

PRACE ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

ANALIZA TERMODYNAMICZNA UTLENIANIA METALI TRUDNOTOPLIWYCH I REDUKCJI ICH TLENKÓW

1990

<http://rcin.org.pl>

Zeszyt 32

WYDZIAŁ FIZYKI
KATEDRA FIZYKI
UL. PASYKI 15
00-248 WARSZAWA
TEL. 22 62 24 11 11

**INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH**

**Anna DULSKA-WEHR
Jacek SENKARA**

**ANALIZA TERMODYNAMICZNA
UTLENIANIA METALI
TRUDNOTOPLIWYCH
I REDUKCJI ICH TLENKÓW**

Wydawnictwa Przemysłowe WEMA

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE

WIESŁAW MARCINIAK (redaktor naczelny), **ANDRZEJ JAKUBOWSKI**, **ANDRZEJ JELEŃSKI** (z-ca redaktora naczelnego), **JAN KOWALCZYK**, **ZDZISŁAW LIBRANT**, **BOHDAN PASZKOWSKI**, **ANDRZEJ SZYMAŃSKI**, **ROMUALD WADAS**, **WŁADYSŁAW K. WŁOSIŃSKI**, **ELEONORA JABRZEMSKA** (sekretarz redakcji)

Adres Redakcji

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Telefony

34 86 10 — redaktor naczelny
35 30 11 w. 105, 456 — z-ca redaktora naczelnego
35 30 11 w. 108 — sekretarz redakcji

PL ISSN 0209-0066

Anna DULSKA-WEHR, Jacek SENKARA - "Analiza termodynamiczna utleniania metali trudno-
topliwych i redukcji ich tlenków"

W pracy rozważano procesy utleniania metali trudno- i VI B grupy układu okresowego oraz możliwości redukcji ich tlenków z punktu widzenia termodynamiki fenomenologicznej. Na podstawie danych termochemicznych obliczono potencjały termodynamiczne reakcji dysocjacji tlenków i ich redukcji wodorem, a także analizowano procesy parowania i rozkładu tlenków w próżni. W dyskusji wyników sformułowano wytyczne dla prowadzenia procesów technologicznych z udziałem ww. metali.

Anna DULSKA-WEHR, Jacek SENKARA

"Thermodynamical analysis of oxidation of refractory metals and reduction of their oxides"

The paper discusses the oxidation processes of metals from VB and VI B periodic table group as well as the possibilities of reduction of their oxides, from the thermodynamical point of view. On the basis of thermochemical data both the thermodynamical potentials of oxides dissociation and their reduction with hydrogen have been calculated. The vaporisation and decomposition processes in vacuum have also been analysed. Basing on the discussion of results the directions for technological processes with the presence of afore-mentioned metals have been formulated.

Анна ДУЛЬСКА-ВЕХР, Яцек СЕНКАРА

"Термодинамический анализ окисления тугоплавких металлов и восстановления их окислов"

В работе рассмотрены процессы окисления тугоплавких металлов VB и VI B групп периодической системы и возможности восстановления их окислов с точки зрения феноменологической термодинамики. Базируя на термохимических данных рассчитаны термодинамические потенциалы реакции диссоциации окислов и их восстановления водородом. Анализированы тоже процессы отпаривания и распада окислов в вакууме. В дискуссии результатов сформулированы директивы ведения технологических процессов с участием вышеупомянутых металлов.

WYKAZ OZNACZEŃ

a	- aktywność termodynamiczna
n	- liczba moli substancji
p	- ciśnienie
C_p	- ciepło właściwe pod stałym ciśnieniem
G	- entalpia swobodna
H	- entalpia
K	- stała równowagi reakcji
R	- stała gazowa
S	- entropia
T	- temperatura K
V	- objętość
L, L ₁ , L ₂	- stan ciekły
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	- roztwór stały
Δ	- suma algebraiczna, przyrost
μ	- potencjał chemiczny
\prod	- iloczyn
Σ	- suma

INDEKSY:

l	- stan ciekły
s	- stan stały
v	- stan gazowy
o	- stan standardowy
p	- przemiana alotropowa
t	- topnienie
w	- wrzenie

1. WSTĘP

W wielu dziedzinach techniki stosowane są metale trudnotopliwe VB i VIB grupy układu okresowego: V, Nb i Ta oraz Cr, Mo i W, ze względu na szereg atrakcyjnych właściwości. Są stosowane zarówno w postaci czystej, jako jedna z faz materiałów kompozytowych lub jako dodatki stopowe. Charakterystyczną ich cechą jest także duże powinowactwo chemiczne do tlenu, nastrożające wiele kłopotów technologicznych.

W przeważającej większości procesów inżynierii materiałowej i metalurgii mamy do czynienia z oddziaływaniem międzyfazowym. Ważnym wymogiem jest wówczas brak warstewek tlenkowych na powierzchniach kontaktu. W niniejszej pracy przedyskutowano możliwości spełnienia tego warunku z punktu widzenia termodynamiki fenomenologicznej. Praca nie stawia sobie za cel podania warunków rafinacji metali trudnotopliwych od tlenu (rafinacji objętościowej), ale określenie atmosfery i parametrów stanu układu, dla których w procesie technologicznym będzie zapewniona czysta, wolna od tlenków, powierzchnia metali trudnotopliwych. Jest to równoznaczne z usunięciem warstewek tlenkowych, które zawsze znajdują się na powierzchni metali oraz brakiem utleniania w trakcie samego procesu.

Analizę przeprowadzono w oparciu o dostępne dane termochemiczne, z punktu widzenia równowagi reakcji utleniania metali i redukcji ich tlenków. W związku z tym określa ona jedynie kierunek przebiegu procesów w układzie dążącym do równowagi, nie może natomiast przewidywać ich kinetyki. Wymaga ona praktycznej weryfikacji dla konkretnych warunków technologicznych.

2. METALE TRUDNOTOPLIWE I ICH TLENKI

Za trudnotopliwe uważa się formalnie metale o temperaturze topnienia przewyższającej T_t żelaza (1808 K). Należą do nich między innymi pierwiastki położone w grupach VB i VIB układu okresowego: V, Nb i Ta oraz Cr, Mo i W (rys. 2.1).

Należą one do metali przejściowych, dla których charakterystyczna jest stopniowa zabudowa elektronami d powłoki poprzedzającej najbardziej zewnętrzną powłokę ich atomów. Konfiguracja elektronowa (rozkład gęstości prawdopodobieństwa znalezienia elektronu opisany główną i poboczną liczbą kwantową) atomów omawianych pierwiastków jest przedstawiona w tab. 1. Jest ona odpowiedzialna za wysoką energię wiązań implikującą wysoką temperaturę topnienia. Jak łatwo zauważyć z rys. 2.1. temperatura topnienia omawianych metali wzrasta od lewej do prawej w szeregach poziomych (za wyjątkiem temperatur topnienia V i Cr, przy czym temperatura topnienia chromu jest tylko o 60 stopni niższa niż wanadu) i z góry na dół w grupach.

Wszystkie omawiane metale, podobnie jak i inne przejściowe, są elektrododatnio dwuwartościowe, co wynika z obsadzenia zewnętrznej powłoki dwoma elektronami (s^2). Wyjątkiem od tej reguły są Cr, Nb i Mo, dla których jeden z elektronów powłoki s wchodzi w poziom d, uzupełniając jego obsadę. Charakterystyczną cechą metali obu grup stanowi fakt, iż pod względem energetycznym poziomy d powłoki przedostatniej są tylko nieco wyższe od poziomów s powłoki zewnętrznej. Elektrony d i s mogą być zatem uważane za elektrony walencyjne, powodujące wystąpienie wartościowości większej od +2, przy czym może ona być co najwyżej równa numerowi grupy.

Liczba atomowa	42	Masa atomowa
Typ struktury	A2	95,940
Gęstość [10^3 kg/m^3]	10,20	2892
	Temp topnienia [K]	

Klucz

IVB	V B	VIB	VII B
22 Ti	23 A2 V 50,942 6,07 2190	24 A1 Cr A2 51,966 7,19 2130	25 Mn
40 Zr	41 A2 Nb 92,906 8,57 2740	42 A2 Mo 95,940 10,20 2892	43 Tc
72 Hf	73 A2 Ta 180,950 166 3287	74 A2 W 183,850 1930 3600	75 Re

Rys. 2.1. Metale grup VB i VIB układu okresowego

Tabela 1. Struktura elektronowa atomów metali trudnotopliwych grup VB i VIB

Grupa	Symbol	Liczba atomowa	Konfiguracja elektronowa					
			K	L	M	N	O	P
VB	V	23	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ³	4s ²		
	Nb	41	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	4s ² 4p ⁶ 4d ⁴	5s ¹	
	Ta	73	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ¹⁴	5s ² 5p ⁶ 5d ³	6s ²
VIB	Cr	24	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	4s ¹		
	Mo	42	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	4s ² 4p ⁶ 4d ⁵	5s ¹	
	W	74	1s ²	2s ² 2p ⁶	3s ² 3p ⁶ 3d ¹⁰	4s ² 4p ⁶ 4d ¹⁰ 4f ¹⁴	5s ² 5p ⁶ 5d ⁴	6s ²

Źródło: "Struktura materii. Poradnik encyklopedyczny" PWN, Warszawa 1980

2.1. Układy równowag fazowych metal-tlen

W niniejszym rozdziale przedstawiono układy równowagi fazowej metale trudnotopliwe - tlen, ze szczególnym uwzględnieniem stabilnych tlenków w fazie skondensowanej. Zebrane informacje stanowią punkt wyjścia do obliczeń w następnych rozdziałach.

Przeglądu dokonano przede wszystkim w oparciu o dostępne monografie i tablice danych termodynamicznych: Kubaschewskiego i Alcocka [8, 9], Hansena i Anderki z późniejszymi suplementami [15], Barina i innych [10], Nedomy i współpracowników [11, 12], a także IV tomu encyklopedii "Termodinamičeskie svojstva individualnych wieszczestv" [13] oraz poradnika Samsonowa [14]. Uwzględniono również, w miarę możliwości, pojedyncze artykuły w czasopismach. Należy w tym miejscu zaznaczyć, iż wiele zagadnień pozostaje nadal niedostatecznie wyjaśnionych, a dostępne dane są niejednokrotnie niepełne, dyskordantne lub wręcz sprzeczne ze sobą. Znaczne obszary układów równowagi fazowej metale - tlen są niepewne albo niezbadane.

Tlenki omawianych trudnotopliwych metali przejściowych należą do grupy związków chemicznych o składzie zmiennym w szerszym lub węższym zakresie (bertolidy). Wynika to przede wszystkim z faktu, iż w kryształach jonowych, w których kationy odznaczają się zmienną wartościowością przy małych różnicach kolejnych potencjałów jonizacyjnych, następuje proces generacji defektów punktowych. Polega on na wbudowaniu do struktury dodatkowych jonów tlenu z równoczesnym powstawaniem wakancji kationowych i zwiększeniem wartościowości o jedność dla dwóch kationów na każdy wbudowany jon tlenu. Możliwe są również procesy odwrotne.

Należy także zauważyć, iż istnieją problemy eksperymentalne, związane z określeniem, czy przypadkiem obszar homogeniczności związku niestechiometrycznego nie odpowiada w rzeczywistości szeregowi faz stechiometrycznych o zbliżonych wzorach.

Dane termochemiczne metali trudnotopliwych i tlenków zestawiono w Załączniku.

Układ tlen - wanad

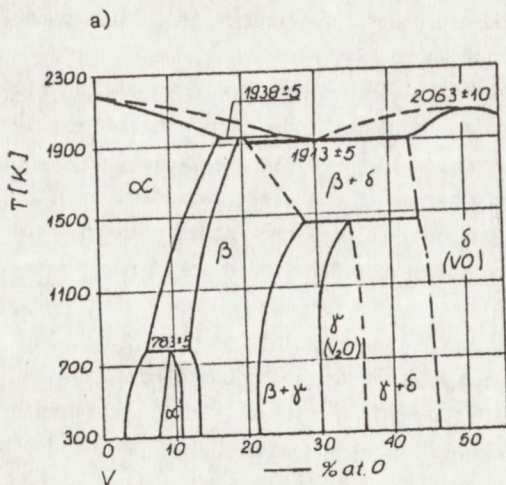
Układ równowagi fazowej O-V jest układem złożonym i nie opracowanym do końca, a przy tym różne jego fragmenty są przedstawiane w literaturze w odmiennych wariantach. Krytyczny przegląd prac do roku 1958 można znaleźć w [15].

Na rys. 2.2 przedstawiono fragmenty układu według nowszych badań [16, 17], chociaż znane są odmienne, równoległe wersje, np. [18]. Na ogół nie spotyka się jednak znaczących różnic poglądów na charakter wykresu równowagi w przedziale temperatur 400-1200 K.

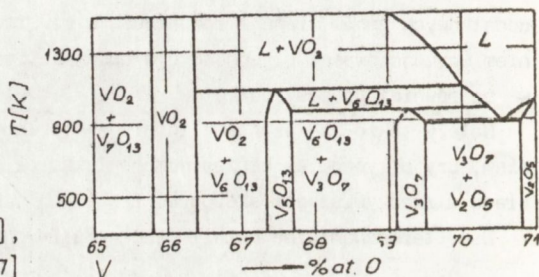
Znanych jest kilka tlenków wanadu. Do najbardziej stabilnych w stanie skondensowanym, a więc istotnych z naszego punktu widzenia, należą: VO , V_2O_3 , VO_2 i V_2O_5 . Znane są również mało stabilne subtlenki: V_3O , V_4O i V_2O , a także ciągi tlenków typu V_nO_{2n-1} (gdzie $3 \leq n \leq 10$) lub V_mO_{m+1} ($m = 2, 3, 6$). Większość z nich charakteryzuje się określonym obszarem homogeniczności; stosunek tlenu do wanadu waha się w pewnych granicach, co wynika z tworzenia się wtórnych roztworów w fazie stałej na bazie sieci krystalicznej danego tlenku (tab. 2).

Rozpuszczalność tlenu w wanadzie jest stosunkowo duża i wynosi ok. 3% at. w temperaturze otoczenia, natomiast w temperaturze 1938 K sięga 17%. Zakres fazy β o sieci tetragonalnej odpowiada zakresowi istnienia subtlenków [16].

W obliczeniach uwzględniono tlenki VO , V_2O_3 , VO_2 i V_2O_5 .



b)



Rys. 2.2. Fragmenty układu równowagi fazowej O-V:

- a) zakres 0 - 55% at. O_2 [16],
 b) zakres 65 - 71% at. O_2 [17]

Tabela 2. Obszar homogeniczności stabilnych tlenków wanadu w fazie stałej [13]

Tlenek	% at. O_2	Obszar homogeniczności [% at. O_2]
VO	50,00	46,23 - 55,34
V_2O_3	60,00	58,33 - 60,78
VO_2	66,67	64,40 - 66,67
V_2O_5	71,40	71,10 - 71,40

Układ niob - tlen

Do najbardziej stabilnych i zbadanych tlenków niobu należą: NbO, NbO_2 i Nb_2O_5 . Są to tlenki o wąskim obszarze homogeniczności, zawartym odpowiednio w granicach $NbO_{0,94}$ - $NbO_{1,04}$, $NbO_{1,94}$ - $NbO_{2,09}$ i $Nb_2O_{4,485}$ - $Nb_2O_{5,0}$.

W literaturze spotykane są ponadto informacje o istnieniu subtlenków o wzorach: Nb_2O , Nb_4O i Nb_6O , oraz o grupie tlenków wyższego rzędu: Nb_2O_3 , $Nb_{12}O_{29}$, $Nb_{19}O_{46}$, $Nb_{22}O_{62}$, $Nb_{47}O_{116}$, $Nb_{53}O_{132}$ [13].

Charakterystyczną cechą układu równowagi, który przedstawiono na rys. 2.3 [14], jest istnienie granicznego roztworu stałego α tlenu w niobie. Rozpuszczalność ta maleje wraz z temperaturą.

W obliczeniach uwzględniono tlenki NbO, NbO_2 i Nb_2O_5 .

Układ tantal - tlen

Podstawowym tlenkiem tantalum jest Ta_2O_5 . Obszar jego homogeniczności nie jest określony z dostateczną precyzją, prawdopodobnie zamyka się on w granicach $Ta_2O_{4,7}$ - $Ta_2O_{5,0}$ [13]. Wysokotemperaturowa część wykresu przedstawiona jest na rys. 2.4 wg [19]. Podobnie jak dla innych metali z tej grupy istnieje graniczna rozpuszczalność tlenu w sieci krystalicznej tantalum.

Do mało znanych, hipotetycznych tlenków tantalum należą subtlenki Ta_4O i Ta_2O , a także tlenki występujące w fazie gazowej: TaO , Ta_2O_3 i TaO_2 .

W pracy wzięto pod uwagę jedynie Ta_2O_5 .

Układ chrom - tlen

W stanie skondensowanym jedynym stabilnym tlenkiem jest Cr_2O_3 . W literaturze brak jest danych o odstępstwach od składu stechiometrycznego tego związku, należy więc przyjąć, iż są one nieznaczące. W wyższych temperaturach istnieje faza Cr_3O_4 o strukturze spinelu. Znane są także związki mało stabilne w stanie skondensowanym: Cr_3O , CrO , CrO_2 , Cr_2O_5 , Cr_5O_{15} , Cr_8O_{21} , CrO_3 , Cr_8O_{12} i być może Cr_3O_8 [13]. Dla kilku z nich w tablicach [10] podano wartości funkcji termodynamicznych, w związku z czym uwzględniono w obliczeniach także tlenki CrO_2 , CrO_3 i Cr_8O_{12} , obok najlepiej poznanego Cr_2O_3 .

Układ równowagi fazowej według [15] przedstawiono na rys. 2.5.

Układ molibden - tlen

Układ równowagi fazowej Mo-O wg [20] przedstawia rys. 2.6. Pomimo występowania na wykresie szeregu tlenków w stanie skondensowanym, w zasadzie tylko dwa z nich - MoO_2 i MoO_3 - zostały przebadane w dostateczny sposób. Zakres ich homogeniczności jest stosunkowo wąski i według różnych źródeł waha się w granicach $MoO_{1,93}$ - $MoO_{2,10}$ oraz $MoO_{2,95}$ - MoO_3 [13].

Znane są również inne tlenki w stanie krystalicznym, jednak bardzo słabo zbadane: Mo_2O_5 , Mo_4O_{11} , Mo_9O_{26} . Molibden, podobnie jak i wolfram może tworzyć w wyniku polimeryzacji całe ciągi tlenków, których stechiometria jest wielokrotnością tlenków podstawowych, np. Mo_2O_6 , Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} , Mo_5O_{15} [13, 14]. Spotykane są także informacje o istnieniu subtlenków Mo_3O i MoO .

Cechą charakterystyczną układu jest brak rozpuszczalności tlenu w molibdenie.

W dostępnych źródłach natrafiono tylko na dane termodynamiczne odnoszące się do MoO_3 i MoO_2 i rozpatrzono tylko te dwa tlenki.

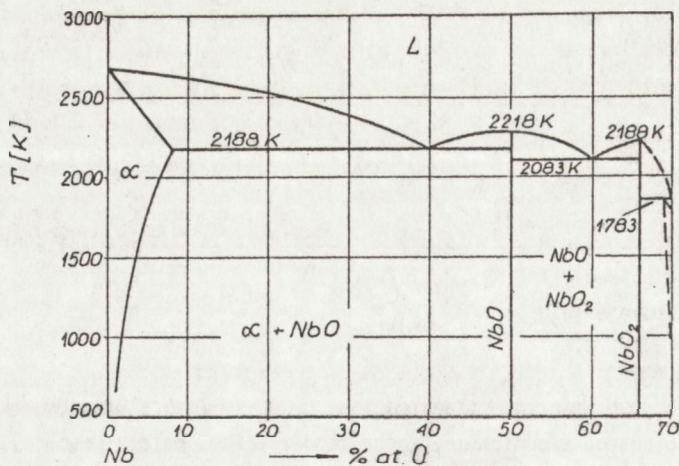
Układ tlen - wolfram

Wolfram tworzy z tlenem dwa stabilne tlenki w stanie skondensowanym: WO_2 i WO_3 . Prawdopodobnie mają one ściśle stechiometryczny stosunek atomów obu składników. Podawane przez niektóre źródła zakresy stężeń:

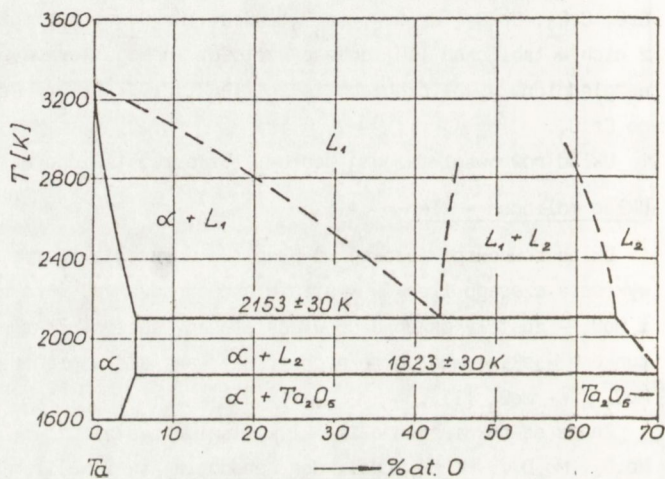
- dla WO_2 ; $WO_{1,95}$ - $WO_{2,04}$ [13],

- dla WO_3 ; $WO_{2,9}$ - $WO_{3,0}$ [13]

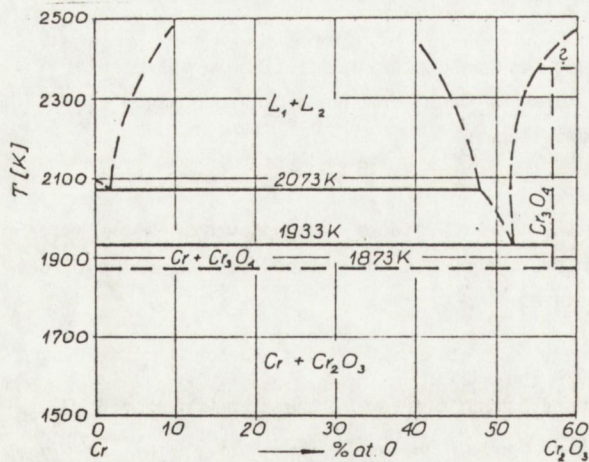
wynikają z istnienia wyższych, polimorficznych tlenków. I tak tlenek o wzorze $WO_{2,90}$ jest w rzeczywistości tlenkiem o wzorze $W_{20}O_{58}$, $WO_{2,95}$ - tlenkiem $W_{40}O_{118}$, a $WO_{2,96}$ -



Rys. 2.3. Układ równowagi fazowej Nb-O [14]

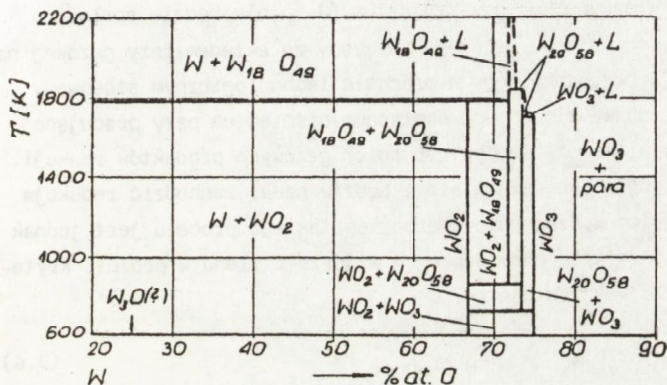
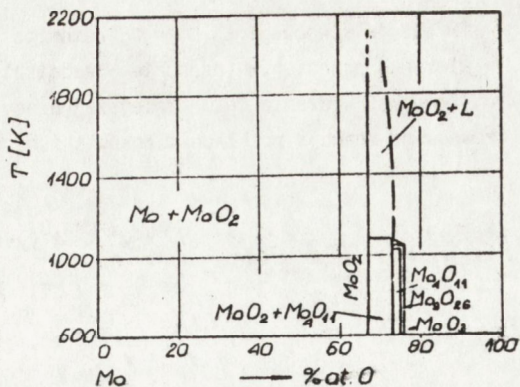


Rys. 2.4. Układ równowagi fazowej O-Ta [19]



Rys. 2.5. Układ równowagi fazowej Cr-O [15]

2.6. Układ równowagi fazowej
Mo-O [20]



Rys. 2.7. Układ równowagi
fazowej O-W [14]

- $W_{50}O_{148}$ [15]. Podobny charakter mają prawdopodobnie także $WO_{2,97}$ i $WO_{2,98}$. Wolfram bowiem może tworzyć całe ciągi tlenków typu W_nO_{3n-1} i W_nO_{3n-2} [21].

Do hipotetycznych, dyskusyjnych tlenków wolframu należy zaliczyć subtlenek W_3O , a także występujące w stanie gazowym WO , W_2O_6 , W_3O_9 , W_4O_{12} , W_3O_8 .

Podobnie jak dla innych metali z tej grupy, wykres równowagi fazowej od strony wolframu nie zawiera obszaru granicznego rozтворu stałego O - W (rys. 2.7 wg [14]).

Obliczenia przeprowadzono dla tlenków WO_2 i WO_3 .

3. PODSTAWY TEORETYCZNE

3.1. Kryterium termodynamiczne reakcji utleniania i redukcji

Kryterium termodynamicznym samorzutnego przebiegu reakcji chemicznej pomiędzy składnikami układu w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem jest:

$$\Delta G_t < 0 \quad p, T = \text{const} \quad (3.1)$$

Entalpia swobodna reakcji ΔG_t jest równa różnicy entalpii swobodnej produktów i substratów:

$$\Delta G_t = \sum_1^{m_1} G_i(\text{prod.}) - \sum_1^{m_2} G_j(\text{substr.}) \quad (3.2)$$

W stanie równowagi $\Delta G_T = 0$, natomiast jej dodatnia wartość oznacza przebieg w kierunku przeciwnym (produkty - substraty).

Z punktu widzenia celu niniejszej pracy, interesujące będą warunki, dla których równowagi reakcji rozkładu tlenków i ich redukcji będą przesunięte w prawo:

$$Me_x O_y = Me_x O_{(y-a)} + a/2 O_2 \quad (3.33)$$

$$Me_v O_z = v Me + z/2 O_2 \quad (3.44)$$

$$Me_x O_y + y H = x Me + y H_2 O \quad (3.55)$$

Zgodnie z powyższym będzie to miało miejsce dla ujemnych wartości potencjałów termodynamicznych tych reakcji. W przypadku, gdy kryterium (3.1) nie będzie spełnione ($\Delta G_T \geq 0$), należy rozpatrzyć dodatkowy warunek, związany ze składem fazy gazowej rnad środowiskiem reakcji. Bowiern w przypadku, gdy w procesie technologicznym stosowany jest przepływ wodoru lub też odbywa się on pod obniżonym ciśnieniem przy pracującej pompie próżniowej, mamy do czynienia z ciągłym usuwaniem gazowych produktów reakcji.. Równowaga nie będzie wówczas mogła być osiągnięta i będzie nadal zachodzić redukcja lub dysocjacja tlenków, aż do ich wyczerpania. Warunkiem takiego procesu jest jednak odpowiednio niskie ciśnienie parcjalne pary wodnej w wodorze i tlenu w próżni. Kryterium termodynamiczne przybierze wówczas postać:

$$(p_{H_2O})_{reakcji} > (\bar{p}_{H_2O})_{wodór} \quad (3.66)$$

dla przypadku redukcji wodorem (reakcja (3.3)) lub dla procesu dysocjacji termicznej tlenku w próżni (reakcja (3.4)):

$$(p_{O_2})_{reakcji} > (\bar{p}_{O_2})_{próżnia} \quad (3.77)$$

p_{H_2O} i p_{O_2} reakcji są tutaj równowagowymi prężnościami produktów reakcji w danej temperaturze, a \bar{p}_{H_2O} i \bar{p}_{O_2} parcjalnymi prężnościami tych gazów w wodorze lub próżni.

Procesy utleniania metali trudnotopliwych, dysocjacji termicznej i redukcji ich tlenków zaliczyć można do reakcji heterogenicznych, w których uczestniczą substraty A i produkty B, mogące znajdować się zarówno w fazie skondensowanej jak i gazowej:

$$\sum_1^{n_1} (k_{A_i} A_i)_{gaz.} + \sum_1^{n_2} (k_{A_i} A_i)_{skond.} = \sum_1^{n_3} (k_{B_i} B_i)_{gaz.} + \sum_1^{n_4} (k_{B_i} B_i)_{skond.} \quad (3.88)$$

Stała równowagi tego typu reakcji może być zapisana w postaci:

$$K = \frac{\prod_1^{n_3} (a_{B_i}^{k_{B_i}})_{gaz.} \cdot \prod_1^{n_4} (a_{B_i}^{k_{B_i}})_{skond.}}{\prod_1^{n_1} (a_{A_i}^{k_{A_i}})_{gaz.} \cdot \prod_1^{n_2} (a_{A_i}^{k_{A_i}})_{skond.}} \quad (3.97)$$

gdzie k_i oznaczają współczynniki stechiometryczne. Jest to najbardziej ogólny zapis. Dla niezbyt wysokich ciśnień można przyjąć upraszczające założenie $a_i = p_i$, słuszne dla składników doskonałych mieszanin gazowych. Stała równowagi będzie wówczas równa:

$$K = \frac{\prod_1^{n_3} (p_{B_i})^{k_{B_i}} \cdot \prod_1^{n_4} (a_{B_i})^{k_{B_i}} \text{skond.}}{\prod_1^{n_1} (p_{A_i})^{k_{A_i}} \cdot \prod_1^{n_2} (a_{A_i})^{k_{A_i}} \text{skond.}} \quad (3.10)$$

W przypadku, gdy fazy skondensowane nie tworzą roztworów, aktywności składników będą równe jedności. Jak widzieliśmy poprzednio (rozdział 2), warunek ten jest spełniony dla układów metale grupy VI B - tlenki, natomiast dla metali grupy V B założenie to może być przyjęte z dobrym przybliżeniem. W tym przypadku:

$$K = \frac{\prod_1^{n_3} (p_{B_i})^{k_{B_i}}}{\prod_1^{n_1} (p_{A_i})^{k_{A_i}}} \quad (3.11)$$

Zależność (3.11) dla rozważanych w pracy reakcji typu (3.3), (3.4) i (3.5) przyjmie więc odpowiednio postać:

$$K(3.3) = p_{O_2}^{a/2} \quad (3.12)$$

$$K(3.4) = p_{O_2}^{z/2} \quad (3.13)$$

$$K(3.5) = \frac{p_{H_2O}^y}{p_{H_2}^y} \quad (3.14)$$

Znajomość wartości stałej K umożliwia obliczenie równowagowych prężności par gazowych reagentów z układu równań:

$$\begin{cases} \Delta G_T^0 = -RT \ln K \\ \sum P_i = p \end{cases} \quad (3.15)$$

przy czym pierwsze z nich jest zapisem tzw. izotermy van't Hoffa, a drugie prawem Daltona. A zatem znajomość wartości potencjału termodynamicznego reakcji i ciśnienia całkowitego umożliwia określenie stanu równowagi i kierunku przebiegu procesu w układzie przy danych parametrach.

W następnych częściach pracy przedstawiono wyniki obliczeń ΔG_T^0 reakcji rozkładu wszystkich skondensowanych tlenków metali trudnotopliwych grup VB i VIB układu okresowego przy ciśnieniu $1,01 \times 10^5$ Pa (1 atm) w szerokim zakresie temperatur. Analogiczne obliczenia przeprowadzono dla procesów redukcji tych tlenków wodorem. W przypadku niespełnienia warunku (3.1) obliczono równowagowy skład fazy gazowej nad środowiskiem

reakcji, wykorzystując układ równań (3.15). Stosowano wówczas kryterium (3.6).

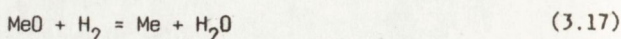
Przypomnijmy w tym miejscu, iż wartości ΔG_T w funkcji temperatury mogą być wyznaczone kilkoma metodami.

Pierwszą z nich jest wykorzystanie zależności Kubaschewskiego, który w oparciu o dostępne wyniki eksperymentalne aproksymował funkcję $\Delta G_T^0(T)$ wzorem:

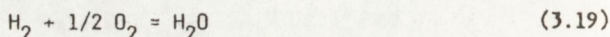
$$\Delta G_T^0 = A + B T \lg T + C T \quad (3.16)$$

gdzie A, B i C są stałymi publikowanymi w tablicach termodynamicznych. Zależność (3.16) umożliwia wyznaczenie przybliżonej wartości entalpii swobodnej z zadawalającą dla praktyki technologicznej dokładnością, w przypadku, gdy znane są współczynniki wzoru.

W przypadku, gdy rozważana reakcja może być przedstawiona w postaci sumy innych reakcji, dla których znane są wartości ΔG_T , jej potencjał termodynamiczny jest sumą potencjałów termodynamicznych reakcji prostszych. Na przykład redukcji tlenku MeO wodorem:



może być potraktowana jako suma reakcji:



A zatem jej potencjał termodynamiczny będzie równy:

$$\Delta G_{T(3.17)} = \Delta G_{T(3.18)} + \Delta G_{T(3.19)} \quad (3.20)$$

Dokładną metodą obliczania entalpii swobodnej reakcji w danej temperaturze jest wykorzystanie zależności:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T \quad (3.21)$$

gdzie ΔH_T i ΔS_T są odpowiednio różnicą entalpii oraz entropii produktów i substratów w temperaturze T. Wartości H_T i S_T reagentów określa się na podstawie wartości w stanie standardowym ($T = 298 \text{ K}$), oraz znajomości ich molowego ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem C_p dodając w przypadku przemian fazowych odpowiednią poprawkę. Wzór (3.21) przyjmie więc ostatecznie formę:

$$\begin{aligned} \Delta G_T = \Delta H_{298} + \sum \Delta H_{(\text{przem.})} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T(\Delta S_{298} + \sum \Delta S_{(\text{przem.})} + \\ + \int_{298}^T \Delta C_p d \ln T) \end{aligned} \quad (3.22)$$

gdzie $\sum \Delta H_{(\text{przem.})}$ i $\sum \Delta S_{(\text{przem.})}$ są odpowiednio sumą algebraiczną ciepła i entropii przemian fazowych reagentów w przedziale temperatur 298 - T.

Obliczenie całek we wzorze (3.22) umożliwia zaproponowana przez Kelley'a zależność C_p od temperatury w postaci:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT \quad (3.23)$$

której współczynniki a , b , c i d są publikowane dla różnych substancji. Całki te będą równe odpowiednio:

$$\int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT = \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T-298) + \frac{\Delta c}{2} \cdot \frac{T^2 - 298^2}{298^2} + \frac{\Delta d}{2} (T^2 - 298^2) \quad (3.24)$$

$$\int_{298}^T \Delta C_p dT = \Delta a(T-298) + \frac{\Delta b}{2} (T^2 - 298^2) + \Delta c \frac{T-298}{T \cdot 298} + \Delta d \frac{T^3 - 298^3}{3} \quad (3.25)$$

gdzie Δa , Δb , Δc i Δd są algebraiczną sumą współczynników we wzorze (3.23) dla wszystkich reagentów.

Ostatnią z przedstawionych metod obliczania ΔG_T zastosowano w niniejszej pracy.

3.2. Termodynamika procesów próżniowych

Usuwanie tlenków z powierzchni metalu w trakcie procesu prowadzonego przy obniżonym ciśnieniu może przebiegać dwiema drogami, poprzez:

- dysocjację termiczną,
- odparowanie tlenków.

Rozpatrzmy zagadnienie równowagi reakcji rozkładu tlenków (3.3) i (3.4) pod obniżonym ciśnieniem. Zastosowanie próżni powoduje dwójakie skutki w rozpatrywanym układzie heterofazowym z przebiegającą reakcją chemiczną:

- a) zmienia potencjał termodynamiczny tej reakcji,
- b) obniża parcjalną prężność tlenu w otaczającej atmosferze.

Zależność funkcyjną $G = G(p, T)$ pomiędzy entalpią swobodną układu i parametrami jego stanu przedstawia wyrażenie:

$$dG = -S dT + V dp \quad (3.26)$$

Z (3.26) wynikają wprost związki:

$$\left(\frac{dG}{dp} \right)_T = V \quad (3.27)$$

$$\left(\frac{d \Delta G}{dp} \right)_T = \Delta V \quad (3.28)$$

Kryterium termodynamicznym samorzutnego przebiegu procesu jest oczywiście $d(\Delta G) < 0$, co dla warunków izotermicznych ($T = \text{const.}$) odpowiada nierówności:

$$(\Delta V) dp < 0 \quad (3.29)$$

A zatem w przypadku wzrostu objętości w wyniku przebiegającej reakcji, przesunięcie równowagi w prawo (kierunek substraty \rightarrow produkty) nastąpi przy obniżeniu ciśnienia ($dp < 0$). Jest to zgodne z zasadą Le Chatelier'a, która mówi, iż jeśli w rozpatrywanym układzie ulegnie zmianie jeden z parametrów intensywnych, to nastąpi przesunięcie równowagi w kierunku sprzyjającym częściowemu zniweczeniu wywołanej zmiany. A zatem zastosowanie próżni (obniżenie ciśnienia) intensyfikuje procesy związane ze zwiększeniem objętości.

Ma to właśnie miejsce w reakcjach typu (3.3) i (3.4) rozkładu tlenków, gdzie objętość układu wzrasta bardzo wyraźnie w wyniku przejścia:

faza skondensowana (1) - faza skondensowana (2) + faza gazowa.

Można przyjąć w tym przypadku, zaniedbując różnicę objętości obu faz skondensowanych, iż przyrost objętości ΔV układu wynika wyłącznie z pojawienia się fazy gazowej:

$$V \approx \Delta V_{(\text{gaz.})} = \frac{RT}{p} n_{(\text{gaz.})} \quad (3.30)$$

gdzie $n_{(\text{gaz.})}$ jest liczbą moli tej fazy.

Po podstawieniu (3.30) do (3.28) i scałkowaniu w granicach od p_1 do p_2 , otrzymujemy wyrażenie na zmianę potencjału termodynamicznego reakcji dysocjacji termicznej tlenków pod wpływem zmiany ciśnienia w układzie:

$$\Delta G_T(p_2) - \Delta G_T(p_1) = RT n_{(\text{gaz.})} \ln(p_2/p_1) \quad (3.31)$$

W odniesieniu do stanu standardowego ($p_1 = 1 \text{ atm}$) jako stanu wyjściowego i po oznaczeniu $p_2 = p$, powyższa zależność przyjmuje postać:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT n_{(\text{gaz.})} \ln p \quad (3.32)$$

Zależność tę wykorzystano w obliczeniach w dalszej części pracy.

Kryterium termodynamicznym reakcji rozkładu tlenków w próżni jest zależność (3.1), natomiast dla przypadku gdy nie będzie ono spełnione, należy porównać równowagową prężność tlenu dla tej reakcji z parcjalnym ciśnieniem tlenu, osiąganym w wyniku działania układu pompowego (zależność (3.7)).

Drugą możliwością usunięcia tlenków z powierzchni metali trudnotopliwych w próżni jest droga czysto fizyczna: odparowanie tlenków. Zależność prężności pary od temperatury ujmuje równanie Clausiusa-Clapeyrona, odnoszące się do przemian fazowych, w wersji dla parowania z fazy skondensowanej:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{(\text{parow.})}}{T \Delta V} \quad (3.33)$$

gdzie $\Delta H_{(\text{parow.})}$ jest molowym ciepłem parowania, a ΔV różnicą objętości pary i fazy skondensowanej ($V_{\text{para}} - V_{\text{skond.}}$).

Stosując podstawienie:

$$V_{\text{para}} = RT/p \quad (3.34)$$

wynikające z równania stanu, przy upraszczającym założeniu, iż pary metali i tlenków zachowują się przy niewielkich ciśnieniach jak gazy doskonałe, otrzymujemy:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{(\text{parow.})}}{RT^2} \quad (3.35)$$

Aby scałkować równanie (3.35) należy rozważyć zależność wartości molowej entalpii parowania od temperatury. Jest ona dana równaniem Kirchhoff'a:

$$\left(\frac{d \Delta H_{(\text{parow.})}}{dT}\right)_p = (C_p)_{\text{para}} - (C_p)_{\text{skond.}} \quad (3.36)$$

A zatem zależność ciepła parowania temperatury będzie równa:

$$\Delta H_{(\text{parow.})} T = \Delta H_{(\text{parow.})} 298 + \int_{298}^T [(C_p)_{\text{para}} - (C_p)_{\text{skond.}}] dT \quad (3.37)$$

W naszym przypadku, tzn. w odniesieniu do metali trudnotopliwych i ich tlenków, korzystanie z zależności (3.37) nie jest możliwe, wobec braku informacji o $(C_p)_{\text{para}}$ dla większości rozpatrywanych substancji.

Przyjmijmy zatem, iż $\Delta H_{(\text{parow.})}$ nie zależy od temperatury. Błąd wynikający z przyjęcia tego założenia jest prawdopodobnie niewielki, a szacunek ten wynika z porównania różnicy C_p pary i fazy skondensowanej dla innych metali.

Ostatecznie otrzymujemy, przy powyższym założeniu i po scałkowaniu (3.35), zależność:

$$\ln(p_2/p_1) = \frac{\Delta H_{(\text{parow.})}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \quad (3.38)$$

Całka nieoznaczona równania (3.35) przedstawia wówczas prostą zależność prężności pary substancji od temperatury, zwaną empirycznym równaniem Augusta:

$$\lg p = - \frac{\Delta H_{(\text{parow.})}}{RT} + C = - \frac{A}{T} + C \quad (3.39)$$

gdzie A i C są stałymi, charakterystycznymi dla danej substancji.

A zatem prężność pary fazy skondensowanej jest wykładniczą funkcją temperatury. Wniosek ten stanowi wytyczną dla procesów oczyszczania powierzchni metali z tlenków drogą ich odparowania.

Warunkiem przebiegu procesu rafinacji powierzchniowej jest jednak większy od jedności stosunek prężności par tlenku do prężności par metalu tworzącego tlenek:

$$\frac{p_{\text{MeO}}}{p_{\text{Me}}} > 1 \quad (3.40)$$

Dyskusję tego warunku dla tlenków metali trudnotopliwych przeprowadzono w dalszej części pracy.

Rozpatrując warunki równowagi kryształ jonowy - faza gazowa, należy również mieć na uwadze fakt, iż pary metali trudnotopliwych są pojedynczymi atomami, natomiast atomy tlenu łączą się w cząsteczki dwuatomowe. W tej sytuacji jeden lub nawet oba składniki mogą niezależnie od siebie przechodzić pomiędzy fazą gazową a kryształem, ustalając odpowiednie równowagi. Ponieważ kryształ jako całość musi być elektrycznie obojętny, powodować to będzie zmianę wartościowości anionu (przesunięcia elektronów na inny poziom o zbliżonej energii, o czym wspomniano już w (2.1)). Przejawiać się to będzie w generacji defektów punktowych (wakanse lub "nadmiarowe" atomy) i odchyleniem stechiometrii od składu wyjściowego.

4. METODYKA OBLICZEŃ

Obliczenia przeprowadzono przy założeniu, że aktywności substancji skondensowanych (metali i tlenków) są równe jedności, co jest równoważne stwierdzeniu, iż nie tworzą one roztworów, oraz że faza gazowa jest roztworem doskonałym.

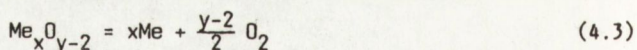
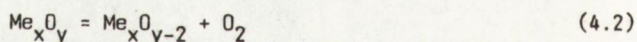
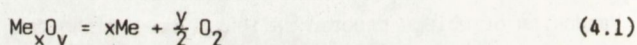
Przyjęto także stosowaną powszechnie konwencję, iż entalpie pierwiastków w warunkach standardowych są równe zero, natomiast entalpie związków są standardowymi ciepłami tworzenia z pierwiastków.

Wszystkie obliczenia wykonano przy pomocy mikrokomputera Amstrad PCW 8256, wykorzystując do tego celu specjalnie opracowane programy. Wyniki wyrażano w jednostkach SI: entalpie swobodne w kJ/mol, prężności par w Pa, temperaturę w K, przeliczając w razie konieczności źródłowe dane wejściowe, podawane w jednostkach innych układów.

4.1. Potencjał termodynamiczny reakcji rozkładu tlenków

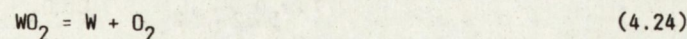
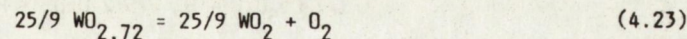
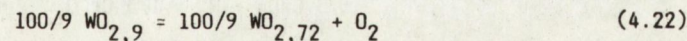
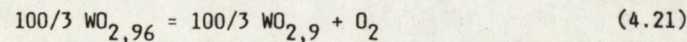
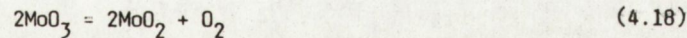
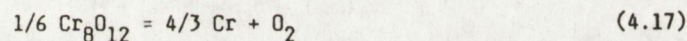
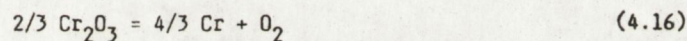
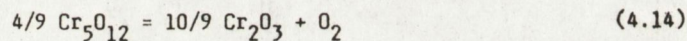
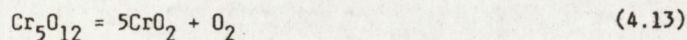
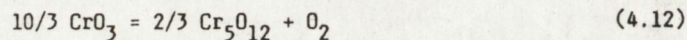
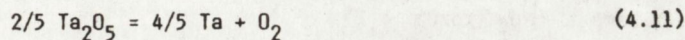
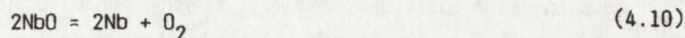
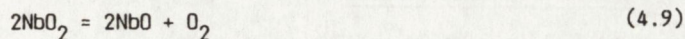
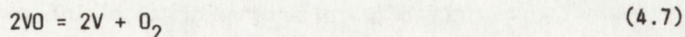
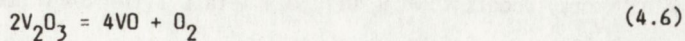
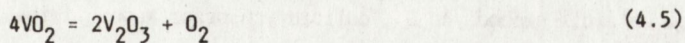
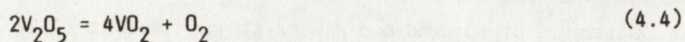
Analizowano rozkład tlenków metali VB i VIB grupy układu okresowego pierwiastków, biorąc pod uwagę wszystkie tlenki poszczególnych metali, dla których znaleziono dane niezbędne do obliczeń termodynamicznych.

Obliczono entalpie swobodne ΔG_T^0 reakcji rozkładu, od najwyższych tlenków do czystych metali, pod normalnym ciśnieniem i w przedziale temperatur (400-1600 K). Uwzględniono kolejne etapy rozkładu. Założono przy tym, iż rozkład ten przebiega w tylu etapach, ile tlenków tworzy dany metal. Warto zauważyć, iż jeśli nawet założenie to nie jest spełnione i redukcja przebiega w rzeczywistości z pominięciem jakiegoś niższego tlenku, to w przypadku spełnienia warunków redukcji określanych na podstawie obliczeń do tlenku niższego lub czystego metalu, będą również spełnione warunki do redukcji tlenku, który należało pominąć. Na przykład, jeśli rozkład tlenku Me_xO_y przebiega według reakcji (4.1), a nie (4.2) i (4.3):



to potencjał termodynamiczny reakcji (4.1) jest sumą potencjałów ΔG_T^0 reakcji (4.2) i (4.3).

W obliczeniach uwzględniono jednak tylko te tlenki, które w rozważanym przedziale temperatur występują w stanie stałym lub ciekłym, pomijając tlenki gazowe. Wynika to z założonego celu pracy: określenia warunków termodynamicznych w układzie, przy których technolog będzie miał gwarancję czystej powierzchni metalicznej w trakcie procesu. Pod uwagę wzięto następujące reakcje rozkładu:



W przypadku wolframu rozpatrywano też hipotetyczne tlenki o niecałkowitym stosunku atomów obu pierwiastków (patrz rozdz. 2.1). Poza tym obliczono entalpię swobodną reakcji rozkładu pary wodnej w rozpatrywanym przedziale temperatur.



Współczynniki wszystkich równań reakcji dobrano w ten sposób, aby można było bezpośrednio porównywać ΔG_T^0 dla poszczególnych reakcji: na 1 mol tlenu. Stosowano kryterium termodynamiczne (3.1).

Obliczenia przeprowadzono wykorzystując równanie (3.22). Korzystano także z wartości entalpii swobodnych G_T^0 , obliczonych przez Nedomeę i in. [11, 12] wg powyższego schematu, którzy podali funkcję $G(T)$ dla metali i tlenków w postaci wielomianów:

$$G(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-1} + eT \ln T \quad (4.26)$$

$$\text{lub } G(T) = a + bT + cT^2 + dT^{-1} + eT^{-2} + f T \ln T \quad (4.27)$$

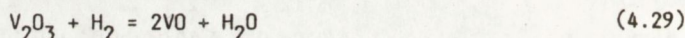
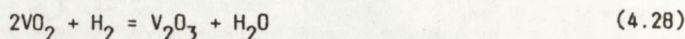
4.2. Redukcja tlenków wodorem

W celu zbadania możliwości redukcji tlenków poszczególnych metali wodorem, obliczono ΔG_T^0 reakcji typu (3.5), pod normalnym ciśnieniem i w zakresie temperatur (400-1600 K). Metodyka obliczeń i założenia wstępne były analogiczne jak dla przypadku rozkładu tlenków (rozdz. 4.1).

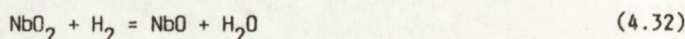
Rozpatrywano następujące reakcje:

Grupa V B

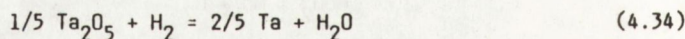
Wanad



Niob

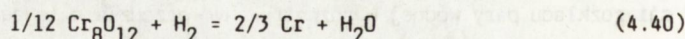
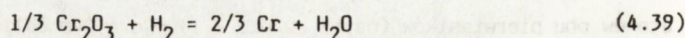
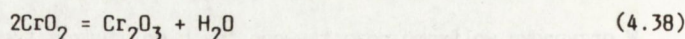
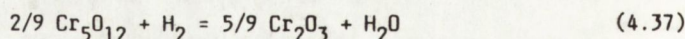
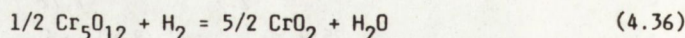
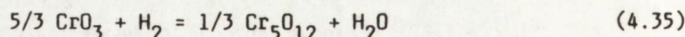


Tantal

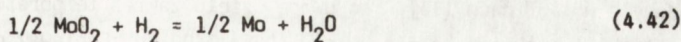


Grupa VI B

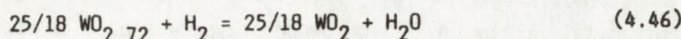
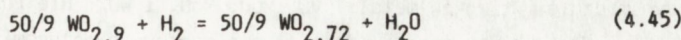
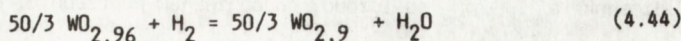
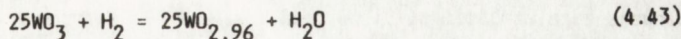
Chrom



Molibden



Wolfram



Podobnie jak poprzednio, wszystkie współczynniki stechiometryczne reakcji (4.28) - (4.47) dobrano w ten sposób, aby można było bezpośrednio porównywać wielkości potencjałów termodynamicznych (na 1 mol H_2O).

Dla tlenków metali trudnotopliwych trwalszych niż H_2O (ΔG_T^0 reakcji redukcji wodorem > 0) obliczono równowagowy skład gazów w reakcjach redukcji. Były to reakcje (4.29), (4.30), (4.33), (4.34), (4.39), (4.42), (4.46) i (4.47). Korzystano z zależności (3.15), która dla wszystkich rozważanych reakcji przybiera formę:

$$\begin{cases} \Delta G_T^0 = -RT \ln (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}) \\ p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{H}_2} = 1 \end{cases} \quad (4.48)$$

W tym przypadku stosowano kryterium termodynamiczne (3.6).

4.3. Dysocjacja i odparowanie tlenków w próżni

Obliczano potencjał termodynamiczny ΔG_T dla reakcji rozkładu najbardziej stabilnych tlenków poszczególnych metali dla ciśnień: 10^2 Pa, 1 Pa, 10^{-2} Pa oraz 10^{-4} Pa w zakresie temperatur 400 - 1600 K. Zastosowano do tego celu zależność (3.32), wykorzystując wyniki obliczeń ΔG_T^0 dla ciśnienia standardowego (rozd. 4.1).

Obliczenia przeprowadzono dla rozkładu VO , NbO , Ta_2O_5 (reakcje (4.7), (4.10) i (4.11)), oraz Cr_2O_3 , MoO_2 i WO_2 (reakcje (4.16), (4.19) i (4.24)). Podobnie jak poprzednio podano wyniki na 1 mol tlenu dla umożliwienia ich wzajemnego porównania. Zastosowano kryterium termodynamiczne (3.1).

Obliczono również prężności równowagowe tlenu nad środowiskiem reakcji w podanym wyżej zakresie temperatur. Prężności te wyznaczono na podstawie układu równań (3.15). Dla zapisów wyżej wymienionych reakcji stała równowagi K będzie wprost równa ciśnieniu tlenu. A więc przy założeniu, że metale i tlenki nie tworzą roztworów, układ (3.15) przyjmuje postać, zastosowaną do obliczeń:

$$\begin{cases} \Delta G_T^0 = -RT \ln p_{\text{O}_2} \\ \sum p_i = p_{\text{O}_2} \end{cases} \quad (4.49)$$

W analizie wyników wzięto pod uwagę warunek termodynamiczny (3.7).

Rozpatrując proces odparowywania tlenków korzystano z istniejących danych eksperymentalnych równowagowej prężności par metali p_{Me} i cząsteczek tlenków metali $p_{Me_xO_y}$, podanych w tablicach [13]. Pod uwagę wzięto zakres temperaturowy, dla którego istnieją dane literaturowe, a mianowicie 400 - 3600 K. Ponieważ prężności par MoO_2 i WO_2 są znane tylko do 3000 K, do obliczeń powyżej tego zakresu przyjęto wartości ekstrapolowane z zależności $p(T)$.

Stosunki $p_{Me_xO_y}/p_{Me}$ obliczono, podobnie jak poprzednio, dla najstabilniejszych termodynamicznie tlenków metali: VO , MbO , MoO_2 i WO_2 . Nie rozpatrywano parowania Cr_2O_3 i Ta_2O_5 , gdyż po przejściu w fazę gazową następuje natychmiastowa ich dekompozycja w parę metalu i tlen. Dla tych dwóch przypadków problem sprowadza się zatem do rozpatrywania reakcji rozkładu (4.16) i (4.11), co już uprzednio zostało omówione.

5. WYNIKI I DYSKUSJA

5.1. Reakcje utleniania i redukcji tlenków

Wyniki obliczeń entalpii swobodnych ΔG_T^0 rozkładu tlenków trudnotopliwych, stabilnych w fazie skondensowanej, przedstawiono na rys. 5.1. Wykresy przedstawiają zależność potencjałów termodynamicznych reakcji (4.4) - (4.11) (rys. 5.1a) oraz (4.12) - (4.24) (rys. 5.1b) od temperatury. Na obu rysunkach pokazano także tę zależność dla reakcji rozkładu pary wodnej (4.25). Symbolami \circ oznaczono punkty przemian fazowych (topnienie, przemiany alotropowe) jednego z substratów lub produktów reakcji.

Zależności $\Delta G_T^0(T)$ są funkcjami liniowymi w rozpatrywanym przedziale temperatur przy czym są to funkcje malejące. W temperaturach przemian fazowych kąty nachylenia prostych ulegają zmianie. Zmiany te są znaczące dla przemian związanych ze zmianą stanu skupienia reagentów, natomiast dla przemian alotropowych - niewielkie.

Potencjały termodynamiczne wszystkich rozważanych reakcji osiągają duże, dodatnie wartości, idące w setki kJ/mol tlenu. Wyjątkiem są wyższe tlenki chromu, dla których ΔG_T^0 rozkładu do niższych tlenków przyjmują od początku wartości ujemne.

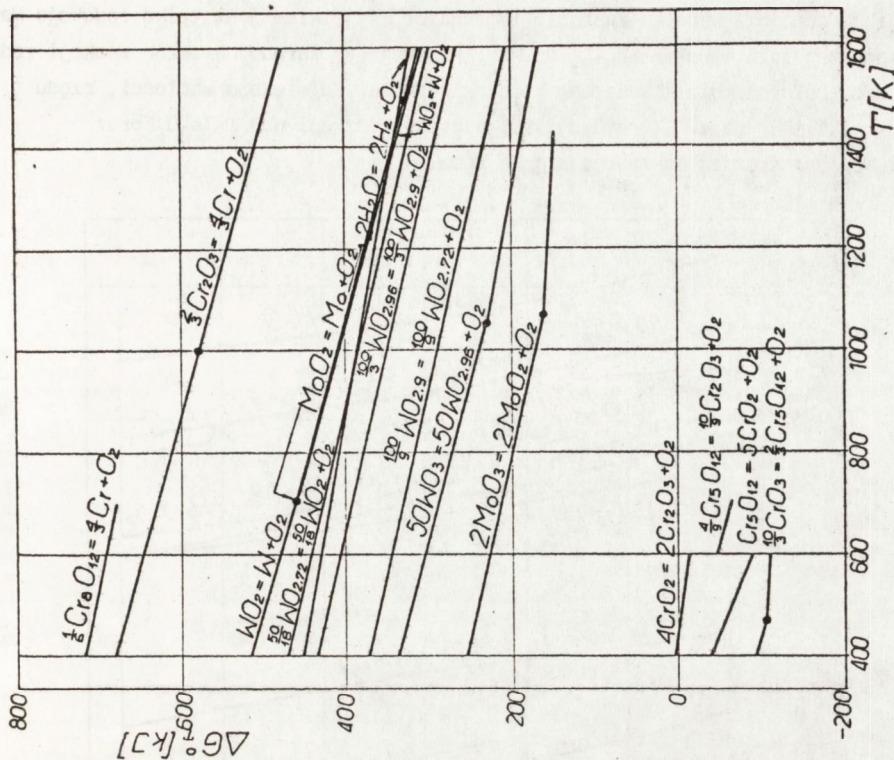
W grupie V B najtrwałszym termodynamicznie tlenkiem jest VO , mniej trwałąmi: NbO i Ta_2O_5 (wykres $\Delta G_T^0(T)$ dla VO leży najwyżej). Linie rozkładu NbO i Ta_2O_5 praktycznie się pokrywają. Prosta rozkładu H_2O jest położona powyżej wykresów rozkładu VO_2 do V_2O_3 i V_2O_5 do VO_2 .

W grupie VI B zwraca uwagę duża różnica w położeniu prostych dla reakcji rozkładu tlenków chromu w stosunku do tlenków innych metali z tej rodziny. Różnica ta jest znacznie większa niż dla V w stosunku do Nb i Ta. Wykresy entalpii swobodnych reakcji rozkładu dla MoO_2 i WO_2 praktycznie się pokrywają. Prosta dla reakcji rozkładu wody leży powyżej wykresów reakcji rozkładu MoO_3 i WO_3 .

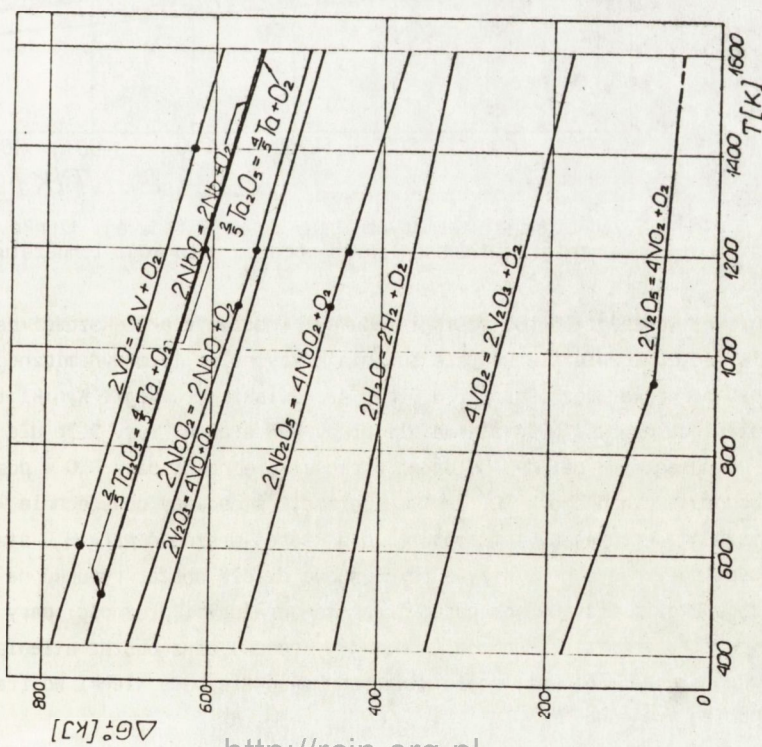
Entalpie swobodne reakcji redukcji tlenków obu rozważanych grup wodorem w funkcji temperatury przedstawiono na rys. 5.2. Podobnie jak poprzednio zaznaczono punkty przemian fazowych reagentów.

Zależności funkcyjne mają przebiegi zbliżone do liniowych, przy czym ze wzrostem temperatury wartości potencjałów termodynamicznych reakcji maleją. Entalpie swobodne

b) dla tlenków metali grupy VIB

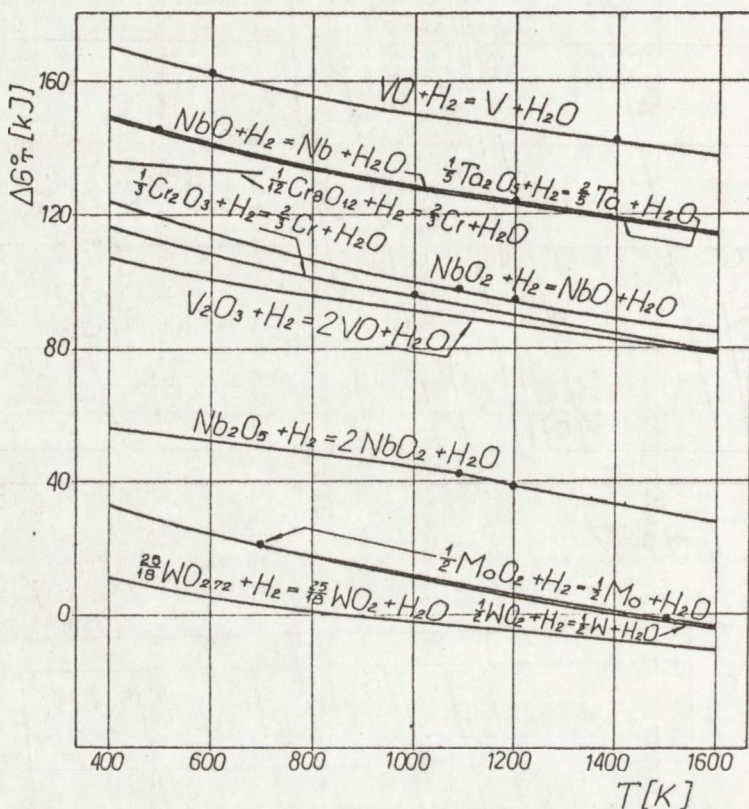


a) dla tlenków metali grupy VB,



Rys. 5.1. Zmiana entalpii swobodnej reakcji rozkładu tlenków metali trudnoplwowych w funkcji temperatury.

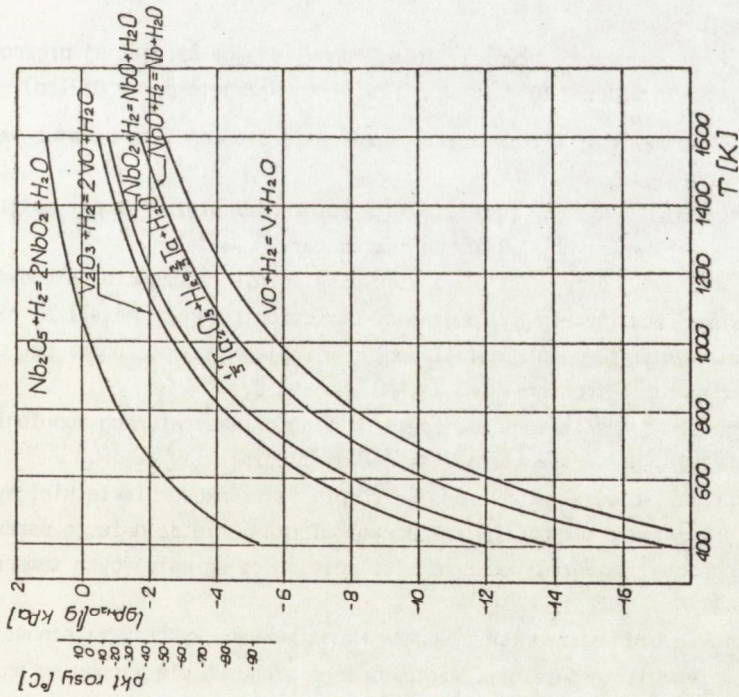
reakcji są dodatnie w całym zakresie temperatur. Wyjątkiem jest tylko redukcja MoO_2 i WO_2 powyżej 1420 K, oraz $\text{WO}_{2,72}$ do WO_2 . Potencjały termodynamiczne reakcji redukcji dla poszczególnych metali wykazują znaczne różnice. Największe wartości, rzędu 150 kJ/mol tlenu, ma ΔG_T^0 redukcji VO. Wykresy redukcji NbO i Ta_2O_5 oraz MoO_2 i WO_2 praktycznie pokrywają się ze sobą.



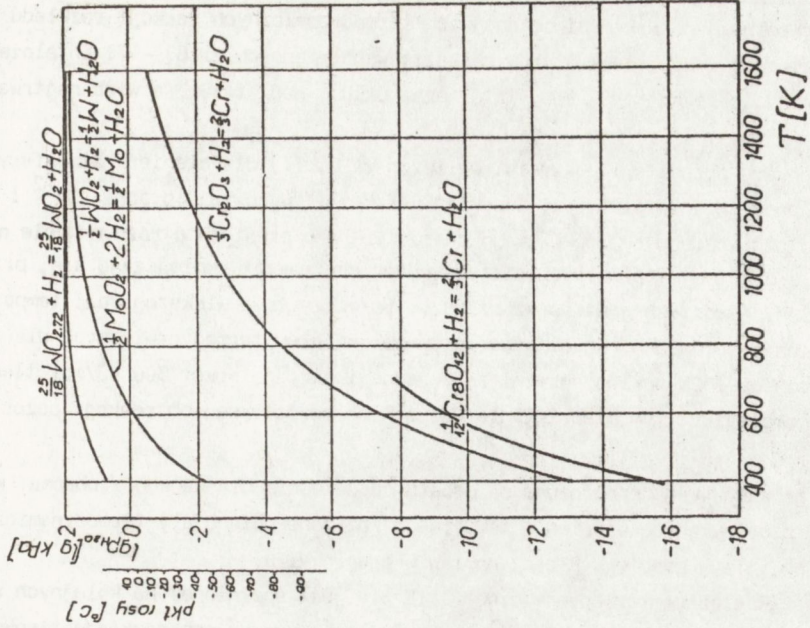
Rys. 5.2. Potencjał termodynamiczny reakcji redukcji tlenków metali trudnotopliwych wodorem w funkcji temperatury

Ponieważ wartości ΔG_T^0 reakcji redukcji wodorem dla większości najbardziej trwałych termodynamicznie tlenków nie spełniają kryterium termodynamicznego (3.1), obliczono równowagowe prężności par H_2O nad środowiskiem reakcji. Wyniki tych obliczeń są przedstawione na rys. 5.3a dla metali grupy V B oraz na rys. 5.3b dla metali grupy VI B. Równoległe do osi O-Y odłożono wartości prężności pary H_2O w postaci tzw. punktu rosy wodoru, wyrażonego w $^{\circ}\text{C}$. Jest to parametr stosowany powszechnie w praktyce technologicznej i wyrażający temperaturę, dla której prężność pary H_2O staje się równa prężności pary nasyconej. Krzywe równowagowe dzielą obszar rysunku na dwie części: obszar, w którym przy danych parametrach temperatury i prężności pary wodnej w atmosferze będzie zachodzić redukcja (poniżej wykresów) oraz obszar utleniania (powyżej). Jak można się zorientować, najłatwiej zredukować się będą tlenki wolframu i molibdenu, najtrudniej - wanadu.

a) dla tlenków V, Nb i Ta,



b) dla tlenków Cr, Mo i W



Rys. 5.3. Równowagowa prężność pary H₂O reakcji redukcji tlenków metali wodorem w zależności od temperatury:

5.2. Procesy próżniowe

Wpływ ciśnienia na wartości potencjałów termodynamicznych reakcji rozkładu tlenków przedstawiono na rys. 5.4a i 5.4b w układzie współrzędnych $\Delta G_T - T$. Entalpie swobodne obliczono dla reakcji VO , NbO , Ta_2O_5 oraz Cr_2O_3 , MoO_2 i WO_2 , a więc najtrwalszych tlenków.

Na rysunkach przedstawiono wyniki obliczeń $\Delta G_T(T)$ dla ciśnień: atmosferycznego (10^5 Pa), podciśnienia (10^2 Pa), "niskiej" (1 Pa) i "wysokiej" próżni (10^{-2} i 10^{-4} Pa). Zależności dla każdego z tlenków mają charakter pęku prostych o różnym kącie nachylenia. Wraz z obniżką ciśnienia entalpie swobodnych reakcji zmniejszają się, przy czym kąt nachylenia prostych jest coraz większy. Świadczy to o większej roli temperatury przy niskich ciśnieniach. Różnice wartości potencjałów termodynamicznych dla ciśnienia atmosferycznego i "wysokiej" próżni są znaczne i sięgają nawet 300 kJ/mol tlenu dla wyższych temperatur. Tym niemniej dla wszystkich rozpatrywanych reakcji pozostają one dodatnie.

W obu grupach najwyżej położone są proste odpowiednio dla wanadu i chromu. W całym zakresie rozpatrywanych ciśnień i temperatur zbliżone potencjały termodynamiczne reakcji mają Nb i Ta w grupie V B oraz Mo i W w grupie VI B.

Ponieważ kryterium termodynamiczne (3.1) nie jest spełnione, na kolejnych rysunkach 5.5a i b przedstawiono równowagowe prężności tlenu w reakcjach rozkładu tlenków, w funkcji temperatury. Wykresy dla poszczególnych tlenków tworzą pęk krzywych, przy czym zależność od temperatury jest funkcją rosnącą.

Podobnie jak poprzednio, wykresy zależności dla NbO i Ta_2O_5 , oraz MoO_2 i WO_2 są praktycznie identyczne.

Na rysunkach zaznaczono również linie, odpowiadające parcjalnej prężności tlenu przy całkowitym ciśnieniu 10^2 , 1, 10^{-2} i 10^{-4} Pa (przyjęto $\bar{p}_{O_2} = 0,21 p$).

Jak widać z rysunków, w rozpatrywanym zakresie ciśnień i temperatur warunek (3.7) nie jest spełniony.

Kolejne rysunki 5.6 i 5.7 przedstawiają zależności prężności par metali trudnotopliwych i ich najtrwalszych tlenków od temperatury.

W temperaturach poniżej 2000 K, a więc praktycznie najczęściej stosowanych w procesach inżynierii materiałowej, prężności par rozpatrywanych metali są niskie, z wyjątkiem chromu. Uszeregowanie metali według wzrastających prężności par odpowiada malejącym temperaturom topnienia (W, Ta, Nb, Mo, V, Cr).

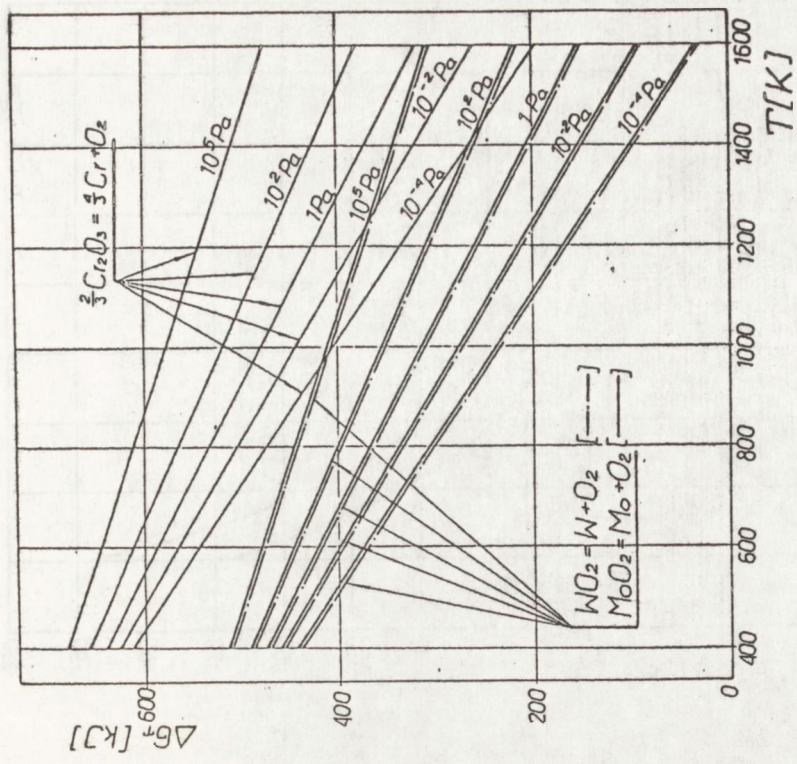
W szeregu tym są zamienione miejscami Mo i Nb o temperaturach topnienia odpowiednio 2892 i 2740K, przy czym różnica ta nie jest duża.

Prężności par rozważanych tlenków są również stosunkowo niewielkie. Wyjątkiem jest tutaj MoO_2 . Różnice pomiędzy poszczególnymi tlenkami nie są duże, a uszeregowanie odpowiada, podobnie jak w przypadku metali, kolejności wg malejących temperatur topnienia.

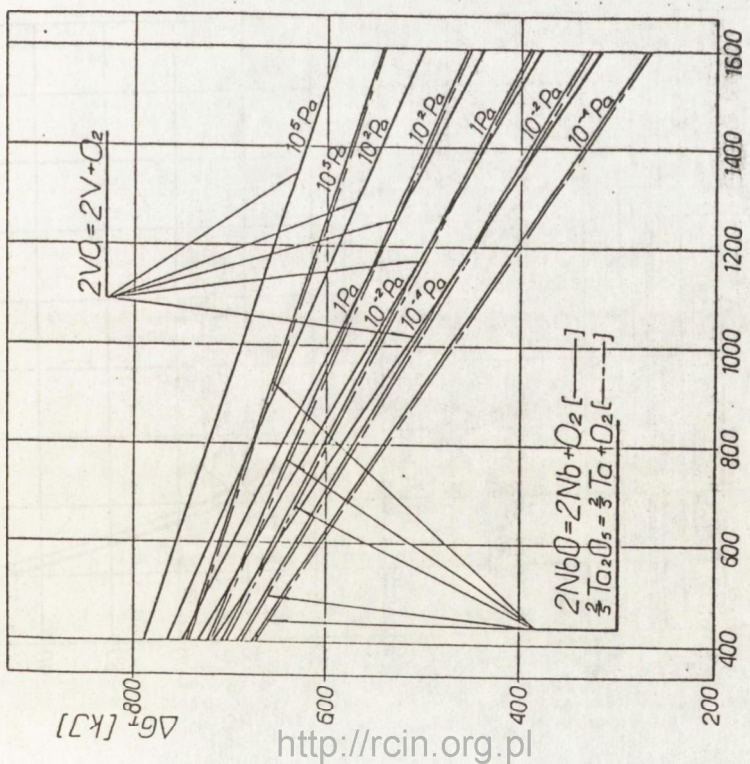
Na podstawie obu poprzednich rysunków skonstruowano wykresy zależności stosunku $P_{Me_xO_y} / p_{Me}$ w funkcji temperatury. Wartości tego stosunku dla wanadu są mniejsze od jedności w całym zakresie temperatur, natomiast dla wszystkich pozostałych metali warunek (3.40) jest spełniony.

b) dysocjacja tlenków Cr, Mo i W

$T[K]$



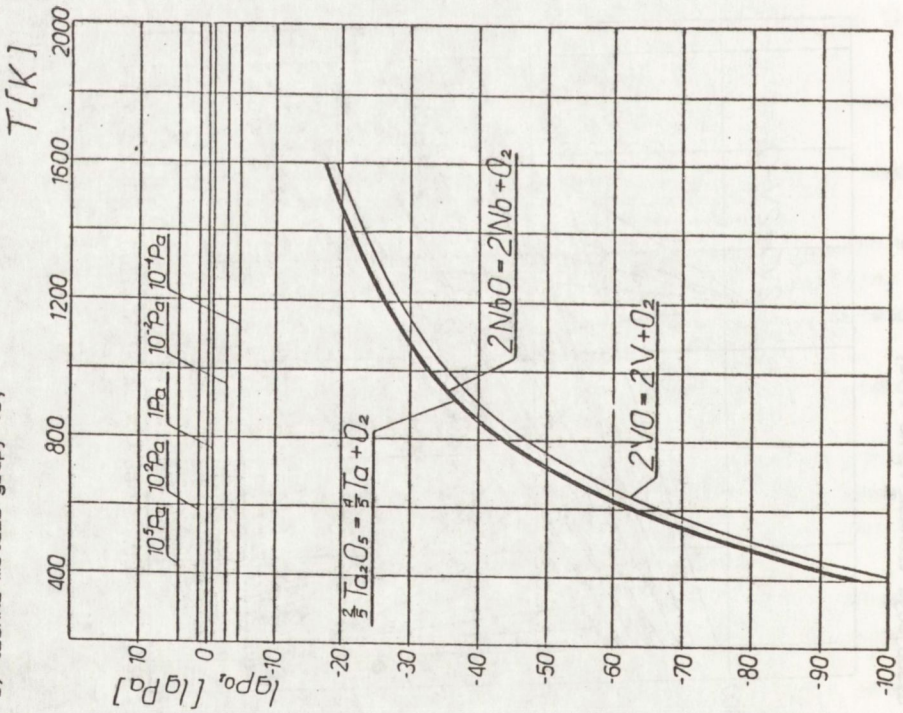
a) dysocjacja tlenków V, Nb i Ta,



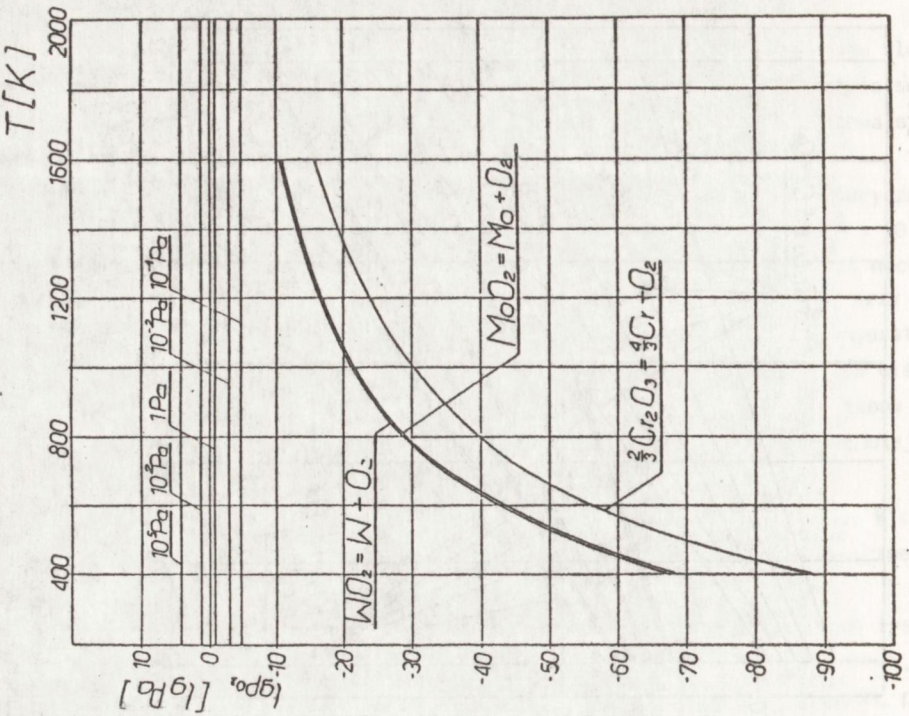
<http://rcin.org.pl>

Rys. 5.4. Potencjał termodynamiczny reakcji rozkładu tlenków w funkcji ciśnienia i temperatury

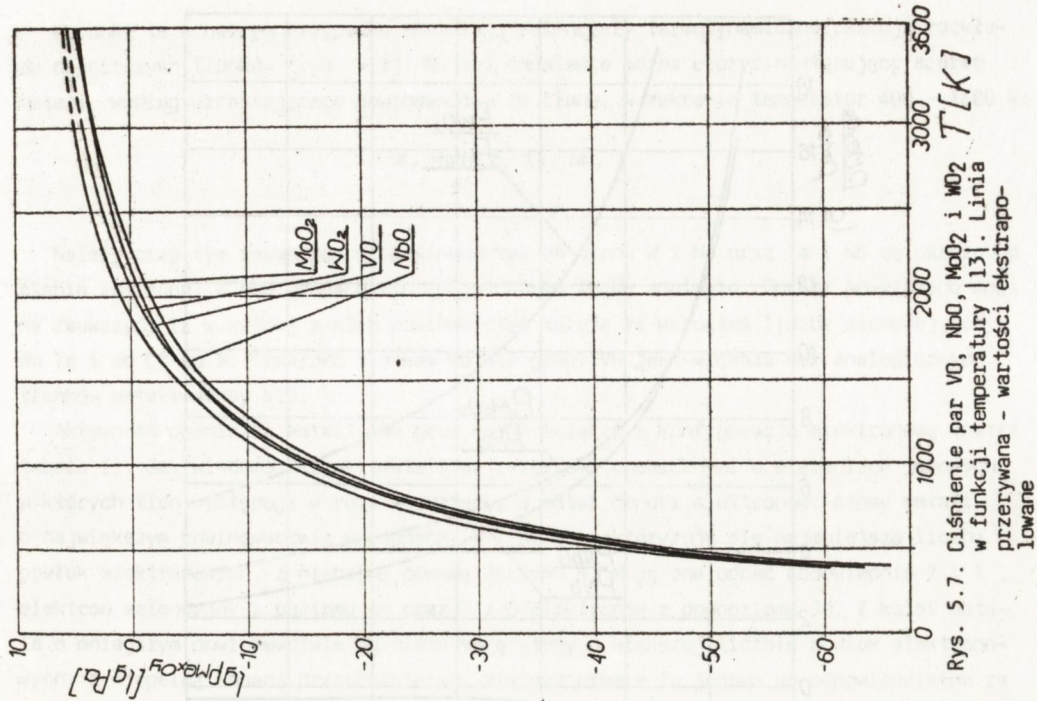
a) tlenki metali grupy VB,



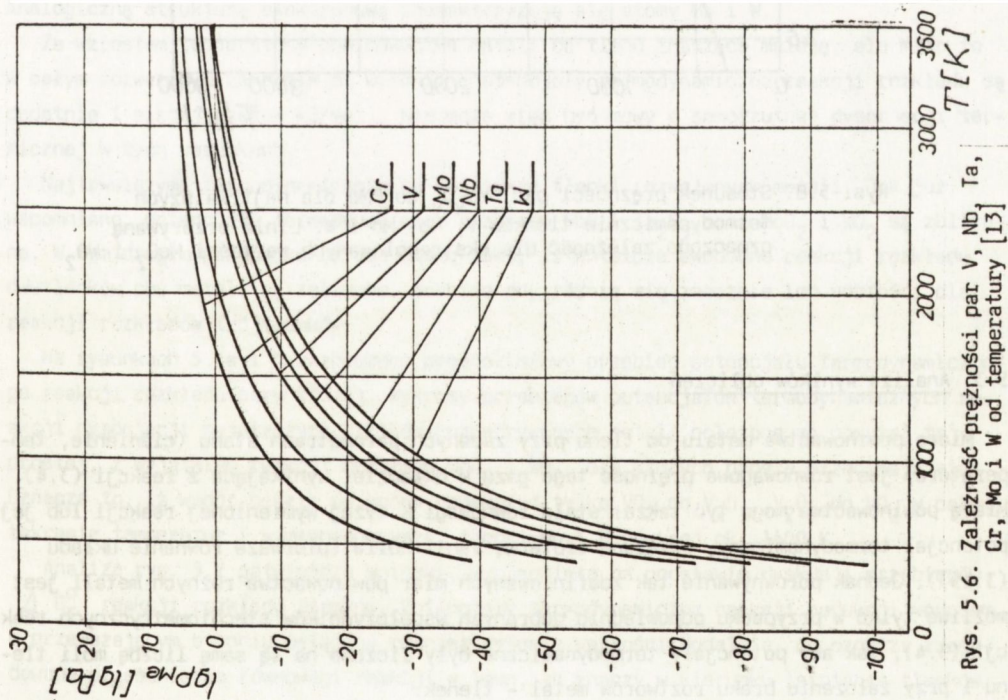
b) tlenki metali grupy VIB



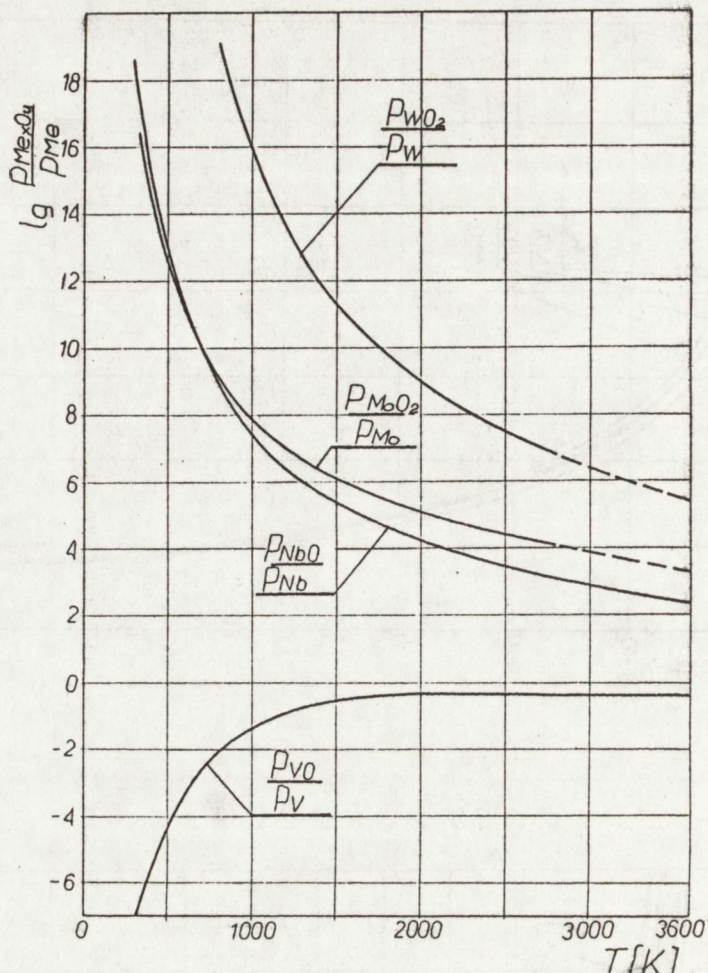
5.5. Dysocjacja termiczna najbardziej trwałych tlenków metali trudnoplivych w próżni: zależność równowagowego ciśnienia tlenu od temperatury



Rys. 5.7. Ciśnienie par VO, NbO, MoO₂ i MoO₃ w funkcji temperatury [13]. Linia przerywana - wartości ekstrapolowane



Rys. 5.6. Zależność prężności par V, Nb, Ta, Cr, Mo i W od temperatury [13]



Rys. 5.8. Stosunek prężności par P_{MeO_x} do P_{Me} dla najtrwalszych termodynamicznie tlenków V, Nb, Mo i W. Linią przerywaną oznaczono zależność dla ekstrapolowanych wartości MoO_2 i WO_2

5.3. Analiza wyników obliczeń

Miarą powinowactwa metalu do tlenu przy zadanych parametrach stanu (ciśnienie, temperatura) jest równowagowa prężność tego gazu w układzie, wynikająca z reakcji (3.4). Miarą powinowactwa mogą być także: stała równowagi K wyżej wymienionej reakcji lub jej potencjał termodynamiczny, związane izotermą van't Hoffa (pierwsze równanie układu (3.15)). Jednak porównywanie tak zdefiniowanych miar powinowactwa różnych metali jest możliwe tylko w przypadku odpowiednio dobranych współczynników stechiometrycznych reakcji (3.4), tak aby potencjały termodynamiczne były liczone na tę samą liczbę moli tlenu i przy założeniu braku roztworów metal - tlenek.

Warunki te w naszym przypadku spełniają potencjały termodynamiczne reakcji rozkładu najniższych tlenków (rys. 5.1). Na tej podstawie można ułożyć następujący szereg metali, według wzrastającego powinowactwa do tlenu, w zakresie temperatur 400 - 1600 K:

W, Mo, Cr, Ta, Nb, V

Należy przy tym zauważyć, iż powinowactwa do tlenu W i Mo oraz Ta i Nb są bardzo do siebie zbliżone. W obu grupach występują daleko idące analogie. Oprócz powyższego można zauważyć, iż w każdej z nich powinowactwo maleje ze wzrostem liczby atomowej, od V do Ta i od Cr do W. Trwałość tlenków metali grupy VB jest większa niż analogicznych tlenków metali grupy VIB.

Aktywność chemiczną metali obu grup można łączyć z konfiguracją elektronową (patrz tabela 1). Jak wiadomo, tlenki metali są związkami chemicznymi o wiązaniach jonowych, w których tlen występuje w roli akceptora, a metal donora elektronów. Atomy metali o największym powinowactwie w grupach: V i Cr charakteryzują się najmniejszą liczbą powłok elektronowych, z niepełną obsadą poziomu M. Mogą one oddać odpowiednio 2 i 1 elektron walencyjny z poziomu 4s oraz 3 i 5 elektronów z podpoziomu 3d. Z kolei metale o mniejszym powinowactwie do tlenu mają atomy o większej liczbie powłok elektronowych, z niepełną obsadą przedostatniej. Większe promienie jonowe są odpowiedzialne za mniej trwałą konfigurację z tlenem. Podobnie zachowujące się, z punktu widzenia powinowactwa do tlenu, atomy Nb i Ta mają całkowicie zapełnione poziomy M. Jako walencyjne mogą być więc traktowane zarówno elektrony z ostatnich poziomów (Nb - 5s i Ta - 6s), jak i zbliżonych energetycznie, oddalonych od jądra podpoziomów 4d (Nb) i 5d (Ta). Analogiczną strukturą elektronową charakteryzują się atomy Mo i W.

Ze wzrostem temperatury powinowactwa metali do tlenu znacząco maleją, ale mimo to w całym rozważanym zakresie są wysokie (potencjały termodynamiczne reakcji rozkładu są dodatnie i sięgają setek kJ/mol). Nie może więc być mowy o samorzutnej dysocjacji termicznej w tych warunkach.

Najtrwałszymi termodynamicznie są najniższe tlenki rozważanych metali. Jak już wspomniano, potencjały termodynamiczne rozkładu NbO i Ta₂O₅ oraz MoO₂ i WO₂ są zbliżone. W tym drugim przypadku zwraca uwagę fakt, iż entalpie swobodne reakcji rozkładu dwutlenków obu metali są zbliżone, podczas gdy różnią się znacznie ich wartości dla reakcji rozkładów trójtlenków.

Na rysunkach 5.1a i b zaznaczono prostoliniowy przebieg potencjału termodynamicznego reakcji rozkładu pary wodnej. Wykresy przebiegów potencjałów termodynamicznych reakcji dysocjacji najniższych tlenków rozpatrywanych metali położone są powyżej tej prostej, z wyjątkiem reakcji rozkładu MoO₂ i WO₂, dla których proste przecinają się. Oznacza to, iż wodór będzie do końca redukować tylko VO₂ do V₂O₃, V₂O₅ do VO₂ w całym zakresie temperatur i wymienione wyżej tlenki Mo i W powyżej ok. 1400 K.

Analiza rys. 5.2 potwierdza wnioski, wyciągnięte na podstawie dyskusji przebiegów ΔG_T^0 reakcji rozkładu tlenków. Potencjały termodynamiczne reakcji redukcji wodorem w przeważającym stopniu osiągają również wysokie wartości dodatnie, co oznacza zdecydowane przesunięcie równowagi reakcji w lewo, to znaczy w kierunku istnienia tlenków.

Wyjątkiem są reakcje redukcji MoO_2 i WO_2 , których entalpie swobodne osiągają wartości ujemne w temperaturach odpowiednio 1420 i 1400 K. Na podstawie rys. 5.2 można również uszeregować metale obu grup w szereg powinowactwa do tlenu, identyczny z poprzednim. A zatem wartości ΔG_T^0 reakcji redukcji na 1 mol pary wodnej mogą być również miarą powinowactwa pierwiastka do tlenu.

Stosując przepływ wodoru można doprowadzić do całkowitej redukcji danego tlenu, pomimo że potencjał termodynamiczny tej reakcji jest większy od zera. Wiąże się to, jak już uprzednio wspomniano, z ciągłym usuwaniem jednego z produktów reakcji i niedopuszczeniem do zaistnienia równowagi termodynamicznej.

Z rys. 5.3 wynika, iż istnieje możliwość redukowania tlenków nawet najbardziej aktywnych metali w stosunku do tlenu, w przypadku stosowania przepływu bardzo czystego wodoru i wysokich temperatur procesu. Podczas chłodzenia metale te będą jednakże powtórnie utleniać się powierzchniowo.

Należy zwrócić uwagę na fakt, iż niniejsza analiza została wykonana z punktu widzenia równowagi. Na jej podstawie nie można jednak wnioskować o kinetyce procesu. Tymczasem w praktyce interesuje nas w gruncie rzeczy szybkość przebiegającego procesu. Jak wiadomo jest ona wypadkową działania siły motorycznej procesu i sił oporu kinetycznego. O ile pierwszy z tych czynników można oszacować na podstawie oddalenia układu od punktu równowagi termodynamicznej, to na gruncie termodynamiki nie można niestety wnosić o siłach oporu.

Podsumowując wyniki obliczeń dla rozkładu tlenków i ich redukcji pod ciśnieniem standardowym, należy stwierdzić, iż powinowactwo do tlenu rozpatrywanych metali jest tak duże, a prężności równowagowe p_{O_2} rozkładu tak małe, iż stosowanie nawet bardzo czystych atmosfer obojętnych w procesach technologicznych nie zapewnia czystości powierzchni. Zastosowanie czystego wodoru pozwala wprawdzie na redukcję tlenków w wysokich temperaturach, to jednak (z wyjątkiem Mo i W) prowadzi do wtórnego utleniania powierzchni w trakcie chłodzenia.

Powinowactwo metali trudno topliwych do tlenu, za miarę którego przyjęto potencjał termodynamiczny reakcji rozkładu tlenków, zmienia się znacznie z obniżeniem ciśnienia, zgodnie z regułą Le Chatelier'a. Im niższe ciśnienie zewnętrzne i im wyższa temperatura, tym niższe wartości przyjmuje ΔG_T .

Aczkolwiek dla różnych ciśnień zmiany potencjałów termodynamicznych reakcji rozkładu tlenków poszczególnych metali są odmienne, to w rozpatrywanym przedziale temperaturowym usytuowanie pierwiastków w szeregu powinowactwa do tlenu nie zmienia się (rys. 5.4). Ogólnie powiedzieć można, iż obniżenie ciśnienia jest efektywnym sposobem obniżenia powinowactwa do tlenu. Tym niemniej wartości ΔG_T pozostają nadal wysokie.

Analiza krzywych prężności p_{O_2} reakcji rozkładu od temperatury wykazuje, iż warunek termodynamiczny (3.7) nie jest spełniony dla żadnego z metali. W zakresie temperatur do 1600 K zachodzi:

$$p_{\text{O}_2}^{\text{próżnia}} > p_{\text{O}_2}^{\text{równ.}}$$

A zatem nie ma mowy o rozkładzie tlenków w tych warunkach.

Obiecująca jest natomiast możliwość usunięcia tlenków z powierzchni drogą ich odparowania. Na rys. 5.8 pokazano, iż z wyjątkiem wanadu, stosunki prężności par najniż-

szych tlenków do prężności par metali są znacznie większe od jedności. Jednakże bezwzględne wartości prężności par tlenków są niewielkie, w związku z czym nie należy oczekiwać dużych szybkości procesu, przynajmniej w niskich temperaturach, gdzie stosunki prężności par są najkorzystniejsze. Szybkości parowania v są bowiem wprost proporcjonalne do prężności par, zgodnie z równaniem Langmuir'a:

$$p = A v \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (5.1)$$

gdzie A jest stałą, a M masą atomową pierwiastka.

6. PODSUMOWANIE

Na podstawie analizy zebranych danych literaturowych i wyników obliczeń, sformułować można następujące uogólnienia, odnośnie do oddziaływania metali trudnotopliwych z tlenem, z punktu widzenia termodynamiki fenomenologicznej:

1. Metale trudnotopliwe grup VB i VIB układu okresowego tworzą z tlenem wiele związków o odrębnym stosunku atomów obu pierwiastków, niekoniecznie odpowiadającym wartościowości. Istnieją informacje zarówno o subtlenkach (stosunek atomów Me/O > 1), jak i tlenkach wyższego rzędu.

2. Metale trudnotopliwe, z wyjątkiem tantalu; tworzą z tlenem ciągi homologicznych tlenków, stabilnych w stanie skondensowanym, o stałych stosunkach atomowych.

3. W obu grupach można zauważyć tendencję do zmniejszania się liczby stabilnych tlenków ze wzrostem liczby atomowej, a więc w kierunku od V do Ta i od Cr do W.

4. Metale grupy VB: V, Nb i Ta, tworzą tlenki o wyraźnym zakresie homogeniczności, wynikającym z tworzenia się roztworów wtórnych na bazie sieci krystalograficznej danego tlenku. Tego efektu nie obserwuje się dla Cr, Mo i W.

5. Istnieje znacząca, zmienna z temperaturą, rozpuszczalność tlenu w V, Nb i Ta. Nie obserwuje się natomiast granicznych roztworów stałych w układach z Cr, Mo i W.

6. Metale trudnotopliwe mają wysokie powinowactwa chemiczne do tlenu, przy czym są one wyższe dla grupy VB. Aktywność w stosunku do tlenu wzrasta w szeregu powinowactwa: W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, przy czym powinowactwa Mo i W oraz Ta i Nb są zbliżone.

7. Powinowactwa do tlenu wszystkich rozważanych metali maleją wraz ze wzrostem temperatury i obniżką ciśnienia.

8. Najtrwalszymi termodynamicznie są najniższe tlenki poszczególnych metali.

9. Stosowanie atmosfer ochronnych, nawet o dużym stopniu czystości, w procesach technologicznych z udziałem rozpatrywanych metali nie zapewnia uzyskania powierzchni wolnej od tlenków, gdyż nie będą one mogły być usunięte drogą dysocjacji termicznej. Nadto nawet niewielkie ilości czynników utleniających będą powodować dalsze utlenianie.

10. Redukcja tlenków wolframu i molibdenu jest możliwa już w stosunkowo niskich temperaturach w atmosferze suchego wodoru.

11. Zastosowanie czystej atmosfery wodorowej powoduje redukcję tlenków pozostałych metali w wysokich temperaturach, jednak przy jej obniżaniu zachodzić będzie powtórne utlenianie powierzchni. Z tego względu zalecane jest możliwie szybkie chłodzenie do temperatury otoczenia. Technologie, w których zachodzi kontakt i oddziaływanie między-

fazowe pomiędzy różnymi materiałami (procesy spajania, otrzymywania materiałów kompozytowych i modyfikacji powierzchni) powinny być projektowane w sposób zapewniający rafinację powierzchni (dostęp czystego wodoru w odpowiedniej temperaturze i czasie) przed pojawieniem się fazy ciekłej w układzie.

12. Najefektywniejszym sposobem zmniejszenia powinowactwa do tlenu jest obniżenie ciśnienia. Mimo to w przedziale temperatur do 1600 K nawet zastosowanie próżni 10^{-4} Pa nie stwarza warunków do samorzutnego rozkładu tlenków żadnego z rozpatrywanych metali: równowagowe prężności tlenu z reakcji dysocjacji są niższe od parcjalnego ciśnienia tlenu w atmosferze.

13. Istnieje możliwość usunięcia tlenków z powierzchni metali (z wyjątkiem wanadu) drogą wysokotemperaturowego wyżarzania w "wysokiej" próżni. Zachodzi wówczas fizyczne odparowywanie tlenków. Wraz ze wzrostem temperatury prężności par tlenków wzrastają, ale równocześnie maleje stosunek $p_{Me_xO_y} / p_{Me}$. Konieczna jest w związku z tym optymalizacja procesu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Krupkowski A.: Podstawowe zagadnienia teorii procesów metalurgicznych. Warszawa 1974 PWN
- [2] Staronka A., Holtzer M.: Podstawy fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych. Kraków 1988 Wyd. AGH
- [3] Tyrkiel E.: Zastosowanie termodynamiki w metalurgii i metaloznawstwie. Katowice 1971 Wyd. Śląskie
- [4] Tyrkiel E.: Termodynamika. Warszawa 1978 Wyd. PW
- [5] Habashi F.: Principles of Extractive Metallurgy, Vol. 1 Science Publishers. Tłum. ros. Moskwa 1975 Metalurgija
- [6] Swalin R.A.: Thermodynamics of Solids 1972 Wiley Interscience Publishers
- [7] Benesch R., Janowski J., Mamro K.: Metalurgia żelaza. Podstawy fizykochemiczne procesów. Katowice 1979 Wyd. Śląskie
- [8] Kubaschewski O., Alcock C.B.: Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press 1979
- [9] Kubaschewski O., Evans E.L.L.: Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press 1958
- [10] Barin J., Knacke O., Kubaschewski O.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances. 1973 Springer Verlag
Idem: Supplement. 1977 Springer Verlag
- [11] Nedoma J., Schreiner P., Bučko M.: Funkcje termodynamiczne. Pierwiastki. Kraków 1985 Wyd. AGH
- [12] Nedoma J., Bučko M., Schreiner P.: Funkcje termodynamiczne. Tlenki, wodorotlenki. Kraków 1986 Wyd. AGH
- [13] Termodinamičeskiye svojstva individualnych vieszčestv. Moskwa 1982 Izd. Nauka
- cz. IV, tom 1: Obliczenia własności termodynamicznych
- cz. IV, tom 2: Tablice własności termodynamicznych
- [14] Spravočnik: Fizyko-chimičeskiye svojstva oksidov. Red. G.W. Samsonov. Moskwa 1978 Izd. Metalurgija
- [15] Hansen M., Anderko K.: Constitution of Binary Alloys. 1958 Mc Graw Hill Comp
- R.P. Elliott: Idem. First Supplement 1969 Mc Graw Hill
- F.A. Shunk: Idem. Second Supplement 1970 Mc Graw Hill
- [16] Alexander D.G., Carlsson O.N.: Met. Trans 1971/2, 2805
- [17] Mc Chesney J.B., Guggenheim H.J.: J. Phys. Chem. Solids 1969/30, 225
- [18] Stringer J.: J. Less-Common Metals 1965/8, 1
- [19] Jehn H., Olzi E.: J. Less-Common Metals 1972/27, 297
- [20] Philips B., Cheng L.L.: Trans. Met. Soc. AIME 1965/223, 1433
- [21] Mrowec S.: Arch Hutn. 1978/23, 361
- [22] Struktura materii - przewodnik encyklopedyczny. Warszawa 1980 PWN

Tablice danych termochemicznych

Tablica 1

Wartości ΔH_t , ΔS_t , ΔH_p , ΔS_p dla metali z grupy VB i VIB układu okresowego pierwiastków i ich tlenków występujących w stanie skondensowanym w zakresie temperatur 400 + 1600 K oraz wartości T_t i T_p

Substancja	T_t [K]	ΔH_t [kcal/mol]	ΔS_t [cal/(molxK)]	T_p [K]	ΔH_p [kcal/mol]	ΔS_p [cal/(molxK)]
V	2190	5,05	2,306			
VO	1973					
V ₂ O ₃	> 2273					
VO ₂	1633	13,6	8,328	345	1,03	2,986
V ₂ O ₅	943	15,6	16,543			
Nb	2740	6,3	2,299			
NbO	2218	13,0	5,861			
Nb ₂ O ₅	1785	24,6	13,782	1073 1423	0 [12] 0 [12]	0 [12] 0 [12]
NbO ₂	2270	15,0	6,608	1090 1200	0,72 0 [12]	0,661 0 [12]
Ta	3287*	7,56*	2,300*			
Ta ₂ O ₅	2150	36,12	16,800			
Cr	2130*	4,047*	1,900*			
Cr ₂ O ₃	2673			305.8	0 [12]	0 [12]
CrO ₂	-					
Cr ₅ O ₁₂	-					
Cr ₈ O ₁₂	-					
CrO ₃	470*	3,4*	7,234*			
Mo	2892*	6,652*	2,300*			
MoO ₂	-					
MoO ₃	1068	11,567	10,831			
W	3600	8,46	2,299			
WO ₂	-					
WO _{2,72}	-					
WO _{2,90}	-					
WO _{2,96}	-					
WO ₃	1745	17,55	10,057	1050	0,355	0,338

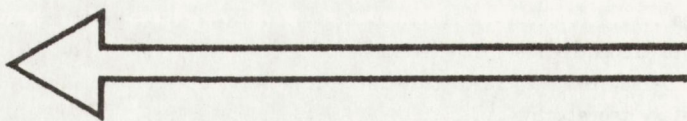
Większość danych zaczerpnięto z [10], natomiast dane oznaczone (*) z suplementu do [10].

Wartości $-\Delta H_{298}^{\circ}$, S_{298}° , C_p dla metali z grupy VB i VIB układu okresowego pierwiastków i ich tlenków występujących w stanie skondensowanym w zakresie temperatur 400 + 1600 K

Substancja	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ [kcal/mol]	$-\Delta S_{298}^{\circ}$ [cal/mol·K]	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ [cal/(deg·mol)]				Zakres temp. [K]
			a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$d \times 10^5$	
V	0	6,9	6,331 3,994 22,782	0,629 3,028 -12,060	0 0 3,511	-0,505 2,732 -86,732	400 + 600 600 + 1400 1400 + 1600
VO	103,0	9,3	11,32	3,22	0	-1,26	400 + 1600
V ₂ O ₃	293,0	23,5	29,35	4,76	0	-5,42	400 + 1600
VO ₂	171,5	12,3	17,85	1,7	0	-3,95	400 + 1600
V ₂ O ₅	372,3	31,3	46,54 45,60	-3,90 0	0 0	-13,22 0	400 + 943 943 + 1600
Nb	0	8,7	5,670	0,960	0	0	400 + 1600
NbO	97,7	12,0	10,04	2,350	0	-0,783	400 + 1600
Nb ₂ O ₅	454,6	32,8	36,9	5,12	0	-6,1	400 + 1600
NbO ₂	190,3	13,0	11,70 22,20 19,85	9,560 0 0	0 0 0	-0,72 0 0	400 + 1090 1090 + 1200 1200 + 1600
Ta	0	9,9	6,537 5,980 5,446	-0,222 -0,590 0,951	0 0 0	-0,365 0 1,616	400 + 500 500 + 1200 1200 + 1600
Ta ₂ O ₅	489,0	34,2	37	6,56	0	-5,92	400 + 1600
Cr	0	5,65	4,234 4,318	5,489 3,712	-2,159 0	-0,090 -3,991	400 + 1000 1000 + 1600
Cr ₂ O ₃	270,0	19,4	28,530	2,200	0	-3,740	400 + 1600
CrO ₂	139,0	12,2	22,6	4,10	0	0	400 + 600
Cr ₅ O ₁₂	701,5	71	87,7	17,75	0	-16,28	400 + 700
Cr ₈ O ₁₂	1118,0	126,6	146,9	33,3	0	28,8	400 + 700
CrO ₃	138,2	17,2	19,73 30,0	5,18 0	0 0	-4,18 0	400 + 470 470 + 600

Substancja	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ [$\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$]	$-\Delta S_{298}^{\circ}$ [$\frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$]	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ [$\text{cal}/(\text{deg}\cdot\text{mol})$]				Zakres temp. [K]
			a	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$	$d \times 10^5$	
Mo	0	6,83	6,111 8,105 3,984	0,680 -2,847 2,317	0 1,663 0	-0,522 -2,200 0	400 + 700 700 + 1500 1500 + 1600
MoO ₂	140,5	11,95	13,428	6,314	0	-1,589	400 + 1600
MoO ₃	178,1	18,6	17,97 30,342	7,8 0	0 0	-2,1 0	400 + 1068 1068 + 1428
W	0	7,8	5,476	1,120	0	0	400 + 1600
WO ₂	140,94	12,08	18,503	-1,675	2,119	-4,420	400 + 1600
WO _{2,72}	186,7	16,35	20,196	2,911	0	-4,323	400 + 1600
WO _{2,90}	196,0	17,54	21,347	2,757	0	-4,672	400 + 1600
WO _{2,96}	199,56	17,9	21,714	2,754	0	-4,792	400 + 1600
WO ₃	201,4	18,14	20,95 19,348	3,864 3,913	0 0	-4,182 0	400 + 1050 1050 + 1600
H ₂	0	31,21	6,52	0,78	0	0,12	400 + 1600
O ₂	0	49,0	7,16	1,00	0	-0,4	400 + 1600
H ₂ O	57,8	45,1	7,17	2,56	0	0,08	400 + 1600

	strona
Streszczenia	3
Wykaz oznaczeń	4
1. Wstęp	5
2. Metale trudnotopliwe i ich tlenki	5
2.1. Układy równowag fazowych metal - tlen	6
3. Podstawy teoretyczne	11
3.1. Kryterium termodynamiczne reakcji utleniania i redukcji	11
3.2. Termodynamika procesów próżniowych	15
4. Metodyka obliczeń	18
4.1. Potencjał termodynamiczny reakcji rozkładu tlenków	18
4.2. Redukcja tlenków wodorem	20
4.3. Dysocjacja i odparowanie tlenków w próżni	21
5. Wyniki i dyskusja	22
5.1. Reakcje utleniania i redukcji tlenków	22
5.2. Procesy próżniowe	26
5.3. Analiza wyników obliczeń	30
6. Podsumowanie	33
Bibliografia	35
Załącznik: Tablice danych termochemicznych	36



WYDAWNICTWA PRZEMYSŁOWE WEMA

opracowują i wydają na zlecenie przedsiębiorstw przemysłowych publikacje z zakresu informacji techniczno-handlowej, w szczególności:

- katalogi wyrobów, katalogi części wymiennych, karty katalogowe,
- informatory,
- dokumentacje techniczno-ruchowe,
- instrukcje obsługi, naprawy, bhp,
- taryfikatory, normatywy, indeksy wyrobów, indeksy materiałowe,
- książki i karty gwarancyjne,
- druki reklamowe, ulotki, prospekty, foldery.

WEMA oferuje również obsługę wydawniczą:

- targów,
- konferencji,
- sympozjów.

WYDAWNICTWA PRZEMYSŁOWE WEMA
ul. Danilowiczowska 18, 00-950 Warszawa

Telefony:

Centrala

27-54-56 do 59

Dyrektor i Naczelny Redaktor

27-21-17

Z-ca Dyrektora ds. Technicznych

27-56-13

Zlecenia przyjmują:

Redakcja Katalogów i Publikacji Ciągłych

27-49-47 lub

27-54-56, wewn. 41

Redakcja Wydawnictw Firmowych

635-62-78 lub

27-54-56, wewn. 44



