

стабільні координаційні сполуки цинку з продуктами конденсації 3-(піридил)-5-(2'-амінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолів і салицилового альдегіда або 2-гідроксинафталальдегіда-1, які проявляють інтенсивну люмінесценцію в видимій області і можуть бути використані при конструюванні електролюмінесцентних пристроїв.

РЕЗЮМЕ. Описано синтез та результати дослідження люмінесцентних і термічних властивостей координаційних сполук цинку з продуктами конденсації 3-(піридил)-5-(2'-амінофеніл)-1Н-1,2,4-триазолів з салициловим альдегідом і 2-гідроксинафталальдегідом-1. Встановлено, що у твердому стані комплекси проявляють інтенсивну люмінесценцію у видимому діапазоні спектру (λ_{max} 477—496 і 515—590 нм). Вивчено залежність інтенсивності люмінесценції від природи ліганду.

SUMMARY. The coordination compounds of zinc with condensation products of 3-(pyridyl)-5-(2'-aminophenyl)-1,2,4-triazoles and salicylic aldehyde and 2-hydroxynaphthaldehyde-1 are described. The luminescence and thermal properties were studied. It was shown strong luminescence in visible region for complexes in solid state (λ_{max} 477—495 and 515—590 nm). The dependence of the luminescence intensity from nature of the ligands was investigated.

Таврицький національний університет
ім. В.І. Вернадського, Симферополь
Фізико-хімічний інститут ім. А.В. Богатського
НАН України, Одеса

Поступила 30.03.2010

УДК 546.56*81

М.В. Тимошенко, Н.М. Білявіна, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПОРОШКІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$

В інтервалі температур 630—780 °С досліджено кінетику ізотермічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$). Розроблено методологію визначення констант швидкості окиснення порошків $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ у залежності від температури і вмісту олова в сплаві. Запропоновано механізм активації центрів окиснення і показано, що добавки олова знижують швидкість окиснення сплавів на основі міді й тим самим підвищують їх корозійну стійкість.

ВСТУП. Відомо, що багаті на мідь сплави системи Cu—Sn (олов'яні бронзи) мають високу міцність, високі антифрикційні властивості, а також корозійно стійкі на повітрі, у вуглекислих розчинах і розчинах більшості органічних кислот [1]. Са-

1. Каткова М.А., Витухновський А.Г., Бочкарев М.Н. // Успехи хімії. -2005. -74, № 12. -С. 1193—1215.
2. Кузьміна Н.П., Елісеева С.В. // Журн. неорган. хімії. -2006. -51, № 1. -С. 80—96.
3. de Bettencourt-Dias A. // Dalton Trans. -2007. -Р. 2229—2241.
4. Eliseeva S.V., Bunzli Jean-Claude G. // Chem. Soc. Rev. -2010. -39. -Р. 189—227.
5. Fabbrizzi L., Licchelli M., Taglietti A. // Dalton Trans. -2003. -Р. 3471—3479.
6. Huang Y., Ding B., Song H. et al. // Chem. Commun. -2006. -Р. 4906—4908.
7. Pat. 4198513 USA. -Publ. 15.04.1980.
8. Пришибил Р. Аналітичне застосування етилендіамінтетраакусної кислоти і родствених сполук / Пер. з англ. -М.: Мир, 1975.
9. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
10. Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Кискин М.А., Еременко И.Л. // Ученые записки ТНУ им. В.И. Вернадского. Сер. Биология и химия. -2009. -22 (61), № 1. -С. 154—159.
11. Котова О.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Москва, 2008.
12. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. -Л.: Химия, 1985.

ме завдяки цьому вони широко використовуються в техніці та хімічній промисловості для виготовлення арматури, відливок антифрикційних деталей типу втулок, вкладишів підшипників, а також для виготовлення різноманітних деталей та

© М.В. Тимошенко, Н.М. Білявіна, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник, 2010

вузлів машин (баків, резервуарів, колекторів), які призначені для роботи у морській воді та інших агресивних середовищах.

Корозійна стійкість компактних зразків чистої міді визначалася [2] шляхом дослідження коефіцієнту окиснення на повітрі та в атмосфері кисню. Рентгенівське та електронно-мікроскопічне дослідження будови самої окислини (її фазовий склад, дисперсність, мікроструктура та інш.) проведено авторами робіт [3, 4]. Кінетику окиснення порошоків міді та порошоків сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ досліджено нами в роботі [5]. Даних же про кінетику окиснення на повітрі порошоків багатих на мідь сплавів міді з оловом нами в літературі не знайдено. Проте такі дослідження можуть бути досить інформативними з огляду на те, що за рахунок розвинутої поверхні порошоків матеріалів (високі значення питомої поверхні) процеси окиснення в них проходять значно скоріше, в результаті чого повноту окиснення можна досягнути достатньо швидко.

Мета даної роботи — дослідження кінетики ізотермічного окиснення на повітрі при температурах 600—800 °С порошоків твердого розчину олова в міді $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами дослідження вибрано 4 сплави, складу яких належать до області існування твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$). Зразки сплавів виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з електролітичної міді (99.99 %) та з олова марки ОВЧ000 (99.999 %).

Фазовий склад виготовлених сплавів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу. Дифрактограми сплавів і продуктів їх окиснення записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [6] у дискретному режимі: крок сканування 0.05°, час експозиції в кожній точці 3 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm (0.001—0.005^\circ)$, а інтегральні інтенсивності — з похибкою $\pm (5—15 \%)$. Якісний і кількісний фазовий аналіз вихідних сплавів та окиснених порошоків виконано за комплексом програм [6] (похибка $\pm 1 \%$ мас.).

За результатами рентгенівського фазового аналізу усі виготовлені сплави однофазні і містять твердий розчин $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$. Враховуючи схильність литих сплавів системи Cu—Sn до ліквідацій [1], а також суттєву залежність періодів гратки сплавів певного складу твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від температури відпалу та виготовлення сплава [7], вміст у виготовлених сплавах олова уточняли методом локального рентгеноспектрального аналізу, за результатами якого (табл. 1) побудовано графік залежності періодів гратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від вмісту олова в сплаві (рис. 1).

Для дослідження кінетики ізотермічного окиснення з литих сплавів надфілем натирали порошки, які потім послідовно просіювали через два сита з розміром вічок 0.1 та 0.05 мм. Отримані порошки (розмір зерна від 50 до 100 мкм) розташо-

Т а б л и ц я 1

Константи швидкості ($k \cdot 10^{-5} \text{ хв}^{-1}$) ізотермічного окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$

Вміст Sn у вихідному сплаві ^а , % ат.	Дослід ^б			Розрахунок ^в	Дослід	Розрахунок	Дослід	Розрахунок
	$k_{\text{експ}}$	k_1	k_2	$k_{\text{розн}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розн}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розн}}$
	680 °С				730 °С		780 °С	
0	—	—	—	1230	—	2296	—	4033
1.5	1086	1163	196	813	1587	1608	3307	2974
5.0	258	260	260	308	667	701	2222	1433
8.0	128	75	1250	134	334	344	694	750
10.0	82	62	1639	77	230	214	438	481

^а Вміст олова у твердому розчині наведено за даними локального рентгеноспектрального аналізу; ^б похибка у визначенні експериментального значення $k_{\text{експ}}$ не перевищує $\pm 10 \%$; ^в значення ефективних констант швидкості окиснення для всіх температур розраховано за формулою (4).

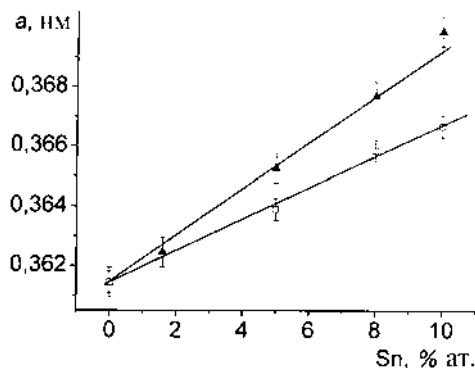


Рис. 1. Залежності значень періодів ґратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від вмісту олова в литому сплаві (трикутники) та в окиснених за час t_p порошках (квадрати).

ували у двох алундових тиглях (контрольному та робочому) діаметром 15 мм (загальна вага досліджуваного матеріалу становила 0.7—0.8 г) і відпалювали на повітрі в муфельній печі при температурах 680, 730 або 780 °С. Час ізотермічної витримки порошоків збільшували за логарифмічною шкалою від 1 до 2000—3000 хв (у залежності від температури окиснення). Через певні проміжки часу з контрольного тигля відбирали проби для рентгенівського фазового аналізу, а зміну маси порошоків в робочому тиглі кожен раз після його витримки в печі визначали на аналітичних терезах ВЛР — 20 г з точністю ± 0.0001 г. Мірою ступеня окиснення порошоків твердого розчину слугував параметр α — відношення приросту маси порошоків за час окиснення t до маси цього порошоків при $t = 0$.

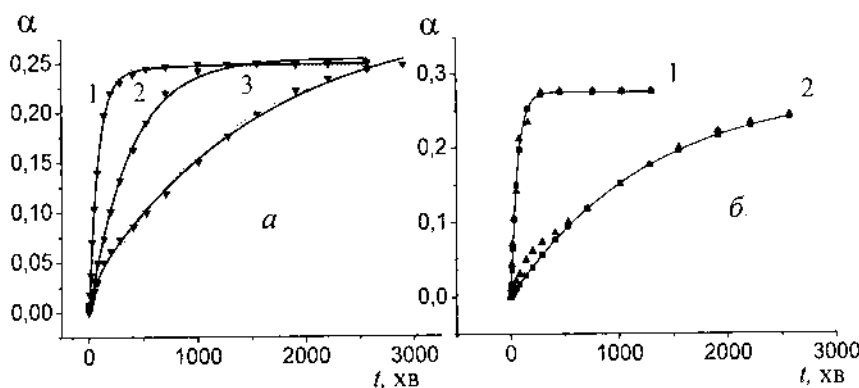


Рис. 2. Кінетичні криві (680 °С) окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$: 1 — 1.5 % ат. Sn; 2 — 5 % ат. Sn; 3 — 10 % ат. Sn. Суцільна лінія — обробка експериментальних даних з використанням виразу (1); пунктирна лінія — обробка даних з використанням виразу (2) (а). Експериментальні (трикутники) та розраховані за рівнянням (4) (квадрати) кінетичні криві порошоків: 1 — 1.5 % ат. Sn при 730 °С; 2 — 10 % ат. Sn (б).

Типові залежності параметра α від часу витримки при температурі 680 °С зображені на рис. 2.

Для інтерпретації отриманих результатів було застосовано феноменологічний підхід, що базується на знаходженні математичної функції, яка найкраще описує експериментальні залежності $\alpha(t)$ і у той же час відповідає певним фізичним моделям теорії фазових перетворень [8]. Такою математичною функцією, яка за весь час окиснення ідеально описує кожну з експериментальних кінетичних кривих $\alpha(t)$ твердого розчину (суцільні лінії на рис. 2, а), виявилася функція виду:

$$\alpha = A_1(1 - e^{-k_1 t}) + A_2(1 - e^{-k_2 t}), \quad (1)$$

де t — час витримки порошоків при певній температурі; A_1, A_2, k_1, k_2 — коефіцієнти.

Проте, оскільки для усіх досліджених кінетичних кривих твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ коефіцієнт A_2 виявився на порядок меншим за коефіцієнт A_1 , у даній роботі криві $\alpha(t)$ описували одностепенним виразом:

$$\alpha = A(1 - e^{-k_{ef} t}), \quad (2)$$

де t — час витримки порошоків при певній температурі; A, k_{ef} — коефіцієнти.

Це наближення цілком задовільно описує експериментальні дані (пунктирна лінія на рис. 2) і може бути застосовано для подальшої інтерпретації отриманих результатів.

Відомо, що якщо перетворення (в даному випадку окиснення) у часі відбувається за експоненціальним законом:

$$\zeta = N_0(1 - e^{-k_{ef} t^n}), \quad (3)$$

де t — час окиснення; ζ — доля речовини, яка зазнала перетворення; k — константа швидкості перетворення; N_0 — кількість заморожених центрів зародкоутворення; n — показник ступеня, то згідно з формальною теорією кінетики перетворень [8] проходження твердофазної реакції пов'язано з виникненням на місцях підвищеної реакційної здатності активних центрів зародкоутворення з подальшим зростанням їх розміру. Якщо ж при цьому показник ступеня n у виразі (3) дорівнює одиниці (що після приблизно 160 хв окиснення має місце для всіх

досліджених кінетичних кривих), то при такому процесі реалізується модель випадкового зародкоутворення активних центрів окиснення. На початкових же стадіях окиснення (до біля 160 хв витримки) для більшості кінетичних кривих $\alpha(t)$ твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ показник ступеня $n \approx 0.7-0.8$. Отже, з самого початку окиснення здійснюється на границях зерен, дислокаціях та інших просторових дефектах [8].

Для кожної з досліджених кінетичних кривих, застосовуючи функцію (2), було визначено експериментальні значення ефективних констант швидкості окиснення $k_{\text{експ}}$ порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$, а для кінетичних кривих, отриманих при 680°C , із застосуванням функції (1) визначено також і значення констант швидкостей окиснення k_1 та k_2 (табл. 1).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Аналіз отриманих даних (табл. 1) показує, що в інтервалі температур $680-730^\circ\text{C}$ мають місце лінійні залежності логарифмів констант швидкостей ($-\ln(k_{\text{експ}})$, $-\ln(k_1)$ та $-\ln(k_2)$) окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від вмісту в ньому олова. Проте при 780°C значення $-\ln(k_{\text{експ}})$ із збільшенням вмісту олова в цих порошках зростає квадратично (рис. 3).

Наявність двох нерівнозначних за їх внеском складових у виразі (1) (і відповідних цим складовим значень параметрів k_1 , k_2), вірогідно, можна пов'язати з двома механізмами протікання дифузійних процесів при окисненні досліджуваних порошків сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$. Так, за даними авторів [2] при окисненні чистої міді

в інтервалі температур $550-800^\circ\text{C}$ одночасно реалізуються два механізми дифузії: а саме, дифузія по границях зерен та дифузія всередині кристалічних ґраток. Отже, вірогідно, що і при окисненні порошків сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ у досліджуваному інтервалі температур $680-730^\circ\text{C}$ обидва ці механізми реалізуються одночасно, і кожен з них у виразі (1) описується своєю складовою. Один з цих механізмів (дифузія всередині ґраток — перший член у виразі (1)) превалує над іншим (погранична дифузія — другий член у виразі (1)) ($A_1 \gg A_2$), тому й ефективне значення параметра окиснення $k_{\text{експ}}$ в цілому відповідає значенню k_1 (табл. 1).

Сумісний аналіз температурних та концентраційних залежностей $-\ln(k)$ показав, що в інтервалі температур $680-730^\circ\text{C}$ значення констант швидкостей окиснення k добре описуються виразом:

$$k \cong k_0 \exp\left(\frac{4.3069c}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_0 + 6278c}{RT}\right), \quad (4)$$

де k_0 — константа ($k_0 = 52.905 \text{ хв}^{-1}$); c — вміст у твердому розчині олова, % ат.; R — універсальна газова постійна ($R = 8.3144 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}^{-1}$); E_0 — енергія активації окиснення міді (98420 Дж/моль) (визначена нами в роботі [5]); T — температура окиснення, К.

Кінетичні криві, розраховані з використанням виразу (4) за формулою (2) при $n = 1$, добре співпадають з експериментальними (рис. 2, б) для всіх досліджених зразків.

Враховуючи те, що вираз для константи швидкості реакції зазвичай має дві складові (ентропійну та ентальпійну), тобто

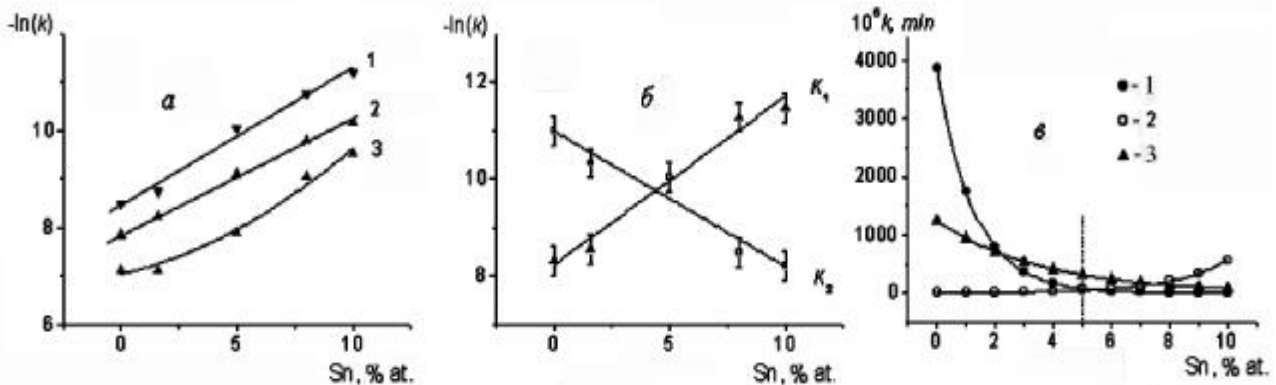


Рис. 3. Логарифмічні залежності значень ефективних констант швидкості окиснення міді $k_{\text{експ}}$: 1 — 680°C ; 2 — 730°C ; 3 — 780°C (а) та значень k_1 і k_2 (б) від вмісту олова в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$. Залежності розрахованих значень константи швидкості окиснення k і її ентропійної та ентальпійної складових (в) від вмісту олова в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$: 1 — $10^9 \exp(-\Delta H/RT)$; 2 — $10^2 k_0 \exp(\Delta S/R)$; 3 — $10^5 k$.

Т а б л и ц я 2

Результати фазового аналізу проб окиснених при 680 °С порошоків твердого розчину $Cu_{1-x}Sn_x$

Вміст Sn у вихідному сплаві, % ат.	Фазовий склад ^а	a (Cu,Sn), нм	Фазовий склад ^а	a (Cu,Sn), нм	Фазовий склад ^а	a (Cu,Sn), нм	Фазовий склад ^а	a (Cu,Sn), нм
	40 хв		80 хв		120 хв		160 хв	
5.0	(Cu,Sn)(66) + CuO(30) + SnO ₂ (4) + Cu ₂ O ^б	0.3642(1) ^б 0.3644 ^г	(Cu,Sn)(55) + CuO(40) + SnO₂(5) + Cu₂O^б	0.3639(1) 0.3640	(Cu,Sn)(44) + CuO(50) + SnO ₂ (6)	0.3638(1)	(Cu,Sn)(33) + CuO(60) + SnO ₂ (7)	0.3637(1) —
8.0	(Cu,Sn)(77) + CuO(18) + SnO ₂ (5)	0.3672(1) 0.3669	(Cu,Sn)(70) + CuO(24) + SnO ₂ (6)	0.3665(1) 0.3664	(Cu,Sn)(56) + CuO(36) + SnO₂(8)	0.3660(1) 0.3658	(Cu,Sn)(49) + CuO(42) + SnO ₂ (9)	0.3658(1) —
10.0	(Cu,Sn)(80) + CuO(14) + SnO ₂ (6)	0.3693(1) 0.3691	(Cu,Sn)(74) + CuO(19) + SnO ₂ (7)	0.3682(1) 0.3683	(Cu,Sn)(62) + CuO(28) + SnO ₂ (10)	0.3674(1) 0.3676	(Cu,Sn)(51) + CuO(38) + SnO₂(11)	0.3669(1) 0.3668

^а В дужках указано кількісний вміст фазової складової (% мас.); ^б вміст фазової складової Cu₂O менше 1 % мас.; ^в експериментальне значення періоду ґратки; ^г розраховане за формулою (6) значення періоду ґратки.

$$k \cong k_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (5)$$

для ізотермічного окиснення твердого розчину $Cu_{1-x}Sn_x$ в інтервалі температур 680—780 °С отримуємо: $\Delta S = 4.3069c$ Дж/моль·К; $\Delta H = E_0 + \Delta Ec$ з $E_0 \approx 98.42$ кДж/моль; $\Delta E \approx 6.28$ кДж/моль.

Слід зазначити також, що в досліджуваному інтервалі температур k_0 є константою.

Значення констант швидкостей окиснення $k_{розр}$, які для сплавів у межах існування твердого розчину $Cu_{1-x}Sn_x$ було розраховано за формулою (4) (табл. 1), в цілому добре корелюють з ефективними експериментальними значеннями $k_{експ}$ визначеними з використанням формули (2). Тобто, при ізотермічному окисненні 680—780 °С порошоків твердого розчину $Cu_{1-x}Sn_x$ при певній температурі зі збільшенням вмісту олова в сплаві ентальпійний множник у виразі (4) суттєво зменшується, в той час як ентропійний множник, навпаки, дещо збільшується. При цьому, їх добуток (константа швидкості окиснення) зі збільшенням вмісту олова зменшується, а значить, в цілому, корозійна стійкість сплавів твердого розчину $Cu_{1-x}Sn_x$ росте (рис. 3, в).

За даними рентгенівського фазового аналізу контрольних проб при ізотермічному окисненні на повітрі порошоків твердого розчину $Cu_{1-x}Sn_x$, у продуктах окиснення утворюються оксид Cu₂O (який далі поступово доокиснюється до CuO) та

оксид SnO₂. Вміст оксидів CuO та SnO₂ зі збільшенням часу окиснення зростає, а кількість твердого розчину на основі міді поступово зменшується (табл. 2). Рентгенографічне дослідження також показало, що в отриманих в результаті окиснення зразках періоди ґратки твердого розчину на основі міді (a) дещо менші відповідних значень, які були притаманні йому у вихідному неокисненому сплаві $Cu_{1-x}Sn_x$ (рис. 1). Характер зміни періодів кристалічних ґраток твердого розчину $Cu_{1-x}Sn_x$ докладно досліджено при температурі помірної швидкості окиснення (680 °С). Отримані залежності $\ln(a)$ від часу окиснення для кожного з досліджених при цій температурі зразків мають по два прямолінійних відрізка (рис. 4, а), абсциса точки перетину яких (час t_p , пунктирна лінія на рис. 4, а) лінійно змінюється зі зміною вмісту олова в сплаві (рис. 4, б). Початкові відрізки на залежностях $-\ln(a) = f(t)$ було апроксимовано як $f(t) = a_0 + bt$ (де a_0 та b — коефіцієнти). В результаті показано, що для кожної функції $f(t)$ значення $10^5 \cdot bR$ (рис. 4, в, пусті квадрати) дуже добре корелюють зі значеннями ентропії ΔS у виразі (4) (рис. 4, в, трикутники). Таким чином, на початкових стадіях окиснення періоди ґратки твердого розчину $Cu_{1-x}S$ зменшуються за формулою:

$$a = a_0 \exp\left(-\frac{10^{-5} \Delta S \cdot t}{R}\right), \quad (6),$$

де $\Delta S = 4.3069c$; a_0 — період ґратки литого сплава.

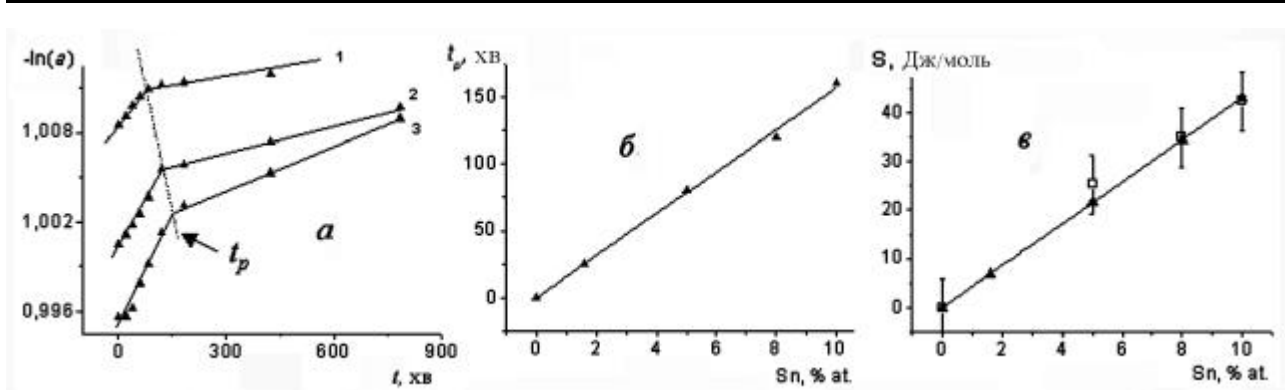


Рис. 4. Логарифмічні залежності значень періодів ґратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ від часу окиснення: 1 — 5 % ат. Sn; 2 — 8 % ат. Sn; 3 — 10 % ат. Sn (а). Концентраційні залежності часу t_p завершення процесу інтенсивного зародкоутворення (б), а також ентропії ΔS (трикутники) та зведеної швидкості зростання періодів ґратки (квадрати) (е).

Розраховані за формулою (6) значення періодів ґратки окисненого твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ добре співпадають із відповідними експериментальними значеннями (табл. 2).

Отже, окиснення досліджених сплавів супроводжується поступовим збідненням вихідного твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ оловом, яке окиснюється з утворенням оксиду SnO_2 . Швидкість цього процесу значно вища на початкових стадіях, тобто тоді, коли окиснення здійснюється переважно по границях зерен та інших просторових дефектах (показник ступеня у формулі (2) $n \approx 0.7-0.8$).

Згідно з роботою [9], початкова стадія дифузійного розпаду твердого розчину характеризується інтенсивним утворенням зародків макродефектів (у випадку окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ оксидів CuO (Cu_2O) та SnO_2). Саме ця, початкова, стадія і визначає ентропійний член у рівнянні (4). Коли ж загальна кількість речовини, що утворюється, стає порівняною із кількістю породжуючого її твердого розчину, настає перехідна стадія. Для цієї стадії ріст зародків превалює над їх утворенням. Дійсно, при окисненні твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ абсциса перелому залежності $-\ln(a)$ (час t_p на рис. 4) корелює із фазовим складом продуктів окиснення. Так, після t_p , хв окиснення в зразках залишається приблизно половина твердого розчину (Cu, Sn) (у табл. 2 виділені дані, які відповідають часу t_p). І нарешті, на третій, останній, стадії розпаду (окиснення) твердого розчину нові зародки практично не утворюються, а превалюючим стає механізм “дифузійної” взаємодії між контактуючими макрочастинками фазових складових. Процес окиснення уповіль-

нюється і здійснюється за рахунок масопереносу речовини.

ВИСНОВКИ. Таким чином, процес повного окиснення на повітрі твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ відбувається за схемою: $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{SnO}_2$. Реакції окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ здійснюються на центрах, що з часом активуються згідно з експоненціальним законом (2) (при $A \approx (0.22-0.29)$) за моделлю випадкового зародкоутворення, і проходять зі швидкостями, які в залежності від температури ((630—780) °C) та вмісту в сплаві олова з достатньою точністю можна описати виразом (4). В цілому ж добавки олова знижують швидкість окиснення сплавів на основі міді і тим самим збільшують їх корозійну стійкість.

РЕЗЮМЕ. В інтервалі температур 630—780 °C досліджена кінетика ізотермічного окислення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$). Розроблена методологія определения констант скорости окисления порошков $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ в зависимости от температуры и содержания олова в сплаве. Предложен механизм активации центров окисления и показано, что добавки олова понижают скорость окисления сплавов на основе меди и тем самым повышают их коррозионную стойкость.

SUMMARY. The isothermal kinetics of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.10$) powders oxidations at 630—780 °C were studied. The estimation method for the rate constant of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ powders oxidation versus temperature and tin content in an alloy was developed. The activation mechanism of the centers of oxidations was proposed. It was shown that oxidation rates of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys decrease versus Sn-content. So, tin is the corrosion inhibitor for copper alloys.

1. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. Учебник для вузов. -М.: Металлургия, 1986.
2. Zhu Y., Mimura K., Lim J.-W. et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. -2006. -37A. -P. 1231—1237.
3. Приседский В.В., Виноградов В.М., Лебедев К.А. // Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів. Зб. доп. -Донецьк: ДонНТУ, 2004. -2. -С. 45—47.
4. Лебедев К.А., Приседский В.В. // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хімічна технологія. -2007. -119, № 9. -С. 61—69.
5. Тимошенко М.В., Білявіна Н.М., Тітов Ю.О. та ін. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 4. -С. 75—80.
6. Марків В.Я., Білявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнарод. конф. "КФМ 97". -Львів, 1997. -С. 260—261.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1997. -С. 323—326. -Т. 2.
8. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. -М.: Изд-во Мир, 1978. -Т. 1.
9. Слезов В.В., Сагалович В.В. // Успехи физ. наук. -1987. -151, вып. 1. -С. 67—104.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 03.02.2010

УДК 54-36+544.35+546.562

И.Н. Скриптун

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДА МЕДИ (II) В ГИДРОКСИДНЫХ И ГИДРОКСИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Приведены результаты исследований растворимости оксида меди (II) в расплавах гидроксидов щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH) и солевых смесях на их основе (NaOH—MCl и KOH—MCl, где M = Li, Na, K) в интервале температур 673—873 К. Установлено, что с ростом температуры растворимость CuO увеличивается и удовлетворительно описывается линейным уравнением вида $\ln C = A + B/T$. Показано, что добавка хлоридов щелочных металлов к гидроксидному расплаву снижают растворимость оксида меди (II).

ВВЕДЕНИЕ. Расплавы гидроксидов щелочных металлов и их смеси с солями нашли широкое применение в различных отраслях промышленности. Так, благодаря своим химическим и электрохимическим свойствам расплавленные щелочи в качестве реакционной среды применяют в цветной металлургии для рафинирования тяжелых цветных металлов, в машиностроении — для очистки литых заготовок от формовочной керамики [1, 2]. Кроме того, в последнее время расплавы гидроксидов щелочных металлов стали использовать для выращивания кристаллов керамических материалов [3]. Очевидно, что изучение растворимости металлов и их оксидов в расплавах на основе гидроксидов щелочных металлов представляет не только научный, но и прикладной интерес.

В данном сообщении приведены результаты исследований растворимости оксида меди (II) в расплавах гидроксидов щелочных металлов (LiOH, NaOH, KOH), а также в щелочно-хлоридных расплавленных смесях (NaOH—MCl, KOH—MCl, где M = Li, Na, K).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Растворимость оксида CuO изучали методом изотермического насыщения. Для проведения экспериментов использовали реактивы квалификации ч.д.а.. Гидроксиды щелочных металлов предварительно обезвоживали нагреванием до 723—773 К с последующей выдержкой в течение 3—4 ч. В подготовленных таким образом щелочах, по данным термогравиметрического анализа (дериватограф Q-1500 D системы Паулик—Паулик—Эрдей), концентрация остаточной воды составляла 0,02, 0,08 и 0,02 % мас. для NaOH, KOH и LiOH соответственно. Содержание карбонатов по результатам титрометрического анализа в этих гидроксидах составляет 0,95, 0,97, 0,90 % мас. соответственно. Хлориды щелочных металлов сушили при 500—550 К в течение 2—3 ч. Хлорид лития обезвоживали термически при 900—950 К.

Изотермическое насыщение расплава (массой 65—70 г) проводили в никелевых стаканах. В расплав-растворитель вносили избыток оксида меди (II) и непрерывно перемешивали в течение 30 мин,

© И.Н. Скриптун, 2010