

ХИМИЯ

В. С. МОЗГОВОЙ и член-корреспондент АН СССР А. М. САМАРИН

**РАСТВОРИМОСТЬ АЗОТА В ЖИДКОМ ХРОМЕ
И РАСПЛАВАХ ХРОМА И КРЕМНИЯ**

Растворимость азота в жидким хроме и расплавах хрома и кремния определена при их выдержке при заданной температуре и под влиянием очищенного газа, равном 1 атм., до насыщения.

Нагрев осуществляли токами высокой частоты, благодаря чему происходило интенсивное перемешивание расплавов, которое устранило образование инертного слоя на поверхности и обеспечивало ускорение достижения равновесия.

Навеска 50 г металлического хрома (заводского производства), содержащего 1,04% Fe, 0,6% Al, 0,2% Si, 0,15% N, или хрома и кремния, содержащего 0,78% Al, 0,20% Fe и 0,04% C, расплавляли в тиглях (диаметром 40 мм и высотой 60 мм), изготовленных из плавленого магнезита. Тигель с навеской помещали в другой тигель из того же материала или в фарфоровый стакан с целью предохранения от повреждений кварцевой трубы, которая являлась реакционной камерой. Температуру жидкого металла измеряли оптическим пирометром, который градуировали по температурам плавления железа и никеля. Температуру жидкого металла регулировали с точностью $\pm 15^\circ$.

После серии опытов, проведенных с целью определения времени, потребного для достижения равновесия при 1600° и давлении азота, равном 1 атм., исследовано влияние температуры на растворимость азота в хроме.

Продолжительность выдержки расплава в соприкосновении с азотом при заданной температуре была равна 40 мин. (равновесие достигалось при 1600° по истечении 30 мин.).

Результаты этой серии опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Растворимость азота в жидким хроме в зависимости от температуры ($P_{N_2} = 1$ атм.)

№ опыта	Т-ра в $^\circ$ С	Содержание азота в вес. %	№ опыта	Т-ра в $^\circ$ С	Содержание азота в вес. %
40	1600	4,0358	43-б	1700	3,8272
40-а	1600	4,1326	45	1725	3,7197
42	1650	3,8794	45-а	1725	3,7981
43	1650	3,9332	48	1750	3,5500
43-а	1700	3,8537	48-а	1750	3,5326

Как видно, растворимость азота в жидким хроме с повышением температуры понижается.

Графическая зависимость растворимости азота в металлическом хроме от температуры представлена на рис. 1.

Анализ данных приводит к утверждению, что взаимодействие расплавленного хрома с азотом сопровождается экзотермической реакцией:



Экспериментально определенные значения констант равновесия ($\ln S = \ln K$) использованы для определения теплового эффекта реакции, учитывая уравнение $-\Delta H = \alpha \cdot 4,575$. Значение (рис. 1) α равно 1660.

Следовательно,

$$\Delta H = -7594,5 \text{ кал.} \quad (2)$$

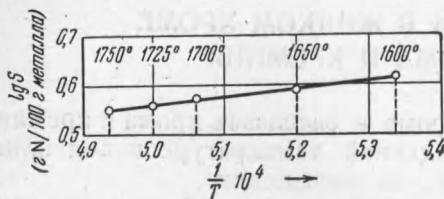


Рис. 1. Зависимость растворимости азота в металлическом хроме от температуры

Связь между изменением свободной энергии и константой равновесия выражается уравнением $\Delta F^0 = RT \ln K$, или $\Delta F^0 = \Delta H - 4,575 BT$; B — постоянная интегрирования, в нашем случае равная $-0,2782$.

Изменение свободной энергии и тепловой эффект реакции связаны уравнением $\Delta F^0 = \Delta H - T\Delta S$. Следовательно,

$$\Delta F^0 = -7594,5 + 1,2727 T. \quad (3)$$

Положение прямой, представленной на рис. 1, определяется уравнением

$$\lg K = \frac{1660}{T} - 0,2782. \quad (4)$$

Изложенное выше позволяет предполагать, что взаимодействие жидкого хрома с азотом сопровождается реакцией:



Образцы хрома с высоким содержанием азота были подвергнуты Е. И. Онищик рентгенографическому анализу. Как показано на рентгенограмме (рис. 2), сплав представлен двумя фазами: 1) фаза хром с объемно-центрированной кубической решеткой: $a = 2,878 \pm 0,002 \text{ \AA}$; 2) фаза нитрид хрома Cr_2N с компактной гексагональной решеткой: $a = 2,74 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $c = 4,45 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Результаты определения растворимости азота в расплавах хрома и кремния приведены в табл. 2.

Из этих данных следует, что с повышением содержания кремния в расплаве хрома и кремния растворимость азота уменьшается, причем при повышении содержания в расплаве кремния до 10% растворимость азота резко понижается, а затем по мере увеличения содержания кремния наблюдается плавное снижение растворимости азота.

С целью установления влияния возможного присутствия соединений хрома и кремния на растворимость азота, содержание кремния



Рис. 2. Рентгенограмма азотированного хрома при 1600° (линии нитрида хрома указаны стрелками)

Таблица 2

Зависимость растворимости азота от содержания кремния в жидком хроме (1600°C , $P_{\text{N}_2} = 1 \text{ атм.}$)

№ опыта	Содержание в вес. %			№ опыта	Содержание в вес. %		
	Хром	Кремний	Азот		Хром	Кремний	Азот
40-а	91,40	0,86	4,13	58	78,37	16,5	0,34
50	90,70	1,0	3,83	59	75,46	19,0	0,28
50-а	91,15	1,6	3,10	60	77,25	20,6	0,12
51	88,54	2,0	3,08	61	70,65	24,0	0,17
53	87,04	6,8	1,62	55-а	67,38	26,8	0,08
54	85,02	7,0	1,89	53-а	65,06	32,3	0,062
55	85,47	8,0	1,98	54-а	63,67	33,0	0,056
56	79,69	9,7	0,87	54-б	61,80	35,12	0,045
57	81,58	11,8	0,70	62	57,76	40,73	0,016

в расплавах хрома и кремния было доведено до 40%, т. е. выше предела содержания, отвечающего соединению CrSi ($35,05\% \text{ Si}$).

Результаты определения растворимости показывают, что если и имеет место образование CrSi , то его влияние не оказывается на растворимости азота в расплавах хрома и кремния.

Серия опытов была проведена с целью определения влияния температуры на растворимость азота в расплавах хрома и кремния. Результаты приведены в табл. 3.

Экспериментально определенные значения констант равновесия в температурном интервале от 1600 до 1750° для упомянутых расплавов были использованы для вычисления теплового эффекта реакции. Зависимость растворимости азота в расплавах хрома и кремния от температуры графически представлена на рис. 3.

Этот график использован для определения значений, которые приведены в табл. 4.

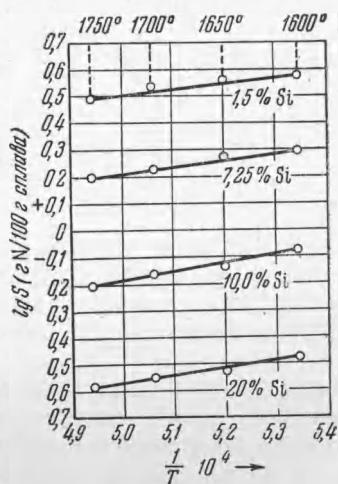


Рис. 3. Зависимость растворимости азота в расплавах хрома и кремния от температуры

Таблица 3

Влияние температуры на растворимость азота в расплавах хрома и кремния
($P_{\text{N}_2} = 1 \text{ атм.}$)

Содержание кремния в вес. %	Содержание азота в расплаве в вес. %			
	1600°	1650°	1700°	1750°
1,50	3,83	3,68	3,54	3,08
7,25	1,98	1,89	1,72	1,68
10,00	0,84	8,74	0,69	0,62
20,00	0,33	0,30	0,28	0,26

Таблица 4

Содержание кремния в расплаве в вес. %	α	ΔH
1,50	2220	-10156,5
7,25	2500	-11437,5
10,00	2580	-11803,5
20,00	2360	-10797,0

Значение α в пределах погрешности опыта для всех четырех расплавов можно принять равным 2400, т. е. значение теплового эффекта, независимо от содержания кремния в расплаве, можно считать постоянным, а именно, $\Delta H = -10980$ кал.

Институт металлургии
им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Поступило
4 VIII 1950