

УДК 541.121

Н.О. Шаркіна, к.х.н., доц.

## ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗКИСНЮВАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛІВ У РІДКОМУ НІКЕЛІ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОРУШІЙНИХ СИЛ

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

The method of EMF with the hard electrolyte of oxide is get thermodynamic given for system of Ni – O – M (M – IVb- VIb- metals). It is set that the row of metals is reduced by activity of oxygen, that conditioned them by a strong cognation with oxygen. It is set that by the products of reoxidation more frequent all there are stable oxides of the proper metals.

**активність і розчинність кисню, константи розкиснення, метод ЕРС, параметри взаємодії, розкиснювальна здатність**

### Постановка проблеми

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.

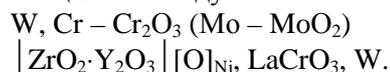
Особливо важливим для цих процесів стає пошук елементів, наявність незначних кількостей яких знижує активності газів, сірки, водночас не погіршуючи, а бажано і поліпшуючи тепло- і електропровідність, механічні властивості. Неабияке значення тут має заміна дефіцитних металів більш доступними.

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.

### Методика виконання експерименту

Дослідження проводились методом калориметрії [1] та методом електрорушійних сил з твердим електролітом  $0,85 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,15 \text{ Y}_2\text{O}_3$  і електродами порівняння Cr – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo – MoO<sub>2</sub> за допомогою ланцюга вигляду:



Дослідження проводились при температурі 1780 К.

Отримані дані з параметрами взаємодії ( $e_{\text{O}}^{\text{M}}$ ) систем наведено в табл. 1.

Усі визначені параметри взаємодії характеризуються невеликими від'ємними величинами, що обумовлено сильною взаємодією з основними компонентами сплаву.

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).

Таблиця 1

**Термодинамічні властивості розплавів Ni – O – M**

Метал	$- e_{\text{O}}^{\text{M}}$	$-\gamma_{\text{O}}(\text{M})$	$-\Delta G_{\text{O}(\text{M})}^{\circ}$ , 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni – O – Mo	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,0	MoO <sub>2</sub>

За розрахованими активностями кисню побудовано залежність  $\ln a_{\text{O}}$  від відсотка вмісту металу-розкиснювача. За тангенсом кута нахилу цієї залежності визначено вид неметалічних включень. Для молібдену ця величина наближається до 1/2, що свідчить про утворення MoO<sub>2</sub>, для хрому – значення тангенса наближається до 2/3, тобто хром виділяється у вигляді оксиду Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 2). Проведені дослідження термодинамічних властивостей кисню в розплавах Ni – O – M охоплюють область розчинів, розбавлених відносно компонента M. Значний інтерес викликає 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 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  $\gamma_{\text{O}}(\text{Ni} - \text{O} - \text{M})$  і літературні  $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$  значення [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).

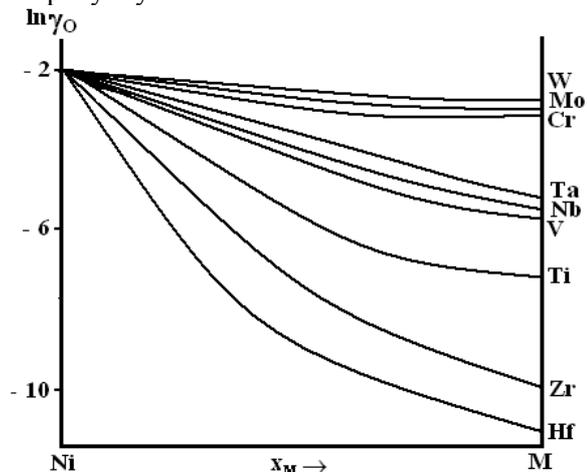
Оскільки ряд металів при температурі дослідження знаходилися в твердому стані, розраховані значення  $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$  необхідно віднести до рідких переохолоджених металів. Одержані значення  $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$  і  $\Delta G_{\text{O}(\text{M})}^{\circ}$  наведено в табл. 1.

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  $\gamma_{\text{O}}(\text{M})$ , зробили розрахунок коефіцієнтів активності кисню в потрібних розплавах Ni – O – M в областях складів  $0 < x_{\text{M}} < 1$  за уточненим рівнянням Вагнера-Чанга:

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

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 показано на рисунку.



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

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  $\text{Ni} - \text{O} - \text{M}$ . Причому найбільше зменшення  $\ln \gamma_{\text{O}}$  спостерігається для металів IVb-підгруп. І, навпаки, застосування Vb-металів обумовлює незначне збільшення коефіцієнтів активності кисню.

Вигляд та розподіл неметалічних включень вивчені також методом рентгено-спектрального мікроаналізу. Згідно з одержаних цим методом даним 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 VIId-металів розкидані по всьому сплаву у вигляді дрібнозернистих включень. Одержані цим методом результати збігаються з даними методу електрорушійних сил.

## Висновки

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, як окиснювачів.

## Література

1. Шаркіна Н.О. Термодинаміка рідких сплавів систем  $\text{Ni} - \text{O}$  та  $\text{Ni} - \text{O} - \text{M}$  / Н.О. Шаркіна, В.Г. Кудін, В.С. Судацова // Вісник Київського університету. – 1995. – Вип. 33. – С. 153–157.
2. Chiang T. The Activity Coefficient of Oxygen in Binary Liquid Metal Alloys / T Chiang., Y.A. Chang // Met.Trans. B. –1976. – Vol. 7, N 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 / C. Wagner // Acta. Met. – 1973. – 21, N 9. – P. 1297–1303.

Стаття надійшла до редакції 11.02.09.