

Лабораторна робота № 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗМОЧУВАННЯ ТВЕРДИХ ТІЛ РОЗПЛАВАМИ МЕТАЛІВ ТА СПЛАВІВ

1 Загальні положення

У технології порошкової металургії при виробництві різноманітних матеріалів мають місце технологічні процеси, коли під час спікання (або інших операцій) в матеріалах присутня рідка фаза (розплави металів або сплавів, інших легкоплавких компонентів композиційного матеріалу), наявність якої прискорює процеси ущільнення порошкових композиційних матеріалів, сприяє отриманню стовідсоткової щільності матеріалів, прискорює процеси утворення заданої структури кінцевого матеріалу за рахунок перекристалізації через рідку фазу та багато іншого. Рідка фаза присутня також у багатьох випадках при напилюванні покриттів, особливо з композиційних матеріалів. У багатьох цих випадках заданої структури та властивостей кінцевого виробу можливо досягти тільки при наявності змочування рідкою фазою твердої.

Умовою змочування рідиною твердої поверхні є зменшення вільної енергії системи при збільшенні площини контакту рідини і твердої поверхні. У цьому випадку умовою змочування і розтікання рідкої фази по поверхні твердої буде:

$$dF < 0 \quad (3.1)$$

Якщо позначити $\sigma_{\delta\alpha}$ – поверхневу енергію на межі рідина-газ, $\sigma_{\delta\alpha}$ – поверхневу енергію на межі тверде тіло-газ, $\sigma_{\delta\delta}$ – поверхнева енергія на межі тверде тіло-рідина, а $S_{\delta\alpha}$, $S_{\delta\alpha}$, $S_{\delta\delta}$ – відповідно площі поверхонь розділу рідина-газ, тверде тіло-газ, тверде тіло-рідина, то зміна вільної енергії буде

$$dF = dS_{\delta\alpha} \cdot \sigma_{\delta\alpha} + dS_{\delta\alpha} \cdot \sigma_{\delta\alpha} + dS_{\delta\delta} \cdot \sigma_{\delta\delta}, \quad (3.2)$$

З огляду на те, що між змінами площ при розтіканні має місце зв'язок

$$dS_{\delta\tilde{a}} = dS_{\delta\delta} = -dS_{\delta\tilde{a}}$$

одержимо умову розтікання (змочування)

$$\sigma_{\text{рГ}} + \sigma_{\text{тр}} - \sigma_{\text{тГ}} < 0 \quad (3.3)$$

Якщо $dF > 0$, то рідина утворить на твердій поверхні краплю (рис. 3.1, 3.2)

В більшості технологічних процесів, зокрема в процесі спікання порошкових матеріалів за участю рідкої фази, мають справу з контактним змочуванням. Мірою контактного змочування є крайовий кут змочування на межі стикання трьох фаз: газу, рідини і твердого тіла.



1 – 0 хв. (відсутнє змочування); 2 – 15 хв. (змочування присутнє); 3 – 30 хв. (практично повне змочування)

Рисунок 3.1 – Кінетична залежність кута змочування карбіду ванадію розплавом самофлюсівного сплава на основі заліза при температурі 1300 °С

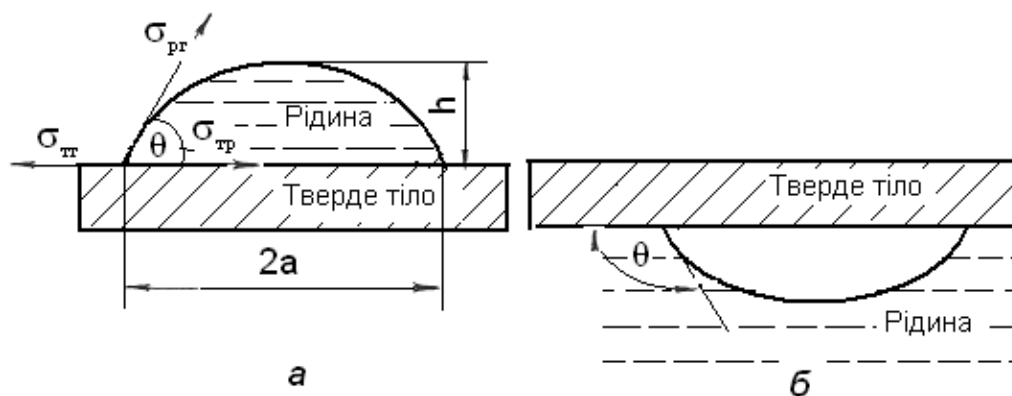


Рисунок 3.2 – Схема рівноваги краплі рідини на твердій поверхні (а) і бульбашки газу всередині рідини (б)

Якщо тверде тіло являє собою гладеньку, однорідну за хімічним складом абсолютно жорстку площину і не розчиняється в рідині, то термодинамічну рівновагу краплі рідини на твердій поверхні, розміщеній горизонтально, можна визначити за схемою, показаною на рисунку 3.2.

У випадку, коли крапля змочує тверду поверхню, вона набуває форми тіла обертання (рис. 3.2., а). Кут θ , утворений дотичною до поверхні рідини і змоченої поверхні твердого тіла являє собою крайовий кут. Він завжди відраховується від дотичної в бік рідини. Лінія, що утворює основу краплі і по якій стикаються всі фази системи (тверде тіло, газ, рідина), називається лінією змочування. Коли вона замикається, її називають периметром змочування.

Подібним чином визначають крайовий кут і при контактуванні бульбашки газу, що знаходиться в рідині, з поверхнею твердого тіла (рис. 3.2, б). Отже, крайовий кут – це кут нахилу поверхні рідини до поверхні твердого тіла, яка змочена цією рідиною.

Використовуючи геометричні параметри сегмента, який утворює крапля рідини на твердій поверхні та з урахуванням векторів поверхневих сил умовою рівноваги рідини краплі на поверхні твердого тіла буде вираз:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тр}}{\sigma_{рг}}, \quad (3.4)$$

де $\sigma_{тг}$, $\sigma_{тр}$, $\sigma_{рг}$ – поверхневі натяги на відповідних трьох між фазних межах: тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина і рідина – газ.

Необхідно відзначити, що залежно від термодинамічних властивостей системи крайові кути бувають рівноважними і нерівноважними. Рівноважний крайовий кут θ_0 залежить тільки від поверхневих натягів на межах розділення фаз, що беруть участь у змочуванні. Тому крайовий кут для кожної системи за заданих зовнішніх умов рівноваги має одне визначене значення.

Нерівноважними крайовими кутами називають кути відхилення системи від стану термодинамічної рівноваги. Інколи такі кути на відміну від рівноважних називають контактними.

Крайові кути, які змінюються в процесі розтікання рідини по твердій поверхні, називаються динамічними (θ_d). Для таких кутів особливістю є те, що їх зміна відбувається при переміщенні периметру (лінії) змочування. Залежність динамічних крайових кутів від часу являє собою швидкість розтікання рідини.

Розрізняють три основні випадки залежно від значення рівноважного крайового кута:

- 1) крайовий кут тупий ($180^\circ > \theta > 90^\circ$) – рідка фаза не змочує тверду;
- 2) крайовий кут гострий ($90^\circ > \theta > 0^\circ$) – змочування або обмежене змочування;
- 3) рівноважний крайовий кут не встановлюється, крапля розтікається в тонку плівку – повне змочування.

Найчастіше для вимірювання крайових кутів змочування твердих тіл металевими розплавами застосовують метод лежачої краплі. Для цього крайовий кут вимірюють по куту, який утворює поверхня твердого тіла з дотичною до поверхні краплі в точці їх стикання (рис. 3.2).

Для цього оптично за допомогою гоніометра, рентгенівського або γ -випромінювання, а частіше шляхом фотографування вивчається профіль краплі і поверхні твердого тіла біля периметра змочування. Зображення проектується в напрямі перпендикулярному до осі обертання (паралельно площині твердої поверхні), на площину, паралельну осі обертання краплі.

Крім звичайного методу проведення дотичної до контуру краплі, крайовий кут можна вирахувати із розмірів – висоти h і діаметра периметра змочування $2a$ – за формулами для сферичного сегмента (допускаючи, що поверхня краплі сферична) (рис.3.2):

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2ha}{a^2 - h^2} \quad (3.5)$$

Або з об'єму краплі V і її висоти h :

$$\cos \theta = 1 - \frac{3\pi h^2}{3V + \pi h^3} \quad (3.6)$$

Переваги методу лежачої краплі – принципова простота, невеликі кількості матеріалу рідкої і твердої фаз, проста форма підкладки твердого тіла. А головне, що метод не потребує безпосереднього доступу до зразка під час вимірювання, допускається вимірювання на значних відстанях від об'єкта.

Недоліком цього методу є те, що поверхня рідини не обновляється і вона акумулює забруднення та домішки. Незважаючи на це, в разі додержання спеціальних заходів чистоти і досконалості в підготовці експерименту метод лежачої краплі для вимірювання поверхневого натягу і визначення крайового кута найбільш придатний під час дослідження адгезії і змочування в системі тверде тіло – металевий розплав.

Однією з найважливіших умов контактної взаємодії при змочуванні і можливості створення композитів типу керметів з компонентів керамічна фаза – метал є утворення міцного зв'язку на межі фаз. Він може бути оцінений величиною роботи адгезії, яка дорівнює роботі розділення фаз по їх межі.

Адгезія є результатом міжмолекулярної взаємодії, іонного або металічного зв'язку. Для межі тверде тіло – рідина робота адгезії визначається за рівнянням Допре [6]:

$$W_a = \sigma_{\text{тр}} + \sigma_{\text{рр}} + \sigma_{\text{тр}} \quad (3.7)$$

Ураховуючи, що з рівняння (5.1):

$$\sigma_{\text{тр}} - \sigma_{\text{тр}} = \cos \theta \sigma_{\text{рр}} \quad (3.8)$$

шляхом підстановки (3.7) в (3.8) отримуємо просте рівняння для визначення роботи адгезії:

$$W_a = \sigma_{\text{рр}} (1 + \cos \theta) \quad (3.9)$$

З останнього виразу випливає, що робота адгезії, а отже, і міцність зв'язку на межі фаз тим більша, чим менший крайовий кут змочування.

За кімнатної температури, коли фази (A і B) перебувають у твердому стані, зв'язок на їх межах змінюється. Тоді робота адгезії одиниці площі

$$W_a = \sigma_A + \sigma_B - \sigma_{AB}, \quad (3.10)$$

де σ_A , σ_B , σ_{AB} – енергія фаз A , B і на межі фаз $A - B$ відповідно.

Робота когезії, тобто робота розділення однорідної фази визначається за формулою:

$$W_k = 2\sigma_{pg}. \quad (3.11)$$

Рівноважний крайовий кут змочування, що визначається співвідношенням сил зчеплення молекул рідини з твердим тілом і взаємним зчепленням молекул рідини та за відомих значень W_a і W_k може бути представленим також виразом:

$$\cos \theta = \frac{2W_a}{W_k} - 1 = \frac{W_a}{\sigma_{pg}} - 1 \quad (3.12)$$

Окрім крайового кута змочування, важливою характеристикою процесу взаємодії рідкої і твердої фаз є розтікання рідини по поверхні твердого тіла. З термодинамічної точки зору інтенсивність розтікання характеризується коефіцієнтом розтікання (ΔW). Його можна визначити зі співвідношення:

$$\Delta W = W_a - W_k = \sigma_{tr} - \sigma_{pg} - \sigma_{tp}. \quad (3.13)$$

2 Експериментальна частина

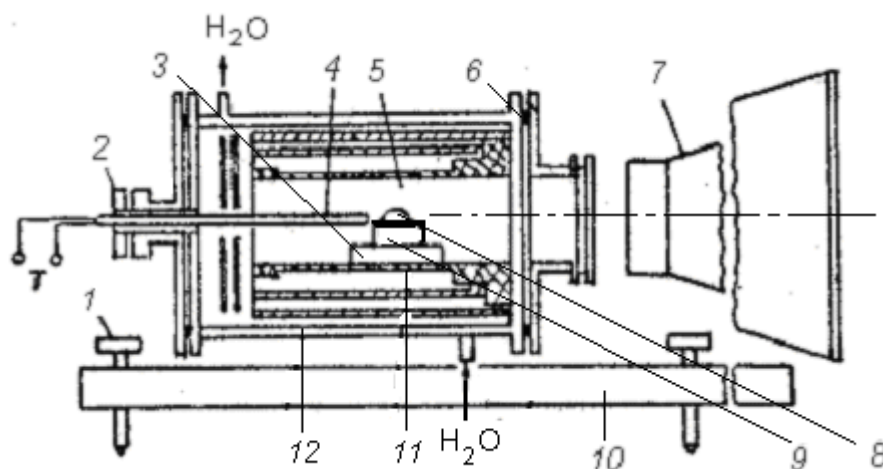
Мета роботи: Дослідити процес змочування матеріалів з різним типом хімічного зв'язку металевими розплавами; вивчити вплив складу розплаву, шорсткості поверхні підкладки, робочого середовища, температури і часу витримання на крайовий кут змочування.

Матеріали та устаткування: Порошки металів і сплавів, зразки з компактних матеріалів (металів, сплавів, оксидів, боридів, карбідів, нітридів і т. ін.), прес-форма, гідравлічний прес, технічні ваги, спеціальне обладнання для визначення крайового кута, фотокамера для фіксування форми краплі.

Порядок виконання роботи

Для визначення крайового кута змочування використовують метод лежачої краплі. Крайовий кут вимірюють в середовищі аргону. Із суміші порошоків легкоплавких металів (за вказівкою викладача) пресують циліндричні зразки $D = 2...3$ мм і $H = 2$ мм, які потім поміщають на

заздалегідь відшліфовану металеву, чи керамічну підкладку. Підготовлену таким чином систему встановлюють в спеціальну установку для визначення крайового кута змочування (рис.3.3).



- 1 – регулювальні гвинти; 2 – вакуумне ущільнення; 3 – керамічна підставка;
 4 – термопара; 5 – муфель; 6 – струмопідводи; 7 – фотоапарат;
 8 – зразок з матеріалу що плавиться; 9 – зразок з матеріалу що досліджується;
 10 – оптичний стілець; 11 – нагрівник; 12 – піч опору

Рисунок 3.3 – Схема установки для дослідження змочування поверхні твердих тіл розплавами металів та сплавів

Установка містить в собі піч опору 12, фотокамеру 7, оптичний стілець 10, пристрій для кріплення і юстирування підкладки 1, і систему очищення інертного газу. Зразок 9 з розміщеним на ньому зразком з легкоплавкого матеріалу 8 розміщується всередині муфеля 5 на керамічній підставці 3. Піч і фотоапарат змонтовані на оптичному стільці 10.

Перед умиканням нагрівника робочий простір муфеля 5 заповнюється аргоном до повного витіснення повітря.

Температура в печі установки повинна бути на 50...150°C вищою від температури плавлення легкоплавкої компоненти системи розплав – підкладка. Форму краплі на підкладці фотографують. Крайовий кут визначають безпосередньо за фотознімком вимірювальним мікроскопом, методом проведення дотичної до контуру краплі в точку перетину трьох поверхонь, як показано на рисунку 3.2.

Знаючи крайовий кут θ_0 і поверхневий натяг розплаву металу $\sigma_{рг}$, підставляючи їх значення у вираз (3.9), розраховують роботу адгезії W_a .

Обробка результатів

1. Коротко описати вплив різних факторів на крайовий кут змочування компактних матеріалів розплавами металів та сплавів.
2. Навести хід виконання роботи.
3. Розрахувати роботу адгезії розплаву на вивчених підкладках.
4. За результатами роботи побудувати графіки залежності крайового кута змочування від температури; часу витримки, хімічного складу розплаву і т. ін.

Обговорення результатів

Обговорити отримані результати з погляду фізико-хімічних основ міжфазної взаємодії на міжфазових межах системи тверде тіло – розплав – газ. Пояснити отримані результати з точки зору сучасних уявлень впливу різних факторів на змочування твердих поверхонь розплавами металів та сплавів.

Висновки. Зробити узагальнюючі висновки

Контрольні запитання

1. Що таке змочуваність і як вона визначається ?
2. Яка роль поверхневих явищ в технології порошкової металургії?
3. Як розрахувати роботу адгезії і роботу когезії?
4. Які фактори впливають на крайовий кут змочування і роботу адгезії?
5. Яка роль поверхневих явищ у процесах змочування?

Література: [1; 2; 6].

Список рекомендованої літератури

1. Порошковая металлургия и напыленные покрытия: Учебник для вузов /Под ред. А.Е. Митина. - М.; Металлургия, 1987. - 792 с
2. *Кипарисов С. С., Либенсон Г. А.* Порошковая металлургия. -М.: Металлургия, 1980. - 495 с.
3. *Скорород В. В.* Реологические основы процесса спекания. - К.: Наук. думка, 1972. - 191 с.
4. *Ивенсен В. А.* Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании. - М.: Металлургия, 1971. - 269 с.

5. Гегузин Я. Е. Физика спекания.-М.: Наука,1967.- 360 с.
6. Еременко В. Н., Найдич Ю. В., Лавриненко И. А. Спекание в присутствии жидкой металлической фазы. - К,: Наук, думка, 1968. -122 с.
7. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. - М.: Metallurgia, 1984. - 157 с.
8. Процессы массопереноса при спекании / Под ред. В.В. Скорохода. - К.: Наук, думка, 1987. - 150 с.
9. Сердюк Г. Г., Свистун Л. И. Технология порошковой металлургии. Часть 3. Спекание и дополнительная обработка: Учебное пособие. – Краснодар: Изд. ГО УВПО «КубГТУ», 2005. - 244 с.
10. Скороход В.В., Штерн М.Б. Технология процессов формования и спекания порошковых материалов.- Киев: Знание, 1985.- 19 с.
11. Самсонов Г.В., Ковальченко М. С. Горячее прессование. – Киев: Гостехиздат, 1962. - 264 с.
12. Солонин С. М. Современные представления о роли геометрического фактора при спекании в свете работ М. Ю. Бальшина //Порошковая металлургия. – 2003. – №11-12. – С. 32-37