

## ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 669.017.15(045)

Н.О. Шаркіна, канд.хім.наук, доц.

І.В. Затовський, канд. хім. наук, старш. наук. співроб.

М.Р. Максимюк, канд. хім. наук, доц.

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Fe – Ni – O – Me – Si

*В ізоперіболічному калориметрі за 1870 К визначено парціальні та інтегральні ентальпії змішування рідких сплавів систем Fe – Ni – O – Me та Fe – Ni – O – Me – Si, де Me – IVb-, Vb-, VIb-метали. Основою сплаву правили інвари із вмістом кисню 0,06 – 0,12 %. Встановлено, що розплави систем Fe – Ni – O – IVb- (Vb-)–метал характеризуються сильною міжчастковою взаємодією. Додавання перших порцій IVb- (Vb-)–металів у залізонікелькисневі розплави супроводжується дуже великими екзотермічними ефектами (від – 400 до – 1000 кДж/моль), значно більшими ніж ті, що спостерігаються в подвійних розплавах Fe (Ni) – Me. Наступні порції IVb- (Vb-)–металів викликали менше виділення теплоти (у межах від – 100 до – 30 кДж/моль), що обумовлено зниженням вмісту розчиненого кисню. Парціальні ентальпії змішування молібдену та вольфраму у розплавах Fe – Ni – O близькі до тих, що спостерігаються в нікелі, а для хрому перевищують їх. Показано, що  $\Delta H_{Si}$  в рідких сплавах Fe – Ni – O – Mo (– 450 кДж/моль) значно перевищують ті, що характерні для нікелю (– 50 кДж/моль). Це пояснено взаємодією кремнію із залишками розчиненого кисню у вихідних розплавах системи Fe – Ni – O – Mo.*

*In the isoperibolic calorimeter at 1870 K are determined partial and integral enthalpies of mixture of liquid alloys of systems Fe – Ni – O – Me and Fe – Ni – O – Me – Si, where Me – IVb-, Vb-, VIb-metals. The basis of alloy was served invars with the contents of oxygen by 0,06 %. Established, that the melts of systems Fe – Ni – O – IVb- (Vb-)–metals are characterized by strong interparticle interplay. The components of the maiden portions IVb- (Vb-)–metals in Fe – Ni – O melts are accompanied by very large exothermal effects (from – 400 up to – 1000 kJ/mol), which one considerably surpass those in double melts Fe(Ni) – Me. The subsequent portions IVb- (Vb-)–metals caused smaller allocation of a heat (in limits from – 100 up to – 30 kJ/mol), that is conditioned by a decrease of the contents of dissolved oxygen. The partial enthalpies of mixture of molybdenum and tungsten in melts Fe – Ni – O are close to those in a nickel, and for a chromium exceed them. It is rotined, that  $\Delta H_{Si}$  in liquid alloys Fe – Ni – O – Mo (– 450 kJ/mol) considerably surpass that are characteristic for a nickel (– 50 kJ/mol). It is explained by interplay of silicon with the stayed dissolved oxygen in initial melts of a system Fe – Ni – O – Mo.*

## Постановка проблеми

Сплави системи Fe – Ni (інвари), що містять  $\approx 64\%$  заліза, широко використовуються в техніці. Наявність у них навіть невеликої кількості кисню значно знижує їх механічні та технологічні властивості. З цією метою провадиться їх розкиснення і для його наукового обґрунтування важливим є вивчення фізико-хімічних властивостей систем, близьких за складом до одержаних у процесі розкиснення.

Важливого значення для вирішення проблеми зниження рівня окисненості інварів і розуміння процесів, що перебігають під час розкиснення їх, набуває вивчення термохімічних властивостей рідких сплавів чотирикомпонентних систем – Fe – Ni – O – Me та п'ятикомпонентних систем – Fe – Ni – O – Me – Si (Me – IVb-, Vb-, VIb-метали).

## Методика виконання та обговорення наукових результатів

Надійну інформацію про парціальні та інтегральні ентальпії змішування різних типів систем, у т. ч. і кисневмісних, дозволяє одержати метод калориметрії. Для дослідження розплавів чотири-

рикомпонентних систем – Fe – Ni – O – Me та п'ятикомпонентних систем – Fe – Ni – O – Me – Si (Me – IVb-, Vb-, VIb-метали) використовували ізоперіболічний калориметр.

Методика проведення дослідів та обробки результатів вимірювань описані в роботі [1].

Похибки у визначенні парціальних та інтегральних ентальпій змішування не перевищують  $\pm 10\%$  та  $\pm 20\%$  відповідно.

Вміст кисню у вихідних інварних сплавах варіювали від 0,06 до 0,12 % шляхом уведення порошкоподібного оксиду нікелю марки «хч» в ампулах із нікелевої фольги.

У разі додавання NiO фіксували зміну температури у калориметричній ванні.

Далі, використовуючи ентальпії нагрівання елементів, ентальпії утворення (розкладання) NiO згідно з законом Геса, розраховували парціальні ентальпії змішування кисню в розплавах інвара [2–5].

У результаті було встановлено, що ентальпія змішування кисню в системі Fe – Ni – O дорівнює

$$\Delta H_0^\infty = -490 \pm 50 \text{ кДж/моль.}$$

Це свідчить про сильну міжчасткову взаємодію в рідких сплавах системи Fe – Ni – O, та про великі труднощі, що можуть виникнути при спробах видалення розчиненого кисню.

Для дослідження термохімічних властивостей d-металів IV–VI груп в одержані залізнікелькісневій розплав вносили зразки цих металів.

У табл. 1 наведено парціальні ентальпії змішування IVb- та Vb-металів у системах Fe – Ni – O – Me (вихідний вміст кисню 0,06 %,  $T = 1870$  K). Як бачимо, перші порції цих металів  $x_{Me}$  розчиняються із виділенням великої кількості теплоти.

Проте при додаванні наступних порцій металів теплові ефекти зменшуються і стають невеликими від'ємними величинами.

Така зміна парціальних ентальпій змішування IVb- та Vb-металів обумовлена їх взаємодією з киснем, що знаходиться в досліджуваних сплавах у розчиненому стані.

Перші порції металів, взаємодіючи з киснем, утворюють оксиди різного складу і тому зменшують його вміст у сплавах.

Зменшення одержуваних теплових ефектів при подальшому додаванні металів пов'язано із закінченням процесів розкиснення.

Із табл. 1 видно, що оптимальні кількості металів побічних підгруп IV та V груп становлять  $4 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$  мольних частки.

Подальше додавання цих металів у розплав майже не змінює величини їх парціальних ентальпій змішування.

Якісно і кількісно інша картина спостерігається для термохімічних властивостей VIb-металів у розплавах Fe – Ni – O. Термохімічні властивості для них вивчалися тільки для одного вихідного вмісту кисню (0,06 %).

Одержані результати парціальних ентальпій змішування VIb-металів також наведено у табл. 1. Як бачимо,  $\Delta \bar{H}_{Mo(W)}$  є невеликими від'ємними величинами, що свідчить про маленьку міжчасткову взаємодію цих металів як з киснем, так і з іншими компонентами.

Збільшення вмісту VIb-металів незначно зменшує їх парціальні ентальпії змішування.

На відміну від молібдену та вольфраму хром розчиняється у розплавах Fe – Ni – O з помірними екзотермічними ефектами, що обумовлено його великою спорідненістю з киснем.

Для дослідження повноти розкиснення та подальшого зниження рівня окисненості сплавів систем Fe – Ni – O – Me вносили зразки силіцію, який, є добрим розкиснювачем для різних металів.

З одержаних термографічних кривих розраховали парціальні та інтегральні ентальпії змішування силіцію у розплавах систем Fe – Ni – O – Me. Як приклад у табл. 2 наведено дані для систем з VIb-металами. З табл. 2 видно, що парціальні ентальпії змішування силіцію у розплавах Fe – Ni – O – VIb-метал – Si залишаються майже незмінними, а порівняння показало, що вони наближаються до величин, одержаних для систем Fe – Si та Ni – Si. Це свідчить про те, що взаємодія силіцію з розчиненим киснем не відбувається, що, у свою чергу, вказує на повноту розкиснення розплавів системи Fe – Ni – O попередньо введеними VIb- та Vb-металами.

Термохімічні дані, одержані для системи Fe – Ni – O – Mo – Si, наведено в табл. 3.

Значення  $\Delta \bar{H}_{Si}$  значно більші від даних розкиснення кремнію в чистих залізі та нікелі.

Зі збільшенням вмісту силіцію парціальні ентальпії змішування зменшуються за абсолютною величиною, а якщо  $x_{Si} = 0,015$ , стають зіставленими (порівняльними) з такими самими для залізісиліцієвих та нікельсиліцієвих сплавів.

Такі великі парціальні ентальпії змішування у разі додавання перших порцій силіцію безумовно викликані взаємодією його з великою кількістю розчиненого кисню, що залишився після додавання неактивних відносно нього VIb-металів.

З одержаних  $\Delta \bar{H}_{Si}$  у розплавах Fe – Ni – O – Me – Si видно, що для зниження вмісту кисню силіцій доречно додавати тільки в рідкі розплави систем Fe – Ni – O – VIb-метал.

Для пояснення характеру взаємодії атомів металів, що додаються, з розчиненим у залізнікелькісневих сплавах киснем порівняли значення стандартних енергій Гіббса утворення відповідних оксидів із першими парціальними ентальпіями змішування в рідких залізі, нікелі та залізнікелькісневих розплавах.

Дані табл. 1 свідчать, що існує кореляція між парціальними ентальпіями змішування досліджуваних металів у розплавах Fe – Ni – O та енергією Гіббса утворення оксидів. Це дозволяє прогнозувати розкиснювальну здатність елементів у залізнікелькісневих розплавах за значеннями  $\Delta G_{298}^0$  оксидів, хоч у розплавах Fe – Ni – O – Me відбуваються більш складні взаємодії металів, що додаються, із залізом, нікелем та розчиненим киснем, ніж у випадку взаємодії газоподібного кисню з чистими металами.

Таблиця 1

**Парціальні мольні ентальпії змішування IVb-, Vb-, VIb-металів  
у розплавах  $Fe_{0,64+y} - Ni_{0,36-x} - O_x - Me_y$ , заліза, нікеля та  $\Delta G_{Me_xO_y}^0$**

Me	$x_{Me} \cdot 10^3$	$\Delta H_{Me}$	-Φ	Me	$x_{Me} \cdot 10^3$	$\Delta H_{Me}$	-Φ	Me	$x_{Me} \cdot 10^3$	$\Delta H_{Me}$	-Φ
Ti	0	355 ± 20	152*	V	0	195 ± 10	85	Cr	0	150 ± 10	108
	1	320	66**		1	180	70		1	110	11
	2	290	210***		2	145	90		2	70	16
	3	195			3	110			3	53	
	4	160									
Zr	0	940 ± 50	186	Nb	0	780 ± 40	111	Mo	0	50 ± 5	66
	1	740	80		1	520	70		1	40	20
	2	540	232		2	290			2	20	58
	3	370			3	160			3	13	
	5	180			5	120			5	13	
	7	110			7	100			7	13	
Hf	0	810 ± 40	181	Ta	0	680 ± 35	125	W	0	50 ± 5	65
	1	540	80		1	550	70		1	40	10
	2	380	140		2	440	195		2	20	53
	3	300			3	200			3	15	
	5	140			5	110			5	13	
	7	90			7	90			7	10	

\*  $\Delta G_{Me_xO_y}^0$ , кДж/моль-екв.\*\*  $\Delta \bar{H}_{Me(Fe)}^\infty$ , кДж/моль.\*\*\*  $\Delta \bar{H}_{Me(Ni)}^\infty$ , кДж/моль.

Таблиця 2

**Термохімічні властивості розплавів систем Fe – Ni – O – (Ti, Zr, Hf) – Si за 1870 К, кДж/моль**

Fe – Ni – O – Ti – Si			
$x_{Si} \cdot 10^3$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Si}$	$x_{Ti} \cdot 10^3$
0	–	122 ± 12	4,11
5,0	1,8 ± 0,04	135	4,10
10,0	2,4	121	4,08
15,0	3,1	130	4,06
20,0	3,8	138	4,04
25,0	4,5	123	4,02
Fe – Ni – O – Zr – Si			
$x_{Si} \cdot 10^3$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Si}$	$x_{Zr} \cdot 10^3$
0	–	142 ± 14	6,78
5,0	3,1 ± 0,06	141	6,74
10,0	3,8	140	6,70
15,0	4,5	139	6,65
20,0	5,1	136	6,61
25,0	5,9	135	6,58
30,	6,3	130	6,55
Fe – Ni – O – Hf – Si			
$x_{Si} \cdot 10^3$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Si}$	$x_{Hf} \cdot 10^3$
0	–	141 ± 14	6,04
5,0	1,6 ± 0,03	139	6,03
10,0	2,3	139	6,00
15,0	3,0	136	5,96
20,0	3,6	131	5,94
25,0	4,1	130	5,92

Таблиця 3

**Термохімічні властивості розплавів систем  
Fe – Ni – O – Mo – Si за 1870 К, кДж/моль**

$x_{Si} \cdot 10^3$	$-\Delta H$	$-\Delta \bar{H}_{Si}$	$x_{Mo} \cdot 10^3$
0	–	$450 \pm 45$	8,0
5,0	$1,15 \pm 0,02$	265	7,6
10,0	1,99	168	7,2
15,0	2,77	118	6,8
20,0	3,40	83	6,2
25,0	3,77	64	5,8

Найбільш вірогідно визначальну роль при оцінюванні спорідненості до кисню має природа металу, а не стан, в якому він знаходиться. Хоча останнє може бути суттєвим у ряді систем зі слабкою міжчастковою взаємодією.

Розрахувавши різницю парціальних ентальпій змішування для розплавів систем Fe – Ni – O – Mo та залізонікелевих розплавів, за їх значеннями встановили таку послідовність збільшення розкиснювальної здатності IVb-, Vb-, VIb-металів: Mo  $\approx$  W  $\rightarrow$  Cr  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  Nb  $\rightarrow$  Ti  $\rightarrow$  Ta  $\rightarrow$  Hf  $\rightarrow$  Zr.

#### **Висновки**

Одержані результати дозволяють зробити висновок про складний характер взаємодії в досліджуваних чотирикомпонентних та п'ятикомпонентних системах та можливість використання методу калориметрії для прогнозування розкиснювальних властивостей елементів у багатокомпонентних системах, що містять розчинений кисень.

#### **Література**

1. *Судаццова В.С., Савченко В.С., Юценко К.А.* Термохімічні властивості двойних сплавов системи Ni – O в жидком состояни // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 7. – С. 1775–1778.
2. *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys / K. Hultgen, P.D. Desai, F.T. Hawkins et al.* – ASM. New York, 1973. – 573 p.
3. *Термодинамические свойства неорганических веществ / под ред. А.П. Зефирова.* – М.: Атомиздат, 1985. – 460 с.
4. *Janke D., Fischer W.A.* Das Lösungsverhalten des Sauerstoffs in Nickelbosischmelzen // Arch.Eisenhüttenwes. – 1975. – Т. 46, № 5. – С. 297–304.
5. *Аверин А.А.* Растворимость кислорода, азота и активность элементов-раскислителей в расплавах на основе железа, кобальта, никеля и хрома: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: Ин-т металлургии им. Байкова, 1968. – 32 с.

Стаття надійшла до редакції 21.12.07.