

УДК 669.788

РОЗЧИННІСТЬ ВОДНЮ В ТВЕРДОМУ ТА РІДКОМУ АЛЮМІНІЇ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НАБЛИЖЕНИХ ДО ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ

Д. В. Іванченко

*Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»*

В статті розглянуто і перевірено розрахунком механізм зміни вмісту водню в алюмінії при зміні алюмінієм агрегатного стану з твердого на рідкий.

В статье рассмотрен и проверен расчетом механизм изменения содержания водорода в алюминии при смене алюминием агрегатного состояния с твердого на жидкий.

In the article reviewed and verified by a calculation mechanism of change of hydrogen content in an aluminium at changing by the aluminium of the aggregate state from solid to liquid.

Вступ

В наш час розвиток сучасних передових технологій є дуже важливим. В світі йде пошук нових та впровадження відомих перспективних матеріалів. Одним із таких матеріалів є алюміній, його сплави, а також композити на його основі.

Алюміній характеризується схильністю до розчинення невеликої кількості водню, що все ж значно переважає величину рівноважної розчинності водню при існуючому тиску водню в газовій фазі і відповідній температурі.

Відносно висока розчинність водню у рідкому алюмінії у порівнянні з розчинністю цього газу в твердому металі, сприяє тому, що водень не встигає залишити метал при його твердінні і залишається у ньому, що в свою чергу знижує технологічні, механічні, експлуатаційні властивості матеріалу. Знання законів поведінки водню в алюмінії та його сплавах дозволить уникнути негативного впливу концентрації водню на властивості сплаву, що досліджується.

Це важливо з огляду на те, що сплави та композитні матеріали на основі алюмінію знаходять широке використання в автомобільній, авіаційній промисловості та в енергетиці, де сплави на основі заліза поступово замінюються алюмінієвими сплавами та композитами на його основі.

Постановка задачі і методика дослідження

Однією з багатьох задач, вирішення яких дозволить найбільш повно розкрити зміну розчинності водню в рідкому та твердому алюмінії при зміні

ним агрегатного стану з твердого на рідкий та навпаки є встановлення механізму стрибкоподібного скачка зміни цієї розчинності.

Спочатку необхідно зазначити, що розчинність водню в твердому алюмінії незначна і складає близько $0,036 \text{ см}^3/100 \text{ гр}$, а при плавленні різко збільшується та досягає $0,69 \text{ см}^3/100 \text{ гр}$.

Існує механізм, який досить точно описує вищевказаний скачкоподібний ріст [1].

В точці плавлення змінюється не тільки агрегатний стан металу, також змінюється його тепловміст, молярний об'єм, ентропія, електропровідність, термоЕРС, магнітна сприйнятливості і т. д. На відміну від вказаних величин енергія Гіббса металу, що нагрівається, у точці плавлення залишається незмінною. Дійсно так як ентропія плавлення рівна $\Delta H_{\text{пл.}}/T_{\text{пл.}}$, де $\Delta H_{\text{пл.}}$ – прихована теплота плавлення, то

$$G_{\text{пл.}} = \Delta H_{\text{пл.}} - T_{\text{пл.}} \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{T_{\text{пл.}}} = 0$$

При температурі плавлення твердого тіла завжди можна виділити момент, коли одночасно існують дві фази однокомпонентної системи: тверде тіло і рідина.

Тоді можемо записати

$$(\mu_{\text{г.}})_{\text{тв.}} = (\mu_{\text{г.}})_{\text{р.}}$$

де $(\mu_{\text{г.}})_{\text{тв.}}, (\mu_{\text{г.}})_{\text{р.}}$ – хімічні потенціали водню розчиненого в твердому та рідкому металі при $T_{\text{пл.}}$.

Згідно з теорією розбавлених розчинів:

$$\begin{aligned} (\mu_{\text{г.}})_{\text{тв.}} &= (\overline{H}_{\text{г.}})_{\text{тв.}} - T_{\text{пл.}} (\overline{S}_{\text{г.}})_{\text{тв.}} \\ (\mu_{\text{г.}})_{\text{р.}} &= (\overline{H}_{\text{г.}})_{\text{р.}} - T_{\text{пл.}} (\overline{S}_{\text{г.}})_{\text{р.}} \end{aligned}$$

де $(\overline{H}_{\text{г.}})_{\text{тв.}}, (\overline{H}_{\text{г.}})_{\text{р.}}$ - парціальні ентальпії газу розчиненого в рідкому та твердому розчині відповідно; $(\overline{S}_{\text{г.}})_{\text{тв.}}, (\overline{S}_{\text{г.}})_{\text{р.}}$ - парціальні ентропії газу, в рідкому та твердому розчині.

Враховуючи, що $\overline{S}_{\text{г.}} = \overline{S}_{\text{г.}}^{\text{ст.}} - R \ln K_{\text{г}}^{\text{Ме}}$, отримаємо:

$$\frac{19,13 \lg(K_{\text{г}}^{\text{Ме}})_{\text{р.}}}{(K_{\text{г}}^{\text{Ме}})_{\text{тв.}}} = \frac{(\overline{H}_{\text{г.}})_{\text{р.}} - (\overline{H}_{\text{г.}})_{\text{тв.}}}{T_{\text{пл.}}} + [(\overline{S}_{\text{г.}}^{\text{ст.}})_{\text{р.}} - (\overline{S}_{\text{г.}}^{\text{ст.}})_{\text{тв.}}] \quad (1)$$

де $(K_{\text{г}}^{\text{Ме}})_{\text{р.}}, (K_{\text{г}}^{\text{Ме}})_{\text{тв.}}$ - стандартна розчинність газу в твердому та рідкому стані відповідно.

При плавленні в металі відбувається ослаблення атомного зв'язку його кристалічної ґратки, ослаблення сили міжатомної взаємодії в ґратці, утворюються її позиційні дефекти, а газ залишається при цьому в одному і тому

ж стані. Проте перехід металу розчинника з одного агрегатного стану в інший все ж впливає на термодинамічні властивості розчиненого газу.

В ендотермічних системах на розчинення 1 моля газу в металічному розплаві витрачається більше енергії ніж в твердому металі і навпаки в екзотермічному розчині тепловий ефект газу, що в ньому розчинений завжди менший ніж у твердому.

Відомо, що плавлення тіла зв'язане з підсиленням теплового коливального руху атомів (іонів) газу в ґратці металу, які зв'язані з цією ґраткою певними силами зв'язку, що призводить до росту коливальної ентропії газу в розчині.

При переході металу з твердого в рідкий стан різко збільшується кількість місць можливого розміщення атомів газу в металічній ґратці, що спричиняє скачкоподібну зміну концентраційної ентропії газу в металі.

Якщо згадати, що ентропія газу в розчині являє собою алгебраїчну суму коливальної і концентраційної ентропії $S_{г.ст.}$ та $R \ln N_{г.}$ відповідно, то можна легко зрозуміти, що ріст парціальної енергії газу в точці плавлення металу забезпечується головним чином за рахунок коливальної енергії.

В розбавлених розчинах атоми розчиненого газу зв'язані тільки з атомами розчинника, тому можна припустити, що в точці плавлення металу зміна ентропії газу не буде значно відрізнятися від зміни ентропії металу при переході від твердого до рідкого стану. Таким чином, в точці плавлення металу енергія Гіббса розчиненого в ньому газу на відміну від цього ж параметра металу змінюється скачкоподібно в наслідок такої ж по характеру зміни ентальпії і ентропії газу.

Повернемось до термодинамічної оцінки розчинів газу в твердому і рідкому металі в точці його плавлення.

З рівняння (1) видно, що ліва його частина являє собою відношення стандартних розчинностей газу в металі в його рідкому і твердому стані.

Відношення $\frac{(K_{г. Me})_p}{(K_{г. Me})_{тв.}}$ визначає величину скачка розчинності газу в точці плавлення металу. З рівняння випливає, що скачок розчинності газу в точці плавлення є термодинамічною функцією й визначається конкретним значенням ентальпії і ентропії газу, розчиненого в твердому та рідкому металі. В результаті можна зробити висновок:

Стрибкоподібне збільшення розчинності газу в точці плавлення металу має місце тільки у тому випадку, коли абсолютне значення ентропійного члена більше абсолютного значення ентальпійного члена рівняння:

$$\frac{(\overline{H}_{г.})_p - (\overline{H}_{г.})_{тв.}}{T_{пл.}} < (\overline{S}_{г.ст.})_p - (\overline{S}_{г.ст.})_{тв.}$$

де $(\overline{S}_{г.ст.})_p, (\overline{S}_{г.ст.})_{тв.}$ - стандартна парціальна ентропія газу в твердому та рідкому стані.

Результати та їх обговорення

Візьмемо вищезазначені теоретичні викладки в основу розрахунку зміни розчинності водню при плавленні алюмінію.

Розрахуємо зміну розчинності водню в алюмінії.

Для цього користуючись відповідними константами водню для алюмінію знайдемо ентальпію та ентропію цього газу в алюмінії за допомогою емпіричних рівнянь:

$$\overline{H}_{\text{г.}}^{\text{Al}_{\text{тв.}}} = -19,13(\pm A)$$

$$\overline{H}_{\text{H}_2}^{\text{Al}_{\text{тв.}}} = -19,13(-3042) = 58193,5 \text{ Дж/моль}$$

$$\overline{H}_{\text{H}_2}^{\text{Al}_{\text{р.}}} = -19,13(-3086) = 59035,2 \text{ Дж/моль}$$

$$\overline{S}_{\text{г.}}^{\text{ст.}} = 19,13B$$

$$\overline{S}_{\text{H}_2}^{\text{ст. Al}_{\text{тв.}}} = 19,13 * 1,961 = 37,51 \text{ Дж/моль} * \text{K}$$

$$\overline{S}_{\text{H}_2}^{\text{ст. Al}_{\text{р.}}} = 19,13 * 2,969 = 56,8 \text{ Дж/моль} * \text{K}$$

де А та В емпіричні табличні коефіцієнти. Після обчислення парціальних ентальпій водню в твердому та рідкому алюмінії та парціальних стандартних ентропій водню в твердому та рідкому алюмінії проводимо перевірку виконання умови:

$$\left| \frac{(\overline{H}_{\text{H}_2})_{\text{Al}_{\text{р.}}} - (\overline{H}_{\text{H}_2})_{\text{Al}_{\text{тв.}}}}{660} \right| < \left| (S_{\text{H}_2}^{\text{ст.}})_{\text{Al}_{\text{р.}}} - (S_{\text{H}_2}^{\text{ст.}})_{\text{Al}_{\text{тв.}}} \right|$$

$$\frac{59035,2 - 58193,5}{660} < 56,8 - 37,5$$

Користуючись формулою (1) розрахуємо зміну розчинності водню в алюмінії при його плавленні:

$$\frac{19,13 \lg(K_{\text{H}}^{\text{AL}})_{\text{р.}}}{(K_{\text{H}}^{\text{AL}})_{\text{тв.}}} = \frac{(\overline{H}_{\text{H}_2})_{\text{р.}} - (\overline{H}_{\text{H}_2})_{\text{тв.}}}{660} + \left[(\overline{S}_{\text{H}_2}^{\text{ст.}})_{\text{р.}} - (\overline{S}_{\text{H}_2}^{\text{ст.}})_{\text{тв.}} \right]$$

$$\frac{19,13 \lg(K_{\text{H}}^{\text{AL}})_{\text{р.}}}{(K_{\text{H}}^{\text{AL}})_{\text{тв.}}} = \frac{59035,2 - 58193,5}{660} + (56,8 - 37,5)$$

$$\frac{19,13 \lg(K_{\text{H}}^{\text{AL}})_{\text{р.}}}{(K_{\text{H}}^{\text{AL}})_{\text{тв.}}} = 20,57$$

$$\frac{(K_{\text{H}}^{\text{AL}})_{\text{р.}}}{(K_{\text{H}}^{\text{AL}})_{\text{тв.}}} = 12,02$$

Як бачимо з розрахунку зміна розчинності водню в алюмінії при зміні ним агрегатного стану з твердого на рідкий складає 12,02 при отриманій у результаті досліджень 19,16(6).

Висновки

Зміна розчинності водню в алюмінії при зміні ним агрегатного стану з твердого на рідкий при розрахунку моделі складає 12,02 при отриманій у результаті досліджень 19,16(6). Помилка складає 37 %.

Література:

1. *Лакомский В. И. Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах. – Киев; Наукова думка, 1992. - 230 с.*