

## ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 541.121

<sup>1</sup>Н.О. Шаркіна, канд. хім. наук<sup>2</sup>Н.М. Манчук, канд. техн. наук<sup>3</sup>В.С. Судавцова, д-р хім. наукАСПЕКТИ ВЗАЄМОДІЇ ЗАЛІЗОНІКЕЛЬКИСНЕВИХ РОЗПЛАВІВ  
ІЗ 4d-МЕТАЛАМИ – Zr, Nb, Mo<sup>1,3</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, e-mail: Nasharu@univ.kiev.ua<sup>2</sup>НАУ, кафедра хімії та хімічної технології*Наведено результати дослідження розкиснювальної властивості 4d-металів у залізнікелькісневих розплавах, проведені методом калориметрії в ізоперіболічному калориметрі при температурі 1873 К.***Вступ**

Залізнікелеві сплави, зокрема, інвари, широко застосовують у різних галузях науки і техніки. Одним із критеріїв одержання з них виробів високої якості – відсутність кисню. Для наукового обґрунтування їх розкиснення важливо вивчення фізико-хімічних властивостей систем, близьких за складом до одержаних у процесі розкиснення.

**Постановка завдання**

Масовий вміст кисню в залізнікелевих сплавах може досягати 0,15 % [1].

**Мета** цієї роботи – експериментально визначити теплові ефекти, що спостерігаються при використанні як розкиснювачів металів п'ятого періоду цирконію, ніобію, молібдену.

**Методика виконання досліджень**

Дослідження сплавів проводили методом ізоперіболічної калориметрії при температурі 1873 К. Методика проведення досліджень та обробки результатів описані в праці [2]. Для розкиснення готували сплав 64 % Fe – 35,9 % Ni – 0,1 % O. Як вихідні матеріали використовували карбонільне залізо марки ос.ч., йодидний цирконій, ніобій та молібден марки ч.д.а., оксид нікелю марки ч.д.а. Ентальпію розчинення кисню розраховували за величиною площі фігури теплообміну, яку одержували при скиданні в калориметричну ванну з розплавом системи Fe – Ni, зразків оксиду нікелю, цирконію, ніобію, молібдену. Розрахунки проводили за рівнянням теплового балансу Тіана:

$$(\Delta H_{T_0})_i = -n_i \cdot \Delta H_{i,298}^{T_n} \pm k \int_{T_0}^{T_n} \Delta T dt; \quad (1)$$

$$\Delta H_{i,298}^{T_n} = H_{T_n}^0 - H_{298}^1,$$

де  $(\Delta H_{T_0})_i$  – теплота розчинення  $i$ -го зразка;  
 $n_i$  – кількість молів  $i$ -го компонента, що додається;  
 $k$  – коефіцієнт теплообміну калориметра;  
 $\Delta T$  – зміна температури калориметричної ванни при додаванні зразка;  $\tau$  – час розчинення зразка.

Коефіцієнт теплообміну калориметра розраховували із площі фігур теплообміну при скиданні в розплав Fe<sub>0,645</sub> – Ni<sub>0,355</sub> зразків нікелю, заліза або лейкосапфіру ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Одержані з рівняння (1) ентальпії розчинення використовували для розрахунків парціальних та інтегральних ентальпій змішування сплавів

$$\Delta \bar{H}_i = (\Delta H_i) / n_i, \text{ якщо } x = (x_{i+1} + x_i) / 2,$$

$$\Delta H = (\sum \Delta H_i + \sum \Delta H_j) / n_{\text{зар.}}$$

Оскільки кисень у вихідні рідкі сплави вводили у вигляді порошку оксиду, то його засипали в ампулах із нікелевої фольги. При цьому початковий масовий вміст кисню доводили до 0,1 %.

Потім у ці розплави додавали зразки металів-розкиснювачів Zr, Nb, Mo. Розраховані для цих металів парціальні ентальпії змішування у розплавах тернарних систем Fe – Ni – O – (Zr, Nb, Mo) при температурі 1873 К наведено у таблиці.

**Парціальні ентальпії змішування  
тугоплавких металів, кДж/моль**

$x_i \cdot 10^3$	$-\Delta \bar{H}_{Zr}$	$-\Delta \bar{H}_{Nb}$	$-\Delta \bar{H}_{Mo}$
0	950 ± 50	720 ± 60	9,2 ± 0,5
2	560 ± 40	560 ± 50	10,3 ± 0,5
4	330 ± 30	380 ± 40	11,2 ± 0,7
6	145 ± 25	140 ± 20	12,5 ± 0,9
8	95 ± 20	80 ± 10	13,8 ± 0,9

Із таблиці видно, що перші порції Zr та Nb розчиняються в залізнікелькісневих розплавах з тепловими ефектами, значно більшими, ніж в аналогічних для подвійних систем Fe – Zr (Nb) і Fe – Zr (Nb) [3]. Це пов'язано зі зниженням вмісту кисню в розплавах при взаємодії його з цими металами та виділенням їх у вигляді неметалічних включень (у більшості випадків у вигляді нерозчинних оксидів). Наступні порції цих металів розчиняються з невеликим виділенням теплоти, а при  $x_i = 0,004 - 0,006$  стають постійними в межах похибки експерименту.

Це є підтвердженням того, що вже перші порції металів-розкиснювачів суттєво знижують вміст кисню у вихідному розплаві, що і спостерігається під час запису теплових ефектів. Інша картина спостерігається при введенні в розплави системи Fe – Ni – O молібдену. При розчиненні молібдену з самого початку виділення теплоти незначне і в межах похибки експерименту ( $\pm 10\%$ ) не змінюється при додаванні нових порцій розкиснювача. Молібден мало взаємодіє з киснем, розчиненим у залізнікелькисневому розплаві. Дані, одержані методом калориметрії, підтверджено результатами мікрорентгеноструктурних досліджень. На рис. 1 видно, що діоксид цирконію виділяється з об'єму сплаву і накопичується у верхній його частині [4].



Рис. 1. Розподіл оксиду цирконію по об'єму сплаву в системі Fe–Ni–O–Zr

Те, що неметалічні включення є саме оксидами, підтверджують результати розрахунків за даними мікрорентгенового та рентгеноспектрального аналізів.

Ці самі дані свідчать, що молібден практично не утворює оксидів, а та незначна кількість, що утворюється, з тіла сплаву не виділяється (рис. 2).



Рис. 2. Сплав Fe–Ni–O–Mo

Для пояснення одержаних значень ентальпій змішування в досліджених розплавах систем Fe – Ni – O – Zr (Nb, Mo) порівнювали перші парціальні ентальпії змішування цирконію, ніобію та молібдену зі стандартними енергіями Гіббса утворення відповідних оксидів:

	Zr	Nb	Mo
$-\Delta \bar{H}_i^\infty$ , кДж/моль	720±50	820±60	9,2±0,5
$\Delta G_{Me_xO_y}^0$ , кДж/моль екв.	296	224	216

Ясно, що  $\Delta G_{Me_xO_y}^0$  досліджених тугоплавких металів близькі між собою, а  $-\Delta \bar{H}_i^\infty$  відрізняються. Це свідчить про слабку кореляцію між цими величинами. Тому висновки про розкиснювальні властивості 4d-металів для вивчених багатокомпонентних систем слід проводити за даними про парціальні ентальпії змішування, одержаними методом калориметрії, який потребує менших затрат, ніж метод електрорушійних сил. Із парціальних ентальпій змішування компонентів у досліджуваних розплавах були також розраховані активності 4d-металів, які характеризуються негативними відхиленнями від закону Рауля.

#### Висновок

Одержані результати дозволяють зробити висновки про складний характер взаємодії в досліджених четверних системах, можливість використання методів калориметрії та рентгеноспектрального мікроаналізу для прогнозування розкиснюючих властивостей елементів у багатокомпонентних системах, що містять розчинений кисень.

#### Література

- Куликов И.С. Раскисление металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
- Михайловская М.В., Судацова В.С., Баталин Г.И. Термохимические свойства расплавов систем Cu–O, Cu – O – (Mg, Al) // Расплавы. – 1987. – № 5. – С. 112–114.
- Дюбанов В.Г., Стомахин А.Я., Филиппов А.Ф. Исследование энтальпий образования разбавленных растворов на основе Fe, Co, Ni // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1975. – № 3. – С. 3–5.
- Sudavtsova V.S., Sharkina N.O. Structure of Phases Forming of Deoxidation of Invar Alloys // Вісн. ЛНУ. Сер. хім. – 2000. – Вип. 39. – С. 132–135.

Стаття надійшла до редакції 18.11.05.

Приведены результаты исследования раскисляющих свойства 4d-металлов в железникелькислородных расплавах, выполненные методом калориметрии в изопериполическом калориметре при температуре 1873 К.

There are the results of investigation of deoxidizing ability of 4d-metals in Fe–Ni–O melting systems (invars) carried out by calorimetry method in isoparabolic calorimeter at 1873 K.