

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРИДОВ МОЛИБДЕНА СТАЛЕЙ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Определено, что основная масса нитридов молибдена, которые образуются в сталях, представляют собой Mo_2N . С помощью кинетических методов исследований установлено, что в реакциях с растворами HNO_3 степень превращения таких нитридов приблизительно в 25 раз больше, чем нитридов молибдена, синтезированных из простых веществ, а удельная скорость реакции на единице поверхности нитридов больше в 1.8—2.5 раза. Энергия активации реакции нитридов составляет, соответственно, 41 и 69 кДж·моль⁻¹.

В химическом машиностроении при изготовлении установок, работающих в высокоагрессивных средах, часто применяют легированные стали с молибденом и азотом [1]. Специфические условия зарождения и формирования нитридов молибдена в таких сталях оказывают значительное влияние на их физико-химические свойства. По сравнению с синтетическими нитридами, нитриды в сталях получают целый ряд искажений кристаллической структуры и химического состава [2, 3].

Цель настоящего исследования — определение сравнительной устойчивости нитридов молибдена, выделенных из сталей и полученных азотированием молибдена в среде NH_3 , к действию азотной кислоты.

Высокая дисперсность нитридных частиц не позволила определить их свойства непосредственно в сталях. Исследовали нитриды, выделенные из сталей электрохимическим методом, при потенциостатическом режиме электролиза ($E = -0.35$ В), в 15 %-м растворе NaCl и 2.5 %-м растворе $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, позволившем растворить металлическую основу стали и изолировать нитриды молибдена [4]. Анализировали нитриды, выделенные из сталей, содержащих 5.72 % Мо, после 6 ч азотирования при 600 °С. В составе нитридов, кроме молибдена, содержалось 7.4 % N и 0.57 % Fe ($\text{Mo}_{1.79}\text{Fe}_{0.02}\text{N}$). Синтетические нитриды получили после азотирования порошкообразного Мо в среде NH_3 в течение 20 ч при 1100 °С. В составе синтетических нитридов содержалось 6.7 % N.

Нитриды аттестованы методом рентгенофа-

зового анализа на установке ДРОН-3 [5]. На рис. 1 представлена рентгенограмма нитридов, выделенных из сталей, и штрихдиаграмма синтетических нитридов [6]. В табл. 1 приведена расшифровка рентгенограммы. Как следует из этих данных, основная масса выделенных нитридов представляет собой Mo_2N (на рентгенограмме присутствуют все его 10 дифракционных максимумов). Несколько максимумов ($d = 2.82, 2.49, 1.86$ и 1.22 Å) принадлежат моонитриду молибдена.

Особенности взаимодействия нитридов с HNO_3 установили в процессе кинетических исследований в 3.0 М и 5.0 М растворах HNO_3 при 343 и 363 К. Для этого в мерные колбы емкостью 100 мл помещали по 0.05 г нитридов, приливали по 50 мл HNO_3 , нагретой до температуры эксперимента, перемешивали и помещали в термостат. Продолжительность каждого опыта — 10, 20, 30, 60, 120 и 180 мин. После достижения заданного времени содержимое колбы охлаждали, доводили раствор водой до 100 мл и в аликвотных частях фотокolorиметрическим методом [7] определяли количество молибдена, вступившего в реакцию с HNO_3 (перешедшего в раствор).

Форму состояния молибдена в растворе (MoO_4^{2-}) определили по оранжево-красной окраске $[\text{MoO}(\text{CNS})_5]^{2-}$, образующейся при восстановлении Mo^{+6} до Mo^{+5} действием Sn^{2+} в присутствии CNS^- [8]. Это позволило представить стехиометрию реакции в следующем виде:

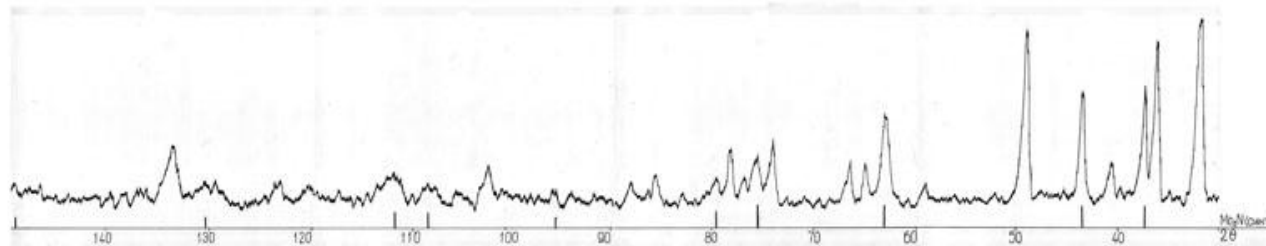
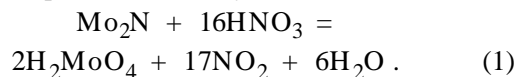


Рис. 1. Рентгенограмма нитридов, выделенных из сталей.

Т а б л и ц а 1

Экспериментально найденные значения углов рентгеновского излучения (θ), рассчитанные межплоскостные расстояния (d) и относительная интенсивность дифракционных максимумов (I/I_1) выделенных и синтетических нитридов молибдена

Выделенные нитриды			Синтетические нитриды [5, 6]			
			Mo ₂ N		MoN	
2θ	$d, \text{Å}$	I/I_1	$d, \text{Å}$	I/I_1	$d, \text{Å}$	I/I_1
31.9	2.81	100			2.82	65
36.3	2.47	70			2.49	90
37.4	2.45	46	2.406	100		
40.6	2.22	14				
43.5	2.08	41	2.084	100	1.98	40
49.0	1.86	90			1.86	90
58.0	1.57	7			1.78	40
63.2	1.47	37				
65.2	1.47	12	1.474	100		
66.7	1.40	15				
74.2	1.29	27			1.40	95
75.8	1.25	19	1.266	100	1.28	90
77.0	1.24	10			1.24	65
78.3	1.22	20			1.22	100
79.7	1.20	7	1.203	75		
83.0	1.16	5				
85.6	1.13	12				
88.1	1.11	9				
102.1	0.991	16	1.042	50		
111.5	0.993	13	0.956	75		
123.1	0.877	10	0.932	75		
123.7	0.874	9	0.851	50		
133.4	0.839	22	0.802	50		

Об образовании NO₂ судили по красно-бурому цвету выделяющегося газа.

Первичную оценку скорости реакции взаимодействия нитридов молибдена с HNO₃ получили в виде зависимости степени превращения α от времени τ , мин:

$$\alpha = C'_{\text{Mo}}/C^0_{\text{Mo}}, \quad (2)$$

где C'_{Mo} — количество молибдена, вступившего в реакцию, %; C^0_{Mo} — количество молибдена в нитриде, %.

Это дало возможность при выбранной степени превращения путем графического дифференцирования определить время (τ'_i , мин), за которое вступают в реакции части атомной массы нитрида молибдена. Поскольку эти величины имеют

смысл скоростей реакций, они были применены в расчетах вместо констант скоростей гетерогенных реакций. На рис. 2 приведены графики первичной оценки скорости реакций в зависимости от концентрации HNO₃ и температуры.

Меньшая химическая активность синтетических нитридов (приблизительно в 25 раз меньшая величина α) связана с целым рядом причин — более высокой температурой их образования (~1100 °C) по сравнению с температурой образования нитридов в сталях (580—600 °C), более упорядоченной кристаллической решеткой, отсутствием примесей и, конечно, с тем, что образовались они не в твердом растворе железа, а в газообразном NH₃. Все это привело к тому, что размеры частиц синтетических нитридов оказались значительно больше частиц нитридов в стали. Оп-

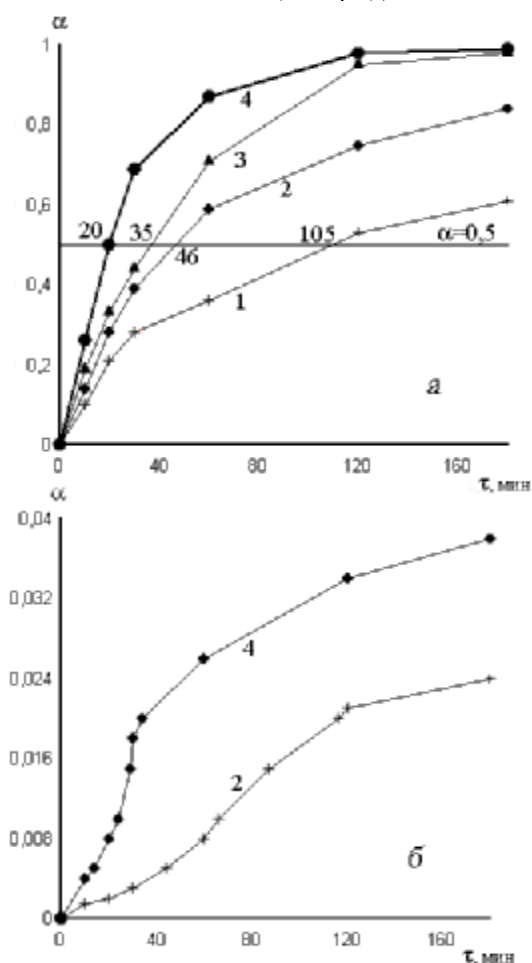


Рис. 2. Зависимость степени превращения α от продолжительности реакции τ нитридов молибдена, изолированных из сталей (а), и синтетических нитридов (б) с HNO₃: 1 — C_{HNO₃}=3.0 М, 343 К; 2 — C_{HNO₃}=5.0 М, 343 К; 3 — C_{HNO₃}=3.0 М, 363 К; 4 — C_{HNO₃}=5.0 М, 363 К.

ределенная методом полимолекулярной адсорбции азота (метод БЭТ) величина удельной поверхности нитридов ($S_{уд}$) оказалась у нитридов, изолированных из сталей, равной 17.1, а у синтетических нитридов — $0.57 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Сигмовидная форма кривых на рис. 2, б свидетельствует о том, что на кинетику реакций синтетических нитридов процесс образования реакционной поверхности раздела оказывает большее влияние (меньше начальная скорость взаимодействия), чем на кинетику взаимодействия нитридов, выделенных из сталей. Такая форма кривых вообще характерна для многих гетерогенных процессов.

Для исключения влияния гранулометрического состава при определении скорости реакций была применена более показательная характеристика — удельная скорость реакции на единице поверхности раздела $V_{уд}$ моль·см⁻²·с⁻¹. Ее рассчитали с помощью приведенной безразмерной величины τ^* , равной отношению времени прохождения части реакции τ' ко времени, необходимому для достижения определенной степени превращения τ^0 :

$$\bar{\tau}^* = \tau' / \tau^0. \quad (3)$$

В соответствии с теорией [9] зависимость τ^* от α описывается следующим выражением:

$$\tau^* = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}. \quad (4)$$

Степень превращения могла соответствовать как полному завершению реакции, при котором $\alpha=1$, так и вступлению в реакцию, например, 50 % Мо нитрида; в этом случае $\alpha=0.5$. Необходимо только было выбрать такие значения α , при которых достигались τ'_i всех реакций, происходящих при различных C и T . По сути дела, выбранное значение α , играя роль нормировочного множителя или масштабного коэффициента, позволило выразить время в безразмерных единицах для различных вариантов прохождения реакций. Пример выбора такой степени превращения показан на рис. 2, а. Горизонтальная линия, пересекая кривые $\alpha(\tau)$, дает координаты соответствующих τ'_i при $\alpha=0.5$ для каждого варианта условий реакций (1 — 105, 2 — 46, 3 — 35 и 4 — 20 мин).

Величины τ^* и $S_{уд}$ позволили [9] определить удельную скорость реакции на единице поверхности нитри-

дов молибдена:

$$V_{уд} = 3(\tau^* / \tau') \cdot 1 / (S_{уд} \cdot M_{\text{Мо}_2\text{N}}), \quad (5)$$

где $M_{\text{Мо}_2\text{N}}$ — молекулярная масса нитрида или атомная масса молибдена в нитриде (табл. 2).

Как следует из полученных результатов, с ростом концентрации кислоты увеличивается $V_{уд}$ в 2.5 раза при 343 К и в 1.7 раза — при 363 К. Повышение температуры, в свою очередь, и в 3.0 и в 5.0 М растворах увеличивает скорость реакции.

Значение $\ln V_{уд}$ является линейной функцией $1/T$. Из наклона соответствующих прямых в координатах этих значений для реакции нитридов молибдена сталей с 5.0 М HNO_3 при 343 и 363 К получили значение энергии активации $E_a=35$ кДж·моль⁻¹. Величина E_a свидетельствует о том, что реакции проходили в кинетической области. Из-за ограниченного количества данных о $V_{уд}$ что связано с трудоемкостью определения $S_{уд}$ часть расчетов E_a была выполнена по следующему уравнению:

$$E_a = \frac{2.303 \cdot R \cdot \lg(\tau'_2 / \tau'_1)}{1/T_2 - 1/T_1}. \quad (6)$$

Преимущество такого расчета в том, что E_a можно было получить для целого ряда значений α и, следовательно, иметь усредненные величины (табл. 2).

Кажущийся порядок реакции n нитридов молибдена с HNO_3 нашли по данным графика на рис. 2, а. Величины $\tau'_{3.0}$ и $\tau'_{5.0}$, соответствующие одинаковым значениям α и T , но различным концентрациям кислот, — это время, необходимое для достижения одного и того же значения α при различных концентрациях HNO_3 . Равенству $\alpha_{3.0} = \alpha_{5.0}$ соответствует обратно пропорциональная зависимость $\tau'_{3.0}(C_{3.0})$ и $\tau'_{5.0}(C_{5.0})$. Поэтому описание равенства скоростей реакций приобрело следующий вид:

$$dC_{3.0} / d\tau'_{5.0} = dC_{5.0} / d\tau'_{3.0}$$

Т а б л и ц а 2

Величины удельной скорости $V_{уд}$ и энергии активации реакций нитридов молибдена с азотной кислотой

Объект	$V_{уд} \cdot 10^6$, моль·мин ⁻¹ ·м ⁻²				E_a , кДж·моль ⁻¹	
	3.0 М		5.0 М		3.0 М	5.0 М
	343 К	363 К	343 К	363 К	343–363 К	343–363 К
Нитриды из стали	1.7	5.2	4.3	8.8	53 ± 7	53 ± 7
Синтетические нитриды	—	—	1.6	4.9	—	69 ± 11

или

$$d\tau'_{5.0}/d\tau'_{3.0} = (C_{3.0}/C_{5.0})^n, \quad (7)$$

откуда следует:

$$n = \frac{\lg(d\tau'_{5.0}/d\tau'_{3.0})}{\lg(C_{3.0}/C_{5.0})}. \quad (8)$$

Вычисления по уравнению (8) теоретически сложны, так как необходимо выполнить численное или графическое дифференцирование получаемых из экспериментов зависимостей $\tau'_{5.0}/\tau'_{3.0}$. Это усложняется и необходимостью учета изменения концентраций кислот во время реакции. В наших экспериментах вычисление по (8) упростилось, так как можно было принять, что концентрации кислот в ходе реакций почти не изменялись. Количество кислот было в значительном избытке по сравнению с количеством, которое расходовалось на реакции с очень маленькими навесками нитридов. В этом случае правая часть уравнения (7) становится практически постоянной величиной. Поэтому $d\tau'_{5.0}/d\tau'_{3.0} = \tau'_{5.0}/\tau'_{3.0}$.

Зависимость $\tau'_{5.0}$ от $\tau'_{3.0}$ — линейная и необходимость в дифференцировании отпадает. Расчетная формула приобретает вид:

$$n = \frac{\lg(\tau'_{5.0}/\tau'_{3.0})}{\lg(C_{3.0}/C_{5.0})}, \quad (9)$$

причем $C_{3.0}/C_{5.0}$ — теперь уже постоянная величина. Результаты определения n по уравнению (9) следующие: при 343 К $n=1.60$, при 363 К $n=2.87$.

Таким образом, определено, что основная масса нитридов, которые образуются в сталях, представляют собой Mo_2N . Установлено, что в реакциях с растворами HNO_3 величина степени превращения таких нитридов приблизительно в 25 раз больше, чем у нитридов молибдена, синтезированных из порошкообразного молибдена в среде NH_3 . Удельная скорость реакции в HNO_3 на единице поверхности нитридов, выделенных из сталей, в 1.8—2.5 раза больше, чем у синтети-

ческих, значительно меньше у них и энергия активации реакции.

РЕЗЮМЕ. Визначено, що основна маса нітридів молибдену, які утворюються в сталях, — це Mo_2N . Кінетичними методами дослідження встановлено, що в реакціях з розчинами HNO_3 ступінь перетворення таких нітридів приблизно в 25 разів більше, ніж нітридів молибдену, які синтезовані з простих речовин, а питома швидкість реакції на одиниці поверхні нітридів більше в 1.8—2.5 рази. E_a реакції нітридів становить, відповідно, 41 і 69 кДж·моль⁻¹.

SUMMARY. It was established that the main mass of molybdenum nitrides forming in steels represents Mo_2N . It was determined by means of kinetic methods of investigation that in reactions with solutions of HNO_3 the degree of transformation of such nitrides is nearly 25 times higher as compared with molybdenum nitrides which have been synthesized from elementary substances, and the specific rate of reaction on the unit of surface of nitrides is 1.8—2.5 times higher. The activation energy of reaction of nitrides is correspondingly 41 and 69 kJ·mole⁻¹.

1. Термическая обработка в машиностроении. Справочник / Под ред. Ю.М. Лахтия и А.Г. Рахштадта. -М.: Машиностроение, 1969.
2. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. -М.: Металлургия, 1986.
3. Самсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. -Киев: Наук. думка, 1978.
4. Исаева Л.Е., Грецик А.М., Лев И.Е. // Вопросы химии и хим. технологии. -Днепропетровск: УГХТИ. -2005. -№ 1. -С. 163—167.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Физматгиз, 1961.
6. Нарита К. Кристаллическая структура неметаллических включений в стали. -М.: Металлургия, 1969.
7. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Колориметрический анализ. -М.: Госхимиздат, 1951.
8. Уильямс У.Дж. Определение анионов. -М.: Химия, 1982.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. -М.: Мир, 1972.
10. Видорчик Е.М., Шейнин А.Б. Математическое моделирование непрерывных процессов растворения. -Л.: Химия, 1971.

Национальная металлургическая академия Украины,
Днепропетровск

Поступила 28.07.2005,
вторично — 20.02.2006