

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ «ХРОМ – НИКЕЛЬ – КИСЛОРОД»

Б.И. Леонович, Е.А. Трофимов, А.Н. Дильдин

Проведен термодинамический анализ системы Cr–Ni–O, включающей различные фазы переменного состава (твёрдые и жидкие растворы, оксидные соединения с отклонениями от стехиометрии). Методика опирается на использование подрешёточной модели и полиномиальной модели Редлиха–Кистера. Продемонстрированы подходы к термодинамическому описанию жидких и твёрдых растворов кислорода в металле, а также оксидов различного состава и структурного типа (MeO, Me₃O₄ и Me₂O₃). Представлены выражения для энергий Гиббса рассмотренных фаз. Опираясь на описанные методики, построена фазовая диаграмма исследованной системы для температуры 1873 К, а также концентрационные зависимости кислородного потенциала для металлического расплава данной системы. Результаты расчёта сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, термодинамическое моделирование, система «хром – никель – кислород».

Введение

Система «хром – никель – кислород» имеет практическое значение при производстве жаропрочных сплавов. Взаимодействие основных компонентов такого сплава (Cr, Ni) с растворённым кислородом приводит к образованию оксидных фаз различного состава и структурного типа (MeO, Me₃O₄ и Me₂O₃).

Методика исследования

При термодинамическом моделировании фазовых равновесий в металлических и оксидных сплавах используется формализм и математический аппарат подрешёточной модели, в которой конфигурация раствора определяется совокупностью двух или более подрешёток [1–5].

На рис. 1–3 представлены диаграммы фазового равновесия двухкомпонентных систем Cr–O, Ni–O и Cr–Ni. Для двух оксидных систем результаты расчёта графически сопоставлены с экспериментальными данными о равновесии жидких металлов с твёрдыми оксидами. Рис. 4–6 посвящены результатам моделирования фазовых равновесий в системе Cr–Ni–O. При расчёте областей устойчивости различных фаз были использованы термодинамические параметры, приведенные в таблице по данным [6–13].

Обсуждение результатов

Особенности подходов, использованных для моделирования фаз различных типов, необходимо рассмотреть подробнее.

Жидкие расплавы. Жидкая фаза в оксидных системах характеризуется интервалом несмешиваемости. Применительно к ионному расплаву Cr–Ni–O состав жидкости, содержащей катионы металла и анионы кислорода, может быть определен следующим образом: (Ni⁺², Cr⁺³)_p(O⁻², Va^{-q})_q, где Va означает гипотетическую вакансию с индуцированным зарядом *q*. Подстрочные индексы *p* и *q* определяют электронейтральность и зависят от состава расплава следующим образом:

$$q = \sum_i v_i y_{Me_i^{+v_i}} \quad (1)$$

$$p = 2y_{O^{-2}} + q \cdot y_{Va^{-q}} \quad (2)$$

В этих формулах *y_i* обозначает концентрацию компонента расплава в пределах своей подрешетки. Следующее уравнение показывает связь *y_{O⁻²}* с молярной долей кислорода

$$x_{O^{-2}} = \frac{q \cdot y_{O^{-2}}}{p + q(1 - y_{Va^{-q}})} \quad (3)$$

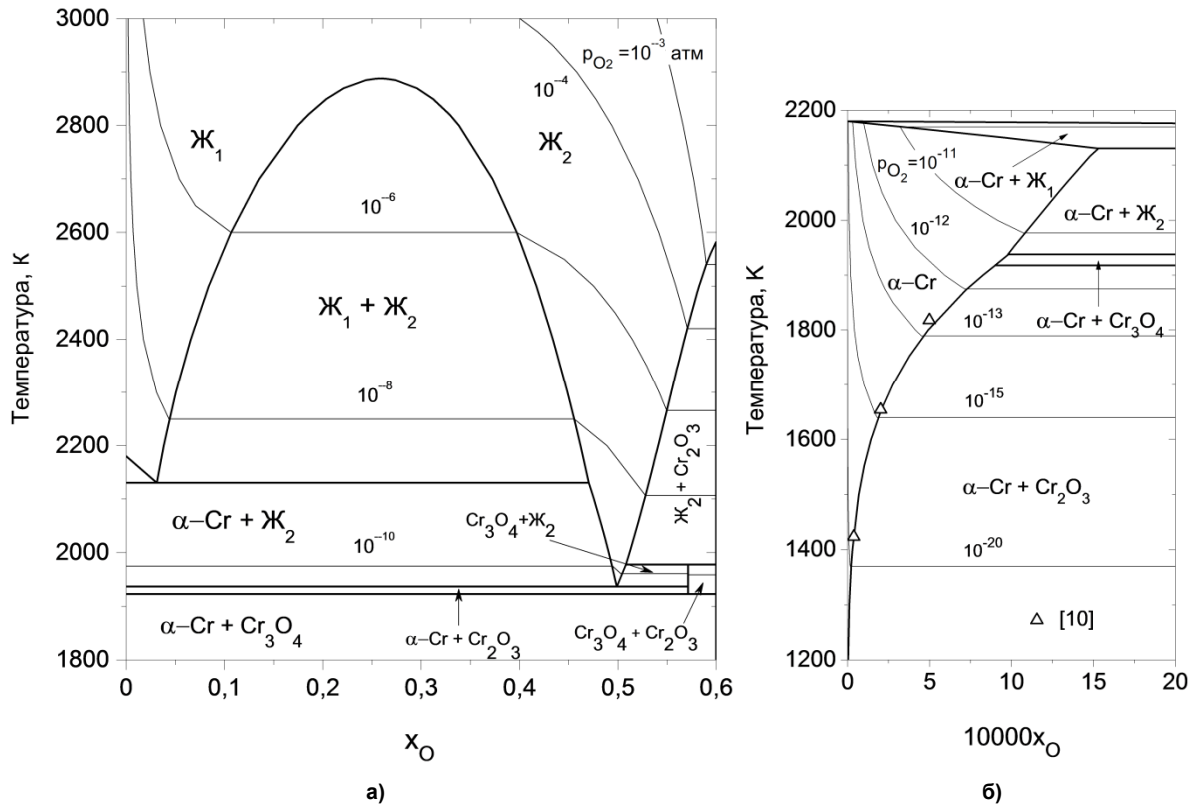


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы «хром – кислород» (а), а также сопоставление расчета и экспериментальных данных для двухфазного равновесия хром – оксид хрома (б)

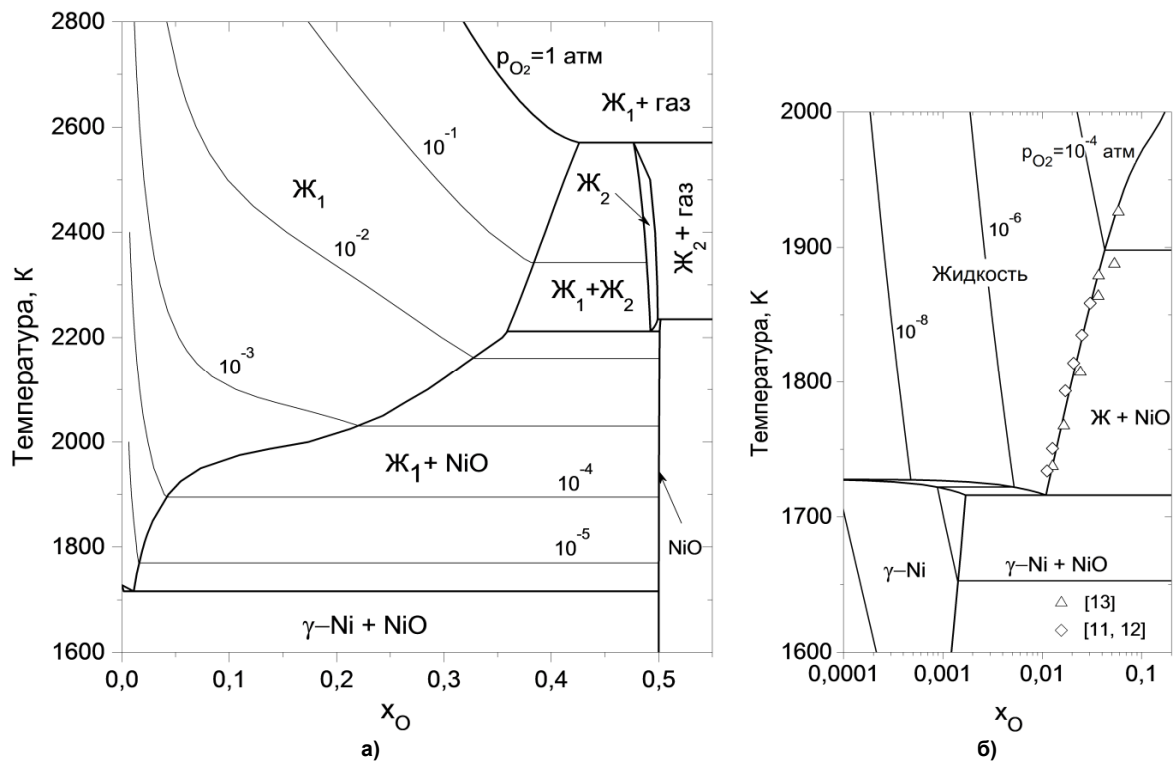


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы «никель – кислород» (а), а также сопоставление расчета и экспериментальных данных двухфазного равновесия расплав – оксид никеля (б)

Физическая химия

Параметры модели при расчете системы «хром – никель – кислород» (Дж/моль)

Фаза	Параметр	Примеч.
Газ (O ₂)	$G_{O_2}^{o(газ)} = -13137,5203 + 25,3200332T - 33,627603T \ln T - 0,0011959274T^2 + 1,35611111 \cdot 10^{-8}T^3 + 525809,556 / T$	T>1000 T<3300
Жидкая фаза (Ж)	$G_{Cr^{+3},O^{-2}}^{o(ж)} = 2G_{Cr:Va}^{o(ж)} + 1,5G_{O_2}^{o(газ)} - 1047074 + 260,777T - 3,97112T \ln T$	
	$G_{Ni^{+2},O^{-2}}^{o(ж)} = 2G_{Ni:Va}^{o(ж)} + G_{O_2}^{o(газ)} - 402345,6 + 176,606T - 4,35796T \ln T$	
	$G_{Cr:Va}^{o(ж)} = G_{Cr:V}^{o(оцк)} + 24339,955 - 11,420225T + 2,37615 \cdot 10^{-21}T^7$	T<2180
	$G_{Cr:Va}^{o(ж)} = -16459,984 + 335,616316T - 50T \ln T$	T>2180
	$G_{Ni:Va}^{o(ж)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} + 16414,686 - 9,397T - 3,82318 \cdot 10^{-21}T^7$	T<1728
	$G_{Ni:Va}^{o(ж)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} - 18290,88 + 10537T - 1,12754 \cdot 10^{31}T$	T>1728
	$L_{Cr^{+3},Ni^{+2},O^{-2}} = 60000 - 49,1T$	
	$L_{Cr^{+3},Ni^{+2}:Va} = 318 - 7,3318T + (16941 - 6,3696T)(y_{Cr^{+3}} - y_{Ni^{+2}})$	
	$L_{Cr^{+3},O^{-2}:Va} = 280000 - 99,3T - 146000(y_{O^{-2}} - y_{Va}) - 65000(y_{O^{-2}} - y_{Va})^2$	
	$L_{Ni^{+2},O^{-2}:Va} = 176711 - 50,23T + 22915(y_{O^{-2}} - y_{Va}) + 42080(y_{O^{-2}} - y_{Va})^2$	
$L_{Cr^{+3},Ni^{+2},O^{-2}:Va} = -340000 + 240000(y_{Cr^{+3}} - y_{Ni^{+2}})^2 + 240000(y_{O^{-2}} - y_{Va})^2$		
Тв. раствор – о.ц.к (α)	$G_{Cr:Va}^{o(оцк)} = -8856,94 + 157,48T - 26,908T \ln T + 0,00189435T^2 - 1,47721 \cdot 10^{-6}T^3 + 139250/T$	T<2180
	$G_{Cr:Va}^{o(оцк)} = -34869,344 + 344,18T - 50T \ln T - 2,88526 \cdot 10^{32}/T^9$	T>2180
	$G_{Ni:Va}^{o(оцк)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} + 8715,084 - 3,556T$	
	$G_{Cr:O}^{o(оцк)} = G_{Cr:Va}^{o(оцк)} + 1,5G_{O_2}^{o(газ)} + 195T$	
	$G_{Ni:O}^{o(оцк)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} + 1,5G_{N_2}^{o(газ)} + 195T$	
	$L_{Cr:O,Va} = -673435 + 27,86T$	
	$L_{Ni:O,Va} = -400000 + 50T$	
$L_{Cr,Ni:Va} = 17170 - 11,8199T + (34418 - 11,8199T)(y_{Cr^{+3}} - y_{Ni^{+2}})$		
Тв. раствор – г.ц.к. (γ)	$G_{Cr:O}^{o(гцк)} = G_{Cr:Va}^{o(гцк)} + 0,5G_{O_2}^{o(газ)} + 65T$	
	$G_{Ni:O}^{o(гцк)} = G_{Ni:Va}^{o(гцк)} + 0,5G_{O_2}^{o(газ)} + 65T$	
	$G_{Cr:Va}^{o(гцк)} = G_{Cr:Va}^{o(оцк)} + 7284 + 0,163T$	
	$G_{Ni:Va}^{o(гцк)} = -5179,159 + 117,854T - 22,096T \ln T - 0,0048407T^2$	T<1728
	$G_{Ni:Va}^{o(гцк)} = -27840,655 + 279,135T - 43,1T \ln T + 1,12754 \cdot 10^{31}/T^9$	T>1728
	$L_{Cr:O,Va} = -170000 + 20T$	
	$L_{Cr,Ni:Va} = 8030 - 12,8801T + (33080 - 16,0362T)(y_{Cr^{+3}} - y_{Ni^{+2}})$	

Окончание таблицы

NiO	$G_{Ni^{+2};O^{-2}}^0 = -256835,2 + 340,043T - 56,36068T \ln T +$ $+0,00254106T^2 - 8,11809 \cdot 10^{-7}T^3 + 1270 / T$	T>1000
	$G_{Ni^{+2};O^{-2}}^0 = -259131,4 + 337,305T - 55,75758T \ln T +$ $+0,00220246T^2 - 7,80093 \cdot 10^{-7}T^3$	T>1800
	$G_{Ni^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};O^{-2}}^0 + 132919,5 - 64,8855T$	
	$G_{Cr^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};O^{-2}}^0 - 140288,1 - 519,3911T + 57,1626T \ln T$	
	$G_{Va;O^{-2}}^0 = 0$	
	$L_{Cr^{+3},Ni^{+2};O^{-2}} = 61000 - 26T$	
Cr ₂ O ₃	$G_{Cr^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 + 665910$	
	$G_{Cr^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 - 232227,2 + 241,3793T$	
	$G_{Cr^{+2};Ni^{+2};O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 + 665910$	
	$G_{Cr^{+3};Ni^{+2};O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 + 28048,1 + 54,4T$	
	$G_{Cr^{+2};Va;O^{-2}}^0 = G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0$	
	$G_{Cr^{+3};Va;O^{-2}}^0 = -1166947,9 + 701,5624T - 115,5381T \ln T -$ $-0,00620492T^2 + 1,00698 \cdot 10^{-7}T^3 + 239949 / T$	
NiCr ₂ O ₄	$G_{Cr^{+3};Cr^{+3};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 + 71546$	
	$G_{Cr^{+3};Ni^{+2};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 + 71546$	
	$G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0 = -1442728,78 + 1005,1T - 167,1508T \ln T -$ $-8,93284 \cdot 10^{-3}T^2 + 1052276 / T$	
	$G_{Ni^{+2};Ni^{+2};O^{-2}}^0 = G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^0$	

Молярная энергия Гиббса бинарной системы «металл – кислород» задается уравнением

$$G_m = \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} y_{O^{-2}} G_{Me_i^{+v_i};O^{-2}}^0 +$$

$$+ pRT \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} \ln(y_{Me_i^{+v_i}}) + qRT [y_{O^{-2}} \ln(y_{O^{-2}}) + y_{Va^{-q}} \ln(y_{Va^{-q}})] +$$

$$+ \sum_i y_{Me_i^{+v_i}} y_{O^{-2}} y_{Va^{-q}} L_{Me_i^{+v_i};O^{-2},Va^{-q}}, \quad (4)$$

где $G_{Me_i^{+v_i};O^{-2}}^0$ – энергия Гиббса образования $(2 + v_i)$ молей жидкого сплава; $G_{Me_i^{+v_i}}^0$ – энергия Гиббса образования v_i моль жидкого металла; $L_{i,j}$ – температурно-зависимые коэффициенты, значения которых выражаются полиномами Редлиха – Кистера:

$$L_{i,j} = L_{i,j}^0 + L_{i,j}^1 (y_i - y_j) + L_{i,j}^2 (y_i - y_j)^2 + \dots = \sum_n L_{i,j}^n (y_i - y_j)^n. \quad (5)$$

В приведенных уравнениях и далее в подстрочных индексах запятая разделяет компоненты в одной подрешетке, а двоеточие означает различные подрешетки.

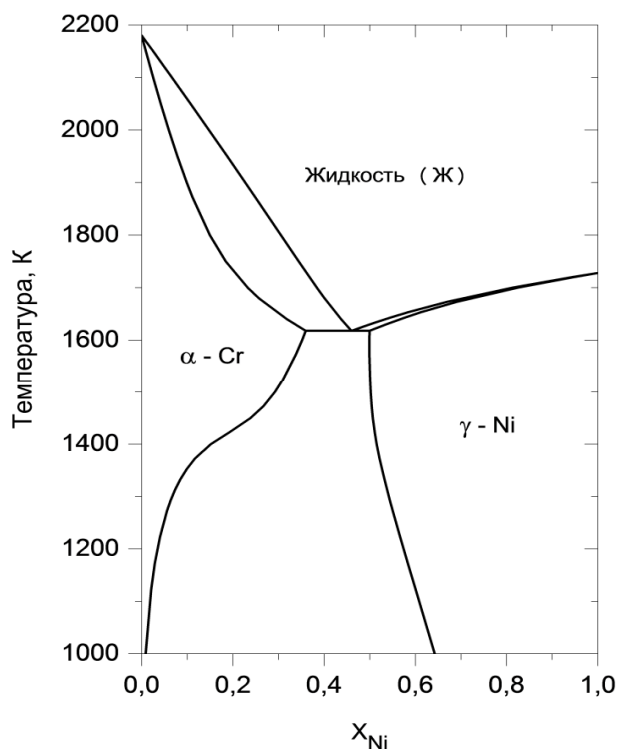


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы «хром-никель»

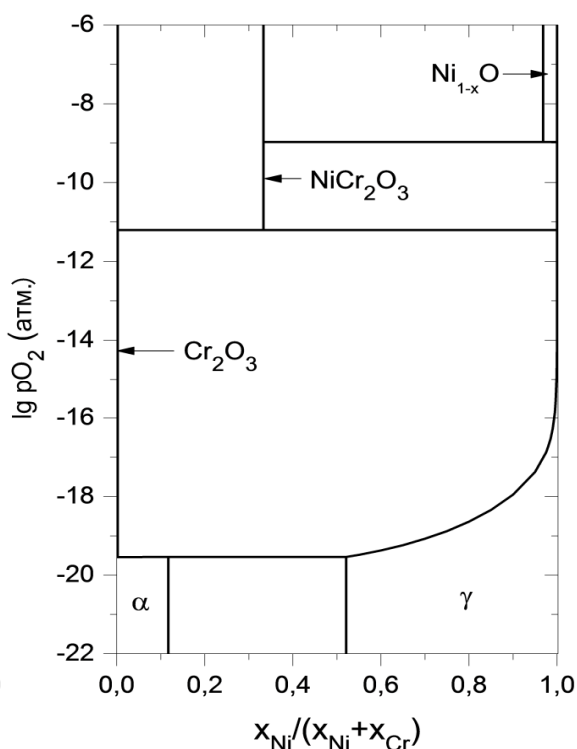


Рис. 4. Зависимость кислородного потенциала системы Cr–Ni–O от состава при T=1373 K

Парциальные молярные энергии Гиббса могут быть вычислены по уравнению:

$$\bar{G}_{A:B} = G_m + \frac{\partial G_m}{\partial y_A} + \frac{\partial G_m}{\partial y_B} - \sum_i y_i \left(\frac{\partial G_m}{\partial y_i} \right). \quad (6)$$

Области жидких расплавов, представленные на рис. 1–2, рассчитаны в предположении одного сорта катионов Cr^{+3} и Ni^{+2} . В жидких растворах хром–никель–кислород устойчивыми считали два валентных состояния катионов Cr^{+3} и Ni^{+2} . На рис. 2, б результаты расчета равновесия между жидким металлом и оксидом представлены в сопоставлении с экспериментальными данными [11–13].

Для металлургической практики интерес представляет растворимость кислорода в сложном жидком расплаве. Такой анализ для системы Ni–Cr–O представлен на рис. 5 в виде графических зависимостей равновесного парциального давления и содержания кислорода в расплаве от концентрации хрома при 1873 K. Результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными различных авторов, заимствованными из работы [7].

О.ц.к. и г.ц.к. – твердые растворы внедрения. Твердый раствор внедрения можно представить общей формулой $(\text{Me})_a(\text{O}, \text{Va})_c$. В случае г.ц.к. – фазы $a = c = 1$, для о.ц.к. – фазы $a = 1$ и $c = 3$. Образование такого раствора можно также представить смешением гипотетических соединений Cr_aO_c , Cr_aV_c , Ni_aO_c и Ni_aV_c . Для молярной энергии Гиббса такого «четырёхкомпонентного» раствора будем иметь:

$$G_m = y_{\text{Cr}}y_{\text{O}}G_{\text{Cr:O}}^0 + y_{\text{Cr}}y_{\text{Va}}G_{\text{Cr:Va}}^0 + y_{\text{Ni}}y_{\text{O}}G_{\text{Ni:O}}^0 + y_{\text{Ni}}y_{\text{Va}}G_{\text{Ni:Va}}^0 + aRT(y_{\text{Cr}} \ln y_{\text{Cr}} + y_{\text{Ni}} \ln y_{\text{Ni}}) + cRT(y_{\text{O}} \ln y_{\text{O}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + G_m^{\text{изб.}}, \quad (7)$$

где

$$G_m^{\text{изб.}} = y_{\text{Cr}}y_{\text{Ni}}(y_{\text{O}}L_{\text{Cr,Ni:O}} + y_{\text{Va}}L_{\text{Cr,Ni:Va}}) + y_{\text{Va}}y_{\text{O}}(y_{\text{Cr}}L_{\text{Cr:Va,O}} + y_{\text{Ni}}L_{\text{Ni:Va,O}}). \quad (8)$$

Параметры L вычисляются по формуле (5), а состав твердого раствора определяется молярными долями веществ в каждой подрешетке.

Рассчитанные таким образом области термодинамической устойчивости твердых растворов в бинарных системах «металл – кислород» представлены на рис. 1, б и 2, б. Для системы Cr–O ре-

зультаты расчета равновесия между твердым металлом и оксидом сопоставлены с экспериментальными данными [10].

Представленные модели позволяют рассчитать изменение окислительного потенциала равновесных фаз в зависимости от состава и температуры. Данные расчета парциального давления кислорода при равновесии твердых растворов с оксидными фазами при температуре 1373 К показаны на рис. 3.

Монооксид никеля (NiO). В структуре монооксидов переменного состава кислород образует г.ц.к.-решетку, а ионы металла занимают октаэдрические позиции. В общем случае состав фазы может быть описан формулой $(\text{Ni}^{+2}, \text{Ni}^{+3}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_1$.

Аналитическое представление растворимости хрома в NiO изучено в работах [7, 9]. Отмечается, что внедрение хрома в подрешетку никеля сопровождается замещением иона Ni^{+3} и увеличением содержания вакансий по реакции:

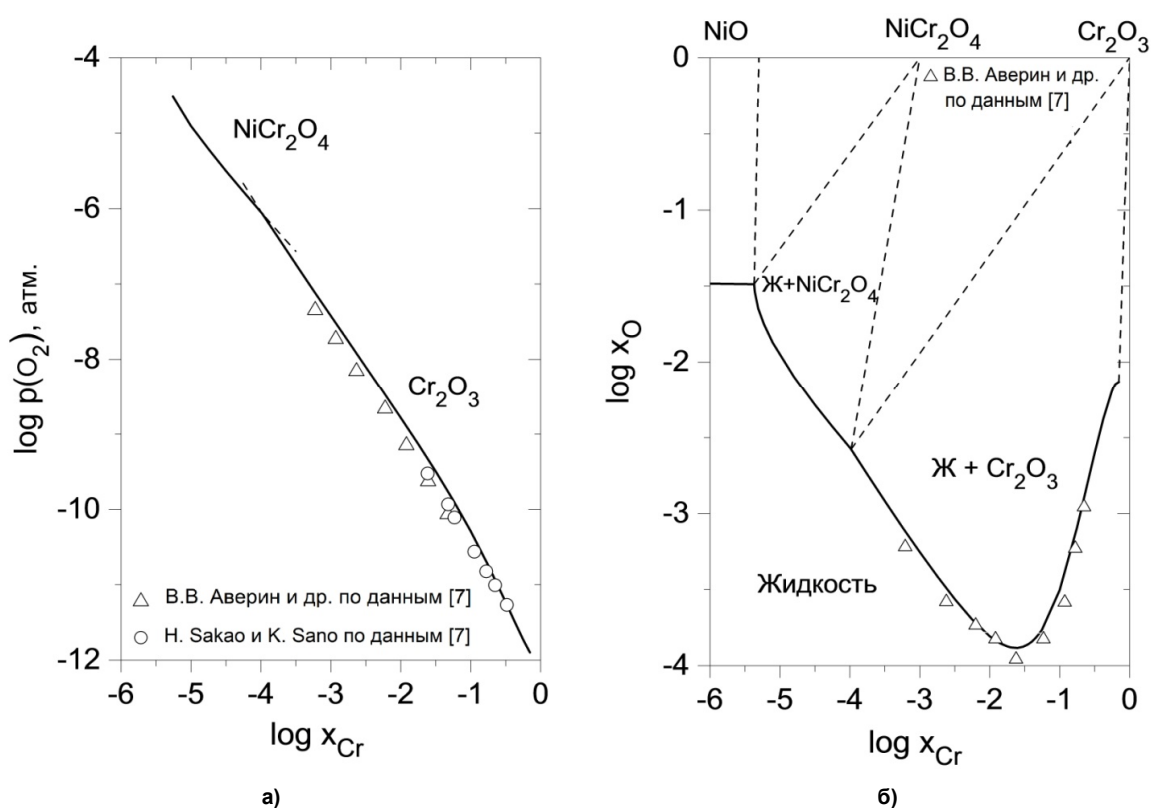


Рис. 5. Расчет и экспериментальные данные для кислородного потенциала (а) и концентрации кислорода (б) в жидком металле при 1873 К в зависимости от содержания в сплаве хрома

Тогда формула хромзамещенного оксида никеля будет иметь вид $(\text{Ni}^{+2}, \text{Ni}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{Va})_1(\text{O}^{2-})_1$.

При описании нестехиометрического оксида никеля была использована модель комбинирования энергий, предложенная Хиллертом [1, 5]:

$$G_m = y_{\text{Ni}^{+2}} G_{\text{Ni}^{+2}:\text{O}^{2-}}^0 + y_{\text{Ni}^{+3}} G_{\text{Ni}^{+3}:\text{O}^{2-}}^0 + y_{\text{Cr}^{+3}} G_{\text{Cr}^{+3}:\text{O}^{2-}}^0 + y_{\text{Va}} G_{\text{Va}:\text{O}^{2-}}^0 + RT(y_{\text{Ni}^{+2}} \ln y_{\text{Ni}^{+2}} + y_{\text{Ni}^{+3}} \ln y_{\text{Ni}^{+3}} + y_{\text{Cr}^{+3}} \ln y_{\text{Cr}^{+3}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) + L_{\text{Cr}^{+3}, \text{Ni}^{+2}:\text{O}^{2-}}^0. \quad (9)$$

В приведенной модели максимальное значение $y_{\text{Ni}^{+2}} = 2/3$, так что модель для фазы монооксида может описать диапазон составов для x_O от 0,5 до 0,6.

Данные по растворимости хрома в NiO, представленные на рис. 4 и 6, рассчитаны по уравнению

$$\ln(x_{\text{Cr}}, \% \text{ мол.}) = -17,547 + 1,57 \cdot 10^{-9} T^3 - 1,0766 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,025484 T. \quad (10)$$

Физическая химия

Оксид хрома (Cr_2O_3). Общее название – корунд. Структура оксида хрома моделируется тремя подрешетками $(\text{Cr}^{+2}, \text{Cr}^{+3})_2(\text{Cr}^{+3}, \text{Va})_1(\text{O}^{-2})_3$. Состав $G_{\text{Cr}^{+3};\text{Va};\text{O}^{-2}}^0$ определяет величину G^0 чистого полупроцентного оксида.

Обозначив концентрации компонентов y' первой подрешетки и y'' – второй, уравнение для энергии Гиббса гомогенной фазы будет иметь вид:

$$G_m = y'_{\text{Cr}^{+2}} y''_{\text{Cr}^{+3}} G_{\text{Cr}^{+2};\text{Cr}^{+3};\text{O}^{-2}}^0 + y'_{\text{Cr}^{+3}} y''_{\text{Cr}^{+3}} G_{\text{Cr}^{+3};\text{Cr}^{+3};\text{O}^{-2}}^0 + \\ + y'_{\text{Cr}^{+2}} y''_{\text{Va}} G_{\text{Cr}^{+2};\text{Va};\text{O}^{-2}}^0 + y'_{\text{Cr}^{+3}} y''_{\text{Va}} G_{\text{Cr}^{+3};\text{Va};\text{O}^{-2}}^0 + \\ + 2RT(y'_{\text{Cr}^{+2}} \ln y'_{\text{Cr}^{+2}} + y'_{\text{Cr}^{+3}} \ln y'_{\text{Cr}^{+3}}) + RT(y''_{\text{Cr}^{+3}} \ln y''_{\text{Cr}^{+3}} + y''_{\text{Va}} \ln y''_{\text{Va}}). \quad (11)$$

Отметим, что растворимость никеля в оксиде хрома, также как и величина нестехиометрии Cr_2O_3 пренебрежимо малы.

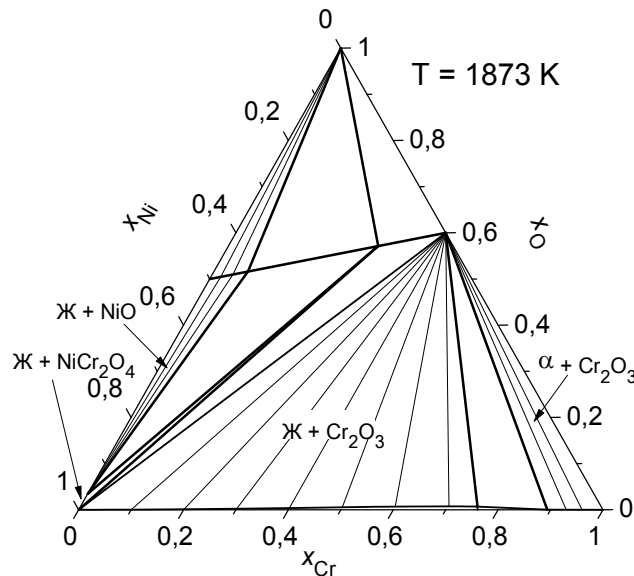


Рис. 6. Изотермическое сечение системы «хром – никель – кислород» при температуре 1873 К

Шпинель (NiCr_2O_4). Структура шпинели имеет ионы кислорода в г.ц.к. подрешетке с двухвалентными и трехвалентными металлическими ионами в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Число мест в октаэдрической подрешетке равно числу мест кислорода, тогда как тетраэдрическая подрешетка имеет в два раза больше мест. В такой структуре шпинели может быть занято только половина октаэдрических мест и одна восьмая тетраэдрических мест. В нормальной шпинели трехвалентные ионы занимают октаэдрические позиции, а двухвалентные – тетраэдрические.

При низких температурах NiCr_2O_4 – обращенная шпинель с тетраэдрическими позициями, заполненными Cr^{+3} . При этом октаэдрические места заняты совместно ионами Cr^{+3} и Ni^{+2} . При повышении температуры обращенная шпинель трансформируется в нормальную шпинель. Таким образом, структура стехиометрической шпинели может быть представлена следующим образом: $(\text{Cr}^{+3}, \text{Ni}^{+2})_1(\text{Cr}^{+3}, \text{Ni}^{+2})_2(\text{O}^{-2})_4$.

Молярная энергия стехиометрической шпинели в зависимости от состава и температуры может быть описана уравнением

$$G_m = y_{\text{Ni}^{+2}}^t y_{\text{Ni}^{+2}}^o G_{\text{Ni}^{+2};\text{Ni}^{+2};\text{O}^{-2}}^0 + y_{\text{Ni}^{+2}}^t y_{\text{Cr}^{+3}}^o G_{\text{Ni}^{+2};\text{Cr}^{+3};\text{O}^{-2}}^0 + \\ + y_{\text{Cr}^{+3}}^t y_{\text{Ni}^{+2}}^o G_{\text{Cr}^{+3};\text{Ni}^{+2};\text{O}^{-2}}^0 + y_{\text{Ni}^{+2}}^t y_{\text{Cr}^{+3}}^o G_{\text{Cr}^{+3};\text{Ni}^{+2};\text{O}^{-2}}^0 + \\ + RT(y_{\text{Ni}^{+2}}^t \ln y_{\text{Ni}^{+2}}^t + y_{\text{Cr}^{+3}}^t \ln y_{\text{Cr}^{+3}}^t) + \\ + 2RT(y_{\text{Ni}^{+2}}^o \ln y_{\text{Ni}^{+2}}^o + y_{\text{Cr}^{+3}}^o \ln y_{\text{Cr}^{+3}}^o), \quad (12)$$

где надстрочные индексы t и o означают тетраэдрическую и октаэдрическую решетки соответственно.

Введем обозначения: $y_{Cr^{+3}}^t = x$, $y_{Ni^{+2}}^t = 1 - x$, $y_{Cr^{+3}}^o = 1 - 0,5x$, $y_{Ni^{+2}}^o = 0,5x$. Тогда выражение для энергии Гиббса будет иметь вид:

$$G_m = x(1 - 0,5x)G_{Ni^{+2};Ni^{+2};O^{-2}}^o + 0,5x^2G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^o + (1-x)(1-0,5x)G_{Cr^{+3};Ni^{+2};O^{-2}}^o + 0,5x(1-0,5x)G_{Cr^{+3};Cr^{+3};O^{-2}}^o + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + 2RT[(1-0,5x) \ln(1-0,5x) + 0,5x \ln 0,5x]. \quad (13)$$

Между ионами различной валентности имеет место обменная реакция. При равновесии следующее уравнение описывает упорядочение [7]:

$$0,5(G_{Ni^{+2};Ni^{+2};O^{-2}}^o - 2G_{Ni^{+2};Cr^{+3};O^{-2}}^o + 2G_{Cr^{+3};Cr^{+3};O^{-2}}^o) = RT \ln \left(\frac{y_{Cr^{+3}}^t y_{Ni^{+2}}^o}{y_{Ni^{+2}}^t \cdot y_{Cr^{+3}}^o} \right). \quad (14)$$

Весь комплекс равновесных фаз при температуре 1873 К следует из изотермического сечения диаграммы состояния системы Cr–Ni–O, представленного на рис. 6.

Заключение

На примере системы Cr–Ni–O описана методика термодинамического моделирования систем, включающих различные фазы переменного состава (металлические твёрдый и жидкий растворы, соединения с отклонениями от стехиометрии). Представлены выражения для энергий Гиббса рассмотренных фаз. Построены фазовые диаграммы, а также температурные зависимости кислородного потенциала для изученной системы. Результаты расчёта сопоставлены с литературными экспериментальными данными. Представленная информация может быть использована для анализа более сложных систем.

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-08-00545.

Литература/References

- Hillert M., Staffanson L.J. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. *Acta Chemica Scandinavica*. 1970, vol. 24, no. 10, pp. 3618–3626.
- Sundman B., Agren J. A Regular Solution Model for Phases with Several Components and Sublattices, Suitable for Computer Applications. *J. Phys. Chem. Solids*. 1981, vol. 42, pp. 297–301.
- Hillert M., Jansson B., Sundman B., Agren J.A. Two-Sublattice Model for Molten Solutions with Different Tendency for Ionization. *Metallurgical Transactions A*. 1985, vol. 16A, no. 2, pp. 261–266.
- Sundman B. Modification of the Two-Sublattice Model for Liquids. *CALPHAD*. 1991, vol. 15, no. 2, pp. 109–119.
- Barry T.I., Dinsdale A.T., Gisby J.A., Hallstedt B., Hillert M., Jansson B., Sundman B., Taylor J.R. The Compound Energy Model for Ionic Solutions with Applications to Solid Oxides. *J. Phase Equilibria*. 1992, vol. 13, no. 5, pp. 459–475.
- Povoden E., Grundy A.N., Gauckler L.J. Thermodynamic Reassessment of the Cr–O System in the Framework of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Research. *J. Phase Equilibria and Diffusion*. 2006, vol. 27, no. 4, pp. 353–362.
- Taylor J.R., Dinsdale A.T. A Thermodynamic Assessment of the Ni–O, Cr–O and Cr–Ni–O Systems Using the Ionic Liquid and Compound Energy Models. *Z. Metallkunde*. 1990, bd. 81, h. 5, s. 335–345.
- Kjellqvist L., Selleby M., Sundman B. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2008, no. 32, pp. 577–592.
- Toker N.Y., Darken L.S., Muan A. Equilibrium Phase Relations and Thermodynamics of the Cr–O System in the Temperature Range of 1500 °C to 1825 °C. *Metall. Trans. B*. 1991, 22(2), pp. 225–232.
- Caplan D., Fraser M.J., and Burr A.A. Ductile Chromium and Its Alloys. American Society of Metals, Washington, D. 1957, pp. 196–215.

11. Janke D. Electrolytic Deoxygenation of Cobalt, Nickel, Copper, and Silver Melts. *Z. Metallkunde*. 1978, vol. 69, no. 5, pp. 302–307.
12. Belov B.F., Novokhatskiy I.A., Lobanov Yu.A. Determination of the Solubility of Oxygen in Molten Iron, Cobalt and Nickel. *Russ. Metall.* 1967, no. 3, pp. 19–23.
13. Jacob K.T. Solubility and Activity of Oxygen in Liquid Nickel in Equilibrium with $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{NiO}(1+x)\text{Al}_2\text{O}_3$. *Metall. Trans. B*. 1986, vol. 17B, pp. 763–770.

Леонович Борис Иванович – кандидат технических наук, доцент. E-mail: borivan@bk.ru

Трофимов Евгений Алексеевич – доктор химических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: tea7510@gmail.com

Дильдин Андрей Николаевич – кандидат технических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. E-mail: andildin@mail.ru

Поступила в редакцию 30 октября 2014 г.

Bulletin of the South Ural State University
Series "Chemistry"
2015, vol. 7, no. 1, pp. 38–46

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CHROMIUM – NICKEL – OXYGEN SYSTEM

B.I. Leonovich, Zlatoust, Russian Federation, borivan@bk.ru

E.A. Trofimov, Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation, tea7510@gmail.com

A.N. Dil'din, Zlatoust branch of the South Ural State University, Zlatoust, Russian Federation, tea7510@gmail.com

Thermodynamic analysis of the Cr – Ni – O system has been carried out. The system includes various phases of variable composition (solid and liquid solutions, oxide compounds with deviations from stoichiometry). The technique relies on the use of the sublattice model and the polynomial Redlich – Kister model. The approaches for thermodynamic description of liquid and solid oxygen solutions in a metal, as well as oxides of different composition and structural type (MeO , Me_3O_4 and Me_2O_3) are demonstrated. Expressions for the Gibbs energies of phases are presented. The phase diagram of the system, based on the described techniques, has been created for 1873 K, as well as the temperature dependences of the oxygen potential for the system. The results of calculations are compared to experimental data.

Keywords: phase diagram, thermodynamic modeling, the chromium – nickel – oxygen system.

Received 30 October 2014