подставку из огнеупорного материала, опускают в расплав горячий спай термопары, предохраненный подогретым фарфоровым или кварцевым колпачком.
4. Все показания термоэлектрического потенциометра записывают на перфорируемую ленту, устанавливают скорость перемещения ленты (мм/мин). Одновременно определяют температуры, при которых наблюдается «стояние» температуры (охлаждение образца не происходит).
5. Полученные результаты наблюдений следует записать для каждого сплава по форме в виде табл. 6.
6. По данным табл. 6 построить на миллиметровой бумаге кривые охлаждения в координатных осях: время (ось абсцисс), температура (ось ординат).

Таблица 6

| №<br>п/п | Состав сплава,<br>% (по массе) |        | Температура*<br>начала кристал-<br>лизации, °С | Температура<br>конца кристал-<br>лизации, °С |
|----------|--------------------------------|--------|------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|          | Сурьма                         | Свинец |                                                |                                              |
|          |                                |        |                                                |                                              |
|          |                                |        |                                                |                                              |

В ряде случаев наряду с массовым составом сплавов нужно знать и атомный состав. Обычно диаграммы фазового равновесия даются с указанием составов в массовых и атомных процентах. Характер диаграммы при переходе к атомным процентам не меняется (изменяется шкала составов).

---

\* Температуру кристаллизации чистых металлов взять из справочника или учебника.

### Содержание отчета

1. Кратко описать методику построения диаграммы фазового равновесия двухкомпонентной системы термическим методом.
2. По кривым охлаждения на рис. 7, б определить составы сплавов.
3. Представить все таблицы по указанным выше формам, вычертить кривые охлаждения, полученные экспериментально, определить средние скорости охлаждения  $V_{\text{охл}}$  на разных участках полученных кривых по формуле  $V_{\text{охл}} = \frac{\Delta T}{\Delta \tau}$  град/мин, где  $\Delta T$  – изменение температуры (°C) в интервале кристаллизации за промежуток времени  $\Delta \tau$  (мин).
4. Вычертить диаграмму фазового равновесия по полученным экспериментальным данным, указать содержание компонентов в процентах (массовых и атомных), а также все фазовые и возможные структурные составляющие в различных областях этой системы.
5. Вывести формулы перевода от массовых к атомным концентрациям (и наоборот).

### Контрольные вопросы

1. Что представляет собой равновесная диаграмма состояния двухкомпонентной системы? Что показывает конода?
2. Как определить по равновесной двухкомпонентной диаграмме состояния при двухфазном равновесии значение температуры и состав второй фазы, если известен состав первой фазы? Объяснить на примере.
3. Объяснить принцип определения массовых долей фаз с помощью закона постоянства компонентов в сплаве.
4. Написать формулу правила фаз Гиббса. Каким образом с помощью формулы можно определить максимальное количество фаз в сплаве, зная количество компонентов?
5. Что представляет собой равновесная диаграмма состояния двухкомпонентной системы с непрерывными жидкими и твердыми растворами? Для каких компонентов возможно образование непрерывных твердых растворов?
6. Объяснить изменение масс и составов жидкой и твердой фаз при равновесной кристаллизации сплава в области непрерывных жидких и твердых растворов.

## Лабораторная работа № 5

### ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕНДРИТНОЙ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ

#### Цель работы:

1. Научиться выявлять дендритную структуру сплавов и определять размер дендритной ячейки.
2. По равновесной диаграмме состояния определить значения равновесных коэффициентов распределения и предсказать развитие дендритной ликвации в сплавах при неравновесной кристаллизации.
3. Изучить влияние скорости охлаждения на размер дендритной ячейки сплавов твердых растворов.

#### Общие сведения

В большинстве случаев при кристаллизации сплавов образуются не полногранные кристаллы, а дендриты – особые формы кристаллов, похожие по облику на деревья, где можно обнаружить ствол и боковые ветви (рис. 8). Направление стволов и ветвей дендритов совпадает с определенными кристаллографическими направлениями. Так, у металлов и сплавов с кубическими решетками ГЦК- и ОЦК-структурами появляются, как правило, ортогональные (перпендикулярные) дендриты, у которых стволы и ветви перпендикулярны друг другу и идут по направлению  $\langle 100 \rangle$ . Однако имеются случаи, когда дендриты имеют наклонные и изогнутые ветви, в расположении которых нельзя усмотреть геометрической закономерности.

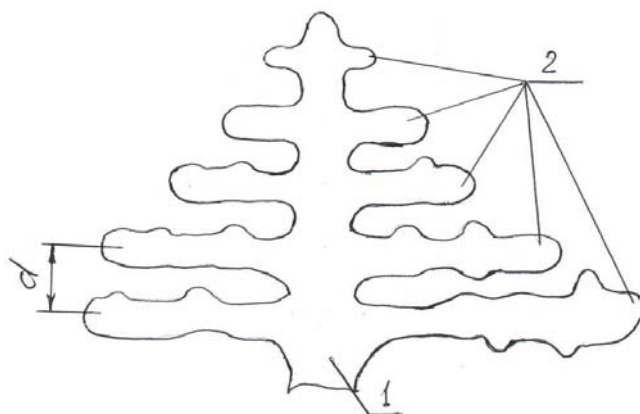


Рис. 8. Рост дендрита в расплаве:

1 – ствол дендрита; 2 – ветви первого порядка;  
 $d$  – расстояние между ветвями (диаметр или параметр)

При изучении микроструктуры металлов и сплавов на образцах плоскость шлифа пересекает конгломерат взаимно проросших дендритов по произвольным направлениям. Поэтому на металлографических шлифах редко можно видеть дендриты в полной форме (рис. 9, а). Обычно выявляют поперечные сечения многочисленных ветвей и стволов дендритов (рис. 9, б, в).

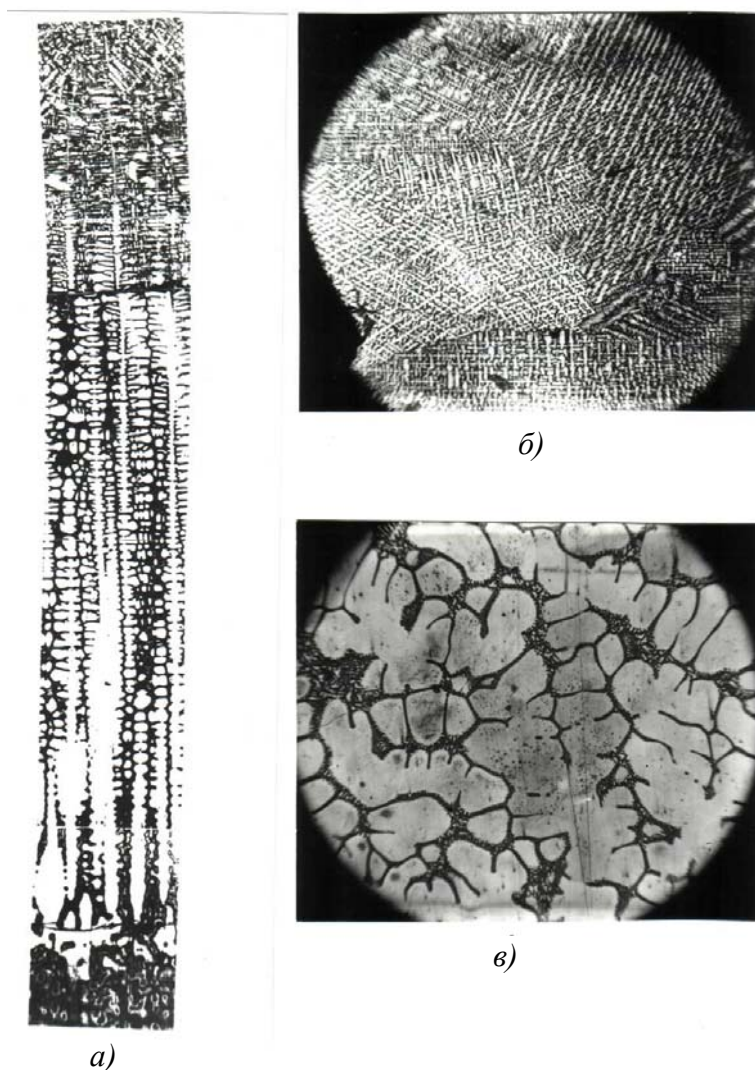


Рис. 9. Дендритная структура в сплавах:  
 направленный управляемый ( $V_{\text{лин}} = 1 \text{ мм/мин}$ ,  $G = 6 - 8 \text{ град/мм}$ )  
 рост кристаллов-дендритов в отливке из сплава 35 % Co, 14 % Ni,  
 7,5 % Al, 4 % Cu, 5 % Ti, ост. Fe (ЮНДК35Т5АА),  $\times 20$  (а);  
 дендритная структура в сплаве 28 % Ni, 20 % Co, 7 % Ti, ост. Fe  
 при  $V_{\text{охл}} = 100 \text{ град/с}$  (б) и  $1 \text{ град/с}$  (в),  $\times 60$

Средний размер (диаметр или параметр) дендритной ячейки равен расстоянию между ветвями дендритов  $d$  (см. рис. 8) в том случае, если сплав является твердым раствором. В общем случае дендрит является как бы каркасом кристаллического зерна.

В настоящее время образование дендритной структуры объясняют исходя из неоднородного распределения примесей (компонентов), имеющих равновесный коэффициент распределения  $K < 1$ , а также за счет неоднородного распределения температуры в окружающем растущий кристалл расплаве.

Переход от полногранного роста к дендритному объясняется следующим образом [1]. Если в переохлажденном расплаве возник небольшой кристалл с гранями 1–2–3–4 (рис. 10, а), через некоторое время он вырастет до размеров 1'–2'–3'–4'. Из-за ограничения диффузионного массопереноса в расплаве вокруг кристалла непременно возникнет слой, обогащенный примесями с  $K < 1$ . Кроме того, из-за конечной величины температуропроводности расплав около растущего кристалла прогревается сильнее за счет выделения теплоты кристаллизации, чем в удалении, где имеется первоначальное переохлаждение.

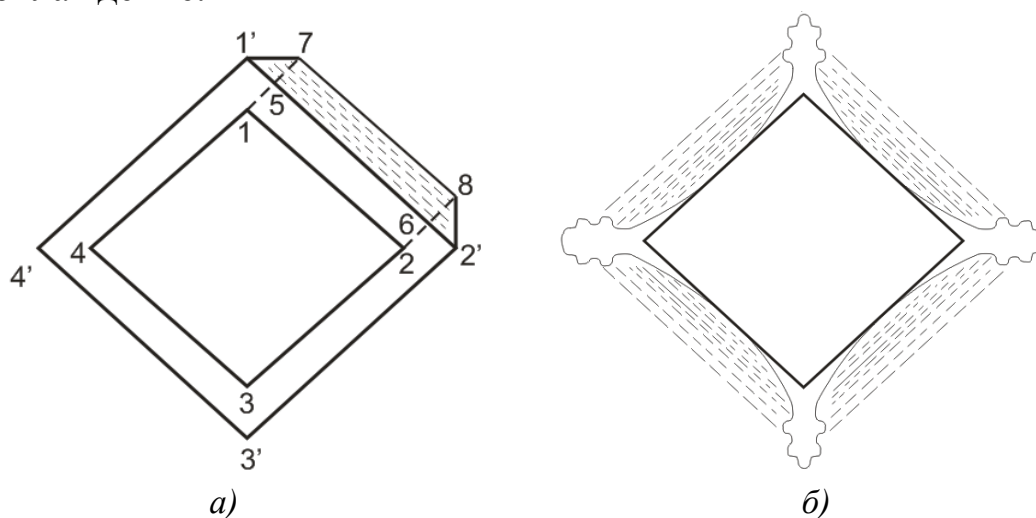


Рис. 10. Схема образования дендрита из полногранного кристалла

Вследствие ограниченной формы растущего кристалла обогащение примесями и прогрев расплава не будут равномерными. Так, грань кристалла 1–2 переместится в положение 1'–2', при этом толщина обогащенного примесями слоя будет постоянной только на ширине

участка  $5-6$ , равного исходной ширине  $1-2$ , а на краях участков  $5-1'$  и  $6-2'$  эта толщина уменьшается до нуля у самых вершин  $1'$  и  $2'$ . Если считать, что обогащение примесями и прогрев расплава пропорциональны толщине обогащенного примесями слоя в данной точке кристалла, то обе эти характеристики могут быть изображены линией  $1'-7-8-2'$ . Как видно из рис. 10, *а*, центральная часть рассматриваемой грани  $5-6$  и ее периферии  $5-1'$  и  $6-2'$  оказались в окружении различного по составу и температуре расплава. Средняя часть грани соприкасается с расплавом, наиболее обогащенным примесями с  $K < 1$  и наиболее прогретым выделившейся теплотой кристаллизации. Вершины грани (точки  $1'$  и  $2'$ ) окружены расплавом практически исходного состава и температуры. Соответственно рост середин граней (участки типа  $5-6$ ) должен замедляться, поскольку температура ликвидуса расплава здесь снизилась из-за обогащения легкоплавкими примесями, а действительная температура повысилась из-за выделения теплоты кристаллизации. Рост кристалла у вершин будет происходить практически под действием первоначального переохлаждения, т.е. с большей скоростью. Все это приведет к тому, что из вершин начнут разрастаться выступы, будущие стволы дендритов, кристалл будет терять полногранную форму и принимать облик дендрита. Боковые ветви на стволах дендрита начнут появляться тогда, когда ствол удлинится настолько, что выйдет из поля действия диффузионного и прогретого слоя перед гранями, образующими бывшую вершину кристалла, из которой растет ствол (см. рис. 10, *б*). Следующая боковая ветвь на стволе сможет образоваться на некотором удалении от предыдущей по тем же причинам.

Важнейшая характеристика дендритной кристаллизации и образующейся при этом дендритной структуры – величина дендритной ячейки или дендритный параметр  $d$  (см. рис. 8). Общей характеристикой дендритной кристаллизации и структуры – обратная связь между размером дендритной ячейки и скоростью охлаждения (рис. 11). Впервые такая зависимость экспериментально была установлена В.И. Добаткиным для ряда алюминиевых сплавов. Особенность этой зависимости состоит в том, что она мало меняется при переходе от сплава к сплаву. Это объясняется тем, что решающая роль в образовании дендритов принадлежит диффузии в расплаве, а вели-

чина коэффициента диффузии во всех жидких металлах находится в достаточно узких пределах  $[(1 \dots 7)10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}]$ . Аналитическое выражение указанной зависимости имеет вид  $dV_{\text{охл}}^n = A$  или  $\lg d = \lg A - n \lg V_{\text{охл}}$  где  $n = 0,33 \dots 0,5$ . Обычно размер дендритной ячейки в литых заготовках составляет 20...300 мкм, и он тем меньше, чем больше была скорость охлаждения при кристаллизации сплава.

### Оборудование, приборы и материалы

**Оборудование.** Высокотемпературная печь сопротивления, потенциометр КСП-4, микроскоп МИМ7, термопары, огнеупорный тигель, клещи, ножовка по металлу, комплект наждачной бумаги, сплав Cu – 10 % Mn (рис. 12).

### Порядок проведения работы

1. Сделать три навески из сплава Cu – 10 % Mn по 30 – 40 г и погрузить в огнеупорный тигель.
2. Присыпать образец стекольным боем толщиной 7 – 10 мм.
3. Установить три тигля с шихтой в печь сопротивления и включить нагрев до температуры на 100 °C выше ликвидуса сплава.
4. Выдержать при заданной температуре образцы в течение 15 мин.
5. Извлечь первый тигель с расплавом и установить на огнеупорную подставку (шамотный кирпич). Одновременно опустить в расплав термопару в защитном колпачке (кварцевый или алундовый) и производить замер скорости охлаждения с помощью прибора КСП-4.

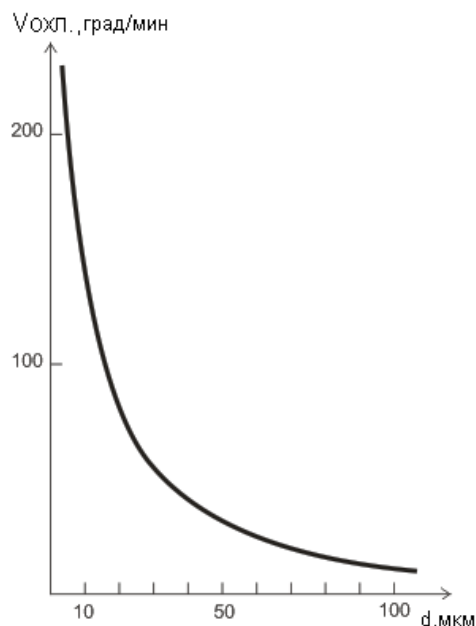


Рис. 11. Зависимость среднего размера дендритной ячейки ( $d$ ) от скорости охлаждения сплава ( $V_{\text{охл}}$ )

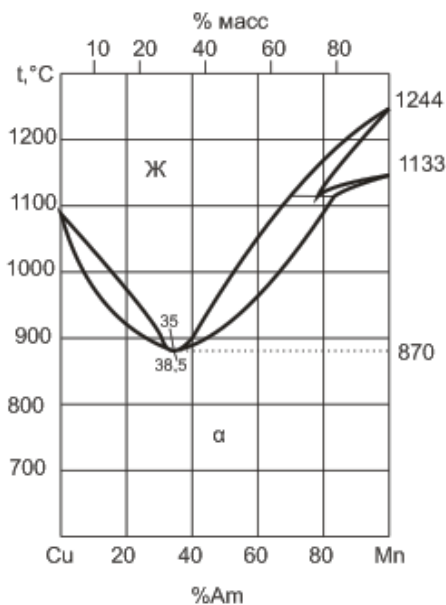


Рис. 12. Диаграмма фазового равновесия Cu – Mn

6. Второй тигель с расплавом поставить на металлическую плиту и произвести замер скорости охлаждения по п. 5.
7. Третий образец с расплавом охлаждать совместно с печью, отключив нагрев. Скорость охлаждения сплава определить в температурном интервале кристаллизации сплава от температуры ликвидуса до температуры неравновесного солидуса ( $870\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) по световой индикации на печи.
8. После охлаждения до комнатной температуры образцы разрезать на две равные части и приготовить металлографические шлифы.
9. Определить средний размер дендритных ячеек в каждом образце, замерив 50 – 60 дендритных ячеек.
10. Построить график зависимости  $d_{\text{ср}} = f(V_{\text{охл}})$ .
11. Сфотографировать характерные участки микроструктур на шлифах.

### Содержание отчета

1. Краткое описание образования дендритов при кристаллизации сплавов.
2. Зарисовать из рис. 12 диаграмму фазового равновесия системы Cu – Mn и определить для сплава Cu – 10 % Mn температуры ликвидуса ( $t_{\text{л}}$ ), солидусов равновесного ( $t_{\text{с.р}}$ ) и неравновесного ( $t_{\text{с.н}}$ ), определить равновесный коэффициент распределения марганца при  $t_{\text{л}}$  и  $t_{\text{с.р}}$ . Определить для сплава Cu – 10 % Mn максимальный коэффициент ликвации марганца по формуле  $K_{\text{л}} = \frac{C_{\text{ТВ}} (\text{при } t_{\text{л}})}{C_{\text{ТВ}} (\text{при } t_{\text{с.н}})}$ .
3. Сделать выводы.

### Контрольные вопросы

1. Кристаллы чистого висмута имеют форму и вид многогранника, а кристаллы чистой меди – дендритную. Чем это объясняется?
2. В образце обнаружена развитая дендритная структура. Какими были условия кристаллизации – равновесными или неравновесными?
3. При выявлении микроструктуры в разных частях отливки обнаружено, что в одной части дендритная ячейка в 2 – 3 раза больше, чем в другой. Объяснить разницу.
4. Согласно равновесной диаграмме состояния количество эвтектической составляющей должно быть 40 %. Металлографический анализ показал 60 % эвтектики. Чем объяснить такое несовпадение?
5. Определить коэффициент распределения никеля в меди, если установлено, что в сплаве Cu – 10 % Ni в центре дендритной ячейки содержится 15 % Ni.

## **Лабораторная работа № 6**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ И СТРОЕНИЯ ПЕРЕХОДНОЙ (ЖИДКО-ТВЕРДОЙ) ОБЛАСТИ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ ОТЛИВОК**

#### **Цель работы:**

Научиться определять строение переходной (жидко-твердой) области в затвердевающих отливках в зависимости от вида диаграммы состояния и устанавливать взаимосвязь с жидкотекучестью, образованием пористости и раковин в отливках, развитием микро- и макроликвации.

#### **Общие сведения**

Величина переходной жидко-твердой области определяется расстоянием, на котором в затвердевающей отливке находятся изотермы ликвидуса и солидуса сплава в направлении, обратном теплотоку, т.е. в направлении градиента температур. Представляется очевидным, что чем больше температурный интервал кристаллизации сплава, тем в общем случае значительно больше величина (ширина) переходной области. Величина переходной области зависит также от интенсивности передачи тепла в системе отливка – литейная форма. Чем интенсивнее отвод тепла, тем меньше ширина переходной области. В случае очень малой интенсивности теплоотвода переходная область распространяется на всю толщину отливки, при этом нередко ситуация, когда в центре отливки температура уже опустилась ниже ликвидуса сплава, а на поверхности отливки она ещё не достигла солидуса.

Переходную область в общем случае можно разделить на две части – жидко-твёрдую и твёрдо-жидкую. Жидко-твёрдой называют верхнюю часть переходной области, примыкающую к изотерме ликвидуса, где количество твёрдой фазы (или нескольких твёрдых фаз) настолько мало, что не возникает единый каркас из кристаллов. Сплав ведёт себя здесь как жидкость. Твёрдо-жидкая часть переходной области расположена в нижней её части и примыкает к изотерме солидуса. В этой части имеется единый каркас из сросшихся кристаллов. Поэтому сплав здесь ведёт себя как твёрдое тело. Жидкость в твёрдо-жидкой части переходной области образует систему каналов и изолированных включений жидкости в массе кристаллов.

Многие свойства литых заготовок, в первую очередь плотность (отсутствие усадочной пористости), а также макроструктура связаны с размерами переходной области. В общем случае стремятся обеспечить возможно меньшие размеры этой области, главным образом, путём усиления теплоотвода литейной формой, а также за счёт уменьшения температурного интервала кристаллизации сплава. Последнее возможно осуществить, лишь изменяя состав сплава.

Строение переходной области, т.е. распределение в ней жидкой и твёрдой фаз (далее для простоты будем говорить о переходной области в отливках из двухкомпонентных сплавов твёрдых растворов, а также с эвтектическим, перитектическим и монотектическим превращениями) определяется распределением температуры в переходной области и характером кристаллизации сплава. Рассмотрим строение переходной области в отливке, получаемой из разных сплавов  $C_0$ , имеющих одинаковый равновесный температурный интервал кристаллизации (рис. 13). Примем, что к рассматриваемому моменту затвердевание происходило путём роста столбчатых кристаллов. Примем также, что в переходной области наблюдается линейная зависимость температуры от расстояния, причём градиент температуры во всех случаях одинаков.

Если бы имела место равновесная кристаллизация, то в принятых условиях переходные области в отливках в случаях  $a, б, в, г, д$  на рис. 13 были бы равными по размерам. Их строение будет также одинаковым, если коэффициенты распределения второго компонента в соответствующих системах равны и постоянны или меняются от ликвидуса до солидуса в рассматриваемых сплавах идентичным образом. Именно такой случай изображён на рис. 13,  $a, в, г, д$ , где коэффициент распределения меньше единицы. В связи с этим темп кристаллизации сплавов велик вблизи ликвидуса и мал вблизи солидуса. Поэтому массовая доля твёрдой фазы интенсивно нарастает в верхней части переходной области, а с приближением температуры к солидусу интенсивность этого процесса снижается. В нижней части переходной области жидкая фаза имеет вид каналов и изолированных включений жидкости в обширных участках твёрдой фазы. Очевидно, что в рассматриваемых случаях жидко-твёрдая часть переходной области по объёму меньше, чем твёрдо-жидкая.

Для развития столбчатой структуры такое строение переходной области достаточно благоприятно. Дополнительные кристаллы, ме-

шающие росту столбчатых кристаллов, могут возникать в переохлаждённых слоях расплава, окружающих существующие и растущие кристаллы. Объём этих слоёв незначительный, поскольку вообще массовая доля расплава в переходной области невелика. Наиболее вероятно появление дополнительных кристаллов в нижней, твёрдо-жидкой части переходной области в тонких прослойках расплава. Такие зародившиеся кристаллы не могут достичь сколько-нибудь значительных размеров, потому что жидкости здесь очень немного. В итоге оказывается, что ориентированная структура практически задаётся в верхней части переходной области, а возникшие дополнительные кристаллы будут иметь вид небольших включений по границам столбчатых кристаллов.

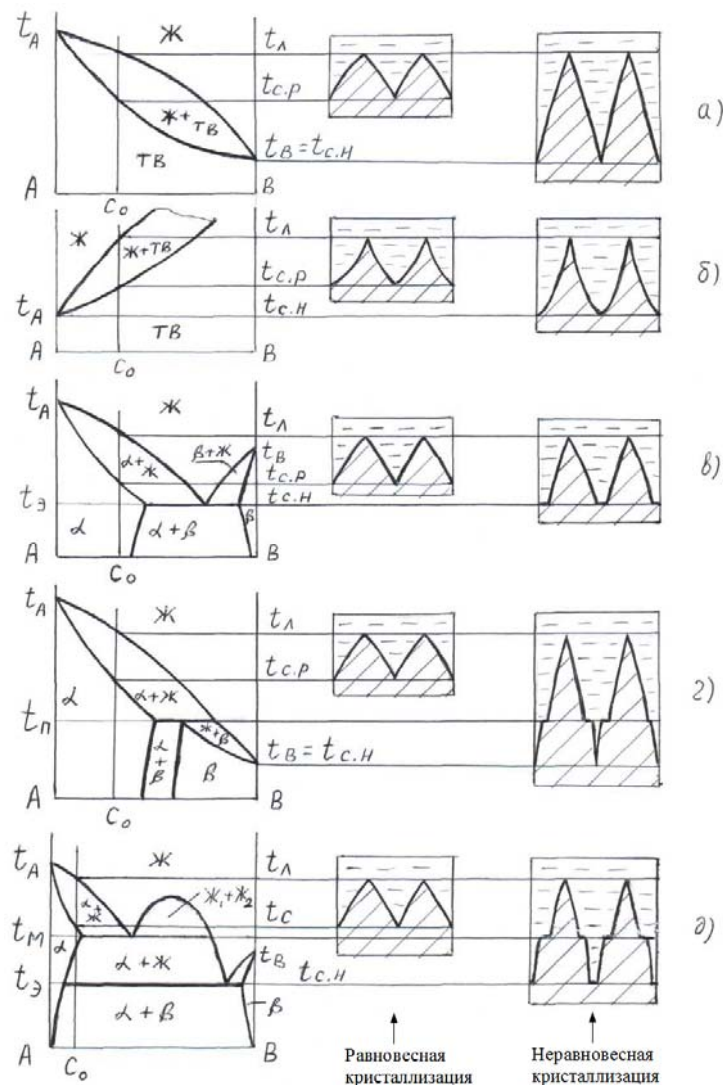


Рис. 13. Строение переходной области в затвердевающей отливке из сплавов  $C_0$  в различных системах при равновесной и неравновесной кристаллизации

Однако наличие протяжённой твёрдо-жидкой области и соответственно возникновение изолированных микрообъёмов жидкости приводит к тому, что эти изолированные участки при окончательной кристаллизации остатков жидкости не могут компенсировать усадочные процессы, и в каждом таком участке однозначно будет образована микропора.

Иное положение создаётся, если сплав имеет коэффициент распределения больше единицы (рис. 13, б). Темп кристаллизации сплавов типа  $C_0$  мал у ликвидуса и велик у солидуса. В связи с этим верхняя жидко-твёрдая часть переходной области будет велика, а нижняя твёрдо-жидкая – мала. Поскольку в общем объёме переходной области доля жидкости значительна, вероятность появления новых кристаллов весьма велика.

Появившиеся в верхней жидко-твёрдой части переходной области новые кристаллы имеют возможность расти (здесь много жидкости) и потому в большей степени, чем в случаях *a*, *в*, *г*, *д*, нарушают развитие столбчатой структуры и увеличивается вероятность образования в отливке равноосной структуры.

Очень важным является то обстоятельство, что неблагоприятная ситуация для развития ориентированной структуры в отливках из сплавов с коэффициентом распределения больше единицы сохраняется и при малых интервалах кристаллизации сплавов, когда содержание второго компонента невелико.

Положительным моментом данной переходной области является малая вероятность образования микропористости в литой заготовке и получение значительно плотной отливки, так как изолированные объёмы жидкости практически отсутствуют.

В реальной обстановке всегда происходит неравновесная кристаллизация. Если принять, что имеет место процесс, когда  $D_{\text{ТВ}} = 0$ ,  $D_{\text{ж}} \rightarrow \infty$ , то в случаях *a*, *в*, *г*, *д* произойдёт заметное расширение переходной области из-за снижения температуры окончания кристаллизации сплавов. Неравновесный солидус снизится до температуры плавления компонента *B* в случаях *a* и *г* и до эвтектической температуры в случае *в* и *д*. Однако строение переходной области принципиально не изменится. По-прежнему основная масса твёрдой фазы будет выпадать в верхней части переходной области. Возникающие дополнительные кристаллы не могут достигать значительных размеров, по-

скольку доля жидкости в переходной области невелика. В итоге сохраняются благоприятные условия для развития столбчатых кристаллов и образования микропористости.

Если принять во внимание, что в действительности твёрдая фаза имеет вид дендритов (это возможно лишь при  $D_{\text{ж}} < \infty$ ), то условия роста дополнительных кристаллов ещё более ограничиваются. Из-за дисперсности дендритной структуры, определяемой разветвлённостью дендритов, прослойки жидкой фазы оказываются очень небольшими, и появившиеся дополнительные кристаллы ещё более ограничены в своём развитии.

Усиление теплоотвода будет оказывать благоприятное действие для получения ориентированной структуры в отливках из сплавов систем, изображённых на рис. 13, *а, в, г, д*, поскольку при этом будет возрастать градиент температуры в переходной области и соответственно будут сокращаться её размеры (ширина). Температурный интервал кристаллизации сплавов при этом практически меняться не будет, так как неравновесный солидус при всех условиях будет близок к предельно низкому значению к  $t_{\text{В}}$  или  $t_{\text{э}}$ .

В случае отливок из сплавов с  $K > 1$  (см. рис. 13, *б*) усиление теплоотвода также сопровождается сокращением размеров переходной области. Однако неблагоприятные условия для получения ориентированной структуры если и меняются к лучшему, то незначительно, поскольку характер кристаллизации сплавов сохраняется прежним. В переходной области по-прежнему большую долю объёма занимает жидкость, где могут возникать и развиваться дополнительные кристаллы, нарушающие ориентированную структуру, что приводит к образованию плотной равноосной структуры.

Таким образом, при всех условиях отвода тепла вероятность получения столбчатой или крупнокристаллической структуры в отливках больше при использовании сплавов с  $K < 1$  (см. рис. 13, *а, в, г, д*), а при использовании сплавов с  $K > 1$  (см. рис. 13, *б*) наиболее вероятно образование мелкой равноосной структуры.

Показанное влияние переходной области на возможность получения отливок со столбчатой или равноосной структурами из сплавов с разным характером кристаллизации позволяет предложить меры, направленные на повышение такой возможности путём дополнительного легирования сплавов.

## Оборудование, приборы и материалы

Печь сопротивления камерная, прибор КСП-4, блок термопар, тигель графитошамотовый, сплавы Al – Si, Al – Cu.

## Порядок проведения работы

### Теоретическая часть

1. Преподаватель указывает каждому студенту состав сплава.
2. По рис. 14 – 19 определить для своего сплава следующие характеристики:  $t_{\text{л}}$  – температуру ликвидуса,  $t_{\text{с.р}}$  – температуру равновесного солидуса,  $t_{\text{с.н}}$  – температуру неравновесного солидуса,  $\delta t_{\text{р}}$ ,  $\delta t_{\text{н}}$  – величину равновесного и неравновесного интервала кристаллизации,  $K = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{ж}}$  – равновесный коэффициент распределения легирующего компонента при  $t_{\text{л}}$  и  $t_{\text{с.р}}$ .
3. Определить 5 – 7 значений масс жидкой и твердой фаз в интервале кристаллизации по формулам:
$$m_{\text{ж}} = \frac{C_{\text{о}} - C_{\text{ТВ}}}{C_{\text{ж}} - C_{\text{ТВ}}}; \quad m_{\text{ТВ}} = \frac{C_{\text{ж}} - C_{\text{о}}}{C_{\text{ж}} - C_{\text{ТВ}}}.$$
4. Начертить строение переходной (жидко-твердой) области в отливках при наличии трех значений температурных градиентов. Величина переходной области определяется по формуле  $h = \delta t_{\text{р}}/G$ , где  $G$  – температурный градиент (град/мм), величину  $G$  задает преподаватель.

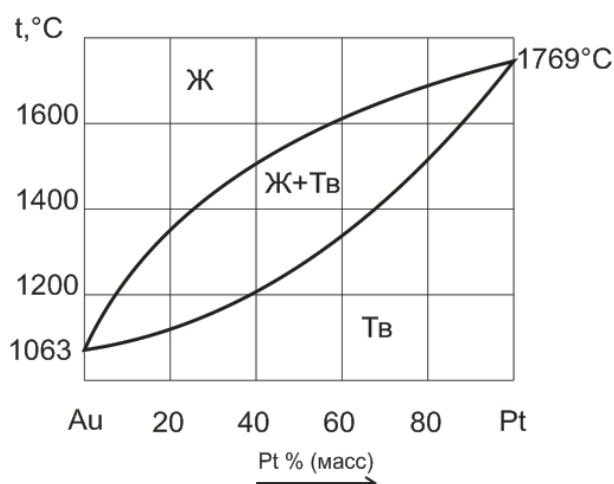


Рис. 14. Диаграмма фазового равновесия системы Au – Pt

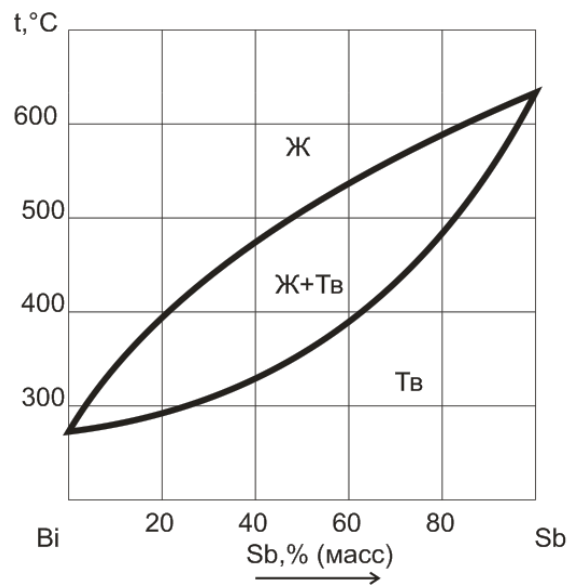


Рис. 15. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{Bi} - \text{Sb}$

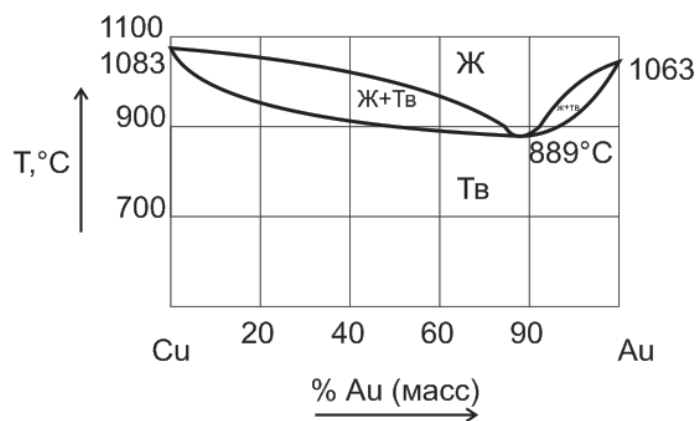


Рис. 16. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{Cu} - \text{Au}$

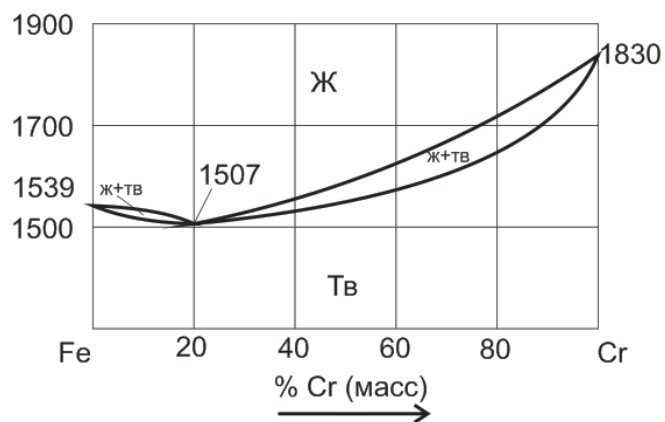


Рис. 17. Диаграмма фазового равновесия системы  $\text{Fe} - \text{Cr}$

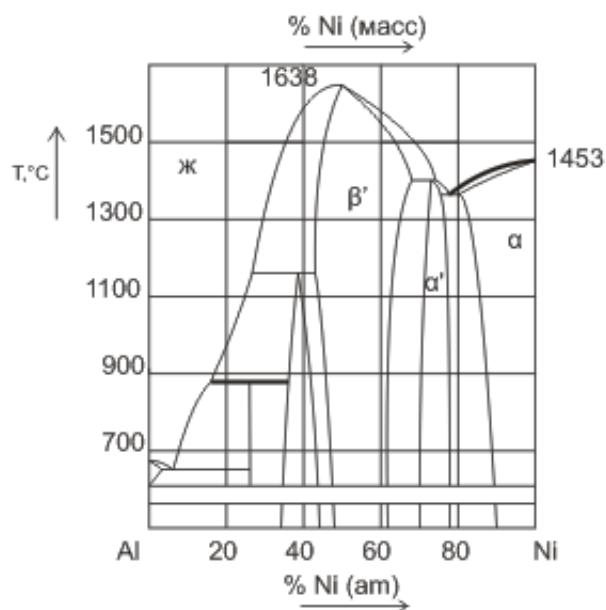


Рис. 18. Диаграмма фазового равновесия системы Al – Ni

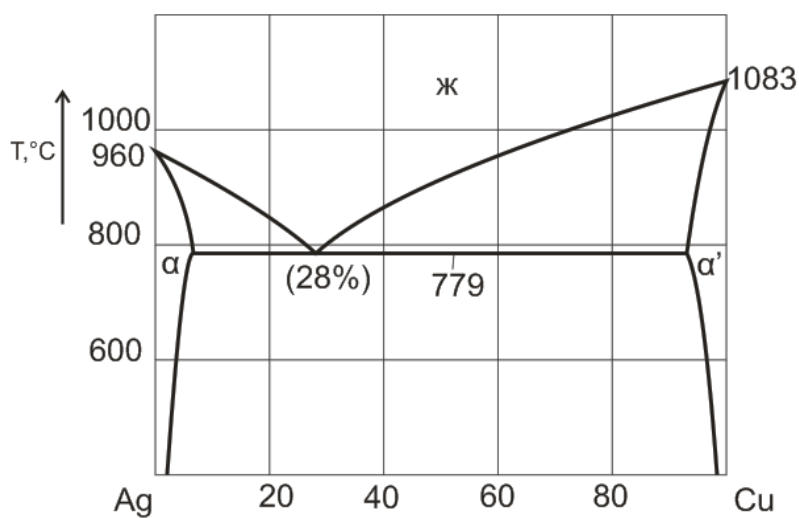


Рис. 19. Диаграмма фазового равновесия системы Ag – Cu

### Экспериментальная часть

1. Расплавить сплав Al – Si или Al – Cu в графитошамотовом тигле.
2. Подготовить блок термопар, помещенный в защитный чехол из кварца и подключенный к прибору КСП-4. Количество термопар от 3 до 6 шт.

3. Поставить цилиндрическую песчано-глинистую форму диаметром 40 и высотой 150 мм на стальную подставку. Температура формы  $600 \pm 10$  °С, температура стальной подставки  $25 \pm 5$  °С.
4. В полость формы установить термопарный блок в защитном чехле. Горячий спай термопар расположить на разной высоте от охлаждающей плиты. Включить прибор КСП-4 и залить форму сплавом.
5. Произвести запись температурных кривых охлаждения до температуры 400 – 450 °С.
6. Произвести расшифровку записей и построить графики зависимости  $t$  (°С) –  $\tau$  (мин) для каждой термопары. Определить скорость охлаждения сплава на различной высоте от охлаждающей плиты.
7. Построить график продвижения изотерм  $t_{\text{л}}$ ,  $t_{\text{с.р}}$ ,  $t_{\text{с.н}}$  в зависимости от расстояния от охлаждающей плиты. Определить величину переходной (жидко-твердой) области в различных частях затвердевающей отливки.

### **Содержание отчета**

1. Краткое описание теоретической части.
2. Расчетные данные по определению составов фаз и масс в интервале кристаллизации для своего сплава. Графическое изображение переходной области при заданном температурном градиенте.
3. Графики кривых охлаждения отливки.
4. График продвижения изотерм  $t_{\text{л}}$ ,  $t_{\text{с.р}}$ ,  $t_{\text{с.н}}$  в отливке и результаты по определению высоты переходной области в отливке.
5. Собственные выводы по полученным результатам, возможным литейным свойствам сплава и образованию литейных дефектов в отливке.

### **Контрольные вопросы**

1. Какими методами можно определить протяженность переходной двухфазной области в затвердевающей отливке?
2. Какие принципиальные отличия в строении переходных двухфазных областей наблюдаются в отливках из сплавов Cu – 8 % Mn и Cu – 10 % Ni, и каким образом это отразится на качестве литой заготовки?
3. Какими внешними факторами можно влиять на размеры переходной области в затвердевающей отливке?
4. Интервал кристаллизации сплава равен 75 К. Определить протяженность переходной (жидко-твердой) области в отливке, если известно, что температурный градиент равен 10 К/мм.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Пикунов, М. В. Плавка металлов. Кристаллизация сплавов. Затвердевание отливок : учеб. пособие / М.В. Пикунов. – М. : МИСиС, 2005. – 416 с. – ISBN 5-87623-141-х.
2. Смитлз, К. Дж. Металлы : справочник / К. Дж. Смитлз ; пер. с англ. – М. : Metallurgia, 1980. – 445 с.
3. Захаров, А. М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем : учеб. пособие / А.М. Захаров. – М. : Metallurgia, 1980. – 239 с. – ISBN 5-229-00517-3.
4. Петров, Д. А. Двойные и тройные системы : монография / Д.А. Петров. – М. : Metallurgia, 1986. – 255 с.
5. Пикунов, М. В. Кристаллизация сплавов и направленное затвердевание отливок : монография / М.В. Пикунов, И.В. Беляев, Е.В. Сидоров. – Владимир, 2002. – 214 с. – ISBN 5-89368-272-6.
6. Сидоров, Е. В. Отливки магнитов с монокристаллической и столбчатой структурами. Теория и практика изготовления : монография / Е.В. Сидоров. – Владимир, 2007. – 163 с. – ISBN 978-5-8311-0308-3.
7. Новиков, И. И. Металловедение : учебник. В 2 т. Т. 1 / И.И. Новиков, В.С. Золоторевский, В.К. Портной [и др.]. – М. : МИСиС, 2009. – 490 с. – ISBN 978-5-27623-191-в.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Общие организационные положения.....                                                                                              | 3         |
| <i>Лабораторная работа № 1. Исследование поверхностных явлений в расплавленных металлах.....</i>                                  | <i>4</i>  |
| <i>Лабораторная работа № 2. Дифференциально-термический анализ.....</i>                                                           | <i>12</i> |
| <i>Лабораторная работа № 3. Исследование кинетики растворения твердых металлов в металлических расплавах.....</i>                 | <i>18</i> |
| <i>Лабораторная работа № 4. Построение диаграммы фазового равновесия сплавов сурьма – свинец термическим методом.....</i>         | <i>24</i> |
| <i>Лабораторная работа № 5. Исследование дендритной структуры сплавов.....</i>                                                    | <i>28</i> |
| <i>Лабораторная работа № 6. Определение величины и строения переходной (жидко-твердой) области при затвердевании отливок.....</i> | <i>34</i> |
| Библиографический список.....                                                                                                     | 43        |

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ  
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЛИТЕЙНОГО  
ПРОИЗВОДСТВА. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ  
СИСТЕМ И ПРОЦЕССОВ»

Составитель  
СИДОРОВ Евгений Васильевич

Ответственный за выпуск – зав. кафедрой профессор В.А. Кечин

Подписано в печать 05.04.10.  
Формат 60х84/16. Усл. печ. л. 2,79. Тираж 50 экз.  
Заказ  
Издательство  
Владимирского государственного университета.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.