

ОКИСЛЕНИЕ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ВИСМУТ – СВИНЕЦ – ИНДИЙ

Л.Т. Антонова, Н.В. Белоусова, В.М. Денисов*

Методом высокотемпературной гравиметрии исследовано окисление бинарных сплавов Pb-In и тройной системы Bi-Pb-In в зависимости от состава расплавов при температуре 1123 К.

Механизм взаимодействия расплавленных металлов с кислородом достаточно близок к механизму высокотемпературного окисления твердых металлов. Тем не менее, отдельные стадии процессов имеют некоторые отличия [1]. В частности, если начальный период окисления твердых металлов начинается с адсорбции кислорода и образования направленных связей М-О, то жидкие металлы после адсорбции растворяют кислород и образуют насыщенный раствор. Большое число экспериментальных работ по окислению выполнено для твердых металлов и сплавов [2, 3], в то время как для жидких металлов такой информации значительно меньше [4]. Настоящая работа посвящена исследованию окисления жидких сплавов системы Bi-Pb-In.

Результаты и обсуждение

Кинетику окисления на воздухе жидких сплавов системы Bi-Pb-In, предварительно сплавленных в атмосфере аргона, изучали методом высокотемпературной гравиметрии. Методика экспериментов подобна описанной ранее [4, 5]. Для приготовления исходных сплавов использовали Bi – 99,99 %, Pb и In – 99,999 %.

В анализируемой системе Bi-Pb-In ранее были изучены закономерности окисления бинарных сплавов Bi-Pb [6] и Bi-In [7]. Поэтому нами вначале исследовано окисление жидких сплавов Pb-In при температуре 1123 К. Установили, что для всех изученных сплавов до 600 с наблюдается линейный закон окисления, а при дальнейшем окислении ($\tau > 600$ с) – параболический. В качестве примера на рис. 1 приведены некоторые данные по окислению сплавов Pb-In. Когда реализуется подобный случай, скорость окисления описывают полным параболическим уравнением [8]:

$$a\delta + \frac{1}{2}b\delta^2 + c = \tau, \quad (1)$$

где δ – толщина образующейся окалины; τ – время; a , b и c – некоторые постоянные. При малых толщинах второй член по сравнению с первым мал, и им можно пренебречь. В этом случае уравнение (1) отражает линейную закономерность. При значительных толщинах, наоборот, первый член по сравнению со вторым становится пренебрежимо малым, и уравнение превращается в обычный параболический закон.

По-другому происходит окисление сплавов Pb-In с содержанием 20 и 80 ат. % второго компонента (рис. 1, кривые 3 и 4). В начале процесса (до $\tau = 600$ с) реализуется линейный закон окисления, затем, при $\tau \geq 600$ с, скорость процесса замедляется, но механизм окисления не изменяется (коэффициенты корреляции r для участков прямых при $\tau \geq 600$ с кривых 3 и 4 равны 0,9922 и 0,9902 соответственно).

Изотерма скорости окисления сплавов Pb-In имеет вид плавной кривой с минимумом в области 20 ат. % In (рис. 2). Такое поведение сплавов Pb-In можно связать с процессами, происходящими в металлическом сплаве и в образующейся окалине. Отметим, что вид кривой скорости окисления расплавов Pb-In не коррелирует с видом кривой ликвидус диаграммы состояния системы Pb-In [9]. Окисляемость металлов сплава Pb-In определяется, прежде всего, энергией Гиббса образования соответствующего оксида, поверхностной активностью, т.е. склонностью к положительной адсорбции вводимого металла поверхностью расплава, скоростью диффузии этого металла в основе сплава и другими факторами [10]. Что касается поверхностной активности, то свинец по отношению к индию является поверхностно-активным элементом [11], т.е. в поверхностном слое, который окисляется, концентрируется свинец.

Диффузия кислорода в жидком свинце в зависимости от температуры описывается, по данным авторов [12-14], следующими уравнениями соответственно:

$$D_0^{Pb} = 14,8 \cdot 10^{-8} \exp(-81430/RT), \quad (2)$$

$$D_0^{Pb} = 6,6 \cdot 10^{-9} \exp(-16135/RT), \quad (3)$$

$$D_0^{Pb} = 1,78 \cdot 10^{-9} \exp(-8598/RT), \quad (4)$$

а в жидком индии [15] –

* © Л.Т. Антонова, В.М. Денисов, Красноярский государственный университет; Н.В. Белоусова, Институт химии и химической технологии СО РАН, 2003.

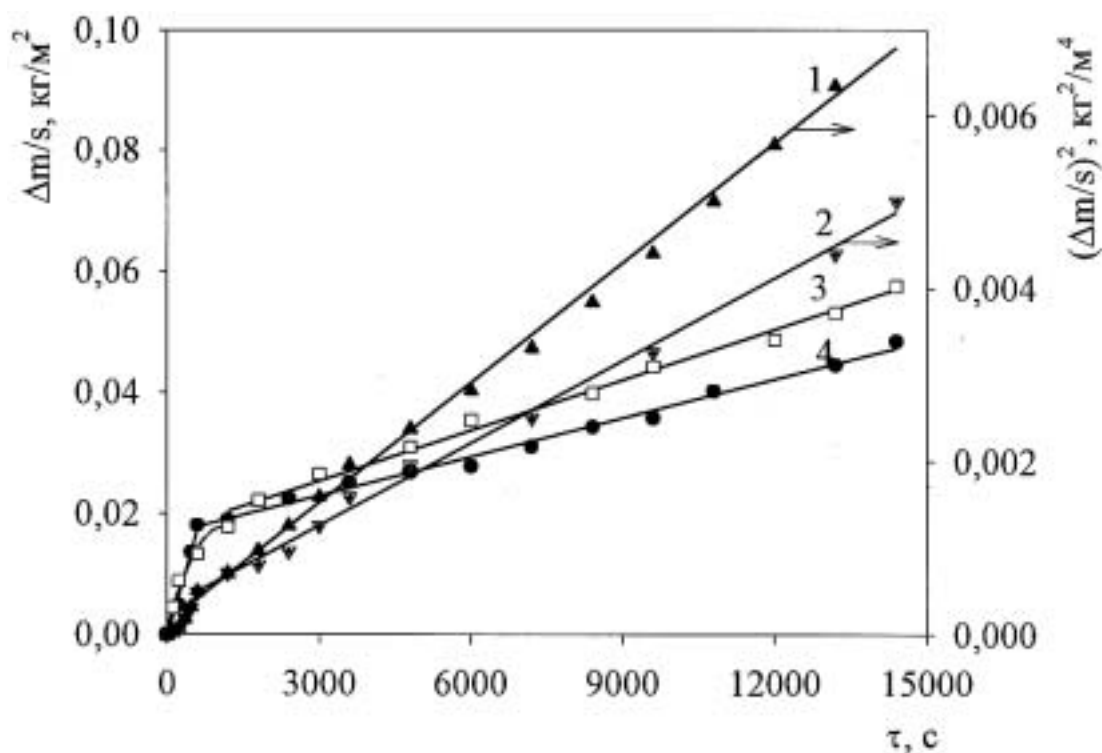


Рис. 1. Кинетика окисления жидких сплавов системы Pb - In: 1 - 10, 2 - 60, 3 - 80, 4 - 20 ат. % In

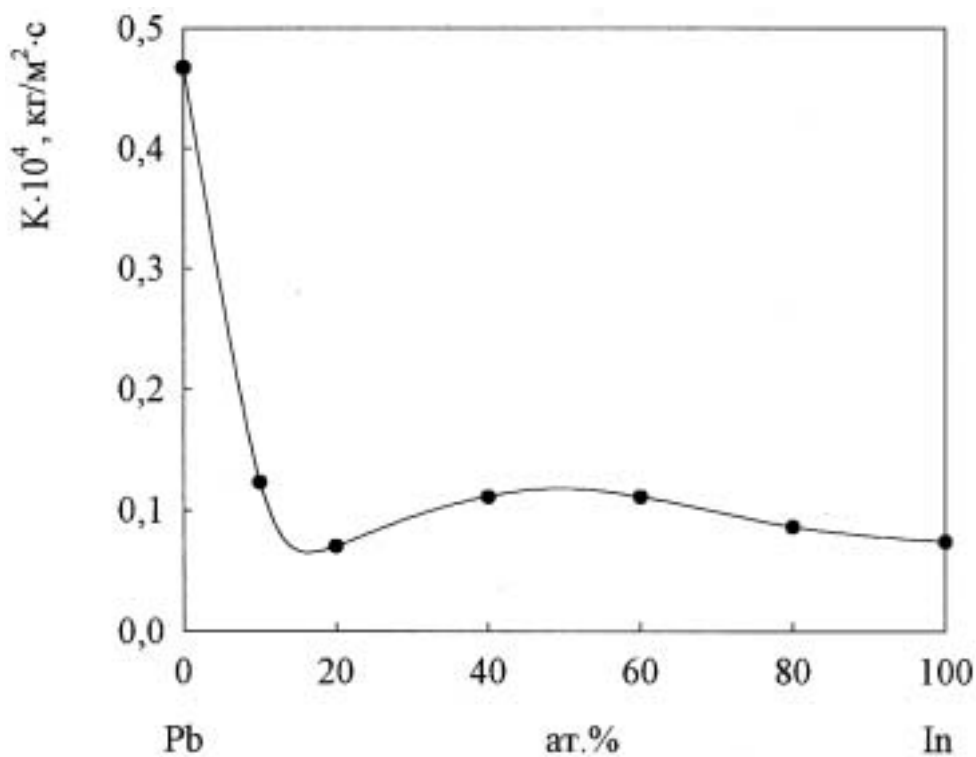


Рис. 2. Изотерма скорости окисления сплавов Pb - In, $\tau = 3600$ с

$$D_0^{In} = 8,22 \cdot 10^{-8} \exp(-5267/RT) \quad (5)$$

В уравнениях (2) - (5) D_0^i - коэффициент диффузии кислорода в соответствующем металле (m^2/c); энергия активации диффузии выражена в Дж/моль. Обращают на себя внимание очень низкое значение энергии активации диффузии кислорода в жидком индии и достаточно большой разброс экспериментальных данных по диффузии кислорода в жидком свинце.

Изменение молярных объемов жидких сплавов Pb-In при смешении близко к аддитивным значениям [9]. Все сказанное выше свидетельствует о том, что существенную роль при окислении жидких сплавов Pb-In играют процессы в образующейся окалине, а не в исходном металлическом сплаве. В случае системы Pb-In оба компонента окисляются одновременно в пропорциях, которые зависят от их сродства к кислороду и от их концентраций в поверхностном слое. В результате этого в непосредственной близости к границе металл-оксид образуются два типа катионов, взаимное поведение которых в отношении ионов кислорода и определяет последующее развитие и морфологию образующейся окалины.

При взаимодействии свинца с кислородом образуются следующие оксиды: PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 и PbO [16]. Первые три соединения термически неустойчивы и при температуре экспериментов существует только PbO . Кроме того, β - PbO содержит избыток как свинца, так и кислорода, а α - PbO – только избыток кислорода [17]. Полагают, что атомы кислорода находятся в междоузлиях кристаллической решетки PbO :

$$\frac{1}{2} O_2 = O_i^x, \quad (6)$$

а избыточный атомарный свинец находится в междоузлиях кристаллической решетки PbO и занимает катионные узлы, образуя электронейтральные кислородные вакансии. Следовательно, для PbO характерна разупорядоченность по Френкелю:

$$PbO = O_i^x + V_0^x + Pb_{Pb}^x. \quad (7)$$

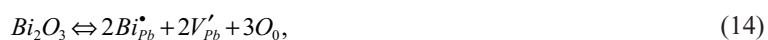
Наиболее устойчивый оксид в системе In-O состава In_2O_3 имеет небольшую область гомогенности до состава $In_2O_{2,985}$ [16]. Наличие небольшого количества сверх стехиометрии индия в In_2O_3 отмечено и в работе [18].

Соединений между PbO и In_2O_3 , по-видимому, нет, поскольку монокристаллы In_2O_3 выращивают из растворов-расплавов на основе PbO [18].

Учитывая свойства PbO и In_2O_3 , можно допустить, что установленная зависимость скорости окисления жидких сплавов Pb-In обусловлена образованием в оксидном слое In_2O_3 , затрудняющего транспорт реагентов.

Для всех сплавов тройной системы Bi-Pb-In на начальном этапе (до $\tau = 600c$) реализуется линейный закон окисления. При дальнейшем окислении эти сплавы окисляются по параболическому закону. В качестве примера на рис. 3 приведены некоторые результаты окисления расплавов Bi-Pb-In. Коэффициенты корреляции для прямых 1-5 (рис. 3а) соответственно равны 0,9940; 0,9924; 0,9984; 0,9949 и 0,9901, а для прямых 1-4 (рис. 3б) – 0,9958; 0,9909; 0,9830 и 0,9800. Для остальных сплавов системы Bi-Pb-In получены подобные результаты.

На рис. 4 приведены данные по влиянию состава расплавов Bi-Pb-In на скорость их окисления. Видно, что сплавы с высоким содержанием In имеют наименьшие скорости окисления, а Bi – наибольшие. Не исключено, что установленные зависимости скорости окисления сплавов Bi-Pb-In связаны как с образованием в окалине химических соединений $Bi_6Pb_2O_{11}$, $Bi_{12}PbO_{19}$ [6], так и с протеканием квазихимических реакций [19]:



В соответствии с теорией точечных дефектов из реакций (8) - (15) можно видеть, что замещение ионов должно сопровождаться изменением концентраций вакансий в решетках соответствующих оксидов. В то же время рост

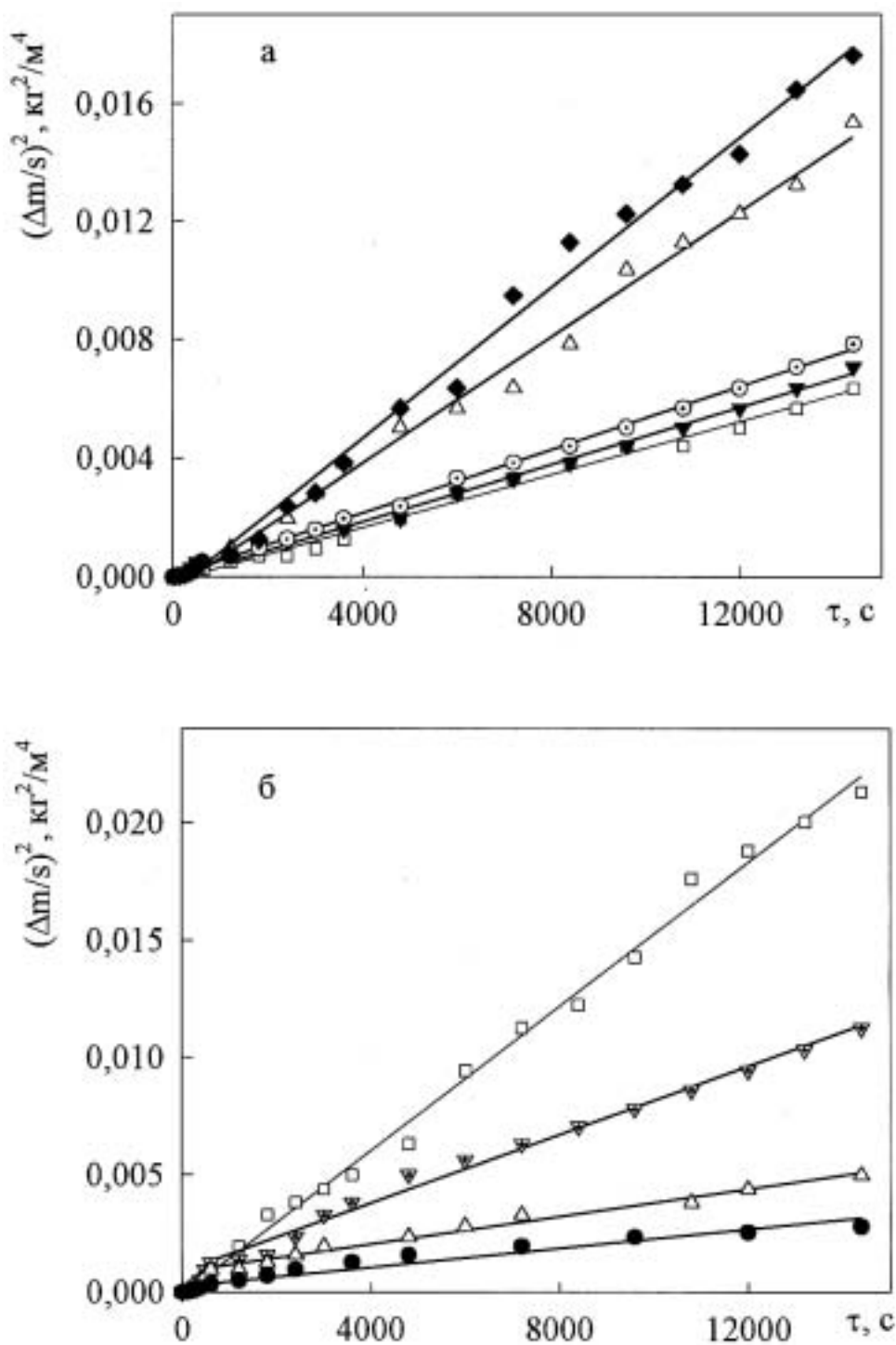


Рис. 3. Кинетика окисления жидких сплавов Bi - Pb - In: а - 1 - 10 - 50 - 40; 2 - 10 - 70 - 20; 3 - 10 - 30 - 60; 4 - 10 - 10 - 80; 5 - 10 - 80 - 10; б - 1 - 50 - 20 - 30; 2 - 50 - 10 - 40; 3 - 50 - 30 - 20; 4 - 50 - 40 - 10 ат. % Bi, Pb, In соответственно

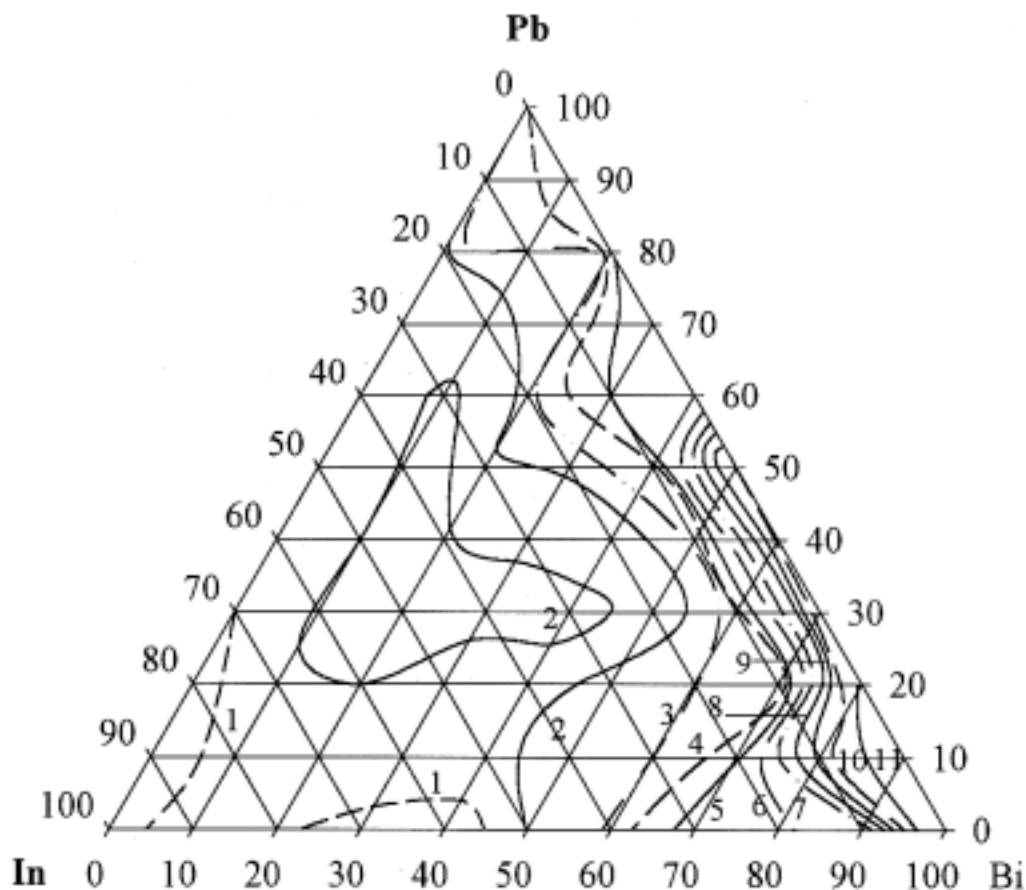


Рис. 4. Изохроны окисления сплавов Pb - Bi - In. Значения K : 1 - 0,1; 2 - 0,15; 3 - 0,2; 4 - 0,5; 5 - 1; 6 - 2; 7 - 3; 8 - 4; 9 - 5; 10 - 6; 11 - 8; ($10^4 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$). $T = 1123 \text{ K}$

оксидной пленки зависит от диффузии катионов из металла на поверхность раздела оксид-воздух и диффузии кислорода из среды на поверхность раздела оксид-металл, а скорость диффузии, в свою очередь, связана с концентрацией дефектов в оксидной пленке [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жучков В.И. Растворение ферросплавов в жидком металле / В.И. Жучков, А.С. Носков, А.Л. Завьялов. – Свердловск: УрО РАН, 1990.- 135 с.
2. Кубашевский О. Окисление металлов и сплавов / О. Кубашевский, Б. Гопкинс. – М.: Metallurgia, 1965.- 428 с.
3. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов / П. Кофстад. - М.: Мир, 1969.- 392 с.
4. Лепинских Б.М. Окисление жидких металлов и сплавов / Б.М. Лепинских, А.А. Киташев, А.А. Белоусов. - М.: Наука, 1979.-116 с.
5. Антонова Л.Т. Свойства системы висмут-медь-кислород / Л.Т. Антонова, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев и др. // Расплавы.- 2000.- № 4.- С. 3-10.
6. Колотвина Е.В. Исследование окисления жидких сплавов системы висмут-свинец / Е.В. Колотвина, Н.В. Белоусова, Н.В. Мазняк и др. // Расплавы.- 2000.- № 5. – С. 15-19.
7. Антонова Л.Т. Влияние некоторых металлов третьей группы на окисление жидкого висмута / Л.Т. Антонова, Н.В. Белоусова, Э.А. Пастухов и др. // Расплавы.- 2001.- № 4.- С. 3-6.
8. Окисление металлов. Теоретические основы. Т. 1 / Под ред. Ж. Бенара.- М.: Metallurgia, 1968.- 499 с.
9. Яценко С.П. Индий. Свойства и применение / С.П. Яценко. - М.: Наука, 1987.- 256 с.
10. Чистяков Ю.Д. Электронографическое изучение процессов окисления алюминиевых сплавов/ Ю.Д. Чистяков, В.М. Мальцев // Кристаллография.- 1957.- Т. 2.- № 5. – С. 628-633.
11. Ниженко В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока.- М.: Metallurgia, 1981.- 208 с.
12. Otsuka S. Diffusion of oxygen in molten Pb / S. Otsuka, Z. Kozuka // Met. Trans.- 1975. - № 6.- P. 389-391.
13. Фромм Е. Газы и углерод в металлах / Е. Фромм, Е. Гебхардт. - М.: Metallurgia, 1980.- 712 с.

14. Белоусов А.А. Физико-химические свойства сплавов на основе меди / А.А. Белоусов // Физико-химические свойства металлургических расплавов и кинетика обменных взаимодействий на границе раздела фаз.- Свердловск: УНЦ АН СССР. – 1987.- С. 77-86.
15. Klinedinst K.A. Diffusion in liquid gallium und indium / K.A. Klinedinst, D.A. Stevenson // J. Electrochem. Soc.- 1973.- V. 120.- № 2. – P. 304-308.
16. Казенас Е.К. Испарение оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. - М.: Наука, 1997.- 543 с.
17. Хариф Я.Л. Термодинамические свойства избыточных Pb и O в PbO / Я.Л. Хариф, П.В. Ковтуненко, С.И. Синьковский // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.- 1982.- Т. 18. - № 1. – С. 86-90.
18. Лазарев В.Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов/ В.Б. Лазарев, В.В. Соболев, И.С. Шаплыгин. - М.: Наука, 1983.- 239 с.
19. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / К. Хауффе.- М.: ИЛИ, 1962. - Т. 1. - 415 с.
20. Свелин Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р.А. Свелин. - М.: Металлургия, 1968.- 314 с.

OXIDATION OF BITHMUS - LEAD - INDIUM MELTS

L.T. Antonova, N.V. Belousova, V.M. Denisov

Oxidation of binary Pb-In and ternary Bi-Pb-In melts depending on the composition of systems was investigated by the method of high-temperature gravimetry at 1123 K.