

7. Зубченко Ю.П., Шахова С.Ф., Дин Вэй, Тительман Л.И., Каплан Л.К. Фазовые равновесия и объемные соотношения в системе пропиленкарбонат – двуокись углерода // Хим. пром., 1971. — № 9. — С. 2044–2047.

8. Бездель Л.С., Теодорович В.П. Растворимость углекислоты, сероводорода, метана и этилена в метаноле при низких температурах // Газовая промышленность, 1958. — № 8. — С. 38.

9. Ярым-Агаев Н.Л., Матвиенко В.Г. Активности компонентов в системах при повышенных давлениях. Система γ -бутиролактон – диоксид углерода // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія, 2001. — Вип. 33. — С. 3–7.

10. Матвиенко В.Г., Ярым-Агаев Н.Л. Равновесие жидкость - пар и объемные свойства жидкой фазы в системе γ -бутиролактон – диоксид углерода при повышенных давлениях // ЖПХ, 1999. — Т. 72. — № 7. — С. 1085–1089.

11. **Справочник химика.** — Л.–М.: ГХИ, 1962. — Т. 1. — 1071 с.

© Матвиенко В.Г., Нифантова Л.С., 2008

УДК 669.24:541.124

Лебедев К.А., Приседский В.В. (ДонНТУ)

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И МИКРОСТРУКТУРА РЕАКЦИОННОЙ ЗОНЫ

Изучена кинетика и микроструктура реакционной зоны в процессе высокотемпературного окисления металлического никеля. Полученные результаты свидетельствуют о том, что классическая кинетическая модель не объясняет все аспекты развития реакционной зоны и не может быть общепринятой для описания все стадий процесса.

Кинетика многих твердофазных реакций, в том числе и окисление металлов, лимитируется диффузией компонентов реагирующих веществ через образующийся слой продуктов. Фундаментальная теория Вагнера [1, 2], основанная на этой предпосылке, более семидесяти лет остается общепринятой в химии и физике твердого тела. Рост оксидной пленки при окислении металла происходит вследствие взаимной диффузии частиц реагирующих компонентов в поле концентрационного градиента. Если образцы металла имеют правильную геометрическую форму, это приводит к образованию слоев продуктов реакции с закономерным чередованием концентраций компонентов. На границах таких слоев устанавливается локальное термодинамическое равновесие.

В реальности развитие реакционной зоны в ходе твердо фазной реакции часто протекает значительно более сложно. Недавно проведенные исследования [3, 4] высокотемпературного окисления меди — классической реакции химии твердого тела — выявили значительные отклонения от принятой на протяжении десятилетий модели правильных слоев. Наблюдали нерегулярный характер развития диффузионной реакционной зоны, заключающийся в её фрагментации — разбиении на хаотически распределенные «островки» куприта Cu_2O , окруженные более тонкими прослойками тенорита CuO . Объемная диффузия через геометрически правильный слой продукта уступает место доминирующей роли сложной системы путей ускоренного диффузионного транспорта.

С целью проверки возможной роли каналов облегченной диффузии в других реакциях окисления металлов была выбрана другая классическая

система Ni–O. В этой системе, в отличие от системы Cu–O, при высоких температурах устойчива только одна оксидная фаза — NiO.

Цель данной работы — изучение кинетики и строения реакционной зоны при высокотемпературном окислении никеля, выявление и оценка основных факторов, влияющих на реакцию.

Экспериментально-методическая часть

В связи с определенными свойствами никеля, связанными с его чрезвычайной пассивностью к окислению особое внимание при подготовке эксперимента уделялось чистоте металла, методике подготовки внутренней структуры и поверхности образцов. В качестве материала исследования был выбран электролитический катодный никель марки Н1У чистотой 99,98%.

Из пластины толщиной 8 мм на фрезерном станке вырезали параллелепипеды, которые затем подвергали холодной прокатке на лабораторной клети. Многократные прокатки для достижения необходимой толщины образца (~0,2 мм) определили степень деформации образца на уровне 400 единиц. С целью снятия остаточных механических напряжений образцы отжигали при 850°C на воздухе. Для этого их помещали в предварительно разогретую до 850°C лабораторную печь. Изотермическая выдержка образца осуществлялась до момента наступления теплового равновесия (2–3 секунды с момента внесения в печь). Затем образцы остывали вместе с печью с начальной скоростью охлаждения порядка 7–8 °C/мин.

Чтобы не допустить образования новых структурных напряжений в образце, тонкую оксидную пленку, которая могла образоваться на поверхности в процессе отжига, не удаляли.

Изучение кинетики окисления производилось с помощью экспериментальной установки, схематически изображенной на рис.1.

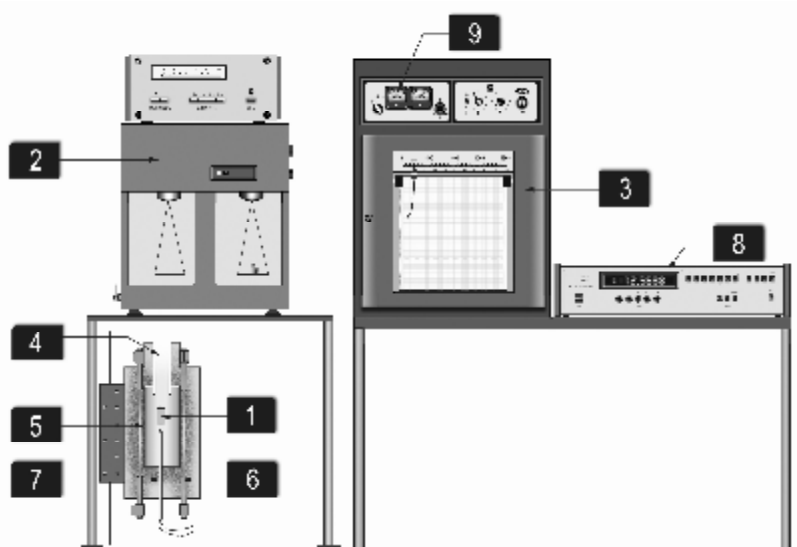


Рис.1. Термогравиметрическая установка

Непрерывное измерение массы образца (1) ($\pm 0,1$ мг) производилось с помощью аналитических весов (2) (ВЛА, Новосибирск), соединенных с записывающим потенциометром КСП-4 (3). Исследуемый образец подвешивался с помощью Pt проволоки (4) в вертикальный алундовый реактор (5) электрической печи с карбидокремниевыми нагревателями (6). Температурный режим печи, измеряемый PtRh-Pt термопарой (7) и цифровым вольтметром (8) (ВТР-3), поддерживали с помощью тиристорного регулятора (9). Горячий спай

термопары располагался на расстоянии 2–3 мм от поверхности образца, температура холодного спая, измеряемая с помощью ртутного термометра, учитывалась поправкой при расчете температуры по ЭДС.

Методика проведения изотермического эксперимента заключалась в следующем. Перед началом эксперимента образец тщательно обмеряли и взвешивали на аналитических весах (Sartorius, погрешность ± 0.01 мг). После внесения образца в печь она включалась в максимально возможном режиме нагрева. Тепловое равновесие в печи наступало в течение 20–40 минут. Автоматический отчет времени также как и изменения массы фиксировалось потенциометром КСП-4. По окончании процесса окисления, извлеченные из печи образцы, остывали на воздухе.

Строение реакционной зоны изучали с помощью оптического Биолам С-11 микроскопа на шлифах и сколах образцов, окисленных при заданных температурах и временах выдержки. Для этого окисленные образцы заливались эпоксидной смолой и после ее полного отвердевания шлифовались и полировались с помощью оксида хрома и алмазной пасты. Микрофотографии снимали цифровой фотокамерой (Canon, 3.2 МРх), монтировавшейся с помощью переходного кольца в микроскоп.

Дальнейшая цифровая обработка изображений осуществлялась с помощью графического приложения Image toolbox пакета Matlab и программы Photoshop.

Результаты и их обсуждение

3.1 Определение кинетических параметров окисления

Результаты гравиметрических исследований изотермического окисления никелевых пластин толщиной 0,2 мм при температурах 1100, 1150, 1200, 1230 и 1250°C на воздухе представлены на рис. 2 как временные зависимости квадрата удельного приращения массы.

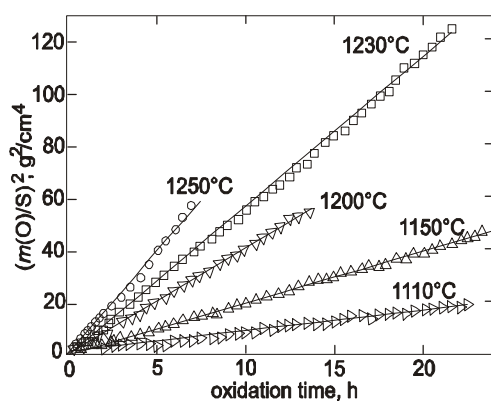


Рис.2. Кинетические кривые окисления образцов никелевой пластинки в параболических координатах

Линейность графиков подтверждает параболический характер кинетики: $(\Delta m)^2 = k \cdot \tau$ где Δm $\frac{3}{4}$ прирост массы на единицу поверхности окисляемого металла, г/см², τ — время, ч.

Рассчитанные с помощью метода наименьших квадратов в математическом приложении Curve Fitting пакета Matlab значения констант параболического роста окалины (k) со значениями доверительного интервала и коэффициентами корреляции (R^2) представлены в табл.1.

Таблица 1. Константы параболического роста окалины k

Температура эксперимента, °C	$k \times 10^6, \text{г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{ч}$	R^2
1100	$0,837 \pm 0,008$	0,9972
1150	$1,946 \pm 0,007$	0,9995
1200	$4,065 \pm 0,022$	0,9994
1230	$5,581 \pm 0,084$	0,9927
1250	$6,716 \pm 0,495$	0,9563

Для определения кинетических параметров процесса окисления использовали уравнение Аррениуса

$$k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$$

где k – константа параболического роста окалины, $\text{г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{ч}$; E_A – энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$; T – температура, К ; $R = 8.31 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ – универсальная газовая постоянная; A – предэкспоненциальный множитель, $\text{г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{ч}$.

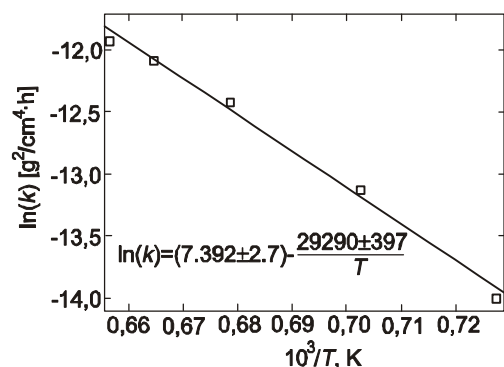


Рис.3. Определение кинетических параметров процесса окисления

температур результаты в координатах $\ln(k)=f(1/T)$ лежат в одной полосе, В целом, с ростом температуры зависимость константы скорости уходит в сторону меньших величин. Найденное значение энергии активации согласуется с результатом работы [9] (239 кДж/моль).

Следует заметить, что при тщательном рассмотрении экспериментальных кривых, как на первых, так и на более поздних стадиях окисления наблюдаются значительные отклонения от квадратичного закона. Линейные участки, наблюдаемые на начальных стадиях окисления ($x < 0,06$) согласуются с предположением о возможном лимитировании скорости реакции адсорбцией кислорода и зародышеобразованием новой фазы, а не объемной диффузией.

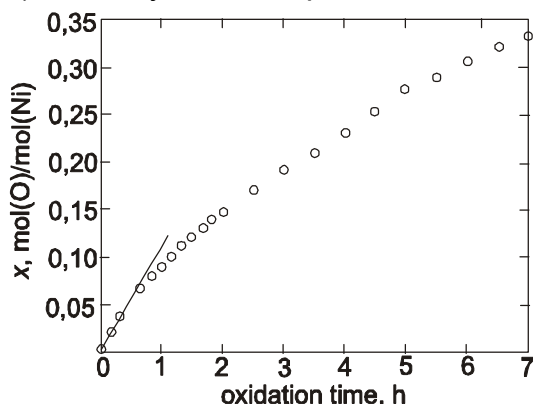


Рис.5. Линейный участок кривой на начальной стадии окисления при 1250°C

С целью определения величин A и E_A построен график в координатах $\ln(k) = f(1/T)$ (рис.3) с последующей обработкой с помощью метода наименьших квадратов.

В результате расчета определена следующая температурная зависимость скорости окисления никеля в исследуемом температурном интервале:

$$k = 1675 \cdot \exp\{-243,52/T\}$$

На рис.4 полученный результат сопоставлен с данными других авторов. Видно, что в широком интервале

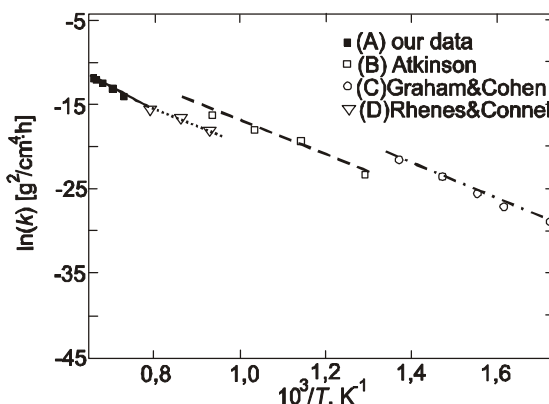


Рис.4. Сравнение наших (А) и литературных (В [5], С, D [6]) данных по зависимости константы параболического роста окалины от температуры

о возможном лимитировании скорости реакции адсорбцией кислорода и зародышеобразованием новой фазы, а не объемной диффузией.

Значительный интерес вызывают также отклонения кинетики от параболической при более высоких степенях окисления. Так выше 1200°C (рис.6) наблюдается изменение наклонов линейных участков графиков, которые можно трактовать как увеличение констант параболического роста, связанное с уменьшением

диффузионного сопротивления слоя образовавшегося продукта.

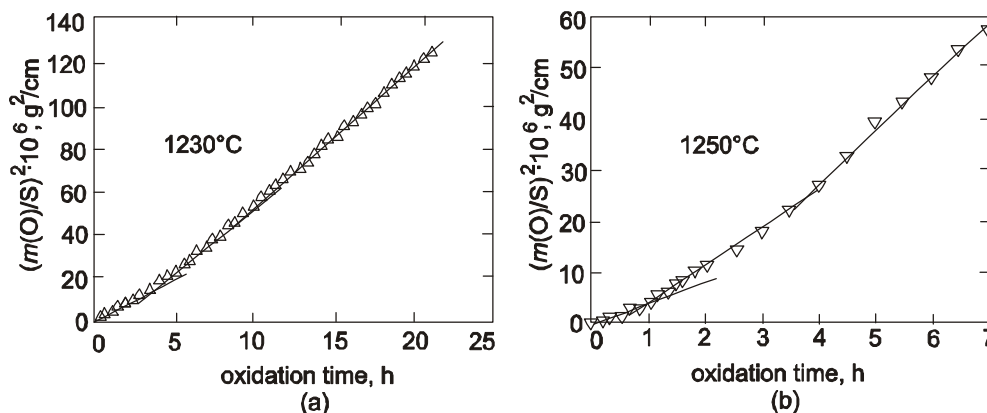


Рис.6. Отклонение кинетических кривых от прямых линий в квадратичных координатах при температурах: а) 1230°C; б) 1250°C

Можно предположить далее, что такое изменение кинетики обусловлено интенсивным рекристаллизационным ростом зерен, наблюдаемым при этих температурах.

3.2 Микроструктура реакционной зоны

Полученные в результате исследования микрофотографии шлифов и сколов образцов, подвергавшихся различному по времени изотермическому окислению в температурном диапазоне 1100–1250°C представлены на рис.7.

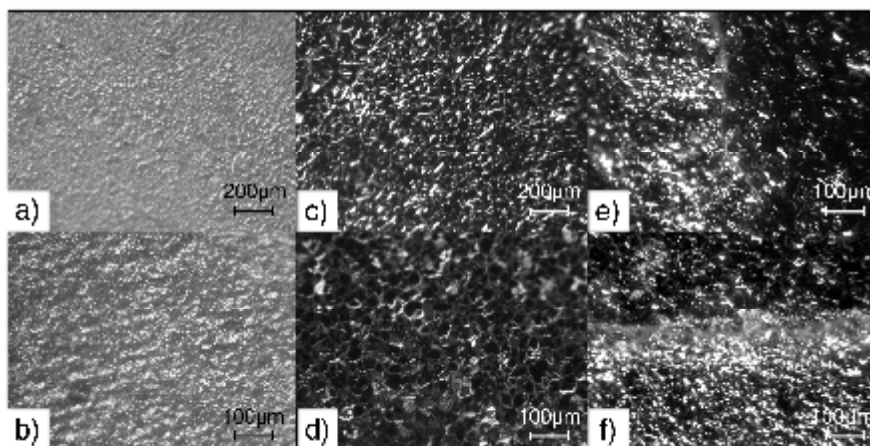


Рис.7. Микрофотографии поверхности и реакционной зоны: (а) 1100°C, 13 ч; (б) 150°C, 25 ч; (с) 1200°C, 24 ч; (д) 1200°C, 22 ч; (е и ф) 1230°C, 22,5 ч;

На начальных стадиях окисления вследствие интенсивного процесса зародышеобразования и последующего бокового роста на поверхности металла образуется тонкая оксидная пленка, состоящая из множества поликристаллических кластеров. Диффузионно контролируемый процесс становится при увеличении толщины оксидной пленки, сопровождающейся значительным уплотнением кристаллической структуры. Движущей силой этого явления является увеличение молярного объема с 6,5 см³/моль для Ni до 11,1 см³/моль для NiO. При этом наблюдается рост и укрупнение за счет

поглощения кристаллических зерен неблагоприятной ориентации (рис 8 a–d), сопровождаемое его вторичной рекристаллизацией.

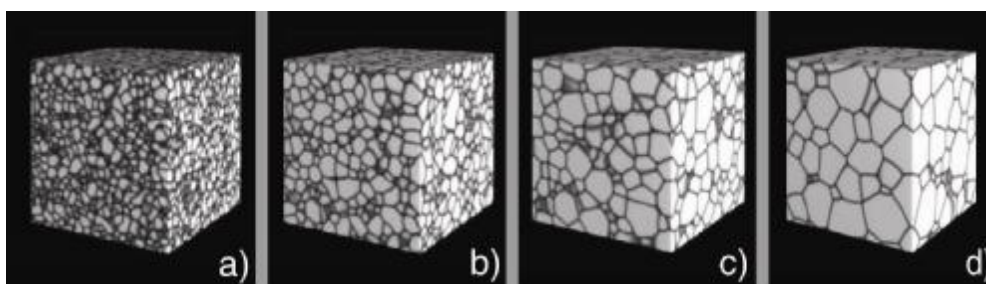


Рис. 8. Дискретно-ориентационное 3D моделирование роста кристаллического зерна

Этот факт, отчетливо наблюдаемый на рис. 7c,d, хорошо согласуется дискретно-ориентационной моделью роста кристаллического зерна [7]. Дальнейшее развитие микроструктуры сопровождается образованием поликристаллических агрегатов в виде пяти- и шестигональных призм, плотно упакованных по отношению друг к другу и перпендикулярно ориентированных к поверхности металла (рис. 9).



Рис.9. Схематическое представление зернистой структуры окалина при длительных временах окисления

Особое внимание заслуживает строение поверхности раздела металл–окалина. Как видно из микрофотографий сколов (рис.7 e,f), полученных в результате механического отделения окалина, вся поверхность металлической фазы покрыта впадинками и металлическими наростами, часто имеющими характерную призматическую форму. Цифровая обработка фрагмента микрофотографии (см. рис.10) выявила, что значение «шероховатости» в различных местах достигало значения порядка 5–6 мкм. Этот

факт, согласно [8], объясняется различными скоростями окисления атомных плоскостей различной кристаллографической ориентации.

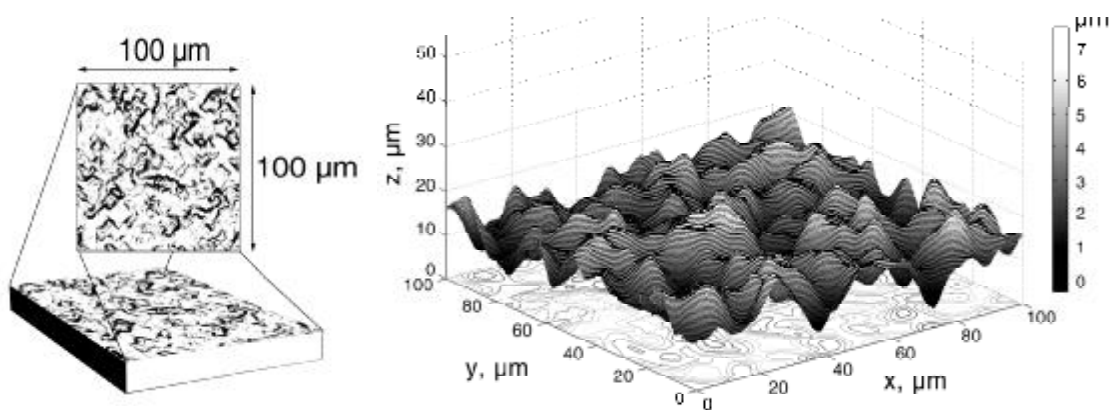


Рис.10. К вопросу определения «шероховатости» поверхности окисленного металла

На наш взгляд подобная геометрия поверхности также может объясняться различными скоростями диффузионного оттока металла, возникающая на поверхности в местах контакта зерен.

Выводы

Таким образом, полученные результаты термогравиметрических и микроскопических исследований высокотемпературного окисления никеля свидетельствуют о том, что классическая кинетическая модель не объясняет все аспекты развития реакционной зоны и не может быть общепринятой для описания все стадий процесса.

Дальнейшее исследование будет строиться на построении математической модели диффузионной зоны с двумя возможными путями массопереноса: классической объемной диффузии катионов никеля через слой продуктов к поверхности раздела NiO/воздух и облегченной поверхностной диффузии Ni по границам кристаллических зерен.

Литература

1. **Wagner C. Z.** Physik Chem., 1933. — Vol. B21.
2. **Хайффе К.** Реакции в твердых телах и на их поверхности. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. — Т. 2. — 276 с.
3. **Prisedsky V., Vinogradov V.** Fragmentation of diffusion zone in high-temperature oxidation of copper // Journal of Solid State Chemistry, 2004. — Vol. 177. — P. 4258–4268.
4. **Lebedev K.A., Prisedsky V.V., Vinogradov V.M.** The structure of reaction diffusion zone in high-temperature copper oxidation // Proceedings of the 12th International Students Day of Metallurgy. VŠB, Ostrava 2005. — 2005.
5. **Shreir L.L., Jarman R.A.** G.T. Burstein CORROSION. Metal/Environment Reactions. Butterworth-Heinemann, 1994. — Vol. 1. — P. 1173.
6. **Atkinson A.** In Oxidation of Metals and Alloys and Associated Mass Transport, ed. Dayananda M. A. et al., The Metallurgical Society of the AIME, Warrendale, 1987. — P. 29.
7. **Krill III C.E., Chen L.-Q.** Computer simulation of 3-D grain growth using a phase-field model // Acta Mater., 2002. — Vol. 50. — P. 3057–3073.
8. **Кубашевский О., Гопкинс Б.** Окисление металлов и сплавов. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1955. — 312 с.
9. **Mrowec S., Grzesik Z.** Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide // J.Phys.Chem.Solids, 2004. — V. 65. — № 10. — P. 1651–1657.

О Лебедев К.А., Приседский В.В., 2008

УДК 546(41:78)

Розанцев Г.М., Радио С.В., Загальская Е.Ю. (ДонНУ)

СИНТЕЗ ПАРАВОЛЬФРАМАТОВ КАЛЬЦИЯ

Из подкисленного до $Z = 1.29$ водного раствора вольфрамата натрия синтезирован паравольфрамат А кальция $\frac{3}{4} Ca_5(HW_7O_{24})_2 \cdot 26H_2O$. Из выдержанного во времени подкисленного до $Z = 1.29$ раствора вольфрамата натрия выделен паравольфрамат Б кальция $\frac{3}{4} Ca_5[W_{12}O_{40}(OH)_2] \cdot 30H_2O$. Синтезованные изополивольфраматы кальция охарактеризованы методами химического анализа, ИК спектроскопии, РФА и ДТА.

Введение

Для вольфрама (VI) известно несколько типов паравольфрамат-анионов: паравольфраматы А — структурно не охарактеризованный гексавольфрамат