

УДК 541.121

Козяровський Б. С., Федоренко В. В., Шутенко О. С., Дмитренко В. В.
Національний авіаційний університет, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗКИСНЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ У РІДКОМУ НІКЕЛІ МЕТОДОМ ЕРС

Отримано термодинамічні дані для систем Ni – O – M методом електрорушійних сил з твердим оксидним електролітом. Встановлено, що ряд металів знижує активність кисню, що зумовлено їх сильною спорідненістю з киснем. Показано, що продуктами розкиснення є стабільні оксиди відповідних металів.

Широке застосування сплавів у народному господарстві потребує розробки наукових основ одержання металічних матеріалів, що мають комплекс необхідних властивостей. Якість одержаних матеріалів багато в чому залежить від вмісту в них кисню, фосфору, сірки та інших неметалів, наявність яких погіршує їх властивості, що проявляється в утворенні пор, тріщин, зниженні пластичності та ковкості.

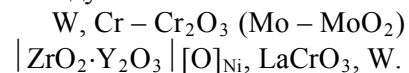
Великого значення у зв'язку з цим набувають операції, які дозволяють знижувати вміст розчинених газів – розкиснення, десульфурація.

Особливо важливим для цих процесів стає пошук елементів, наявність незначних кількостей яких знижує активності газів, сірки, водночас не погіршуючи, а бажано і поліпшуючи тепло- і електропровідність, механічні властивості. Неабияке значення тут має заміна дефіцитних металів більш доступними.

Кисень є однією з домішок у сплавах з нікелем, що негативно впливають на властивості

отримуваних металовиробів. Тому для створення науково обґрунтованих технологій, за допомогою яких можна знижувати рівень окиснюваності нікелю доцільно визначити термодинамічні властивості систем у рідкому стані.

Дослідження проводились методом калориметрії [1] та методом ЕРС з твердим електролітом $0,85 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,15 \text{ Y}_2\text{O}_3$ і електродами порівняння Cr – Cr_2O_3 , Mo – MoO_2 за допомогою ланцюга вигляду:



Дослідження проводились при температурі 1780 К. Отримані дані з параметрами взаємодії (e_{O}^{M}) систем наведені у табл. 1. Усі визначені параметри взаємодії характеризуються невеликими від'ємними величинами, що обумовлено сильною взаємодією з основними компонентами сплаву.

Таблиця 1

Термодинамічні властивості розплавів Ni – O – M

Металл	$- e_{\text{O}}^{\text{M}}$	$-\gamma_{\text{O}}(\text{M})$	$-\Delta G_{\text{O}(\text{M})}^{\circ}$ кДж/моль	h кДж/моль
Ti	0,4	$1,36 \cdot 10^{-3}$	174,3	8,3
Zr	0,7	$1,01 \cdot 10^{-4}$	214,8	8,0
Hf	1,0	$2,25 \cdot 10^{-5}$	235,1	8,8
V	0,54	$3,79 \cdot 10^{-3}$	158,7	6,1
Nb	0,26	$6,10 \cdot 10^{-3}$	151,0	7,0
Ta	0,12	$1,01 \cdot 10^{-3}$	143,1	3,2
Cr	0,1	$8,21 \cdot 10^{-2}$	101,5	1,4
Mo	0,04	$8,80 \cdot 10^{-2}$	109,4	1,6
W	0,024	$9,35 \cdot 10^{-2}$	108,5	1,5

Таблиця 2

**Розраховані константи розкиснення та оптимальний вміст металу
для систем Ni – O – Cr і Ni – O – Mo**

Система	$K_{\text{розк.}}$	$[\% \text{ M}]_{\text{опт.}}$	Включення
Ni – O – Cr	$7,6 \cdot 10^{-4}$	0,6	Cr ₂ O ₃
Ni – O – Mo	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,0	MoO ₂

Детальніше були вивчені системи Ni – O – Cr і Ni – O – Mo, для яких були розраховані константи розкиснення і активність, розчинність кисню та оптимальний вміст металів (табл. 2).

За розрахованими активностями кисню побудовано залежність $\ln a_{\text{O}}$ від відсотка вмісту метала-розкиснювача. За тангенсом кута нахилу цієї залежності визначено вид неметалічних включень. Для молібдену ця величина наближається до 1/2, що свідчить про утворення MoO₂, для хрому – значення тангенса наближається до 2/3, тобто хром виділяється у вигляді оксиду Cr₂O₃ (табл. 2).

Проведені дослідження термодинамічних властивостей кисню в розплавах Ni – O – M охоплюють область розчинів, розбавлених відносно компонента M. Значний інтерес

представляє оцінка активності кисню в широкому концентраційному інтервалі. Тепер відомі моделі, які дозволяють розрахувати коефіцієнти активності кисню в розплавах Ni – O – M, виходячи з відомих термодинамічних властивостей подвійних граничних систем Ni – O і M – O, зокрема, з даних $\gamma_{\text{O}}(\text{Ni})$ і $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$. Проте коефіцієнти активності кисню в рідких сплавах або невідомі, або недостатньо вивчені. Тому на підставі отриманих нами даних щодо термодинамічних властивостей рідких сплавів систем Ni – O – M розраховано коефіцієнти активності кисню в чистих легуючих компонентах $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$. Розрахунок проводили за наближеним рівнянням Вагнера [2]:

$$\gamma_{\text{O}}(\text{Ni} - \text{O} - \text{M}) = \left[\frac{1 - x_{\text{M}}}{\gamma_{\text{O}}(\text{Ni})^{\frac{1}{z}}} + \frac{x_{\text{M}}}{\gamma_{\text{O}}(\text{M})^{\frac{1}{z}}} \right]^{\frac{1}{z}},$$

де $\gamma_{\text{O}}(\text{Ni})$, $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$, $\gamma_{\text{O}}(\text{Ni} - \text{O} - \text{M})$ – коефіцієнти активності кисню в нікелі, металах і розплавах Ni – O – M.

Для розрахунків використовували експериментальні значення $\gamma_{\text{O}}(\text{Ni} - \text{O} - \text{M})$ і літературні $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$ [2]. На підставі одержаних значень визначили зміну енергії Гіббса реакції розчинення кисню в чистому рідкому компоненті M ($\Delta G_{[\text{O}]}^{\circ} = -R \cdot \ln(100/\gamma_{\text{O}})$).

За стандартний стан взято розчин кисню з концентрацією 1 % (ат.). Оскільки ряд металів при температурі дослідження знаходилися в твердому стані, розраховані значення $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$ необхідно віднести до рідких переохолоджених

металів. Одержані значення $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$ і $\Delta G_{\text{O}(\text{M})}^{\circ}$ наведено у табл. 1 Як бачимо, $\Delta G_{\text{O}(\text{M})}^{\circ}$ – значні від'ємні величини, що вказує на сильну взаємодію кисню з використаними розкиснювачами. Використовуючи літературні дані величини коефіцієнта активності кисню в рідкому нікелі [3] і визначені значення $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$, зроблений розрахунок коефіцієнтів активності кисню в потрійних розплавах Ni – O – M в областях складів $0 < x_{\text{M}} < 1$ за уточненим рівнянням Вагнера-Чанга:

$$\gamma_{\text{O}}(\text{Ni} - \text{M}) = \left\{ \sum_{i=0}^{i=Z} C_Z^i \left[\frac{(1-x_m)}{\Gamma_0(\text{Ni})} \right]^{Z-1} \cdot \left[\frac{x_m}{\Gamma_0(\text{M})} \right] \cdot \exp \left[\frac{(Z-i) \cdot i \cdot h}{2RT} \right] \right\}^{-1}$$

Координаційне число – Z , приймали рівним 6; h розраховували за кореляційною залежністю запропонованій Чангом [2]. Усі h для вивчених систем є невеликими додатними величинами (табл. 1). Одержані значення коефіцієнтів активності кисню в рідких сплавах систем Ni – O – M наведено на рисунку.

Характер зміни $\ln \gamma_{\text{O}}(\text{Ni} - \text{M})$ від складу розплаву для металів однієї групи аналогічний. У

всіх системах спостерігається плавна зміна коефіцієнтів активності кисню в розплавах Ni – O – M. Причому найбільше зменшення $\ln \gamma_{\text{O}}$ спостерігається для металів IVb-підгруп. І, навпаки, застосування VIb-металів обумовлює незначне збільшення коефіцієнтів активності кисню.

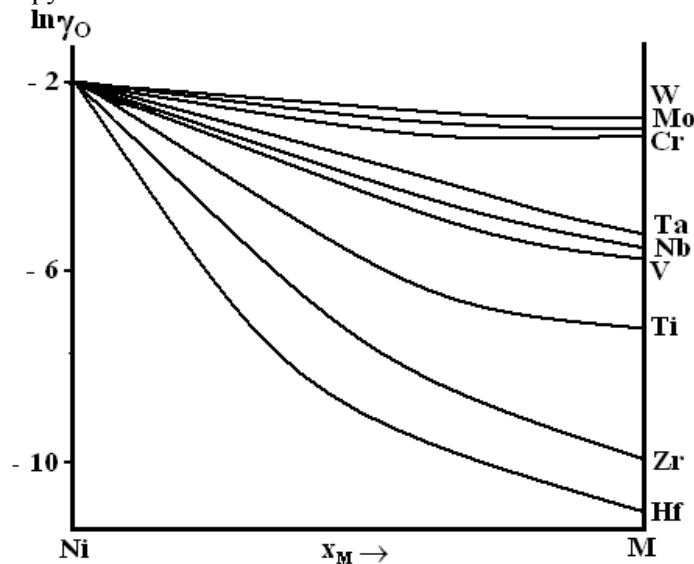


Рис.1 Залежність $\ln \gamma_{\text{O}}$ від мольної частки металу в системах Ni – O – M

Вигляд та розподіл неметалічних включень вивчені також методом рентгено-спектрального мікроаналізу. Згідно одержаних цим методом даних неметалічні включення у вигляді оксидів вилучаються з розплаву. При переході в твердий стан оксиди IVd-металів спливають на поверхню майже у повному об'ємі. Оксиди Vd-металів утворюють компактні включення, але з тіла сплаву майже не вилучаються. Утворювані оксиди VIд-металів розкидані по всьому сплаву у вигляді дрібнозернистих включень. Одержані цим методом результати збігаються з даними методу ЕРС.

Найкращими розкиснювачами для нікелевих розплавів є IVb-метали, утворювані оксиди яких спливають на поверхню, що дозволяє одержати

нікель високої чистоти. Проведене дослідження показало недоцільність використання як розкиснювачів VIb-металів.

Список літератури

1. Термодинаміка рідких сплавів систем Ni – O та Ni – O – M. /Шаркіна Н.О., Кудін В.Г., Судавцова В.С. //Вісник Київського університету. – 1995. –Вип. 33. –С. 153 – 157.
2. Chiang T., Chang Y.A. The Activity Coefficient of Oxygen in Binary Liquid Metal Alloys //Met.Trans. B. –1976. –V. 7, № 4. –P. 453 – 467.
3. Wagner C. The activity coefficient of oxygen and other nonmetallic elements in binary liquid alloys as a function of alloy composition //Acta. Met. –1973. – 21, № 9. –P. 1297 – 1303.