

Л.Є. Ісаєва, І.Ю. Лев

Гомогенні хімічні реакції утворення нітридів деяких перехідних металів у сплавах заліза

Національна металургійна академія України
49600. Пр. Гагаріна, 4, Дніпропетровськ, Україна, тел.(0562) 47-44-61;
E.-mail; dmeti.@ dmeti.dp.ua

Досліджені гомогенні твердофазні хімічні реакції утворення нітридів Ванадію і Молибдену у сплавах заліза. Встановлено залежності кількості нітридів, що утворюються, від температури реакції. Максимальна кількість нітридів Ванадію утворюється при $T = 1370\text{K}$, а нітридів Молибдену при $T = 870\text{K}$. Вище цих температур нітриди Ванадію і Молибдену не утворюються, хоча в умовах гетерогенних реакцій вони є стійкими до значно більш високих температур. У досліджених гомогенних умовах Ванадій утворює нітриди тільки кубічної кристалічної модифікації.

Ключові слова: нітриди, Ванадій, Молибден, сплави заліза, гомогенні реакції

Стаття поступила до редакції 23.08.2010; прийнята до друку 15.03.2011.

Вступ

В останні роки у промисловості все більше уваги приділяють азотуванню сталей. Це пов'язано з унікальним комплексом властивостей, яких набуває поверхня сталевих виробів: підвищується твердість, зносостійкість, збільшується границя витривалості [1]. Присутність Молибдену або Ванадію у таких сталях приводить до утворення нітридів, що робить можливим поліпшення властивостей сталей за рахунок дисперсійного зміцнення і підвищення корозійної стійкості [2].

Структура і морфологія нітридів залежать від умов, за яких відбувається їх утворення та від природи металу [3]. У ряді d -металів 4-го і 5-го періодів зменшуються ентальпії утворення нітридів [4]. З ростом концентрації Нітрогену відбувається перетворення гексагональних структур на щільноупаковані гранецентровані кубічні (α -(Ti,N) \rightarrow Ti, $V_2N\rightarrow VN$, $Cr_2N\rightarrow Cr$). Однак у Молибдену ця реакція, очевидно, є перевернутою, тобто щільноупакована кубічна структура (Mo_2N) переходить у гексагональну (MoN), але в просту, а не щільно упаковану [5]. Як гексагональна щільноупакована, так і кубічна гранецентрована ґратка відповідають найбільш компактному розташуванню часток. Ентальпії утворення нітридів металів VII і VIII груп є найменшими. Система Fe-N має найбільш складний характер.

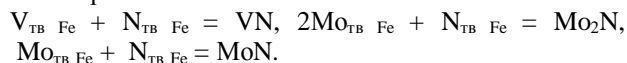
У літературі існує обмежена кількість порівняльних відомостей про вплив зміни агрегатного стану та природи середовища на реакції

утворення нітридів та їх властивості.

Мета цієї роботи полягає у визначенні умов, за яких утворюються нітриди Ванадію та Молибдену у твердих розчинах заліза в результаті гомогенних реакцій, та порівнянні їх з умовами, які зазвичай застосовуються при утворенні нітридів Ванадію і Молибдену в гетерогенних реакціях взаємодії ванадійвмісних або молибденвмісних твердих часток речовин з газоподібними N_2 або NH_3 .

I. Методика експерименту

Для дослідження у вакуумній печі виплавили два сплави заліза: один, який містить 1,80 % V, та інший, що містить 5,72% Mo. Кількість домішок C, N, Mn і S не перевищувала 0,1%. Нітрогеном сплави насичували в потоці частково продисоційованого NH_3 . Реакції утворення нітридів відбувалися шляхом внутрішнього азотування у твердому розчині заліза [6] у процесі нагрівання зразків в інтервалі 670 – 1570 $\pm 10\text{K}$ протягом 600хв.



Товщина спільної дифузійної зони, в якій утворювалися нітриди, становила 0,03-0,04мм. Загальний вміст Нітрогену визначали на зразках, що мали форму пластинок 0,05мм завтовшки. Це дозволило досягти повного (наскрізного) насичення Нітрогеном за обраний час процесу. Структуру зразків, при якій проходила реакція утворення нітридів, фіксували швидким охолодженням. Для

виділення нітридів застосовували електроліз зразків у формі стрижнів діаметром 1,8 см та висотою 6,0 см. Вміст Нітрогену визначали за методом Несслера, фотокolorиметрично оцінюючи інтенсивність забарвлення оксамідодиртути ($[\text{Hg}_2\text{ONH}_2]^+$) [7]. Попередньо Нітроген у вигляді NH_3 відганяли від інших елементів за методом К'ельдаля [8]. Кількість Молібдену знаходили за забарвленням пентароданооксимолібдату (V) ($[\text{MoO}(\text{SNC})_5]^{2-}$) [9]. У складі нітридів знайшли Ферум, його вміст визначали за забарвленням Феруму (Ш) 5-сульфосаліцилату ($[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6\text{S})_3]^{3-}$) [10]. Точність результатів визначення Нітрогену, Молібдену і Феруму та їх вірогідність оцінювали методами статистичного регресійного аналізу. Одержані результати не вийшли за межі довірчих границь, встановлених у державних стандартних зразках, узятих для порівняння. Кількість нітридів Молібдену визначали за сумою Нітрогену, Молібдену і Феруму, зв'язаних у нітриди. Одержати ці дані виявилось можливим після розробки авторами умов електрохімічного анодного розчинення залізо-молібденових [11] і залізо-ванадієвих сплавів, у процесі якого азотована залізна основа сплаву переходить у розчин електроліту, а нітриди Молібдену або Ванадію залишаються в анодному залишку і можуть бути проаналізовані. Таким електролітом виявився водний розчин, який містить 15% NaCl і 2,5% $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (тарtratoї кислоти). Кристалічну структуру нітридів, що утворилися, визначали рентгенофазним аналізом на поверхні азотованих зразків та в анодному залишку після електролізу. Аналіз проводили на установці ДРОН-3 у K_α (Cu) випромінюванні. При ідентифікації структур користалися „Визначальником фаз американського товариства випробувачів матеріалів” (картотека ASTM) [12] та довідковими таблицями вказівок [13]. Порівняльну характеристику розмірів часток нітридів визначали методом BET [14] за величинами їх питомих поверхонь ($S_{\text{пит}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Аналіз проводили на установці Accusorb фірми Coultronix методом низькотемпературної адсорбції Нітрогену.

II. Результати та їх обговорення

Залежність загального вмісту Нітрогену у сплавах від температури, одержана при азотуванні, представлена на рис.1. Температури максимального вмісту Нітрогену у ванадієвих та молібденових сплавах є майже однаковими. Менші кількості Нітрогену в області максимального вмісту Нітрогену у сплавах з Ванадієм пов'язані, ймовірно, з меншим загальним вмістом у сплавах Ванадію у порівнянні з Молібденом. Можна вважати, що температура 870-1020 К, при якій досягається максимальний вміст Нітрогену, визначається природою розчинника (заліза) та умовами азотування.

За допомогою оптичної мікроскопії вдалося розгледіти тільки загальну мікроструктуру. Нітриди Ванадію є видимими у світлому полі зору у формі

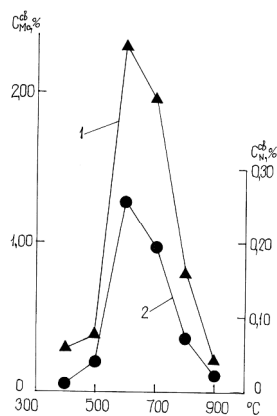


Рис. 1. Залежність загального вмісту Нітрогену в сплавах Fe-V (1) і Fe-Mo (2) від температури азотування протягом 600 хв.

дрібних блискучих овальних або кубічних кристалів. У темному полі зору нітриди непрозорі, оточені блискучою облямівкою. Розміри нітридів виявилися настільки невеликими, що їх габітус роздивилися тільки на електронному мікроскопі Tesla – 540 за допомогою вуглецевих реплік при збільшенні 4000:1. Визначити хімічний склад нітридів, не виділяючи їх зі зразків шляхом електронного зондування, не вдалося через те, що діаметр електронного зонда перевищував розміри нітридів, і відображення частково формувалося за участю основи зразку, яка оточувала нітриди.

Рентгенофазний аналіз залізо-ванадієвих сплавів після реакцій при $T = 870 \text{ K}$ показав, що основна маса нітридів складається з Fe_4N . Його основні дифракційні максимуми, які відповідають міжплощинним відстаням d (Å) = 2,153; 1,897; 1,342 і 1,144, переважають у рентгенограмі. Дуже невеликими виявилися максимуми Fe_3N та γ -фази. Про присутність кубічних нітридів Ванадію (VN) судили по основних максимумах d (Å) = 2,361; 2,045 та 1,233, але їх відносна інтенсивність виявилася невеликою. Гексагональних нітридів Ванадію ($\text{VN}_{0,35}$) у зразках не знайшли. Також не утворюються гексагональні нітриди Ванадію і при 1370 К. Мікроструктура, при якій відбувається реакція нітридоутворення при цій температурі, являє собою азотистий аустеніт з гранецентрованою кристалічною структурою. Присутні також Fe_3N і VN. Відомо [1], що Нітроген обумовлює стабілізацію γ -фази, звідси його велика розчинність у цій фазі та у Fe_3N . З огляду на широку область гомогенності Нітрогену у Fe_3N , його краще розглядати як „напівнітрид”. Таким чином, з підвищенням температури та за відсутності гексагональної основи збільшується можливість утворення тільки когерентної кубічної структури VN.

На рис. 2 представлені графіки залежності кількості Нітрогену і Ванадію, зв'язаних у нітриди, від температур їх утворення. Ці дані одержані в результаті аналізу нітридів, виділених зі зразків шляхом електролізу. Як впливає з цих даних,

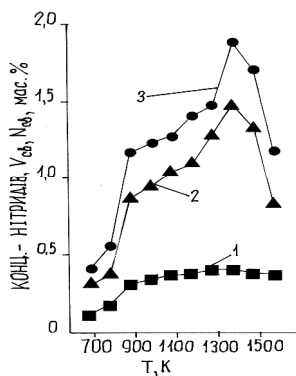


Рис. 2. Залежність концентрації Нітрогену (1) і Ванадію (2), зв'язаних у нітриди, а також загального вмісту нітридів (3) від температури нітридоутворення протягом 600 хв.

максимальні кількості нітридів утворюються при $T=1373\text{K}$. Складний характер залежності кількості нітридів від температури їх утворення пов'язаний зі зміною вмісту Нітрогену в межах області гомогенності VN. Відзначимо, що в умовах гетерогенного синтезу нітриди Ванадію існують до $T=2300 \pm 30\text{K}$. Питомі поверхні нітридів Ванадію, що утворилися, $S_{\text{нит}} = 11,4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Рентгенофазний аналіз залізо-молібденових зразків після реакції при 870K показав, що в їх структурі міститься трохи більше Fe_3N , ніж у залізо-ванадієвих зразках. З урахуванням метастабільної діаграми системи Fe-N, це, ймовірно, пов'язано зі значно великим вмістом Нітрогену, яким насичені залізо-молібденові зразки. Про присутність нітридів Молібдену судили по дрібних зернистих темних включеннях. На рентгенограмі були присутні всі максимуми кубічних Mo_2N і тільки основні максимуми гексагональних MoN (максимуми, що відповідають міжплощинним відстаням $\text{MoN} - d(\text{Å}) = 1,98; 1,78$ та $1,59\text{Å}$ на рентгенограмі були відсутні). Спроби диференціювати одержання нітридів Молібдену успіху не мали. В усіх випадках виходили обидва нітриди, змінювалося лише їх співвідношення. Це підтвердило дані роботи [15], у якій металографічним і рентгеноструктурним аналізами було встановлено, що при азотуванні Молібдену в газоподібному середовищі при температурі до 1200K утворюються обидва нітриди. Питомі поверхні нітридів Молібдену, що утворилися, $S_{\text{нит}} = 17,1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

На рис. 3 представлені графіки залежності кількості Нітрогену і Молібдену, зв'язаних у нітриди, а також кількості нітридів Молібдену від температури їх утворення. Як випливає з цих даних, максимальні кількості нітридів Молібдену утворюються при $T=870\text{K}$. При гетерогенному синтезі нітриди Молібдену є стійкими до $T=1300\text{K}$. У роботі [16] було встановлено, що утворення метастабільних нітридів Молібдену в сплавах заліза (при відносно низьких температурах та короткочасності процесів) призводить до одержання нітридів, у вузлах кристалічних ґраток яких

міститься залізо. У даній роботі в складі нітридів знайшли $0,1-0,2\%$ Fe, що не могло істотно вплинути на загальну реакцію нітридоутворення.

Разом з тим, результати рентгенофазного аналізу показали, що обраний електроліт і потенціостатичні умови анодного розчинення дозволили виділити з досліджених сталей тільки нітриди Ванадію або Молібдену, тому що на рентгенограмах анодних залишків, крім максимумів цих нітридів, максимумів інших сполук не виявлено.

Власне кажучи, більшість структурних перетворень є результатом хімічних процесів, що протікають у твердому розчині [5]. У зв'язку з цим, реакції утворення нітридів, одержані в цій роботі, слід розглядати як гомогенні, що відбуваються у твердих залізних розчинах. У твердому стані залізо має специфічні кристалічні структури,

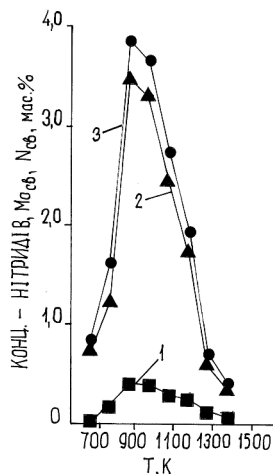


Рис. 3. Залежність концентрації Нітрогену (1) і Молібдену (2), зв'язаних у нітриди, а також загального вмісту нітридів (3) від температури нітридоутворення протягом 600 хв.

особливостями яких є наявність металевих ґраток з високими координаційними числами. Ванадій і Молібден, що утворюють у сплавах заліза розчини заміщення, у процесі теплового руху, взаємодіючи із сусідами, набувають енергії, достатньої, щоб залишити займані ними вузли та перейти у міжвузлія. Вільний вузол, що утворюється (вакансія), не залишається на місці. Один з остовів атомів, які оточують вакансію, займає її, а його рівноважне положення залишається вакантним. Цей гетеродифузний процес, що здійснюється за вакансійним механізмом, забезпечує перемішування атомів [17]. Атоми Нітрогену в таких сплавах знаходяться у міжвузліях, причому головна причина цього криється не просто в маленьких розмірах атомів Нітрогену (хоча це є важливим), але й у їх специфічній електронній структурі, а також у кілька разів меншій величині енергії спорідненості до електрона у порівнянні з атомами металів. Це може приводити до переходу електронів на незавершені внутрішні оболонки атомів металів та утворення

міцних зв'язків Нітрогену з атомами Ванадію і Молибдену (частково за металічним типом).

Висновки

Досліджено гомогенні твердофазні хімічні реакції утворення нітрідів Ванадію і Молибдену у сплавах заліза. Встановлено залежності кількості нітрідів, що утворюються, від температури реакції. Максимальна кількість нітрідів Ванадію утворюється при $T=1370\text{K}$, а нітрідів Молибдену при $T=870\text{K}$. Вище цих температур нітриди Ванадію і

Молибдену не утворюються, хоча в умовах гетерогенних реакцій вони є стійкими до значно більш високих температур. На відміну від гетерогенних реакцій газоподібного азотування твердих речовин, у досліджених гомогенних умовах Ванадій утворює нітриди тільки кубічної кристалічної модифікації.

Исаева Л.Е. – кандидат хімічних наук, доцент;
Лев І. Ю. – доктор технічних наук, професор.

- [1] Ю.М. Лахтин, Я.Д. Коган. *Азотированные стали*. Машиностроение, М. 256 с. (1976).
- [2] А.П. Гуляев *Коррозионностойкие стали*. Наука, М. 120с. (1982).
- [3] *Методы определения и исследования состояния газов в металлах*; Под. ред. Э.Е. Вайнштейна и А.М. Вассермана. Наука, М. 288с.(1968).
- [4] А.М. Вассерман, Л.Л. Кунин Л.Л., Суровой Ю.И. *Определение газов в металах*. Наука, М. Наука, 344 с.(1976).
- [5] Х.Дж. Гольдсмит. // *Сплавы внедрения*, (1). 427 с. (1971).
- [6] С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский. *Внутреннее окисление и азотирование сплавов*. Metallurgia, М. 199с.(1979).
- [7] А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. *Колориметрический анализ*. Госхимиздат, М. 408с (1951).
- [8] В.В. Степин, Е.В. Силаев, А.М. Плисс и др. *Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд*. Metallurgizdat, М. 502с. (1964).
- [9] А.И. Бусев *Аналитическая химия молибдена*. Изд. АН СССР, М. 300с.(1962).
- [10] *Практическое руководство по неорганическому анализу*. В.Ф. Гиллебранд, Г.А., Лендель, Брайт Г.А., Д.И. Гофман. Химия, М. 1016с. (1967).
- [11] Л.Е. Исаева, А.М. Грешик, И.Е. Лев. Исследование процесса изолирования нитридов молибдена из сталей // *Вопросы химии и химической технологии*. (2), сс.163-167. (2010).
- [12] American Society for Testing Materials: Diffraction Data File. - USA, Philadelphia, 1969. File № 3-907(MoN), № 3-1181 (Mo₂N).
- [13] К. Нарита. *Кристаллическая структура неметаллических включений в стали*. Metallurgia, М. 191с. (1969).
- [14] *Практикум по физической химии*. Под ред. С.В. Горбачева. Высшая школа, М. 554с. (1963).
- [15] М.Д. Лютая. Образование нитридов переходных металлов VI группы периодической системы. // *Порошковая металлургия*. (3). сс. 60-66. (1979).
- [16] Л.Е. Исаева, И.Е. Лев. Исследование условий образования и выделения из сталей нитридов молибдена, содержащих железо // *Вопросы химии и химической технологии*. (2). сс. 98-101 (2010).
- [17] М.А. Криштал. *Диффузионные процессы в железных сплавах*. Metallurgizdat, М. с. 277. (1963).

L.Ye. Issaeva, I.Ye. Lev

Homogeneous Chemical Reactions of Some Transitive Metals Nitrides Formation in Iron Alloys

The National Metallurgic Academy of Ukraine, 49600, 4, Gagarin Avenue, Dnipropetrovsk, Ukraine

The homogeneous solid-phase chemical reactions of vanadium and molybdenum nitrides formation in iron alloys had been investigated. Dependence of the quantity of nitrides to be formed on reaction temperature had been ascertained. The maximum quantity of vanadium nitrides is forming near the temperature 1373 K, and the maximum quantity of molybdenum nitrides is forming near the temperature 873 K. Vanadium and molybdenum nitrides are not forming above these temperatures, though under conditions of heterogeneous reactions they are stable till higher temperatures. Under investigated homogeneous conditions vanadium forms nitrides only of cubic crystalline modification.

Key words: nitrides, vanadium, molybdenum, iron alloys, homogeneous reactions.