

ΜΕΤΑΛΛΕΙΟΛΟΓΙΑ.— **Θερμοδυναμικαί ενεργότητες εις στερεά διαλύματα Cu-Ni-Fe, υπό 'Αντωνίου Κοντοπούλου***. 'Ανεκοινώθη υπό τοῦ 'Ακαδημαϊκοῦ κ. Α. Μούσουλου.

A B S T R A C T

The thermodynamic activities of Fe in Ni-Fe, of Ni in Cu-Ni, and of Fe in Cu-Ni-Fe solid solutions have been determined in the temperature range 800 - 1100°C. Experimental measurements were taken using solid oxide electrolyte cells of the type Fe, FeO | ThO₂ · Y₂O₃ | Fe (in Ni-Fe or Cu-Ni-Fe solid solutions), FeO or Ni, NiO | ThO₂ · Y₂O₃ | Ni (in Cu-Ni solid solutions), NiO.

In the Ni-Fe system the raoultian activities of Fe were found to exhibit small negative deviations from ideality up to approximately 50 atom % Fe, and to behave ideally for higher concentrations. In the Cu-Ni system the raoultian activities of Ni showed rather strong positive deviations from ideality throughout the whole concentration range. Finally in the Cu-Ni-Fe system the raoultian activities of Fe showed positive departures from ideality which increased with increasing Cu content. All the examined systems moved closer to ideality with increasing temperature.

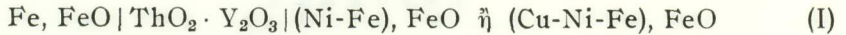
Ε Ι Σ Α Γ Ω Γ Η

Ἡ θερμοδυναμικὴ ἐνεργότης τοῦ Fe εἰς κράματα Cu-Ni-Fe δὲν ἔχει ἐρευνηθῆ μέχρι τοῦδε, ἂν καὶ ὑφίστανται ἀρκετὰ ἐργασίαι διὰ τὰς ἐνεργότητας εἰς τὰ ὑποσυστήματα Cu-Ni [1, 2] καὶ Ni-Fe [3, 4]. Εἰς τὴν πλήρωσιν τοῦ ὑφισταμένου κενοῦ ἀποβλέπει ἡ παροῦσα ἐργασία, ἀναφερομένη εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς κατὰ Raoult ἐνεργότητος τῶν ἐν λόγῳ κραμάτων. Αἱ πειραματικαὶ μετρήσεις ἐγένοντο διὰ τῆς τεχνικῆς τῶν γαλβανικῶν στοιχείων συγκεντρῶσεως ὀξυγόνου μετὰ στερεῶν ἠλεκτρολυτῶν [5]. Ὡς τοιοῦτοι ἠλεκτρολύται ἐχρησιμοποιήθησαν μικτὰ ὀξειδία ThO₂ · Y₂O₃. Διὰ τὸν ἔλεγχον τῆς πειραματικῆς διατάξεως ἐμετρή-

* A. KONTOPOULOS, **Thermodynamic activities in Cu-Ni-Fe solid solutions.**

θησαν καὶ ἐνεργότητες εἰς τὰ διμερῆ κράματα Cu-Ni καὶ Ni-Fe καὶ ἐγένετο σύγκρισις τῶν μετρήσεων μὲ ἐκείνας τῆς βιβλιογραφίας [1-4].

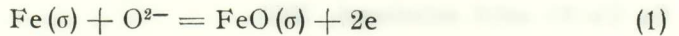
Διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐνεργότητος τοῦ Fe εἰς τὰ διμερῆ κράματα Ni-Fe καὶ εἰς τὰ τριμερῆ κράματα Cu-Ni-Fe ἐχρησιμοποιήθησαν γαλβανικὰ στοιχεῖα τοῦ τύπου



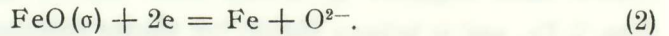
ἐνῶ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῆς ἐνεργότητος τοῦ Ni εἰς κράματα Cu-Ni ἐχρησιμοποιήθη τὸ γαλβανικὸν στοιχεῖον



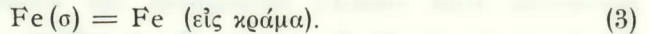
Εἰς τὸ στοιχεῖον (I) ἡ ἀντίδρασις εἰς τὴν ἄνοδον εἶναι



καὶ εἰς τὴν κάθοδον



Ἡ ὅλική ἀντίδρασις εἶναι



Ὑπὸ συνθήκας σταθερᾶς πίεσεως καὶ θερμοκρασίας ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας διὰ τὴν ἀντίδρασιν (3) εἶναι

$$\Delta G = \mu_{\text{Fe}} \quad (\text{εἰς κράμα}) - \mu_{\text{Fe}}^{\circ} = RT \ln a_{\text{Fe}} \quad (4)$$

ὅπου μ_{Fe} (εἰς κράμα) τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ Fe εἰς τὸ κράμα, μ_{Fe}° τὸ χημικὸν δυναμικὸν τοῦ καθαρῶ Fe καὶ a_{Fe} ἡ κατὰ Raoult ἐνεργότης τοῦ Fe εἰς τὸ κράμα. Ἡ μεταβολὴ τῆς ἐλευθέρας ἐνθαλπίας τῆς ἀντιδράσεως (3) συνδέεται πρὸς τὸ ἀντιστρεπτὸν δυναμικὸν E_I τοῦ γαλβανικοῦ στοιχείου I διὰ τῆς σχέσεως :

$$\Delta G = -2E_I F \quad (5)$$

ὅπου F ἡ σταθερὰ τοῦ Faraday (23066 cal/Volt). Ἐκ τῶν σχέσεων (4) καὶ (5) προκύπτει :

$$a_{\text{Fe}} = \exp \left[-\frac{2E_I F}{RT} \right] \quad (6)$$

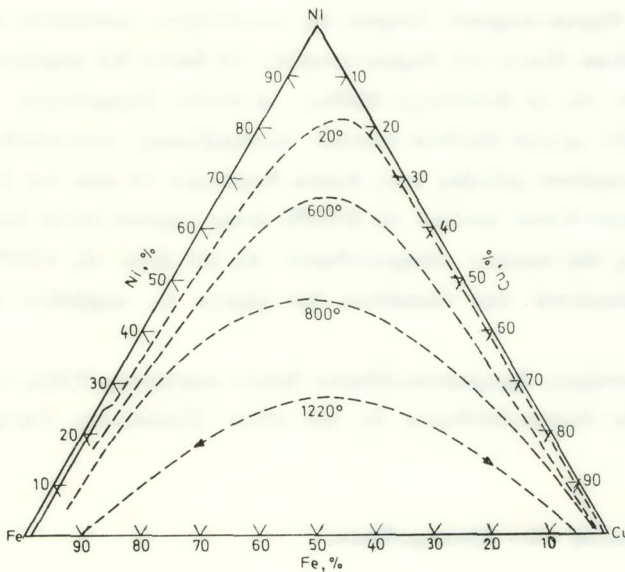
Ὁμοίως προκύπτει διὰ τὸ στοιχεῖον II :

$$a_{\text{Ni}} = \exp \left[-\frac{2E_{II} F}{RT} \right]. \quad (6a)$$

Αί ανωτέρω σχέσεις ισχύουν υπό την προϋπόθεσιν, ότι ο ηλεκτρολύτης είναι καθαρός ανιοντικός αγωγός, δηλαδή, ότι ο ηλεκτρονικός αριθμός μεταφοράς t_e είναι αμελητέος.

Ἡ ηλεκτρονική ἀγωγή τοῦ ηλεκτρολύτου εἶναι ἡ συνηθεστέρα πηγή σφάλματος διὰ τιαύτας μετρήσεις, καὶ ἔχει ἀναλυθῆ ἐπαρκῶς ὑπὸ τοῦ Steele [6]. Τὰ σφάλματα αὐτὰ ὀφείλονται εἰς τὸ ὅτι ἡ μικρὰ ἔστω ηλεκτρονική ἀγωγιμότης τοῦ ηλεκτρολύτου προκαλεῖ ἐσωτερικὴν βραχυκύκλωσιν τοῦ στοιχείου καὶ ἐπιτρέπει τὴν διέλευσιν ὀξυγόνου διὰ μέσου τοῦ ηλεκτρολύτου ἐκ τοῦ ἑνὸς ηλεκτροδίου πρὸς τὸ ἕτερον κατὰ τὴν διεύθυνσιν πού ἐπιβάλλει ἡ διαφορὰ χημικοῦ δυναμικοῦ, δηλαδή ἀπὸ τὴν κάθοδον (θετικὸς πόλος) πρὸς τὴν ἄνοδον (ἀρνητικὸς πόλος). Αὐτὴ ἡ διέλευσις ὀξυγόνου δύναται νὰ διαταράξη τὴν ἰσορροπίαν χημικοῦ δυναμικοῦ ὀξυγόνου εἰς τὴν ἄνοδον, μὲ συνέπειαν τὴν λήψιν ἐσφαλμένων μετρήσεων.

Ἡ ἀγωγιμότης τῶν στερεῶν διαλυμάτων $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ἀπετέλεσεν ἀντικείμενον λεπτομεροῦς μελέτης ὑπὸ διαφόρων ἐρευνητῶν [7, 8, 9, 10]. Ἀπεδείχθη,



Σχ. 1. Καταστατικὸν Διάγραμμα τοῦ Συστήματος Cu-Ni-Fe (Κατὰ Köster and Dannöhl [12]).

ὅτι ἡ ἐν λόγῳ ἀγωγιμότης εἶναι καθαρῶς ανιοντικὴ μέχρι τιμῆς χημικοῦ δυναμικοῦ ὀξυγόνου τοῦλάχιστον 10^{-20} atm εἰς τὴν θερμοκρασιακὴν περιοχὴν τῆς παρουσίας μελέτης. Ἐπίσης πολυπληθεῖς θερμοδυναμικαὶ μετρήσεις (μὴ ἐξαιρετικὴ

ἀνασκόπισις τῶν ὁποίων δίδεται εἰς [5]), ἔχουν δείξει ὅτι τὰ στερεὰ διαλύματα αὐτὰ εἶναι κατάλληλα διὰ τοιαύτας μετρήσεις.

Τὰ διμερῆ κράματα Cu-Ni καὶ Ni-Fe εἶναι πλήρως ἀναμίξιμα, ἐνῶ τὸ Cu-Fe παρουσιάζει μίαν ἐκτεταμένην περιοχὴν ἑτερογενείας [11]. Τὰ τριμερῆ κράματα Cu-Ni-Fe ἔχουν ἐρευνηθῆ ὑπὸ τῶν Köster καὶ Dannöhl [12] καὶ παρουσιάζουν, εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος, ἐκτεταμένην περιοχὴν ἑτερογενείας, ἡ ὁποία περιορίζεται αὐξανομένης τῆς θερμοκρασίας, ὡς ἐμφαίνεται εἰς τὸ Σχ. 1. Βάσει τοῦ σχήματος αὐτοῦ ἐγένετο ἡ παρασκευὴ τῶν πρὸς μελέτην κραμάτων Cu-Ni-Fe, ὥστε νὰ ἐμπίπτουν ἐντὸς τῆς ὁμογενοῦς περιοχῆς.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΤΕΧΝΙΚΗ

α. Προπαρασκευὴ τῶν ἠλεκτρολυτῶν.

Οἱ ἀρχικῶς χρησιμοποιηθέντες ἠλεκτρολύται εἶχον τὴν σύστασιν $\text{ThO}_2 + 5\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (γραμμοατομικῶς) καὶ παρεσκευάσθησαν ὡς ἑξῆς : ἕξ ἑνὸς ὕδατικοῦ διαλύματος νιτρικοῦ θορίου-νιτρικοῦ ὑτρίου τῆς καταλλήλου συστάσεως συγκατεβυθίσθησαν τὰ ὀξαλικά ἄλατα τοῦ θορίου-ὑτρίου, τὰ ὁποῖα διὰ πυρώσεως εἰς 900°C ἀποσυνετέθησαν εἰς τὰ ἀντίστοιχα ὀξειδία, τὰ ὁποῖα ἐσχημάτισαν στερεὸν διάλυμα. Τὸ ληφθὲν μίκτον ὀξείδιον κατόπιν λειοτριβήσεως συνεπιέσθη ἐντὸς μήτρας ἕξ ἐσκληρωμένου χάλυβος πρὸς δισκία διαμέτρου 14 mm καὶ ὕψους 3 mm. Τὰ δισκία ἐθερμάνθησαν κατόπιν εἰς 2000°C ἐντὸς καμίνου κενοῦ ἐπὶ 2 h, διὰ νὰ ἐπέλθῃ ἐπίτηξις, καὶ κατόπιν ἐθερμάνθησαν εἰς τὸν ἀέρα εἰς 1000°C . Πρὸ τῆς χρήσεως, ἡ ἐπιφάνειά των ἐλειαίνεται ἐπὶ χάρτου ἐκ καρβιδίου τοῦ πυριτίου No 800 grid.

Μεταγενεστέρως, ἐχρησιμοποιήθησαν δισκία συστάσεως $\text{ThO}_2 + 6$ ἢ $7\% \kappa\beta \text{Y}_2\text{O}_3$, τὰ ὁποῖα ἐπρομηθεύθημεν ἐκ τοῦ οἴκου Zirconium Corporation of America.

β. Προπαρασκευὴ τῶν ἠλεκτροδίων.

Τὰ ἠλεκτρόδια Fe, FeO καὶ Ni, NiO παρεσκευάσθησαν δι' ἀναμίξεως κόνεως Fe, Fe_2O_3 καὶ Ni, NiO ἀντιστοίχως, συμπίεσεως εἰς δισκία καὶ ἐπιτήξεως εἰς 1100°C ἐπὶ 100 h ὑπὸ ροὴν καθαροῦ Ar. Τὸ μίγμα ἦτο ὑπολογισμένον, ὥστε νὰ ἐπιτευχθῆ τελικῶς ἀναλογία μετάλλου πρὸς ὀξείδιον 1 : 1 κ.β.

Τὰ κράματα Ni-Fe, Cu-Ni, Cu-Ni-Fe διὰ τὴν ἕξ αὐτῶν παρασκευὴν τῶν ἀντιστοίχων ἠλεκτροδίων παρήχθησαν διὰ τήξεως ἐξυγισμένων ποσοτήτων

τῶν μετάλλων ἐντὸς χωνευτηρίων ἐξ ἀλουμίνας εἰς κάμινον ἀντιστάσεως ὑπὸ ροὴν καθαρῶ Ar . Μετὰ τὴν τήξιν καὶ ὁμοιογενοποίησιν, τὸ χωνευτήριον κατεβιβάζετο ταχέως εἰς τὸ ψυχρὸν τμήμα τῆς καμίνου. Ἐκ τοῦ στερεοποιηθέντος κράματος ἐλαμβάνοντο, κατόπιν καθαρισμοῦ αὐτοῦ, ρινίσματα, τὰ ὁποῖα ἐχρησιμοποιοῦντο διὰ τὴν παρασκευὴν τῶν ἠλεκτροδίων. Μερικὰ κράματα παρεσκευάσθησαν δι' ἀναμίξεως τῶν μεταλλικῶν κόνεων, μορφοποιήσεως εἰς δισκία καὶ θερμάνσεως εἰς 1100°C ἐπὶ 100 h ἐντὸς ἀτμοσφαιρας καθαρῶ Ar .

Τὰ ἠλεκτρόδια τῶν κραμάτων παρεσκευάζοντο δι' ἀναμίξεως ρινισμάτων ἐκ τῶν ὡς ἄνω παραχθέντων κραμάτων μετὰ κόνεως NiO ἢ FeO . Τὸ μίγμα κράματος-ὀξειδίου ἐμορφοποιεῖτο εἰς δισκία καὶ ὑπεβάλλετο εἰς θέρμανσιν εἰς 1000°C ἐπὶ 24 h ἐντὸς ἀτμοσφαιρας καθαρῶ Ar . Τὰ οὕτω λαμβανόμενα δισκία ὑφίσταντο κατόπιν λείανσιν τῆς ἐπιφανείας των ἐπὶ χάρτου μετὰ καρβιδίου τοῦ πυριτίου μέχρι λεπτότητος 800 grid.

Ἀνάλυσις τῶν ἠλεκτροδίων ἐγένετο μετὰ τὴν χρῆσιν δι' ἑνὸς ἠλεκτρονικοῦ μικροαναλυτοῦ. Ὡς πρότυπα διὰ τὴν ἀνάλυσιν ἐχρησιμοποιοῦντο προσεκτικῶς προπαρασκευασθέντα καὶ ἀναλυθέντα δείγματα συστάσεως παραπλησίας πρὸς αὐτὴν τῶν ἐξεταζομένων. Ἐγένετο ἐπίσης μεταλλογραφικὴ ἐξέτασις τῶν ἠλεκτροδίων διὰ νὰ ἐλεγχθῇ ἡ ὁμοιογένεια καὶ ἡ κανονικὴ διασπορὰ τῶν φάσεων.

γ. Πειραματικὴ διάταξις.

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα διάταξις διὰ τὰς πειραματικὰς μετρήσεις ἔχει περιγραφῇ ἀλλαγῶ [13]. Ἦτο κατεσκευασμένη ἐκ τετηγμένου χαλαζίου καὶ συνίστατο ἐξ ἑνὸς φορέως τοῦ στοιχείου εἰς τὸ κλειστὸν ἄκρον τοῦ ὁποίου, τοῦτο ἐπέξετο διὰ ράβδου ἐκ χαλαζίου. Ὁ φορεὺς τοῦ στοιχείου εἰσῆγετο ἐντὸς τοῦ ἐκ χαλαζίου ἐπίσης σωλῆνος τῆς καμίνου, ἐντὸς τοῦ ὁποίου ἐκλείετο ἀεροστεγῶς. Πέριξ τοῦ στοιχείου ἐτοποθετεῖτο μεταλλικὸν φύλλον ἐκ Tl , διὰ νὰ ἀπορροφᾷ τὸ τυχὸν ὑπάρχον ὀξυγόνον. Ὁ σωλὴν τῆς καμίνου διερχέτο συνεχῶς ὑπὸ ρεύματος Ar ὑψηλῆς καθαρότητος, τὸ ὁποῖον ὑφίστατο ἐπιπλέον κάθαρσιν διὰ διελεύσεως ὑπεράνω λεπτομερῶς διεσπαρμένου KOH ἐπὶ ἀδρανοῦς βάσεως, πεντοξειδίου τοῦ φωσφόρου, καὶ σπογγώδους Tl διατηρουμένου εἰς 800°C .

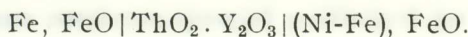
Τὸ δυναμικὸν τοῦ στοιχείου ἐμετρεῖτο δι' ἑνὸς ψηφιακοῦ πολυμέτρου (Οἴκου Systron-Dopner, model 7004 A) ἔχοντος ἀντίστασιν εἰσόδου μεγαλυτέραν τῶν 1000 $\text{M}\Omega$. Ἐπὶ μακροχρονίων μετρήσεων, τὸ δυναμικὸν κατεγράφετο συναρτήσῃ τῆς θερμοκρασίας δι' ἑνὸς ποτενσιομετρικοῦ καταγραφικοῦ δύο γραφίδων (Omniscribe, Series 5000, τοῦ οἴκου Houston Instruments). Κατὰ καιροῦς

αί μετρήσεις ἠλέγχοντο δι' ἑνὸς ποτενσιομέτρου ἀκριβείας (Οἴκου Croydon, τύπος Ρ 3). Κατὰ τὴν διάρκειαν ἐκάστου πειράματος, ἡ θερμοκρασία τοῦ στοιχείου μετεβάλλετο ἐντὸς τῆς ἐξεταζομένης περιοχῆς, καὶ αἱ μετρήσεις ἐλαμβάνοντο κατὰ τὸν κύκλον θερμάνσεως καὶ ψύξεως. Ἰκανὸς χρόνος ἀφίετο εἰς ἐκάστην θερμοκρασίαν διὰ νὰ ἐπέλθῃ ἰσορροπία (συνήθως 2 - 4 h), καὶ ἡ σταθερότης τοῦ δυναμικοῦ ἠλέγγετο διὰ διατηρήσεως τῆς θερμοκρασίας σταθερᾶς ἐπὶ παρατεταμένα χρονικὰ διαστήματα. Ἐκαστὸν στοιχεῖον ἠλέγγετο τοῦλάχιστον μίαν φορὰν δι' ἀντιστρεπτότητα [6] δι' ἐπιβολῆς ἑνὸς μικροῦ ρεύματος δι' αὐτοῦ καὶ παρατηρήσεως, ἐὰν τὸ δυναμικὸν ἐπιστρέφῃ εἰς τὴν ἀρχικὴν του τιμὴν.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΙΣ

α. Τὸ σύστημα Fe-Ni.

Αἱ ἐνεργότητες εἰς τὰ κράματα Fe-Ni προσδιορίσθησαν διὰ μετρήσεως τῆς μεταβολῆς τοῦ δυναμικοῦ συναρτήσει τῆς θερμοκρασίας διὰ τὸ κάτωθι στοιχεῖον :



Τὰ μετρηθέντα κράματα ἐκάλυπτον τὴν περιοχὴν 10 - 80 % Νί γραμμοατομικῶς ἀνὰ 10 %.

Τὰ πειραματικὰ ἀποτελέσματα δίδονται εἰς τὸν πίνακα I. Αἱ κατὰ Raoult ἐνεργότητες τοῦ Fe εἰς τὰ κράματα, ὑπολογισθεῖσαι ἐκ τῶν δεδομένων τοῦ πίνα-

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι

Πειραματικὰ ἀποτελέσματα διὰ τὰ κράματα Ni - Fe.

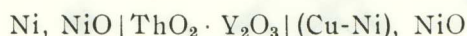
X_{Fe}	$E, \text{ mV}$	r^*
0.231	81.39 + 0.0243 T	0.890
0.341	39.85 + 0.0401 T	0.826
0.401	29.73 + 0.0264 T	0.709
0.523	6.300 + 0.0293 T	0.805
0.619	- 2.750 + 0.0287 T	0.873
0.707	2.690 + 0.0178 T	0.858
0.821	- 1.220 + 0.0123 T	0.837

* Συντελεστής ομοσχετίσεως.

κος I, απεικονίζονται εις τὸ σχ. 4 (καμπύλη διὰ $X_{Cu} = 0.0$). Καθίσταται φανερόν ὅτι ὁ Fe παρουσιάζει μίαν ἀρνητικὴν ἀπόκλισιν ἀπὸ τὴν ἰδανικότητα μέχρι περίπου $X_{Fe} = 0.5$, καὶ συμπεριφέρεται ἰδανικῶς δι' ὑψηλοτέρας συγκεντρώσεις. Τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα εὐρίσκονται ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὰ τῶν Gattelier et al [3] καὶ Ono et al. [4].

β. Τὸ σύστημα Cu-Ni.

Αἱ ἐνεργότητες τοῦ Ni εἰς τὰ κράματα Cu-Ni προσδιορίσθησαν διὰ μετρήσεως τῆς μεταβολῆς τοῦ δυναμικοῦ μετὰ τῆς θερμοκρασίας διὰ τὸ στοιχεῖον :



Τὰ πειραματικὰ δεδομένα συνοψίζονται εἰς τὸν πίνακα II. Αἱ κατὰ Raoult

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι Ι

Πειραματικὰ ἀποτελέσματα διὰ τὰ κράματα Cu - Ni.

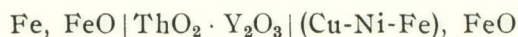
X_{Ni}	E, mV	r^*
0.180	- 14.4 + 0.0717 T	0.940
0.415	- 13.0 + 0.0410 T	0.915
0.480	- 14.6 + 0.0370 T	0.800
0.600	- 4.57 + 0.0213 T	0.700
0.820	- 1.46 + 0.0110 T	0.600

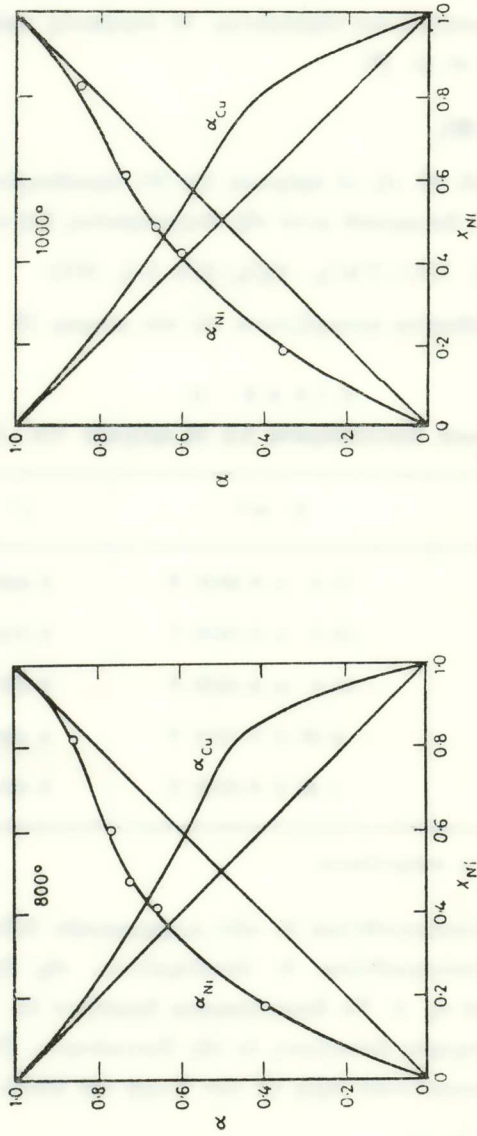
* Συντελεστής συσχέτισεως.

ἐνεργότητες τοῦ Ni, ὑπολογισθεῖσαι ἐκ τῶν πειραματικῶν δεδομένων τοῦ πίνακος I, καὶ τοῦ Cu, ὑπολογισθεῖσαι δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως Gibbs-Duhem, δίδονται εἰς τὸ σχ. 2. Τὰ ἀποτελέσματα δεικνύουν ὅτι τὰ κράματα αὐτὰ παρουσιάζουν μᾶλλον ἰσχυρὰς ἀποκλίσεις ἐκ τῆς ἰδανικότητος. Τὰ ἐν λόγῳ πειραματικὰ ἀποτελέσματα συμφωνοῦν πρὸς τὰ τῶν Rapp καὶ Maak [1].

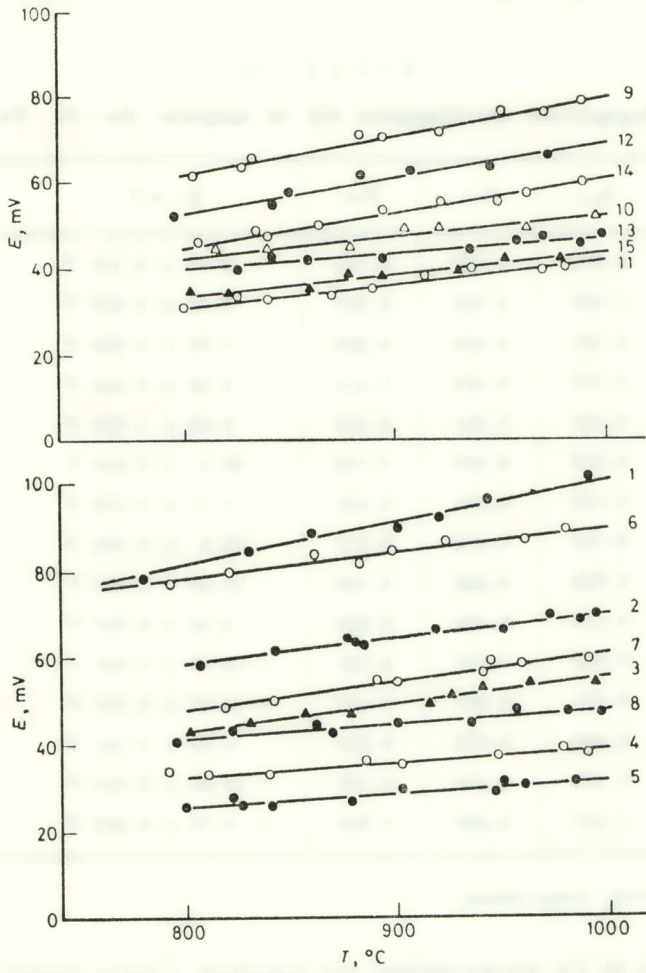
γ. Τὸ σύστημα Cu-Ni-Fe.

Αἱ ἐνεργότητες τοῦ Fe εἰς τὰ κράματα Cu-Ni-Fe προσδιορίσθησαν διὰ μετρήσεως τῆς μεταβολῆς τοῦ δυναμικοῦ μετὰ τῆς θερμοκρασίας, διὰ τὸ στοιχεῖον :





Σχ. 2. Ένεργόγητες εις διμερή κράματα Cu-Ni.



Σχ. 3. Μεταβολή του δυναμικού του γαλβανικού στοιχείου Fe, FeO|ThO₂ · Y₂O₃|(Cu-Ni-Fe), FeO μετά της θερμοκρασίας και της συστάσεως του κράματος Cu-Ni-Fe.

Συνολικῶς ἐξητάσθησαν 15 κράματα τῶν ὁποίων ἡ σύστασις δίδεται εἰς τὸν πίνακα III. Τὰ πειραματικὰ ἀποτελέσματα ἀπεικονίζονται εἰς τὸ σχ. 3 καὶ εἰς τὸν πίνακα III. Εἰς τὸ σχ. 4 ἀπεικονίζονται αἱ κατὰ Raoult ἐνεργότητες τοῦ Fe,

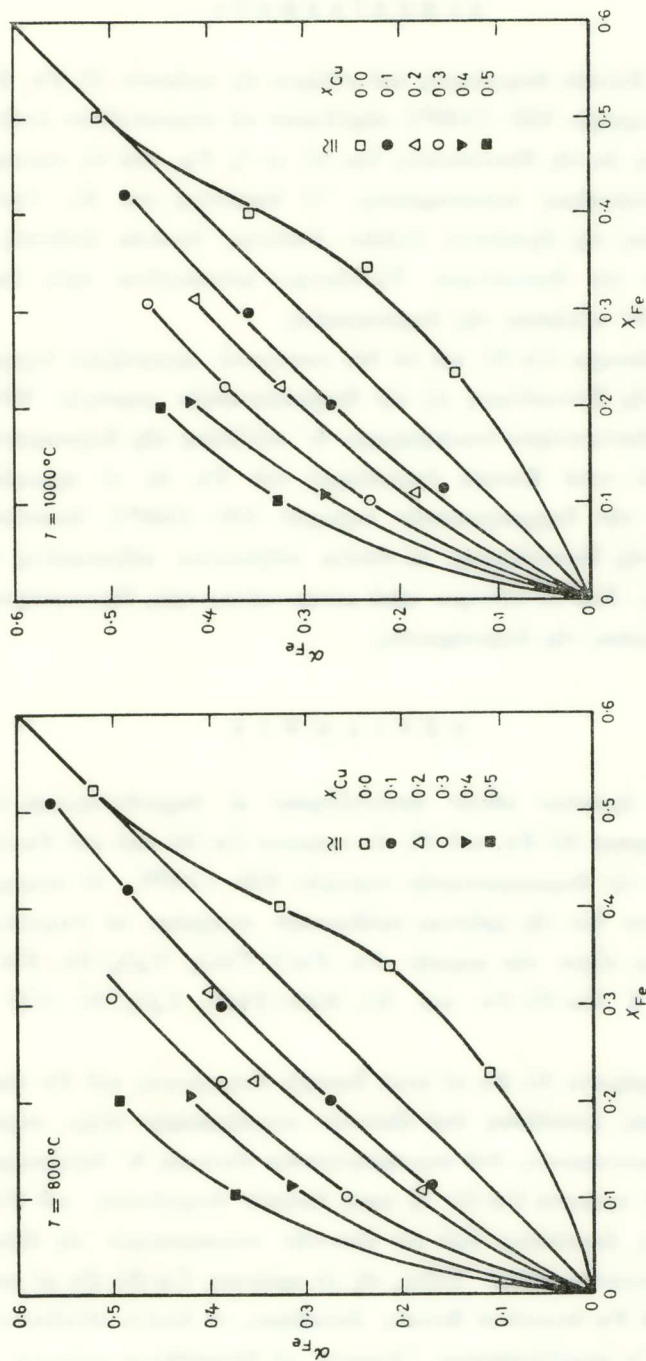
Π Ι Ν Α Κ Ε Ι Ι Ι

Πειραματικὰ ἀποτελέσματα διὰ τὰ κράματα Cu - Ni - Fe.

α/α	X _{Cu}	X _{Ni}	X _{Fe}	E, mV	r *
1	0.092	0.793	0.115	- 2.65 + 0.105 T	0.975
2	0.099	0.700	0.201	9.53 + 0.062 T	0.945
3	0.097	0.605	0.298	- 9.66 + 0.066 T	0.962
4	0.100	0.482	0.418	6.69 + 0.033 T	0.902
5	0.101	0.391	0.508	0.68 + 0.032 T	0.855
6	0.202	0.689	0.109	28.3 + 0.063 T	0.943
7	0.199	0.581	0.220	- 9.73 + 0.072 T	0.953
8	0.195	0.494	0.311	13.8 + 0.035 T	0.864
9	0.295	0.596	0.109	- 12.52 + 0.093 T	0.979
10	0.310	0.470	0.220	6.54 + 0.046 T	0.891
11	0.298	0.397	0.305	- 14.89 + 0.057 T	0.920
12	0.391	0.497	0.112	- 14.37 + 0.084 T	0.945
13	0.420	0.375	0.205	6.88 + 0.041 T	0.865
14	0.492	0.406	0.102	- 18.25 + 0.080 T	0.972
15	0.497	0.303	0.200	- 8.03 + 0.052 T	0.935

* Συντελεστής συσχέτισεως.

συναρτήσει τῆς εἰς Cu περιεκτικότητος τῶν κραμάτων. Γίνεται φανερόν, ὅτι αὐξανομένης τῆς εἰς Cu περιεκτικότητος τῶν κραμάτων αὐξάνεται ἡ ἐνεργότης τοῦ Fe. Οὕτω αἱ ἀρνητικαὶ ἀποκλίσεις ἐκ τῆς ἰδανικότητος αἱ παρατηρηθεῖσαι εἰς τὸ σύστημα Ni-Fe μετατρέπονται εἰς θετικὰς εἰς τὸ Cu-Ni-Fe. Αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας συνεπάγεται προσέγγισιν τοῦ συστήματος πρὸς τὴν ἰδανικότητα. Αἱ θετικαὶ ἀποκλίσεις ἐκ τῆς ἰδανικότητος, αἱ παρατηρηθεῖσαι εἰς τὸ σύστημα Cu-Ni-Fe εἶναι συμβιβασταὶ μὲ τὴν ἑτερογένειαν τὴν παρατηρουμένην μὲ αὐξανομένην περιεκτικότητα εἰς Cu.



Σχ. 4. Ένεργότητες εις τὰ τριμερή κράματα Cu-Ni-Fe.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αί κατά Raoult ενεργότητες τοῦ σιδήρου εἰς κράματα Ni-Fe εἰς τὴν θερμοκρασιακὴν περιοχὴν 900 - 1100° C εὐρέθησαν νὰ παρουσιάζουν ἀσθενεῖς ἀρνητικὰς ἀποκλίσεις ἐκ τῆς ἰδανικότητος ἕως 50 at % Fe, καὶ νὰ συμπεριφέρονται ἰδανικῶς δι' ὑψηλοτέρας συγκεντρώσεις. Ἡ ενεργότης τοῦ Ni, ὑπολογισθεῖσα δι' ὀλοκληρώσεως τῆς ἐξισώσεως Gibbs - Duhem, δεικνύει ἀσθενεῖς ἀρνητικὰς ἀποκλίσεις ἀπὸ τὴν ἰδανικότητα. Τὸ σύστημα μετακινεῖται πρὸς ἰδανικωτέραν συμπεριφορὰν δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας.

Εἰς τὸ σύστημα Cu-Ni καὶ τὰ δύο συστατικὰ ἐμφανίζουν ἰσχυρὰς θετικὰς ἀποκλίσεις ἐκ τῆς ἰδανικότητος εἰς τὴν θερμοκρασιακὴν περιοχὴν 800 - 1000° C, καὶ ἀποκοῦν ἰδανικωτέραν συμπεριφορὰν δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας.

Τέλος, αἱ κατά Raoult ενεργότητες τοῦ Fe εἰς τὸ τριμερὲς σύστημα Cu-Ni-Fe εἰς τὴν θερμοκρασιακὴν περιοχὴν 800 - 1000° C δεικνύουν θετικὰς ἀποκλίσεις ἐκ τῆς ἰδανικότητος, αἱ ὁποῖαι αὐξάνονται αὐξανομένης τῆς εἰς Cu περιεκτικότητος. Καὶ τὸ σύστημα αὐτὸ μετακινεῖται πρὸς ἰδανικωτέραν συμπεριφορὰν δι' αὐξήσεως τῆς θερμοκρασίας.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Εἰς τὴν ἐργασίαν αὐτὴν ἐμελετήθησαν αἱ θερμοδυναμικαὶ ἐνεργότητες τοῦ Fe εἰς κράματα Ni-Fe, τοῦ Ni εἰς κράματα Cu-Ni καὶ τοῦ Fe εἰς κράματα Cu-Ni-Fe, εἰς τὴν θερμοκρασιακὴν περιοχὴν 800 - 1100° C. Αἱ πειραματικαὶ μετρήσεις ἐγένοντο διὰ τῆς χρήσεως γαλβανικῶν στοιχείων μὲ στερεοὺς ἠλεκτρολύτας, τὰ ὁποῖα εἶχον τὴν μορφήν Fe, FeO | ThO₂. Y₂O₃ | Fe, FeO εἰς κράματα Ni-Fe ἢ Cu-Ni-Fe καὶ Ni, NiO | ThO₂. Y₂O₃ | Ni, NiO εἰς κράματα Cu-Ni.

Εἰς τὰ κράματα Ni-Fe αἱ κατά Raoult ἐνεργότητες τοῦ Fe παρουσιάζουν μικρὰς ἀρνητικὰς ἀποκλίσεις ἀπὸ ἰδανικὴν συμπεριφορὰν μέχρι συγκεντρώσεων Fe 50 % γραμμοατομικῶς, ἐνῶ συμπεριφέρονται ἰδανικῶς δι' ὑψηλοτέρας συγκεντρώσεις. Εἰς τὰ κράματα Cu-Ni αἱ κατά Raoult ἐνεργότητες τοῦ Ni δεικνύουν ἰσχυρὰς θετικὰς ἀποκλίσεις ἀπὸ τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν εἰς ὀλόκληρον τὴν κλίμακα τῶν συγκεντρώσεων. Τέλος, εἰς τὰ κράματα Cu-Ni-Fe αἱ κατά Raoult ἐνεργότητες τοῦ Fe δεικνύουν θετικὰς ἀποκλίσεις, αἱ ὁποῖαι ἐντείνονται αὐξανομένης τῆς εἰς Cu περιεκτικότητος. Ἄπαντα τὰ ἐξετασθέντα κράματα πλησιάζουν ἐγγύτερον πρὸς τὴν ἰδανικὴν συμπεριφορὰν, ὅταν αὐξάνῃ ἡ θερμοκρασία.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. R. A. Rapp and F. Maak, *Thermodynamic Properties of Solid Copper-Nickel Alloys*. *Acta Met.*, vol. 10, 1962, 63-69.
2. L. Elford - F. Müller - O. Kubaschewski, *The Thermodynamic Properties of Copper-Nickel Alloys*. *Ber. Bunsengesellschaft*, vol. 73, 1969, 601-605.
3. C. Gatellier - D. Henriot - M. Olette, *Détermination de l'activité thermodynamique des constituants du système fer-nickel à l'état solide par une méthode électrochimique*. *C. R. Acad. Sc. Paris*, vol. 271, 1970, C 453-56.
4. K. Ono - Y. Ueda - A. Yamaguchi - J. Moriyama, *Thermodynamic Study of Fe-Ni Solid Solutions*. *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, vol. 36, 1972, 188-94 (In Japanese).
5. R. A. Rapp and D. A. Shores, *Solid Electrolyte Galvanic Cells*, in «*Physicochemical Measurements in Metals Research*», Part 2. R. A. Rapp, ed. Interscience Publishers, 1970, pp. 123-192.
6. B. C. H. Steele, In «*Electromotive Force Measurements in High-Temperature Systems*», pp. 3-27. C. B. Alcock, ed. American Elsevier Co, 1968.
7. B. C. H. Steele and C. B. Alcock, *Factors Influencing the Performance of Solid Oxide Electrolytes in High-Temperature Thermodynamic Measurements*. *Trans. TMS-AIME*, vol. 233, 1965, 1359-1367.
8. W. A. Fischer - D. Janke, *Untersuchungen der Ionenleitung fester Elektrolyte aus Y_2O_3 -dotiertem Zirkonoxid und Thoriumoxid*. *Z. Phys. Chem., N. F.*, vol. 69, 1970, 11-28.
9. M. F. Lasker - R. A. Rapp, *Mixed Conduction in ThO_2 and ThO_2 - Y_2O_3 Solutions*. *Z. Phys. Chem., N. F.*, vol. 49, 1966, 198-221.
10. J. M. Wimmer - L. R. Bidwell - N. M. Talcan, *Electrical Properties and Defect Structure of a $(0.13YO_{1.5} 0.87ThO_2)$ Electrolyte*. *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 50, 1967, 198-201.
11. M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill, New York 1958.
12. W. Köster - W. Dannöhl, *Das System Kupfer-Nickel-Eisen*. *Z. für Metallkunde*, vol. 27 (1935) 220-226.
13. A. Kontopoulos - P. Nicholson: *Ionic Conductivity of Partially Stabilized Zirconia*. *Journal of the Am. Ceram. Soc.*, vol. 54, 1971, 317.