

ХІМІЯ
ХІМТЕХНОЛОГІЯ
CHEMISTRY
CHEMICAL ENGINEERING

УДК 669.0+669.24+54-14

И.А. Новохатский, д-р хим. наук, проф.,
И.В. Ярошенко, канд. хим. наук, доц.,
В.П. Шендрик, канд. хим. наук, доц.,
Одес. нац. политехн. ун-т

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА МЕЖДУ
СТРУКТУРНЫМИ СОСТАВЛЯЮЩИМИ
ЖИДКОГО НИКЕЛЯ**

И.О. Новохатський, І.В. Ярошенко, В.П. Шендрик. **Розподіл водню між структурними складовими рідкого нікелю.** Розроблено метод визначення коефіцієнта розподілу водню між структурними складовими рідкого нікелю. Запропонованим методом визначено величини цього коефіцієнта в широкому інтервалі температур.

И.А. Новохатский, И.В. Ярошенко, В.П. Шендрик. **Распределение водорода между структурными составляющими жидкого никеля.** Разработан метод определения коэффициента распределения водорода между структурными составляющими жидкого никеля. С помощью предложенного метода определены значения указанного коэффициента в широком интервале температур.

I.A. Novokhatskiy, I.V. Yaroshenko, V.P. Shendrik. **The distribution of hydrogen between the structural constituents of liquid nickel.** The method for determining the hydrogen distribution coefficient between the structural constituents of liquid nickel is worked out. By the proposed method the coefficient values are determined in the wide temperature range.

Ранее было показано, что структурная микронеоднородность жидкости обуславливает появление в ней и химической микронеоднородности, проявляющейся в неравномерном распределении атомов, ионов или молекул различных добавок между структурными составляющими жидкой фазы (между кластерами и разупорядоченной зоной) [1...3]. Это явление было названо внутренней адсорбцией [1]. Изучение внутренней адсорбции может дать важную информацию о многих деталях тонкого строения как металлических расплавов, так и жидкостей вообще. Это новое и малоизученное еще явление позволит выработать научные основы для эффективного технологического использования малых добавок для модифицирования свойств расплавов и получаемых из них различных материалов.

В исследованиях по внутренней адсорбции в жидких металлах о типе межструктурного распределения добавок судили лишь качественно [4, 5]. При этом добавки второго компонента к жидким металлам разделялись на три типа: кластерофильные, кластерофобные и кластероинактивные. В этой области разрабатывались как расчетные методы [2], так и экспериментальные [3]. Можно видеть, что принятая рабочая модель структурно микронеоднородной жидкости по своей физической природе является двухструктурной и, следовательно, микрогетероген-

ной [6]. По аналогии с коэффициентом межфазного распределения коэффициент межструктурного распределения второго компонента K_2 в разбавленных бинарных растворах в общем случае может быть выражен соотношением (1). Структурный состав раствора остается таким же, как и в чистом растворе. Жидкость в данном случае состоит из матричной разупорядоченной зоны и разрозненных кластеров с кристаллоподобной структурой. Возможно считать, что количественное соотношение мольных долей структурных составляющих в растворе остается таким же, как и в чистом растворителе. Тогда определительное уравнение для величины K_2 запишется как

$$K_2 = \frac{(C_2)_{\text{раз}}}{(C_2)_{\text{кл}}}, \quad (1)$$

где $(C_2)_{\text{раз}}$ — концентрация растворенного компонента в разупорядоченной зоне жидкости для выбранных условий;

$(C_2)_{\text{кл}}$ — то же для кластеров.

Для конкретно заданной природы системы растворов величина K_2 оказывается зависимой только от температуры и независимой от общей концентрации второго компонента C_2 в растворе. Поэтому количественное описание процессов межструктурного распределения добавок второго компонента в достаточно разбавленных жидких растворах в основном может быть сведено к определению численных значений коэффициентов K_2 и их температурных зависимостей.

Ставилась задача определения коэффициента распределения водорода между структурными составляющими жидкого никеля в области температур его существования в структурного микронеоднородном состоянии, т.е. в интервале от температуры плавления $T_{\text{пл}}$ до температуры его полного структурного разупорядочения $T_{\text{раз}}$. Выбор жидкого никеля в качестве объекта исследования диктовался тем обстоятельством, что для него имеются достаточно надежные экспериментальные данные.

В разработанной методике определения коэффициента распределения водорода K_{H} между структурными составляющими жидких металлов группы железа использовалось уравнение

$$K_{\text{H}} = \frac{(C_{\text{H}_2}^0)_{\text{раз}}}{(C_{\text{H}_2}^0)_{\text{кл}}}, \quad (2)$$

где $(C_{\text{H}_2}^0)_{\text{раз}}$ и $(C_{\text{H}_2}^0)_{\text{кл}}$ — равновесные значения растворимости водорода в разупорядоченной зоне и кластерах жидкого металла при стандартном давлении водорода (760 мм Нг) в рассматриваемой системе.

Как можно видеть, уравнение (2) является частным случаем универсального соотношения (1). Выражение (2) применимо в тех случаях, когда растворимое вещество обладает сравнительно малой растворимостью в выбранном жидком металле.

Из структуры уравнения (2) следует, что задача настоящего исследования в основном сводится к составлению уравнений температурных зависимостей величин $(C_{\text{H}_2}^0)_{\text{раз}}$ и $(C_{\text{H}_2}^0)_{\text{кл}}$.

Для составления выражения температурной зависимости $(C_{\text{H}_2}^0)_{\text{раз}}$ использованы экспериментальные данные по растворимости водорода в жидком никеле в области весьма высоких температур (вплоть до 2906 К) [7]. Использовалась высокочастотная бестигельная плавка металла массой от 0,5 до 1,0 г. Принципиальные основы бестигельной плавки металлов подробно описаны [8]. Температура расплава измерялась с помощью цветового пирометра. Рабочая проточная газовая фаза состояла из гелия и водорода при общем давлении $P_{\text{общ}} \cong 760$ мм Нг. Принятые для расчетов исходные данные [7] приведены вместе с результатами расчетов (для выражения концентрации водорода в металле принималась размерность $\text{см}^3/100$ г) (табл. 1).

На первом этапе расчетов находилась величина константы растворимости водорода K_{H_2} в структурно разупорядоченном жидком никеле исходя из соотношения

$$C_{\text{H}_2} = K_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{H}_2} (P_{\text{атм}}^0 - P_{\text{Ni}}) / P_{\text{атм}}^0}, \quad (3)$$

где C_{H_2} — концентрация водорода в пробе металла;

- P_{H_2} — парціальное давление водорода в проточной газовой фазе;
 $P_{\text{атм}}^0$ — величина стандартного атмосферного давления (760 мм Hg);
 P_{Ni} — равновесное давление паров над жидким никелем при заданной температуре.

Таблица 1

Экспериментальные [7] и расчетные данные по растворимости водорода в жидком никеле в области высоких температур

T, K	2573	2579	2704	2712	2898	2906
$P_{\text{H}_2}, \text{мм Hg}$	26,7	26,2	19,0	19,0	18,4	18,5
$C_{\text{H}_2}, \text{см}^3/100 \text{ г}$	12,8	12,4	10,3	10,6	9,4	9,5
$P_{\text{Ni}}, \text{мм Hg}$	25,08	26,15	59,94	63,02	186,94	195,25
K_{H_2}	2,52	2,47	2,46	2,54	2,52	2,56
$C_{\text{H}_2}^0, \text{см}^3/100 \text{ г}$	69,47	68,09	67,82	70,02	69,47	70,57

Рассматриваемое уравнение составлено на основе закона Сиверта для растворимости двухатомных газов в твердых и жидких металлах. Сомножитель $(P_{\text{атм}}^0 - P_{\text{Ni}})/P_{\text{атм}}^0$, входящий в подкоренное выражение уравнения (3), учитывает степень разбавления водорода парами никеля в рабочей атмосфере экспериментальной установки [7]. Для определения величин P_{Ni} (в мм Hg) при различных температурах исходное уравнение [9] путем некоторой корректировки свободного члена приведено в соответствие с температурой кипения жидкого никеля ($T_{\text{кип}}=3183 \text{ K}$ [9])

$$\lg P_{\text{Ni}} = -22400T^{-1} - 2,01\lg T + 16,96. \quad (4)$$

На втором этапе рассчитывалась величина $C_{\text{H}_2}^0$ по уравнению

$$C_{\text{H}_2}^0 = K_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{H}_2}^0}, \quad (5)$$

где $C_{\text{H}_2}^0$ — стандартная растворимость водорода в жидком никеле в рассматриваемом интервале температур (см. таблицу 1);

$P_{\text{H}_2}^0$ — стандартное давление водорода (760 мм Hg).

Таким образом получали величину $C_{\text{H}_2}^0$, отвечающую проведению опытов в такой модельной системе, в которой жидкий никель считался нелетучим веществом, когда $P_{\text{Ni}}=0$. В действительности же указанное условие выполняется в области температур ниже $T_{\text{раз}}$ (2543 К для никеля). Такой расчетный методический прием обусловлен особенностями поставленной в настоящем исследовании задачи. Полученные таким образом численные значения величины $C_{\text{H}_2}^0$ (см. таблицу 1) обобщены следующим уравнением:

$$\ln C_{\text{H}_2}^0 = 4,3845 - \frac{400}{T}. \quad (6)$$

Графическое представление зависимости (6) соответствует участку 3 (рис. 1). Видно, что эта политерма выражает слабую зависимость величины $C_{\text{H}_2}^0$ от температуры. Линейно экстраполируя зависимость (6) в область температур, отвечающих существованию структурно микронеоднородного жидкого никеля (т.е. от $T_{\text{пл}}$ до $T_{\text{раз}}$), получим для задаваемых температур величины $(C_{\text{H}_2}^0)_{\text{раз}}$. Можно видеть, что растворимость водорода в разупорядоченной зоне жидкого никеля сравнительно слабо возрастает при повышении температуры (рис. 1).

Ранее показано, что при температуре плавления свойства кластеров совпадают со свойствами соответствующего кристаллического металла [10]. Указанную аналогию возможно распространить и на температуры выше $T_{пл}$. В таком случае

$$(C_{H_2}^0)_{кл} = (C_{H_2}^0)_{кр},$$

где $(C_{H_2}^0)_{кр}$ — растворимость водорода в кристаллическом никеле в области температур ниже $T_{пл}$.

Для составления уравнения политермы $(C_{H_2}^0)_{кл}$ использовали опытные данные Сиверта по растворимости водорода в кристаллическом никеле [11]. Эти данные обобщили уравнением

$$\ln C_{H_2}^0 = 4,448 - 2666,7/T. \tag{7}$$

Приведенной зависимости соответствует участок 1 (см. рисунок 1). Участок 2, соответствующий температурной зависимости растворимости водорода в структурно микронеоднородном жидком никеле, построен по уравнению [7]

$$\ln C_{H_2}^0 = 5,640 - 3593/T.$$

Путем линейной экстраполяции зависимости (7) в область структурной микронеоднородности жидкого никеля находим значения $(C_{H_2}^0)_{кл}$ для конкретно задаваемых температур. Полученные значения $(C_{H_2}^0)_{раз}$ совместно с величинами $(C_{H_2}^0)_{кл}$ с шагом 100 К приведены в табл. 2. Далее по уравнению (2) определили значения K_H для тех же температур.

Таблица 2

Значения $(C_{H_2}^0)_{раз}$, $(C_{H_2}^0)_{кл}$ и K_H для жидкого никеля в области температур его структурной микронеоднородности (от $T_{пл}$ до $T_{раз}$)

T, К	1728 ($T_{пл}$)	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2543 ($T_{раз}$)
$(C_{H_2}^0)_{раз}$, см ³ /100Г	63,63	64,22	64,97	65,66	66,29	66,86	67,40	67,89	68,34	(68,53)
$(C_{H_2}^0)_{кл}$, см ³ /100Г	18,26	19,42	21,00	22,53	24,00	25,43	26,80	28,13	29,41	(29,95)
K_H	3,48	3,31	3,09	2,91	2,76	2,63	2,51	2,41	2,32	(2,29)

Этот главный результат настоящей работы графически представлен в координатах $\ln K_H$ — $10^4/T$ (рис. 2). Можно показать, что несмотря на широкий температурный интервал области применимости рассматриваемой зависимости, все полученные значения коэффициента K_H могут быть обобщены одним экспоненциальным уравнением

$$\ln K_H = 2278/T - 6,954 \cdot 10^{-2}.$$

Обращает на себя внимание тот факт, что значения K_H оказываются значительно больше единицы (см. таблицу 2). Это означает, что водород в жидком никеле в интервале температур от $T_{пл}$ до $T_{раз}$ является кластерофобной добавкой. Кроме того, следует отметить, что численные

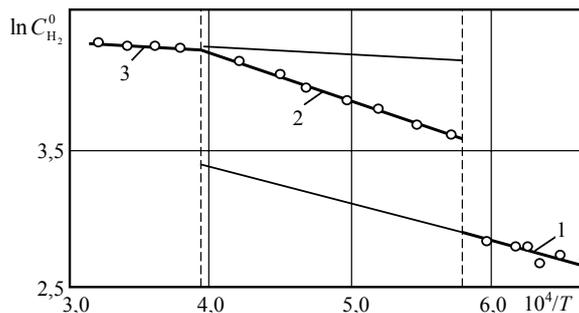


Рис. 1. Равновесная стандартная растворимость водорода $C_{H_2}^0$ в никеле: 1 — твердом (кристаллическом); 2, 3 — жидком структурно микронеоднородном

значения K_H (от 3,48 до 2,29) довольно высоки во всей области существования структурно микронеоднородного жидкого никеля. Указанный факт свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае структурные различия между кластерами и разупорядоченной зоной весьма значительны. Данный вывод качественно хорошо согласуется с результатами дифракционного (нейтронографического) исследования жидкого свинца [12].

Таким образом, подтверждаются основные посылыки квазиполикристаллической модели жидких металлов о кристаллоподобной структуре кластеров и газоподобной структуре разупорядоченной зоны, подобной структуре сильно сжатых реальных газов.

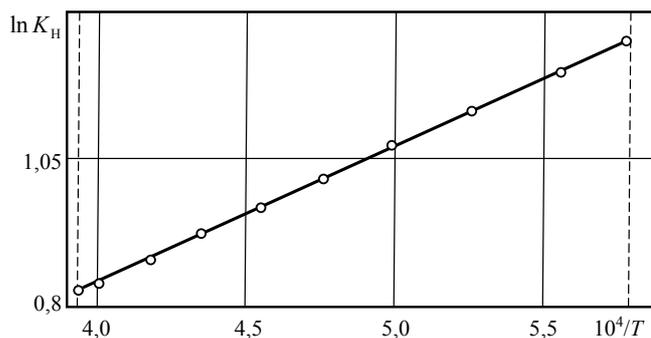


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента распределения водорода K_H между структурными составляющими жидкого никеля в интервале температур от $T_{пл}$ до $T_{раз}$

Литература

- Архаров, В.И. О внутренней адсорбции в расплавах / В.И. Архаров, И.А. Новохатский // Докл. АН СССР. — 1969. — Т. 185, № 5. — С. 1069 — 1071.
- Архаров, В.И. К температурной зависимости внутренней адсорбции в металлических расплавах / В.И. Архаров, И.А. Новохатский, В.З. Кисунько // Докл. АН СССР. — 1972. — Т. 204, № 4. — С. 834 — 836.
- О распределении растворенных газов между структурными составляющими расплавленного железа // И.А. Новохатский, В.И. Архаров, Г.С. Ершов, В.З. Кисунько // Докл. АН СССР. — 1970. — Т. 194, № 4. — С. 827 — 829.
- Архаров, В.И. Исследование проявлений горофильности мышьяка в расплавленном железе / В.И. Архаров, В.З. Кисунько, И.А. Новохатский // Укр. физ. журн. — 1974. — Т. 19, № 1. — С. 32 — 36.
- Влияние различных добавок на вязкость жидкого железа / В.И. Архаров, В.З. Кисунько, И.А. Новохатский, В.П. Халиевский // Теплофизика высоких температур. — 1977. — Т. 15, № 6. — С. 1208 — 1211.
- Архаров, В.И. О квазиполикристаллической модели расплавов / В.И. Архаров, И.А. Новохатский // Структура и свойства метал. и шлаковых расплавов: Науч. сообщ. Всесоюз. конф. по строению и свойствам метал. и шлаковых расплавов. — Свердловск, 1974. — С. 52 — 53.
- Лакомский, В.И. Растворимость водорода в жидких титане и никеле / В.И. Лакомский, Н.Н. Калинин // Изв. АН СССР. Металлы. — 1966. — № 2. — С. 149 — 155.
- Глебовский, В.Г. Плавка металлов и сплавов во взвешенном состоянии / В.Г. Глебовский, В.Т. Бурцев. — М.: Металлургия, 1974. — 176 с.
- Кубашевский, О. Металлургическая термодинамика / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. — Пер. с англ. — М.: Металлургия, 1982. — 392 с.
- Новохатский, И.А. Полуэмпирические температурные зависимости физико-химических свойств жидких металлов в приповерхностных слоях с учетом кластерной адсорбции / И.А. Новохатский, И.В. Ярошенко // Журн. физ. химии. — 2003. — Т. 77, № 7. — С. 1312 — 1317.
- Галактионова, Н.А. Водород в металлах / Н.А. Галактионова. — М.: Металлургия, 1967. — 303 с.
- Определение парциальных дифракционных эффектов структурных составляющих металлических расплавов / В.И. Ладынов, И.А. Новохатский, В.И. Архаров, В.П. Велюханов // Физика металлов и металловедение. — 1973. — Т. 36, № 4. — С. 795 — 802.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес.нац. политехн. ун-та Кожухарь В.Я.

Поступила в редакцию 25 июня 2010 г.