

ВЗАЄМОДІЯ ДЕЯКИХ *d*- ТА *f*-МЕТАЛІВ ШОСТОГО ПЕРІОДУ У РОЗПЛАВАХ Fe—Ni—S

Методом ізоперіболічної калориметрії визначено парціальні ентальпії змішування *d*- та *f*-металів VI періоду в рідких сплавах Fe—Ni—S—M при 1870 К. Встановлено, що перші порції більшості вивчених металів розчиняються з великими екзотермічними ефектами. Це обумовлено взаємодією цих металів з розчиненою сіркою. Результати підтверджено даними рентгеноспектрального мікроаналізу.

*ВСТУП.* Широке застосування сплавів у народному господарстві потребує розробки наукових основ одержання металічних матеріалів, які характеризуються комплексом заданих властивостей. Якість одержаних матеріалів залежить від вмісту в них кисню, фосфору, сірки та інших неметалів, наявність яких погіршує їх властивості за рахунок утворення неметалічних включень — пор, тріщин, зниження пластичності і ковкості. Великого значення в зв'язку з цим набувають операції, що дозволяють знижувати вміст розчинених шкідливих домішок — розкиснення, десульфурація і т.п. Особливо важливим для цих процесів стає пошук елементів, введення невеликих кількостей яких знижує активність газів, сірки, не погіршуючи при цьому тепло- і електропровідності, механічних властивостей.

Для вирішення цих проблем перспективним є термодинамічний метод, який не потребує знань мікроскопічних параметрів об'єктів і природи сил, що існують між частками і обумовлюють їх властивості. Знання термодинамічних властивостей речовин, розчинів дозволяють прогнозувати напрям і межу перебігу хімічних процесів, уточнювати діаграми стану відповідних систем, судити про якість створюваних теорій розчинів, розширювати уявлення про природу розплавів і взаємодію в них. За допомогою одержуваних цим методом характеристик сплавів стає можливим вибір оптимальних режимів ряду технологічних процесів — розкиснення металів і сплавів, різних способів зварювання, простого і комплексного легування, десульфурації і т.п.

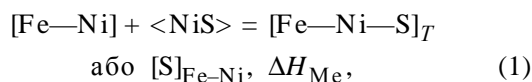
*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* У світлі викладеного вище великого значення набуває вивчення впливу ряду *d*- та *f*-металів на термодинамічні властивості розчиненої в рідких сірковмісних сплавах, близьких за складом до інвару (64 % мас. Fe—36 % мас. Ni) та харак-

теру взаємодії в цих системах з метою прогнозування десульфуруючої здатності елементів у них.

Термохімічні властивості безпосередньо пов'язані з енергією міжчасткової взаємодії компонентів у рідких сплавах, тому в якості методу дослідження був вибраний метод калориметрії.

Калориметрія є широковживаним методом при вивченні сплавів. Найважливішим параметром калориметричних досліджень є вимірювання зміни температури в результаті утворення сполук, сплавів, розчинів. Існує декілька режимів калориметричних вимірювань. У даній роботі теплові ефекти сплавоутворення визначали в ізоперіболічному режимі в калориметрі з однією реєструючою термопарою. Калориметр калібрували чистими залізом та нікелем або  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корундом). Сірку у рідкий сплав заліза з нікелем при температурі 1870 ± 5 К вводили у вигляді сульфиду нікелю з таким розрахунком, щоб її вміст складав 0.24 % мас. Сульфід нікелю одержували сплавленням стехіометричних кількостей нікелю і сірки у вакуумованій кварцевій ампулі. Стехіометричність одержаного сульфиду нікелю підтверджена даними хімічного і рентгенофазового аналізу. Порошкоподібний сульфід нікелю засипали в ампули із нікелевої фольги і вводили у вихідний розплав інвару. Кількість нікелевої фольги враховували при обчисленнях термохімічних властивостей досліджуваних розплавів.

За термографічними кривими, одержаними при додаванні сульфиду нікелю у розплав Fe<sub>0.64</sub>—Ni<sub>0.36</sub> розраховували парціальні ентальпії змішування сірки. В основі розрахунків лежить застосування закону Гесса до процесу:



де < >, [ ] — речовина і сплави в твердому і рідкому стані.

Це рівняння можна розписати на окремі стадії, що відбуваються при переході твердого сплаву системи Fe—Ni у рідкий стан, розчиненні у ньому сірки і взаємодії її з компонентами розплаву:

$$\langle \text{NiS} \rangle_{298} = \langle \text{Ni} \rangle_{298} + \{ \text{S} \}_{298}, \quad \Delta H_2; \quad (2)$$

$$\langle \text{Ni} \rangle_{298} = (\text{Ni})_{T_{\text{досл}}}, \quad \Delta H_3; \quad (3)$$

$$(\text{Ni})_{T_{\text{досл}}} = \text{Ni}/T_{\text{досл}}, \quad \Delta H_4; \quad (4)$$

$$(\text{Fe})_{T_{\text{досл}}} = \text{Fe}/T_{\text{досл}}, \quad \Delta H_5; \quad (5)$$

$$\{ \text{S} \}_{298} = \{ \text{S} \}_{T_{\text{досл}}}, \quad \Delta H_6; \quad (6)$$

$$\{ \text{S} \}_{T_{\text{досл}}} = \text{S}/T_{\text{досл}}, \quad \Delta H_7, \quad (7)$$

де { }, ( ), < >, // — газоподібний, рідкий, твердий стан речовини, а також речовина у розчиненому стані відповідно.

Ентальпію реакції (1) розраховували за величиною площі фігури теплообміну, що одержується при скиданні зразків сульфїду нікелю у калориметричну ванну. В основі цих розрахунків лежить рівняння теплового балансу Тіана:

$$(\Delta H_{T_0})_i = -n_i \Delta H_{i,298}^{T_{\text{досл}}} \pm k \int_0^{\tau} \Delta T dt,$$

де  $(\Delta H_{T_0})_i$  — теплота розчинення  $i$ -го зразка;  $n_i$  — кількість молів  $i$ -го компонента;  $H_{i,298}^{T_{\text{досл}}} = H_{T_{\text{досл}}}^0 - H_{298}^0$ ;  $k$  — коефіцієнт теплообміну калориметра, який визначали шляхом скидання зразків заліза, нікелю або лейкосапфіру у розплав 64 % мас. Fe—36 % мас. Ni;  $\Delta T$  — зміна температури калориметричної ванни, яка відбувається при додаванні зразка;  $\tau$  — час розчинення зразка.

Як і слід було очікувати, всі одержані парціальні ентальпії змішування  $d$ - та  $f$ -металів є від'ємними величинами (таблиця). Тобто розплави утворюються з виділенням теплоти, що узгоджується з [1, 2]. Однак для різних металів вони значно відрізняються за величиною. Одержані теплові ефекти для танталу та гафнію значно перевищують аналогічні для розплавів чистих заліза та нікелю, наприклад, для гафнію вони становлять  $\Delta \bar{H}_{\text{Hf(вFe)}} = -80$ ,  $\Delta \bar{H}_{\text{Hf(вNi)}} = -220$  кДж/моль. Таку різницю значень парціальних ентальпій змішування гафнію в розплавах заліза, нікелю та Fe—Ni—S можна пояснити їх сильною взаємодією з сіркою.

Ще з більшими екзотермічними ефектами в розплавах Fe—Ni—S розчиняються лантан і церій (таблиця), що свідчить про дуже сильну їх взаємодію з розчиненою сіркою.

Слід відмітити, що по регіонах на залеж-

Парціальні ентальпії змішування компонентів рідких сплавів систем Fe—Ni—S—Me при 1871 К

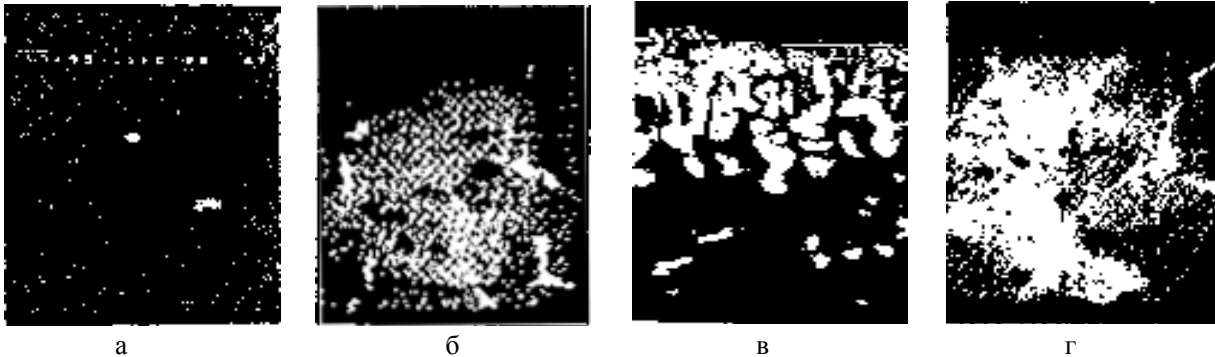
$x_{\text{Me}} \cdot 10^3$	$-\Delta \bar{H}_{\text{Me}}, \text{ кДж/моль}$				
	Hf	Ta	W	La	Ce
0	320 ± 16	373 ± 18	30	386 ± 19	600 ± 25
2	269	280	—	315	427
4	115	106	24	223	252
6	67	76	—	146	180
8	43	52	13	94	97

ностях парціальних ентальпій змішування вивчених металів від їх мольної частки в розплавах систем Fe—Ni—S—Me можна встановити оптимальні концентрації металів, додавання яких ефективно зменшує концентрацію розчиненої сірки. Згідно з нашими даними, підсилення міжчасткової взаємодії вивчених  $d$ - і  $f$ -металів з сіркою відбувається в ряду:



Десульфуруючу здатність вивчених металів оцінювали як різницю  $\Delta H_{\text{Me}}^{\infty}$  у розплавах, що містять і не містять сірку (таблиця). Спроба співставити десульфуруючі здатності досліджених металів порівнянням одержаних із теплових ефектів розчинення металів у розплавах Fe—Ni—S із стандартними енергіями Гіббса утворення сульфїдів не мала успіху, оскільки для більшості металів значення  $\Delta f G_{\text{Me}_x\text{S}_y}^0$  навіть при 298 К і тим більше при 1870 К не визначені. Для тих же випадків, коли таке порівняння можна було зробити, оцінка десульфуруючої здатності металів по їх парціальним ентальпіям змішування в розплавах Fe—Ni—S була більш достовірною, ніж із значень  $\Delta f G_{\text{Me}_x\text{S}_y}^0$  сульфїдів. Що стосується  $d$ -металів, десульфуруюча здатність в цих розплавах підсилюється у ряду  $\text{W} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Hf}$  (таблиця). Ясно, що вольфрам слід віднести до слабких десульфураторів і, якщо його застосовувати, то тільки на першому етапі для попередньої десульфурації та легування, з використанням для подальшої десульфурації більш сильних реагентів [3]. Одержані дані для танталу і гафнію дозволяють рекомендувати їх у якості десульфураторів розплавів Fe—Ni—S середньої сили.

Кінцевою метою десульфурації, як і розкиснення, є не тільки зниження концентрації розчи-



Вигляд неметалічних включень у системах: *a* — Fe-Ni-S-Hf (бокова частина сплаву); *б* — Fe-Ni-S-Hf (поверхня сплаву); *в* — Fe-Ni-S-Ce (бокова частина сплаву); *г* — Fe-Ni-S-W (бокова частина сплаву).

неної сірки шляхом її зв'язування у сполуки, але й видалення продуктів розкиснення або десульфуратції з об'єму сплаву. Одержаний сплав тим якісніший, чим повніше і швидше продукти розкиснення або десульфуратції виділяються з нього на поверхню. Тому для вивчення розподілу продуктів десульфуратції ми застосували метод рентгеноспектрального мікроаналізу.

Рентгеноспектральний мікроаналіз (РСМА) знаходить широке застосування при різних фізичних та хімічних дослідженнях, а також у металургії у зв'язку з можливістю дослідження об'єктів на вміст сполук — неметалічних включень, що знаходяться у твердому стані.

Дослідження, проведені методом РСМА, повністю підтвердили дані, одержані методом калориметрії. У випадку слабких десульфураторів (W) сульфід металів залишаються розподіленими по об'єму сплаву (рисунок, *г*). Частково сульфід спливають на поверхню сплаву при використанні десульфураторів середньої сили (рисунок, *а, б*) і досить задовільна картина спостерігається у випадку сильних десульфураторів (La, Ce) — сполуки, одержані після застосування цих металів, у вигляді сульфідів виділяються на стінках тигля та поверхні сплаву (рисунок, *в*).

Підводячи підсумки, можна сказати, що найкращими десульфураторами розплавів Fe—

Ni—S—Me з розглянутих вище металів є *f*-елементи (La, Ce).

**РЕЗЮМЕ.** Методом изоперической калориметрии определены парциальные энтальпии смешения *d*- и *f*-металлов VI периода в жидких сплавах Fe—Ni—S—M при 1870 К. Определено, что первые порции большинства изученных металлов растворяются с большими экзотермическими эффектами. Это обусловлено взаимодействием этих металлов с растворенной серой. Результаты подтверждены данными рентгеноспектрального микроанализа.

**SUMMARY.** The partial enthalpies of mixing of *d*- and *f*-metals of VI period in the liquid alloys of Fe—Ni—S—M at 1870 K are certain by the method of isoperibetical calorimetry. It is certain that the first portions of the most studied metals dissolve with large exotherms. It contingently cooperating of these metals with cut in sulphur. Results are confirmed by data of Electron Microprobe Analysis (RSMА).

1. Вайсбурд С.Е., Дюбанов В.Г., Зедина И.Н. и др. // Изв. вузов. Черн. металлургия. -1972. -№ 1. -С. 53—55.
2. Venal W.V., Geiger G.H. // Met. Trans. -1973. -4, № 10. -P. 2567—2569.
3. Шаркина Н.О. // Фізикохімія конденсованих систем та міжфазних границь. Зб. наук. праць КНУ ім. Тараса Шевченка. -2003. -С. 142—144.