

УДК 541.122:536.7

Н.О. Шаркіна, к.х.н., доц.
О.Б. Ільчак, асист.
Т.О. Федорчак, студ.

КАЛОРИМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ РІДКИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Ni – O ТА Ni – O – M

Національний авіаційний університет
 E-mail: Nasharu@univ.kiev.ua

Ентальпії змішування сплавів системи Ni – O – M (M – IVb-, Vb-, VIb-метали) вивчені методом калориметрії за T = 1780 K. Показано, що порційні ентальпії змішування для всіх досліджених систем є негативними величинами. $\Delta \bar{H}_i$ цих сплавів підтверджуються даними, отриманими методом електрорушійної сили з твердим окисним електролітом.

The enthalpy of mixing of fusions of the system Ni - O - M (M - IVb -, Vb, - VIb are metals) is studied by the calorimetric method at T = 1780 K. Shown that the partial enthalpy of mixing for all studied systems are minus quantity. $\Delta \bar{H}_i$ of these fusions is confirmed by data got by E.M.F. method with a hard oxide electrolyte.

Энтальпии смешения расплавов системы Ni – O – M (M – IVb-, Vb-, VIb- металлы) изучены методом калориметрии при T = 1780 K.. Показано, что парциальные энтальпии смешения для всех изученных систем являются отрицательными величинами. $\Delta \bar{H}_i$ этих расплавов подтверждены данными, полученными методом электродвижущей силы с твёрдым оксидным электролитом.

Постановка проблеми

Кисень є однією з домішок у сплавах із нікелем, які негативно впливають на властивості виготовлених металовиробів. Тому для створення науково обґрунтованих технологій, за допомогою яких можна знижувати рівень окисненості нікелю, доцільно визначити термодімічні властивості систем Ni – O – M у рідкому стані.

Методика виконання експерименту

Методом калориметрії отримано інформацію про парціальні мольні ентальпії металів у нікелькисневих розплавах. Дослідження проводили у високотемпературному ізоперіболічному калориметрі, що сконструйований на базі вакуумної електропечі опору ТВВ-4.

Регулювання та підтримку температури здійснювали двома термopарамі ВР 5/20, холонді спаї яких термостатували за температури 273 К. Точність вимірювання температури становила $\pm 0,3$ К.

Калориметрична комірка складалась з реакційного тигля, розміщеного в масивному молібденовому блоці з кришкою або блоці з алюмонітриду бору, який на молібденових тягах закріплювався на верхній кришці печі таким чином, щоб блок розміщувався в ізотермічній зоні нагрівача.

На першому етапі вивчено теплові ефекти (ΔH_i), що виникають у процесі розчинення оксиду нікелю за кімнатної температури, в рідкому нікелі з заданою температурою $T_{\text{досл}}$.

Цей процес описується рівнянням

$$\langle \text{NiO} \rangle_{298} = \langle \text{Ni} \rangle_{T_{\text{досл}}} + \langle \text{O} \rangle_{T_{\text{досл}}} \Delta H_1. \quad (1)$$

Згідно з законом Гесса цю реакцію можна подати як суму процесів

$$\langle \text{NiO} \rangle_{298} = \langle \text{Ni} \rangle_{298} + \frac{1}{2} \langle \text{O}_2 \rangle_{298} \Delta H_2; \quad (2)$$

$$\langle \text{Ni} \rangle_{298} = \langle \text{Ni} \rangle_{T_{\text{досл}}} \Delta H_3; \quad (3)$$

$$\langle \text{Ni} \rangle_{T_{\text{досл}}} = \langle \text{Ni} \rangle_{T_{\text{досл}}} \Delta H_4; \quad (4)$$

$$\frac{1}{2} \{O_2\}_{298} = \frac{1}{2} \{O_2\}_{T_{\text{досл}}} \Delta H_5; \quad (5)$$

$$\frac{1}{2} \{O_2\}_{T_{\text{досл}}} = \frac{1}{2} /O_2/T_{\text{досл.}} \Delta H_6; \quad (6)$$

де { }, (), < >, // – газоподібний, рідкий, твердий стан речовини, а також речовина у розчиненому стані відповідно.

Ентальпії реакцій (2)–(6) розраховували за довідковими даними.

Ентальпію реакції (1) визначали за величиною площі фігури теплообміну, одержаної під час скидання зразків оксиду нікелю в калориметричну ванну з рідким нікелем.

Оскільки оксид нікелю брали у вигляді порошку, то в калориметричну ванну його скидали в ампулах з нікелевої фольги. Під час розрахунків урахували внески, одержані при розчиненні нікелевої фольги, що відображено на схемі розрахунків. Схему розрахунку, коли одна зі складових частин додається у вигляді порошку, застосовано вперше. Правильність одержаних даних була перевірена під час аналогічних розрахунків для рідких сплавів системи Ni – S, термодинамічні дані для якої були відомі [1].

Як впливає з діаграми стану [2; 3], кисень досить добре розчиняється в нікелі. Масова частка кисню в евтектичному сплаві досягає 0,24 %. У разі підвищення температури розчинність кисню в нікелі зростає. Додаючи оксид нікелю в розплав, масову частку кисню в ньому доводили до 0,12 %. За фігурами теплообміну розраховували парціальні та інтегральні ентальпії змішування. Одержані дані показано на рисунку.

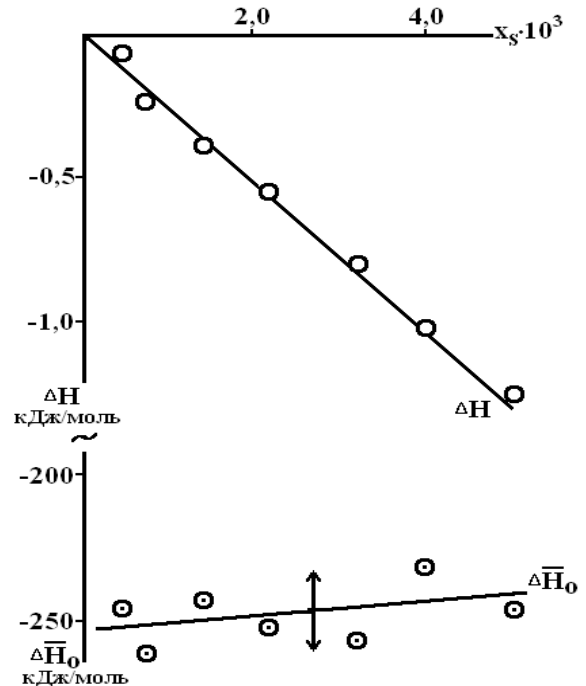
В основу розрахунків одержаних теплових ефектів покладено рівняння теплового балансу Тіана:

$$(\Delta H_{T_{\text{досл}}})_i = -n_i(\Delta H_{298}^{T_{\text{досл}}})_i \pm K \int_0^{\phi} \Delta T d\phi, \quad (7)$$

де n_i , $\Delta H_{298}^{T_{\text{досл}}}$ – кількість молів компонента, який вводиться, та його ентальпія;

K – коефіцієнт теплообміну калориметра.

За отриманими даними перша парціальна ентальпія розчинення кисню в нікелі становить – 246 кДж/моль (див. рисунок).



Залежність парціальної та інтегральної теплоти змішування від мольної частки кисню в розплавах Ni – O ($T = 1780$ К)

Відносно $\Delta \bar{H}_0$ в нікелі в літературі містяться суперечливі дані. Так, за наведеними в роботі [4] даними, встановленими непрямыми методами, $\Delta \bar{H}_0$ змінюється в межах від 80 до 120 кДж/моль.

У роботі [5] наведено значення парціальної ентальпії розчинення кисню, розрахованої за температури 1273 К, яке дорівнює 192 кДж/моль, що ближче до наших і може слугувати їх підтвердженням.

Надалі метод калориметрії застосовувався для вивчення розкиснювальної дії 3d-металів IVb, Vb-, VIb груп у нікелькисневих розплавах.

У розплав Ni – O вводили у невеликих кількостях (до $5 \cdot 10^{-3}$ моль) метали і на основі одержаних термографічних кривих рідких сплавів Ni – O – M розраховували парціальні та інтегральні ентальпії змішування. Дослідження проводили за температури 1780 К.

Результати розрахунків парціальних ентальпій змішування в нікелькисневих розплавах наведено в таблиці.

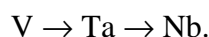
Похибка визначення $\Delta \bar{H}_M$ становила 10 %, вихідна концентрація кисню – 0,12 мас. %, $T = 1780$ К.

Розраховані парціальні ентальпії змішування 3d-металів у нікелькисневих розплавах порівняли зі стандартними енергіями утворення відповідних оксидів та парціальними ентальпіями змішування в системах Ni – M.

Установлено, що зафіксовані теплові ефекти розчинення металів у розплавах Ni – O значно більші за такі, що характерні для систем Ni – M.

Із таблиці видно, що кореляції між розкиснювальними властивостями металів та спорідненістю до кисню чистих металів не спостерігається. Це зумовлено значною взаємодією більшості вивчених металів із розчиненням у нікелі киснем.

Проаналізувавши зміну парціальних ентальпій змішування за періодами та групами доданих металів, бачимо, що збільшення значень $\Delta \bar{H}_M$ відбувається у рядах:



Інша картина спостерігається для VIb-металів.

Найбільшу спорідненість до кисню виявляє хром:

$$\Delta \bar{H}_{\text{Cr}}^{\infty} = -190 \text{ кДж/моль}.$$

Одержане значення парціальної ентальпії взаємодії його з розчиненим киснем відрізняється від значень, одержаних для молібдену та вольфраму:

$$\Delta \bar{H}_{\text{W(Mo)}}^{\infty} = -45 \text{ кДж/моль}.$$

Термодинамічні властивості розплавів Ni – O – M досліджено методом ЕРС з твердим електролітом $0,85 \text{ ZrO}_2 \cdot 0,15 \text{ Y}_2\text{O}_3$ та електродами порівняння Cr – Cr_2O_3 , Mo – MoO_2 за допомогою ланцюга вигляду



У таблиці наведено одержані дані параметрів взаємодії для досліджених розплавів систем Ni – O – M. Більш детально вивчені системи Ni – O – Cr та Ni – O – Mo, для яких були розраховані активності і коефіцієнт активності кисню, параметри взаємодії

$$e_{\text{O}}^{\text{M}} = \frac{\partial \lg f_{\text{O}}}{\partial [\% \text{M}]},$$

константи розкиснення

$$K_p = e_{\text{O}}^{\text{x}} \cdot [\% \text{M}]^y$$

та розчинність кисню процесу взаємодії розчиненого кисню з уведеним у розплав металом:



За цими даними визначено оптимальний вміст металів-розкиснювачів, достатній для проведення процесів розкиснення [6].

Тип утворюваних неметалевих вкраплень визначали за тангенсом кута нахилу залежності $\ln a_{\text{O}} = f([\% \text{M}])$.

Термохімічні властивості розплавів систем Ni – O – M

Метал	$-e_{\text{O}}^{\text{M}}$	$-\Delta \bar{H}_{\text{M(Ni-O)}}^{\infty}$, кДж/моль	$-\Delta \bar{H}_{\text{M(Ni-M)}}^{\infty}$, кДж/моль	$-\Delta G_{\text{M}_x\text{O}_y}^{\circ}$, кДж/моль
Ti	0,4	540 ± 20	250 ± 10	174,3
Zr	0,7	1050 ± 50	230 ± 10	214,8
Hf	1,0	830 ± 40	140 ± 7	235,1
V	0,54	320 ± 15	72 ± 5	158,7
Nb	0,26	980 ± 40	168 ± 8	151,0
Ta	0,12	730 ± 30	196 ± 10	143,1
Cr	0,1	190 ± 10	16 ± 1	101,5
Mo	0,04	45 ± 3	58 ± 3	109,4
W	0,024	45 ± 3	53 ± 3	108,5

Виявлено, що у разі розкиснення нікель-кисневих розплавів у вивченому концентраційному інтервалі утворюються стабільні прості оксиди. Ці дані також підтверджуються даними рентгеноспектрального мікроаналізу.

Висновки

Отримані результати свідчать про можливість використання термохімічних характеристик розплавів, що містять кисень для оцінювання розкиснювальних властивостей речовин, а також про недоцільність використання VІb-металів як розкиснювачів нікелю.

Література

1. *Kemori N.* Solubility limit and thermodynamic properties of Oxygen in liquid Nickel / N. Kemori, I. Katayama, Z. Kozuka // *J. Chem. Thermodynamic.* –1981. – Vol. 13, № 3. – P. 313–325.

2. *Хансен М.* Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М.: Металлургиздат. – 1962. – Т. 1. – 698 с.; Т 2. – 685 с.

3. *Эллиот Р.П.* Структуры двойных сплавов / Р.П. Эллиот. – М.: –Металлургия. – 1980. – Т. 1. – 455 с.; Т. 2 – 472 с.

4. *Wriedt H.A.* Oxygen in Liquid Iron-Nickel Alloys / H.A. Wriedt, J. Chipman // *J.Metals.* – 1956. – Vol. 8, № 9. – P. 1195–1199.

5. *Судаццова В.С.* Термохимические свойства двойных сплавов системы Ni – O в жидком состоянии / В.С. Судаццова, В.С. Савченко, К.А. Ющенко // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы.* –1990. – Т. 26, № 7. – С. 1775–1778.

6. *Chiang T.* The activity coefficient of Oxygen in binary liquid metal alloys / T. Chiang, Y.A. Chang // *Met.Trans. B.* – 1976. – Vol. 7, № 4. – P. 453–467.

Стаття надійшла до редакції 16.07.10.