

ТЕРМОДИНАМИКА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ОКСИДОВ В РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРАХ ЖИДКИХ МЕТАЛЛ–КИСЛОРОД

Осипов А.А. (АО «ГНЦ РФ – ФЭИ», Обнинск, Россия)

Применение жидких металлов в различных областях науки и техники часто сталкивается с необходимостью учета взаимодействия металла и кислорода. В жидком металле кислород находится в растворенном виде и его содержание как правило не превосходит нескольких процентов при температурах порядка нескольких тысяч градусов (рис.1). Это означает, что при не слишком высоких перегревах металла выше температуры его плавления, раствор Ме-О можно считать разбавленными, то есть таким для которого для растворителя (металла) выполняется закон Рауля $a_{Me} \approx c_{Me} \approx 1$, а для растворенного элемента (кислорода) закон Генри $a_O = \gamma_O c_O$, что подтверждается экспериментом. Однако, в силу высокого химического сродства металла к кислороду, уже при крайне незначительном парциальном давлении кислорода в системе Ме-О образуется оксид металла Me_nO_m и возникает вопрос о его составе и термодинамических свойствах. В стандартном подходе считается, что при насыщении жидкого металла кислородом образуется оксид стехиометрического состава, однако хорошо известно, что составы оксидов могут зависеть от парциального давления кислорода и характеризоваться широкой областью гомогенности.

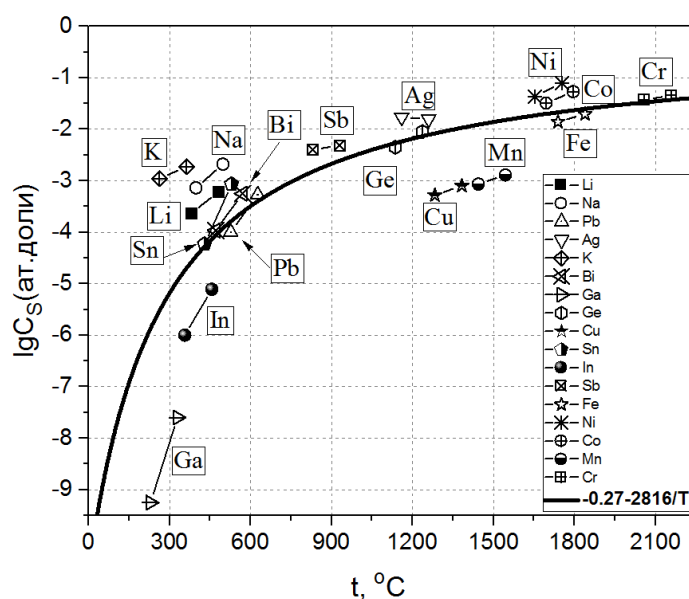


Рис. 1. Растворимость кислорода в металлах при температурах на 200–300 °C выше температуры плавления

При насыщении жидкого металла кислородом сначала образуются зародыши оксидной фазы, которые в зависимости от условий могут находиться как в объеме жидкого металла, так и на его поверхности. В работе [1] установлено, что уменьшение размеров частиц в принципиально разных твердофазных соединениях (карбидах, оксидах и сульфидах) до 30–50 нм и менее приводит к заметному увеличению или появлению нестехиометрии. По мнению авторов, указанной работы, появление нестехиометрии обусловлено увеличением относительного

содержания поверхностных атомов при уменьшении размера частиц. Поверхностные атомы связаны иначе, чем атому в объеме, что приводит к нестехиометрии. С другой стороны, парциальное давление кислорода над стехиометрическими оксидами существенно выше [2], чем в насыщенных по кислороду жидких металлах. Отсюда следует вывод, что данные стехиометрические оксиды не могут находиться в равновесии с жидким металлом, и необходимо определить составы и свойства тех оксидов, которые отвечают условию их равновесия с насыщенным по кислороду жидкометаллическим расплавом.

Анализ экспериментальных данных [3] показывает, что стандартная энергия Гиббса образования различных оксидов, отнесенная к одному молю металла $\Delta G_{MeO\beta}^{\circ} = \Delta G_{Me_nO_m}^{\circ} / n$ или моль кислорода $\Delta G_{MeO\beta}^{\circ*} = \Delta G_{Me_nO_m}^{\circ} / m$, является функцией состава оксида $\beta = m / n$ (рис.2). Следовательно, и стандартная энергия Гиббса образования нестехиометрического оксида является функцией его состава $\Delta G_{MeO\beta}^{\circ*} = f(\beta)$.

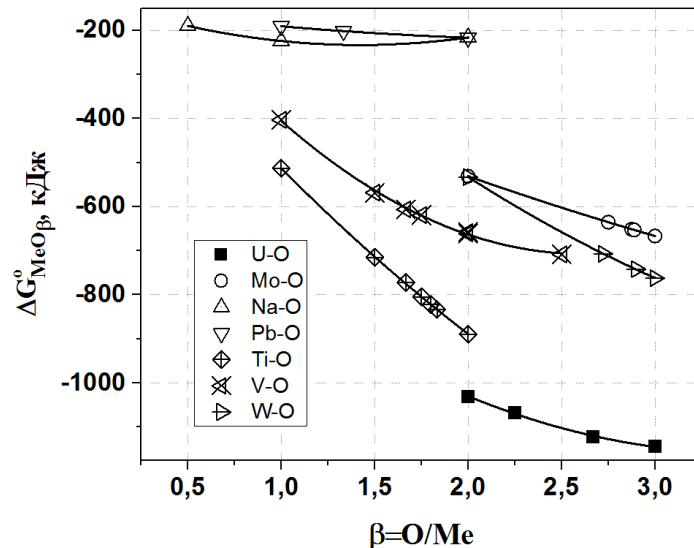


Рис. 2. Стандартная энергия Гиббса образования оксидов, отнесенная к одному молю металла как функции их состава

Тогда уравнение равновесия для нестехиометрического оксида можно представить в виде

$$a_O a_{Me}^{1/\beta} = e^{\Delta G_{MeO\beta}^{\circ*} / RT}, \quad (1)$$

а уравнение Гиббса-Дюгема в виде

$$\frac{\partial \ln a_{Me}}{\partial \beta} + \beta \frac{\partial \ln a_O}{\partial \beta} = 0, \quad (2)$$

где a_{Fe} и a_O - стандартные активности металла и кислорода соответственно.

Из уравнений (1) и (2) следует

$$RT \ln a_O = \Delta G_{MeO\beta}^{\circ*} + \beta \frac{\partial \Delta G_{MeO\beta}^{\circ*}}{\partial \beta}, \quad (3)$$

$$RT \ln a_{Fe} = -\beta^2 \frac{\partial \Delta G_{MeO\beta}^{\circ*}}{\partial \beta}. \quad (4)$$

В свою очередь из уравнения (4) следует, что для бесконечно разбавленного раствора ($a_{Me}=1$) равновесный состав оксидной фазы соответствует минимуму функции $\Delta G_{MeO\beta}^{\circ*}$. На рис. 3 представлена зависимость стандартной энергии образования оксидов железа $\Delta G_{FeO\beta}^{\circ*}$ (нормированной на содержание кислорода), от состава β , из которого видно, что при температурах порядка 300 К минимум величины $\Delta G_{MeO\beta}^{\circ*}$ близок к составу стехиометрического магнетита Fe_3O_4 , а при температуре 1000 К смещается к вюститной фазе FeO .

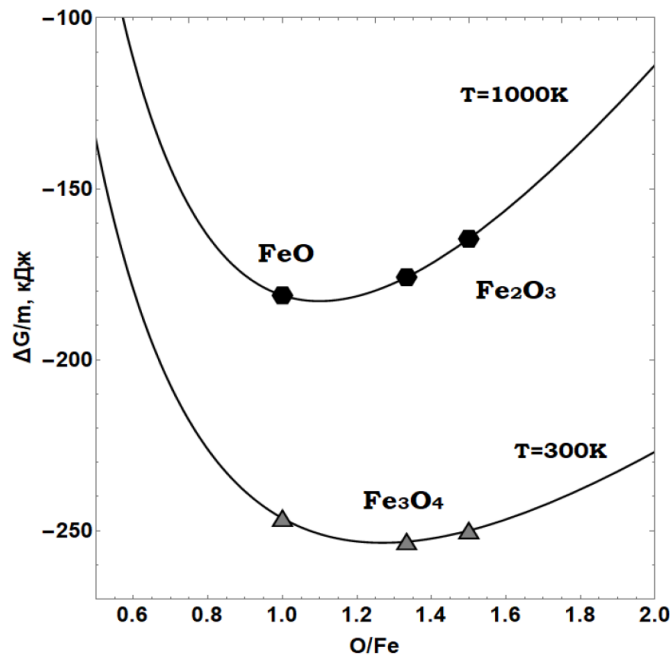


Рис.3. Стандартная энергия образования оксидов железа, нормированная на содержание кислорода как функции их состава

Таким образом, для решения задачи о составе оксидной фазы в равновесии с металлом необходимо знать вид функции $\Delta G_{MeO\beta}^{\circ*} = f(\beta)$.

Анализ экспериментальных значений величины $\Delta G_{MeO\beta}^{\circ*} = \Delta G_{Me_nO_m}^{\circ} / n$ показывает, что она характеризуется нелинейной зависимостью от состава и для многих оксидов может быть хорошо описана параболической функцией

$$\Delta G_{MeO\beta}^{\circ*} = G_0 + G_1\beta + G_2\beta^2, \quad (5)$$

где величины G_i – функции давления и температуры.

Очевидно, что для нахождения коэффициентов G_i функции (5) должны быть известны три реперных оксида, что не всегда возможно.

Можно показать, что если известны две точки параболы $\Delta G_{1,2}$, то значение β^* при котором парабола имеет экстремум ΔG^* , и $\Delta G_{1,2}$ связаны между собой алгебраическим соотношением

$$\beta^* = \frac{\beta_2 \sqrt{\beta_1(\Delta G^* - \Delta G_1)} \pm \beta_1 \sqrt{\beta_2(\Delta G^* - \Delta G_2)}}{\sqrt{\beta_1(\Delta G^* - \Delta G_1)} \pm \sqrt{\beta_2(\Delta G^* - \Delta G_2)}} \quad (6)$$

где $\Delta G_{1,2}$ – известные величины стандартной энергии образования оксидов составов $\beta_{1,2}$, нормированные на содержание кислорода в оксиде, а ΔG^* – минимум функции $\Delta G_{MeO_\beta}^*$.

Таким образом, если известны два оксида и активность кислорода в жидком металле в состоянии насыщения, то с учетом уравнения (3), выражение (6) позволяет определить равновесный с жидким металлом состав оксида $\beta \approx \beta^*$ с точностью определяемой соотношением $a_{Me} \approx 1$. На рисунках 4 и 5 в качестве примера представлены результаты расчетов параметра $\beta = m/n$ в системах Pb-Pb_nO_m и Bi-Bi_nO_m из которых следует, что равновесный с жидким металлом состав оксидов относительно слабо зависит от активности жидкого металла, но зависит от температуры и составляет ≈ 0.8 и ≈ 1.15 для оксидов свинца и висмута соответственно при температуре 800 К.

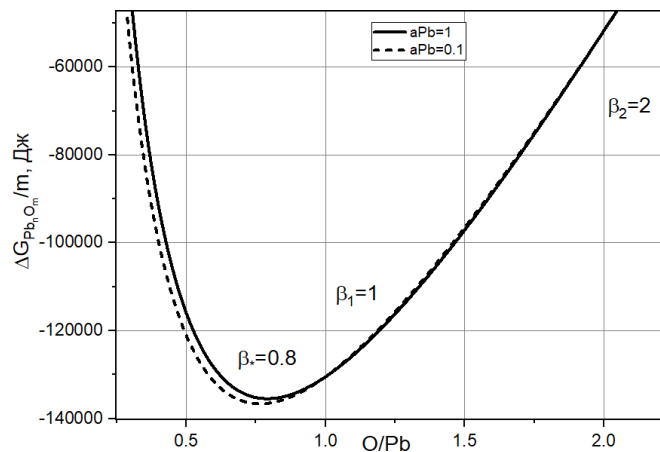


Рис. 4. Зависимость стандартной энергии Гиббса образования оксидов свинца в зависимости от их состава

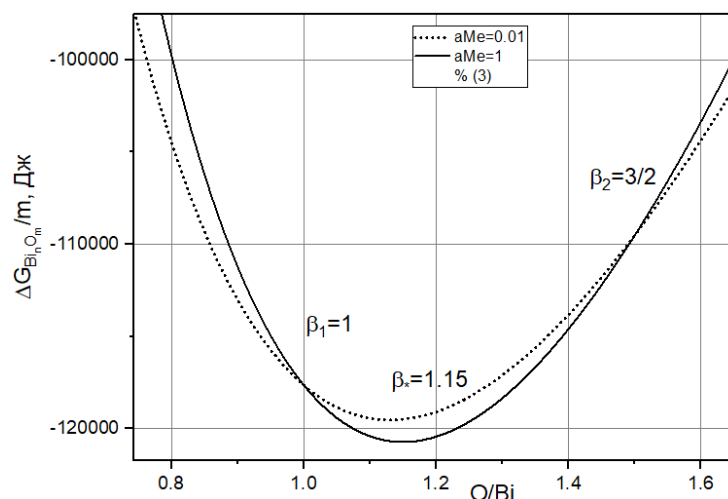


Рис. 5. Зависимость стандартной энергии Гиббса образования оксидов висмута в зависимости от их состава

Заключение

Рассмотрен подход к расчету стандартной энергии образования нестехиометрической оксидной фазы в системе как функции её состава и температуры. В рамках данного подхода для нахождения стандартной энергии образования фазы используются известные термодинамические потенциалы соединений, образование которых возможно из компонентов системы. При этом равновесные активности компонентов являются функциями состава и температуры и в бесконечно разбавленных растворах определяются минимум энергии Гиббса по составу. В частности показано, что равновесный с металлом состав оксидов свинца и висмута обогащен металлическим компонентом и слабо зависит от активности металла.

Список литературы

1. А.А. Валеева, А.А. Ремпель, С.В. Ремпель, С.И. Садовников, А.И. Гусев, «Нестехиометрия, структура и свойства нанокристаллических оксидов, карбидов и сульфидов», Усп. хим., 90:5 (2021)
2. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. Справочник. М.: Металлургия, 1986.
3. Factstage.com