

ОКИСЛЕНИЕ РАСПЛАВОВ Sn-Fe(Co, Ni)

Ю.С. Талашманова, Н.В. Белоусова,
Л.Т. Антонова, В.М. Денисов*

Методом высокотемпературной гравиметрии исследовано окисление жидких расплавов систем в зависимости от состава при температуре 1273 К.

При очистке олова зонной плавкой ряд примесей переходит в оксидную пленку олова [1]. Для анализа таких процессов необходимы сведения о механизме и кинетике окисления расплавов на основе олова.

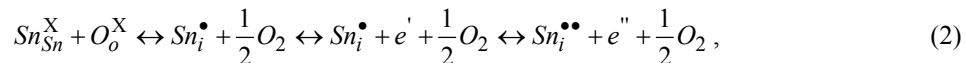
Результаты и обсуждение

С использованием высокотемпературной гравиметрии изучали кинетику окисления расплавов Sn-Fe (0-10 ат. % Fe), Sn-Co (0-30 ат. %) и Sn-Ni (0-30 ат. %) на воздухе. Методика экспериментов аналогична описанной в работе [2]. Для приготовления сплавов использовали Sn – ОВЧ-000, Fe -99,998, Co – 99,99, Ni – 99,98. Было установлено, что чистое олово при температуре 1273 К окисляется до $\tau=1000$ с по параболическому закону ($r=0,9907$), а затем – по линейному ($r=0,9966$).

Проведенный РФА продуктов окисления показал, что окалина состоит из SnO₂. Сероватый оттенок полученной пленки, согласно [3], может свидетельствовать об нестехиометрии

$$SnO_{2-x} = SnO_2 - \frac{x}{2} O_2. \quad (1)$$

Считают [3], что в SnO_{2-x} образуются дефекты по Френкелю:



* © Л.Т. Антонова, В.М. Денисов, Ю.С. Талашманова, Красноярский государственный университет; Н.В. Белоусова, Институт химии и химической технологии СО РАН, 2004.

где нейтральный катионный Sn_{Sn}^X и анионный O_o^X узлы взаимодействуют с образованием в междоузлии катиона с нейтральным эффективным зарядом (Sn_i^X) или положительным эффективным (Sn_i^\bullet или $Sn_i^{\bullet\bullet}$) зарядом, с образованием свободных электронов с отрицательным эффективным зарядом (e' или e'') и выделением свободного кислорода. Влияние отклонения от стехиометрии и получение стабильных образцов рассмотрены в работах [4, 5].

Наиболее вероятными дефектами в SnO_2 считают [5] кислородные вакансии и (или) междоузельные катионы, а условия их образования представляют в виде



Сплавы Sn-Fe и Sn-Co окисляются по линейно-параболическому закону, т.е. с ростом толщины слоя образующейся окалины увеличивается сопротивление транспорту реагирующих веществ. В качестве примера на рис. 1 приведены данные по окислению расплавов Sn-Co. Подобные результаты получены и для системы Sn-Fe.

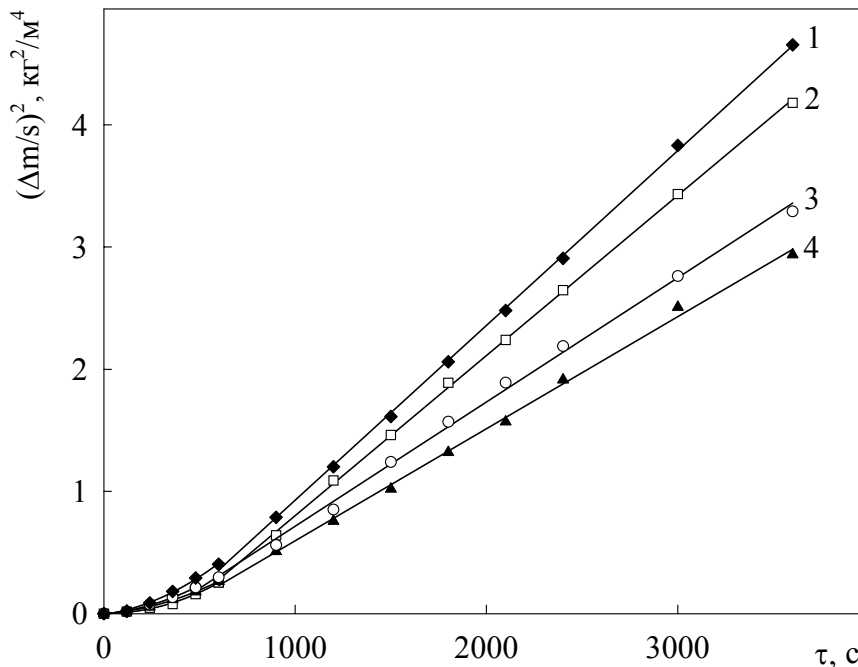


Рис.1. Кинетические кривые окисления жидких расплавов Sn - Co при 1273 К:
1 - 30 ат. % Co; 2 - 10 ат. % Co; 4 - 25 ат. % Co; 5 - 20 ат. % Co

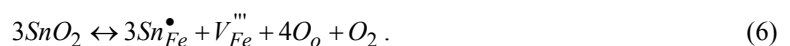
В то же время сплавы системы Sn-Ni окисляются по-другому (табл. 1).

Влияние состава расплавов Sn-Fe, Sn-Co и Sn-Ni на скорость окисления показано на рис. 2. Видно, что наибольшей скоростью окисления обладают сплавы Sn-Co.

Согласно [6], SnO_2 является полупроводником n-типа за счет избытка катионов, что свойственно для монокристаллов, выращенных как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Кроме того, на свойства оксидов MO_{2-x} существенно влияют примеси металлов в формальной степени окисления +3 или +5. При окислении Fe как раз возможно образование подобного оксида (Fe_2O_3) [7]. Следовательно, разупорядоченность диоксида олова, легированного оксидом железа, может быть описана квазихимическим уравнением [8]:



Подобным образом разупорядочение можно записать и для легирования Fe_2O_3 диоксидом олова:



Окисление жидких сплавов Sn – Ni

Состав сплава, ат. %	Закон окисления	Коэффициент корреляции, r
Sn+5 % Ni	При $\tau < 600$ с – параболический $\tau > 600$ с – линейный	0,9973 0,9991
Sn+10 % Ni	При $\tau < 600$ с – линейный $\tau > 600$ с – линейный	0,9965 0,9876
Sn+15 % Ni	При $\tau < 480$ с – линейный $\tau > 480$ с – линейный	0,9937 0,9943
Sn+20 % Ni	При $\tau < 360$ с – линейный $\tau > 360$ с – линейный	0,9963 0,9976
Sn+25 % Ni	При $\tau < 900$ с – параболический $\tau > 900$ с – параболический	0,9891 0,9966
Sn+30 % Ni	При $\tau < 360$ с – линейный $\tau > 360$ с – параболический	0,9981 0,9989

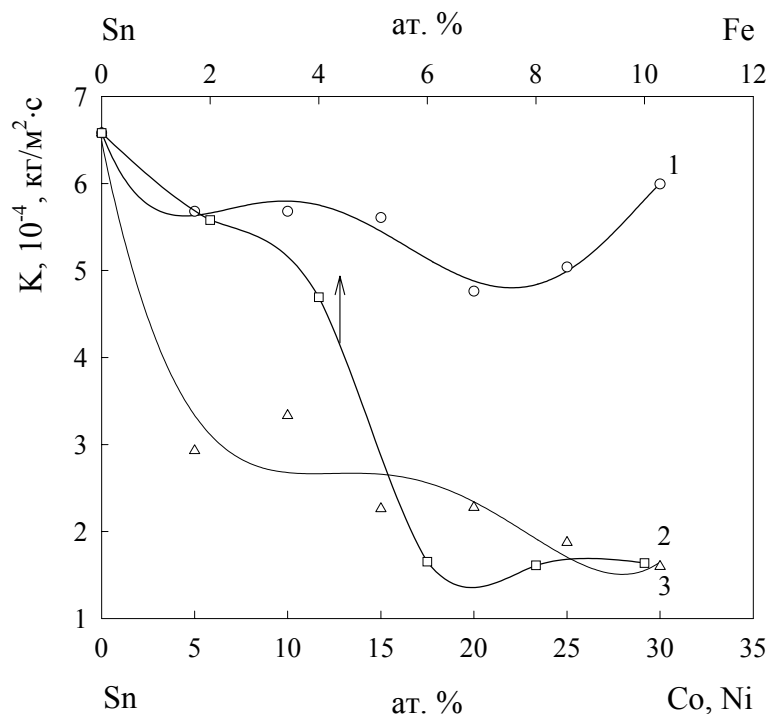


Рис. 2. Зависимость скорости окисления от состава расплавов: 1 - Sn-Co; 2 - Sn-Fe; 3 - Sn-Ni при 1273 К. $\tau=3600$ с

Разупорядоченность диоксида олова, легированного оксидом никеля, может быть представлена в следующем виде:



а оксида никеля, легированного оксидом олова, -



Для SnO_2-CoO уравнения разупорядочения подобны таковым для системы SnO_2-NiO (уравнения типа (7) и (8)).

Из рис. 2 следует, что скорость окисления сплавов Sn-Fe, Sn-Co и Sn-Ni с увеличением содержания второго компонента изменяется немонотонно. В этих системах оба компонента окисляются одновременно в пропорциях, которые зависят от их сродства к кислороду и от их концентраций в поверхностном слое (заметьте, что олово по отношению к Fe, Co, Ni является поверхностно-активным элементом [9], т.е. в поверхностном слое, который окисляется, концентрируется олово). Вследствие этого в непосредственной близости к границе металл-оксид образуется два типа катионов, взаимное поведение которых в отношении ионов кислорода и определяет развитие и морфологию образующейся окалины.

Не исключено, что все сказанное выше обуславливает особенности окисления расплавов систем Sn-Fe, Sn-Co и Sn-Ni.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров Б. Н. Особенности поведения примесей при очистке ряда легкоплавких металлов зонной плавкой /Б. Н. Александров, В. И. Удовиков // Физико-химические основы кристаллизационных процессов глубокой очистки металлов. -М.: Наука, 1970.-С. 28-34.
2. Антонова Л. Т. Окисление жидких сплавов системы висмут – серебро / Л.Т. Антонова, Э.А. Пастухов, Н.В. Белоусова и др. // Расплавы.- 2000. -№2. - С. 3-9.
3. Оськина Т. Е. Влияние нестехиометрии на кинетику окисления диоксида олова / Т.Е Оськина, К.Б. Заборенко, Е.А. Солдатов и др. // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. -1985. - Т. 26. - № 4. -С. 388 – 395.
4. Vincent C. A. The nature semiconductivity in polycrystalline tin oxide / C. A. Vincent // J. Electrochem. Soc. - 1972. –V. 119.- № 5. - P. 515 – 518.
5. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов / П. Кофстад.- М.: Мир, 1975. - 396 с.
6. Лазарев В. Б. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В. Б Лазарев, В. В. Соболев, И. С Шаплыгин. - М.: Наука. -1983. – 239 с.
7. Окисление металлов. Теоретические основы. Т. 1 / Под ред. Ж. Бенара.- М.: Metallurgia, 1968.- 499 с.
8. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. Т. 1 / К. Хауффе.- М.: ИЛИ, 1962.- 415 с.
9. Ниженко В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока.- М.: Metallurgia, 1981.- 208 с.

OXIDATION OF Sn-Fe(Co, Ni) MELTS

**Yu.S. Talashmanova, N.V. Belousova,
L.T. Antonova, V.M. Denisov**

Oxidation of Sn-Fe, Sn-Co and Sn-Ni liquid melts depending on the composition of systems was investigated by the method of high-temperature gravimetry at 1273 K.