

$$pL_{\text{MeO}} = 0.94(\pm 0.40) + 0.182(\pm 0.01) \cdot Z \cdot r_{\text{Me}}^{-2}, \quad (6)$$

которое может быть использовано для оценки растворимости других оксидов, исходя из заряда катиона и его радиуса.

РЕЗЮМЕ. Потенциометричним методом з використанням мембранного кисневого електрода визначено добутки розчинності ZnO і NiO у розплаві CsI при 700 °С. Встановлено, що значення добуток розчинності оксидів у йодидному розплаві ($pL_{\text{ZnO}} = 10.0 \pm 0.5$ і $pL_{\text{NiO}} = 11.2 \pm 0.2$, моляльна шкала) є істотно нижчими, ніж у хлоридних, але приблизно такими ж, як і у бромідних. Одержаний результат пояснений в рамках концепції ЖМКО послабленням міри взаємодії оксидів як комплексів жорстка кислота—жорстка основа з іоном I⁻ (м'яка кислота) у порівнянні з хлорид-іоном (жорстка основа). Знайдено кореляцію розчинності оксидів у дослідженому розплаві з величиною поляризуючої дії катіону за Гольдшмідтом. Вона є практично лінійною і може бути використана для розрахунків розчинності оксиду на основі заряду і радіусу катіону, що входить до його складу.

SUMMARY. Solubility products of ZnO and NiO were determined by potentiometric method in molten CsI at 700 °C using Pt(O₂)|YSZ oxygen electrode as an indicator one. The solubility products ($pL_{\text{ZnO}}=10.0 \pm 0.5$ and $pL_{\text{NiO}}=11.2 \pm 0.2$, molality scale) are appreciably lower

that in molten chlorides and practically the same as compared with molten alkali metal bromides. This fact is explained in frames Pearson's HSAB concept by weakening degree of interactions of ZnO and NiO (adducts hard acid—hard base) with iodide ion (soft base) as compared with Cl⁻ (hard base). The correlation between the oxide solubility and polarizing action of cation is found. It is practically linear and allows to predict solubilities of oxides on the basis of charge and radius of cation entering in the oxide composition.

1. *Globus M., Grinyov B., Kim J.K.* Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications. -Khar'kov: Institute for Single Crystals, 2005.
2. *Zaslavsky B.G.* // J. Cryst. Growth. -2000. -**218**, №2-4. -P. 277—281.
3. *Чергинец В.Л., Хайлова Е.Г., Демурская О.В.* // Журн. физ. химии. -1996. -**71**, № 2. -С. 371—373.
4. *Cherginets V.L., Khailova E.G.* // Electrochim. Acta. -1994. -**39**, № 6. -P. 823—829.
5. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. -Л.: Химия, 1983.
6. *Boyarchuk T.P., Khailova E.G., Cherginets V.L.* // Electrochim. Acta. -1993. -**38**, № 10. -P. 1481—1485.
7. *Cherginets V.L.* // J. Electroanal. Chem. -2000. -**493**, № 1-2. -P. 144—147.
8. *Pearson R.* // J. Amer. Chem. Soc. -1963. -**85**. -P. 3533—3539.

Институт сцинтилляционных материалов
НАН Украины, Харьков
Национальный технический университет "ХПИ"
Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков

Поступила 28.12.2009

УДК 546.171.1

Л.Е. Исаева, И.Е. Лев

ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ИНТЕРВАЛА И ТЕМПЕРАТУРНОГО МАКСИМУМА ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДОВ МОЛИБДЕНА В СТАЛЯХ

Предложен химический метод определения количества молибдена и азота в стали, связанных в нитриды. Результаты исследования зависимости количества связанных элементов от температуры позволяют определить температурный интервал и температурный максимум образования нитридов молибдена в сталях.

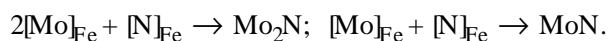
ВВЕДЕНИЕ. В химическом машиностроении широко применяются хромо-никелевые стали с титаном и молибденом [1]. В последнее время по-

явились стали повышенной прочности, содержащие азот [2]. Молибден с азотом образует в сталях труднорастворимые частицы — нитриды, ко-

© Л.Е. Исаева, И.Е. Лев, 2010

торые благодаря барьерному действию на подвижность дислокаций и миграцию границ зерен способствуют получению мелкозернистых сталей. При изотермической выдержке и охлаждении, в процессе превращения аустенита в феррит, нитриды служат зародышами зерен феррита. От количества и дисперсности нитридов зависят размеры ферритных зерен, что во многом определяет механические свойства сталей. Для разработки технологии получения оптимальных свойств необходимы сведения об интервале температур, в котором образуются нитриды, а также, что, вероятно, еще важнее, о температурном максимуме нитридообразования. Выдержкой при этой температуре можно создать определенные количества и размеры нитридов. В настоящее время температуру выдержки подбирают путем многочисленных экспериментов, оценивая свойства и структуру, которые приобретают стали в результате термической обработки при соответствующих выдержках.

Цель настоящей работы — исследование более надежного химического метода определения температуры образования нитридов в результате реакции взаимодействия молибдена и азота, находящихся в твердом железном растворе:



Образования в сталях нитридов молибдена (Mo_2N) можно было ожидать, учитывая, что свободная энергия (ΔG) образования при 600°C равна -27 кДж/моль N_2 , а нитридов железа (Fe_4N) — $+56$ кДж/моль N_2 [3].

Процессу нитридообразования при охлаждении способствует также уменьшение растворимости азота: $[\text{N}]_{\text{Fe}} \leq 0.44\%$ в чистом железе при 1600°C ; $[\text{N}]_{\text{Fe}} \sim 0.026\%$ в аустените при 910°C и $[\text{N}]_{\text{Fe}} = 0.0008\%$ в феррите при 500°C [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исходным материалом для исследования был выбран железный сплав, содержащий 5.72% Мо. Но поскольку получить в нем относительно большие содержания азота продувкой расплава газообразным азотом не удалось, был применен способ внутреннего азотирования [5], предусматривающий синтез нитридов молибдена в твердом сплаве за счет азота, насыщающего сплав при азотировании. Для этого образцы диаметром 1.8 см и высотой 6.2 см нагревали при 400 — 900°C в трубчатой печи в потоке частично продиссоциировавшего аммиака в течение 60 — 600 мин. Металлографическим ме-

тодом в поверхностном слое были обнаружены мелкозернистые включения. Размеры включений оказались настолько небольшими, что их габитус удалось рассмотреть только с помощью электронного микроскопа при увеличении в 4000 раз. Глубина слоя образовавшихся включений не превышала 0.02 см.

Настоящая работа стала возможной после разработки нами [6] таких условий электрохимического анодного растворения железо-молибденовых сплавов, при которых азотированная железная основа переходит в электролит, сохраняя в анодном осадке нитриды молибдена. Был подобран состав водного электролита — 15% NaCl и 2.5% $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, в котором стационарный электродный потенциал нитридов молибдена $\varphi(\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}_2\text{N}) = -0.25$ В, азотированной железной основы $\varphi(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.42$ В. Разность этих потенциалов показала, что имеется принципиальная возможность при анодном растворении сплава избирательно растворить железную основу и выделить нитриды молибдена. Для проведения такого разделения фаз необходимо было осуществлять электролиз в потенциостатическом режиме при потенциале φ в пределах $-0.25 \text{ В} > \varphi > -0.42 \text{ В}$.

Исследуемый образец помещали в центре электролитической ячейки в полупроницаемом коллодиевом мешочке, пропускающем только ионы, и подключали в качестве анода. У внутренних стенок ячейки располагали тонкостенный железный катод. Заполняли ячейку электролитом и устанавливали поляризующее напряжение $\varphi = -0.35$ В. По мере растворения азотированной основы нитриды молибдена в виде анодного остатка оказывались изолированными от окружающей их среды и частично отделялись от образца, попадая в коллодиевый мешочек. После окончания растворения нитридные включения, вместе с электролитом из коллодиевого мешочка, переносили в полиэтиленовые пробирки и отмывали от электролита водой, чередуя операции центрифугирования при 5000 об/мин с декантацией. Нитриды помещали в колбы и растворяли путем продолжительного мокрого сплавления в $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Затем раствор переносили в мерные колбы и в аликвотных частях определяли азот, молибден и железо.

Свидетельством того, что выбранный электролит и потенциостатические условия анодного растворения азотированных образцов обеспечивают электрохимическое растворение металличе-

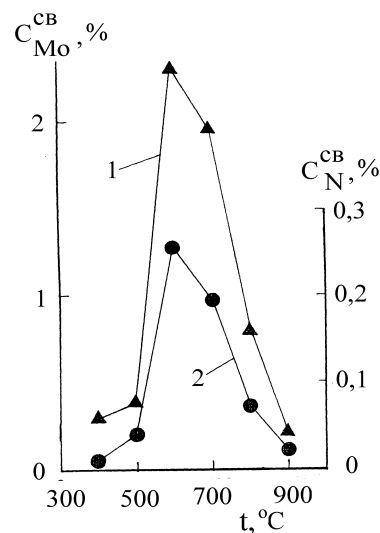
кой основы и позволяют выделить нитриды молибдена, являются результаты рентгенофазового анализа анодного осадка. Для его проведения отдельный, отмытый от электролита анодный осадок переносили в эксикатор и высушивали над концентрированной H_2SO_4 . На установке ДРОН-3 в CuK_{α} -излучении получили дифракционные отражения, интерпретация которых позволила сделать вывод, что анодный осадок представляет собой нитриды молибдена [7]. На рентгенограмме присутствуют все максимумы Mo_2N и основные максимумы MoN . Некоторые максимумы MoN (d 1.98, 1.78 и 1.59 Å) на рентгенограмме отсутствовали. Попытки дифференцировать получение нитридов молибдена к успеху не привели. Во всех случаях получались оба нитрида, изменялось лишь их соотношение. Этим подтвердились данные работы [8], в которой металлографическим и рентгеноструктурным анализами было установлено, что при азотировании молибдена одновременно образуются оба нитрида.

Вместе с тем результаты рентгенофазового анализа свидетельствовали о том, что выбранный электролит и потенциостатические условия анодного растворения позволяют выделить только нитриды молибдена, поскольку в составе анодного осадка других соединений не обнаружили.

Связанный в нитриды азот определяли по методу Несслера, оценивая интенсивность окраски оксиамидодиртути $[Hg_2ONH_2]^+$ [9]. Предварительно азот в виде NH_3 отгоняли от мешающих определению элементов по методу Кьельдаля [10]. Молибден определяли по окраске пентародано-оксимолибдата (V) $[MoO(CNS)_5]^{3-}$ [11], а железо — по окраске 5-сульфосалицилата железа (III) $[Fe(C_7H_4O_6S)_3]^{3-}$ [12]. Точность результатов определения азота, молибдена и железа и их достоверность оценены в работе методами статистического регрессионного анализа. Полученные результаты не вышли за пределы доверительных границ, установленных в государственных стандартных образцах, взятых для сравнения.

Найденное количество элементов относили к разнице массы образца до начала электролиза и после. Эти данные показывают процентное содержание элементов, связанных в нитриды.

На рисунке приведены графики зависимости содержания молибдена (C_{Mo}^{CB}) и азота (C_N^{CB}), связанных в нитриды, после выдержки в течение 180 мин от температуры их образования. Как следует из этих данных, нитриды образуются в интервале



Зависимость содержания молибдена (1) и азота (2), связанных в нитриды, от температуры образования нитридов.

400—900 °C. Максимумы на графиках и по молибдену, и по азоту соответствуют 600 °C. Эту температуру следует учитывать как наиболее эффективную для образования в стали нитридов молибдена. Соотношение атомов в нитридах составило $Mo_{1.30}Fe_{0.01}N$.

Таким образом, полученные в работе экспериментальные данные свидетельствуют о том, что с помощью разработанного химического метода анализа можно определять температурный интервал и температурный максимум образования нитридов молибдена в сталях.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано хімічний метод визначення кількості молибдену та азоту в сталі, зв'язаних у нитриди. Встановлено, що результати дослідження залежності кількості зв'язаних елементів від температури дозволяють визначити температурний інтервал та температурний максимум утворення нитридів молибдену в сталях.

SUMMARY. A chemical method has been proposed for determining the quantity of molybdenum and nitrogen in steel bound in nitrides. It has been established that results of studying the dependence of the quantity of elements bound in nitrides upon the temperature allow determine the temperature interval and the temperature maximum of forming the molybdenum nitrides in steels.

1. Коррозия и защита химической аппаратуры: Справочное руководство / Под ред. А.М. Сухотина. -Л.: Химия, 1996. -Т. 2.

-
2. *Термическая обработка в машиностроении: Справочник* / Под ред. Ю.М. Лахтина, А.Г. Рахштадта. -М.: Машиностроение, 1980.
 3. *Вассерман А.М., Кунин Л.Л., Суровой Ю.Н.* Определение газов в металлах. -М.: Наука. 1976.
 4. *Лахтин Ю.М., Коган Я.Д.* Азотирование стали. -М.: Машиностроение, 1976.
 5. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В.* Внутреннее окисление и азотирование сплавов. -М.: Metallurgy, 1979.
 6. *Исаева Л.Е., Грецик А.М., Лев И.Е.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2005. -№ 1.-С. 163—167.
 7. *American Society for Testing Materials Diffraction Data File, USA, Philadelphia, 1969.* -File № 3-907, № 3-1181 (Mo₂N), (MoN).
 8. *Лютая М.Д.* // Порошк. металлургия. -1979. -№ 3. -С. 60—66.
 9. *Уильямс У. Дж.* Определение анионов. -М.: Химия, 1982.
 10. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Колориметрический анализ. -М.: Госхимиздат, 1951.
 11. *Бусев А.И.* Аналитическая химия молибдена. -М.: Изд-во АН СССР, 1962.
 12. *Гиллибранд В.Ф., Лендкль Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.Н.* Практическое руководство по неорганическому анализу. -М.: Госхимиздат, 1957.

Национальная металлургическая академия Украины,
Днепропетровск

Поступила 11.01.2010