

РАСТВОРИМОСТЬ ВИСМУТА И СВИНЦА В ЖИДКОМ И ТВЕРДОМ ЖЕЛЕЗЕ

А.В. Рябов

Получены экспериментальные данные о кинетических характеристиках процессов растворения висмута и свинца в твердом и жидком железе при различных температурах и давлениях газовой фазы. Получены экспериментальные данные о растворимости висмута и свинца в чистом жидком и твердом железе при различных температурах. Рассчитаны аналитические зависимости растворимостей висмута и свинца в чистом железе от температуры (в жидком и твердом состоянии).

Ключевые слова: растворимость, висмут, свинец, железо.

Существует много способов повышения обрабатываемости сталей резанием, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. Так, высокосернистые и высокофосфористые стали не находят широкого применения из-за низкого уровня механических свойств. Теллур и селен токсичны и имеют высокую стоимость. Легирование бором обеспечивает высокое качество только при внешнем резании, легирование кальцием – только при высоких скоростях обработки. Наиболее распространены на практике стали повышенной обрабатываемости, легированные свинцом и висмутом. Свинец не снижает механические свойства стали и в то же время позволяет повысить производительность обработки резанием на 20–50 %, улучшить качество поверхности готовых изделий, увеличить срок службы инструмента в 2–3 раза [1]. Влияние висмута на обрабатываемость стали аналогично свинцу, но он гораздо экологичнее: его предельно допустимая концентрация в рабочей зоне в 50 раз больше, чем для свинца [2–4].

Особенностями систем Fe–Pb и Fe–Bi является то, что висмут и свинец весьма мало растворимы в жидком и твердом железе и при этом имеют низкие температуры плавления и кипения, высокую плотность и упругость пара при температурах выплавки и разлива сталей – например, для висмута упругость пара достигает 1 атм уже при 1560 °С. В связи с этим определение растворимости этих элементов является довольно сложной, нерешенной до настоящего времени задачей. До сих пор не существует общего мнения относительно количественных показателей растворимости свинца и висмута в сплавах на основе железа при температурах выше 1400 °С. Уточнение этих показателей и является целью работы.

Растворимость свинца в чистом железе изучалась разными исследователями. Прежде всего следует упомянуть таких авторов, как E. Isaac и G. Tammann; B.R. Burton; Ю.А. Агеев [1, 5–6]. Данные, полученные о системе Fe–Pb разными авторами, обнаруживают существенные расхождения.

Растворимость висмута в железе изучена слабо. Есть лишь несколько работ, в которых для ограниченного интервала температур исследована растворимость висмута в чистом жидком железе, причем результаты этих работ сильно различаются [2, 6–7]. Растворимость висмута в твердом железе не изучена вообще.

В ходе наших работ исследование растворимости свинца и висмута проводится с использованием микропечи высокого давления, которая модернизирована и установлена на кафедре «Общая металлургия» ЮУрГУ и позволяет проводить эксперименты при температурах до 2000 °С и давлениях до 60 атм в атмосфере инертного газа (рис. 1).

Помимо печи, установка включает в себя программатор температуры и систему, позволяющую поддерживать в печи заданный состав атмосферы. Выплавка сплавов для исследования осуществляется в вакуумной печи с защитной атмосферой. Для предотвращения быстрого удаления висмута и свинца в газовую фазу в печи поддерживается давление газа, заведомо превышающее упругость паров этих элементов. Даже при избыточном давлении эти металлы очень быстро испаряются с открытой поверхности, чему может способствовать интенсивная конвекция инертного газа. Поэтому вторым условием успешного проведения эксперимента является герметичность реакционного объема.

Все опытные данные по растворимости в жидких сплавах получены методом насыщения металла через газовую фазу в закрытом молибденовом контейнере, установленном в микропечи высокого давления. Для исследования использованы карбонильное железо, чистые висмут и свинец. В контейнер помещали молибденовый тигель с висмутом (или свинцом) над корундовым тиглем с железом. Контейнер закрывается притертой крышкой и помещается в печь (рис. 2). После вакуумирования и напуска инертного газа программатор с постоянной скоростью нагрева выводит печь на заданную температуру и поддерживает ее в течение 1 часа. Высота установки контейнера

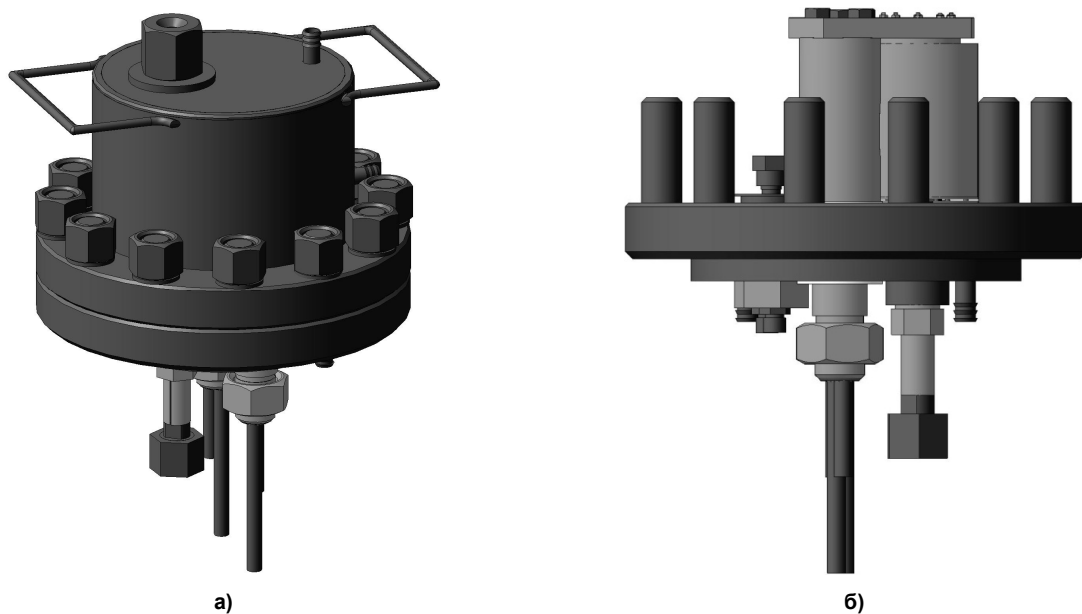


Рис. 1. Печь высокого давления в сборе (а), без крышки (б)

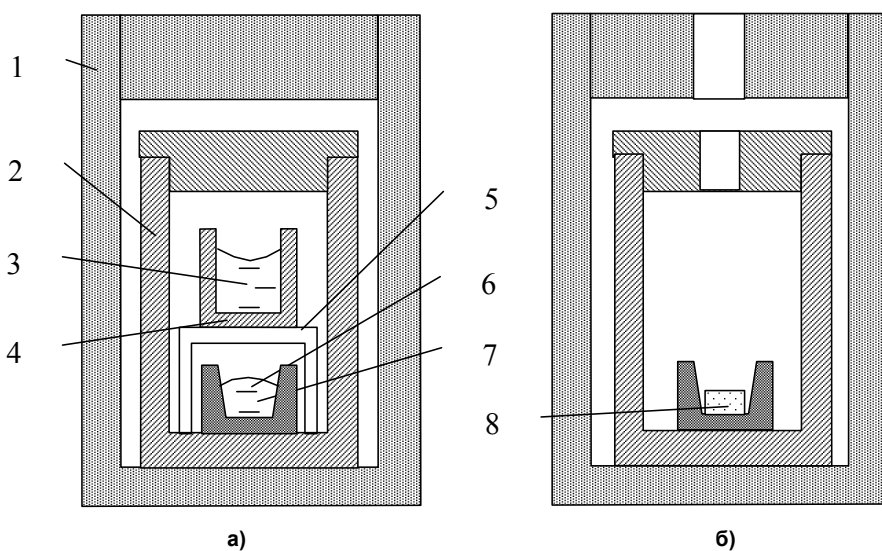


Рис. 2. Установка тиглей для опытных плавков (а) и градуировки термопары (б): 1 – графитовый контейнер с привинчивающей крышкой; 2 – молибденовый контейнер с притертой крышкой; 3 – расплав висмута или свинца; 4 – молибденовый тигель; 5 – столик из молибденовой жести; 6 – железо; 7 – керамический тигель; 8 – таблетка из порошка эталонного металла

в печи выбрана таким образом, чтобы температура его нижней части на 1–2 °С превышала температуру верхней.

Таким образом, исключается возможность конденсации паров летучего металла вниз и обеспечивается непосредственный контакт газообразного висмута (или свинца) с металлом в тигле. При этом газовая фаза в нижнем тигле состоит практически только из паров висмута (или свинца), который вследствие высокой плотности вытесняет из тигля аргон. Большая плотность сжатого аргона и практическая безынерционность нагревателя способствуют тому, что отключение электропитания печи приведет к достаточно быстрому остыванию

контейнера. При этом капли свинца или висмута, образующиеся при охлаждении в металле (поскольку растворимость этих элементов в железе с понижением температуры снижается), не успеют локализоваться.

Предварительно было проведено по три кинетических опыта по насыщению висмутом и свинцом чистого железа с целью определения времени, необходимого для достижения равновесия между металлом и газовой фазой. В процессе выдержки при температуре 1600 °С максимальное постоянное содержание висмута и свинца в железе достигалось через 25–30 мин (рис. 3). В дальнейших опытах время насыщения было принято равным

60 мин, после чего печь быстро охлаждалась при отключении питания.

Калибровка термопары печи проводилась через каждые 4–5 опытов. Реперным веществом служила чистая медь марки ЧДА, плавление которой наблюдалось визуально, в условиях, идентичных экспериментальным. До и после опыта контролировалась масса насыщаемого слитка. Увеличение массы слитка позволяло грубо оценивать содержание свинца и висмута. Практически всегда оценка по массе хорошо совпадала с данными атомно-эмиссионного анализа. Опыт показал, что просачивание паров висмута и свинца из-под крышки контейнера имеет диффузионный характер с постоянной в наших условиях скоростью 1,5 и $(1 \pm 0,05)$ г/ч соответственно.

При каждой температуре было проведено по два опыта. Содержание висмута в железе в каждой паре опытов различалось на $\pm(0,002-0,003)$ мас. %, или на 1,2–2,1 % относительных (рис. 4, 5).

Корреляционный анализ экспериментальных данных показал, что в изученном интервале температуры зависимость растворимости висмута в железе от температуры описывается уравнением

$$\lg[\text{Bi}, \% \text{ мас.}] = -\frac{4711}{T} + 2,19 \quad (1)$$

$$(r_{yx} = 0,992; R^2 = 98,5 \%)$$

Как видно, эти результаты свидетельствуют о повышении растворимости висмута в жидком железе с повышением температуры.

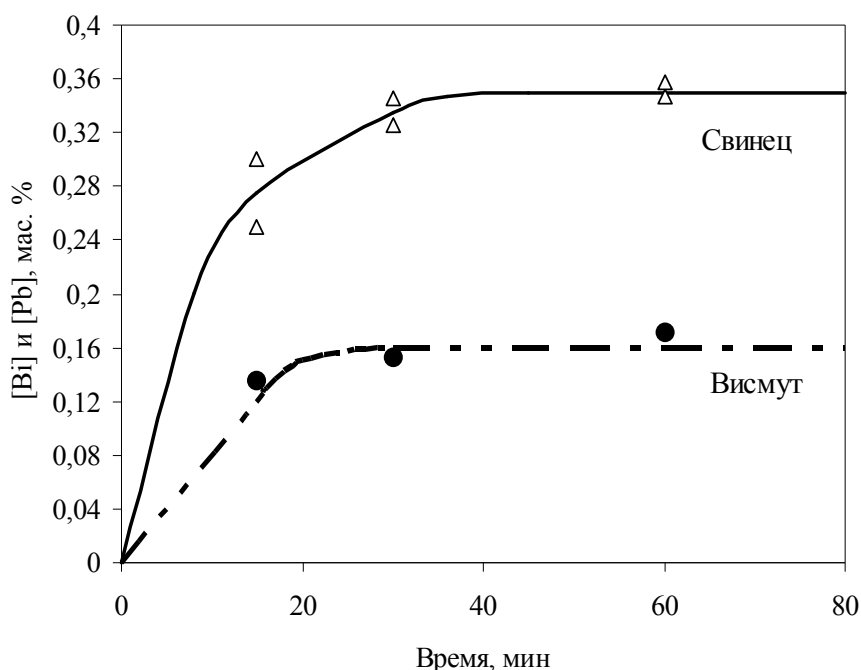


Рис. 3. Изменение содержания висмута и свинца в железе в зависимости от времени насыщения

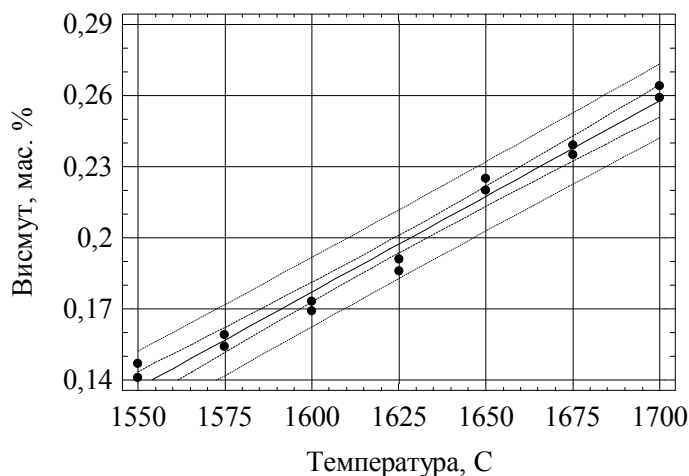


Рис. 4. Зависимость растворимости висмута в железе от температуры по экспериментальным данным при избыточном давлении

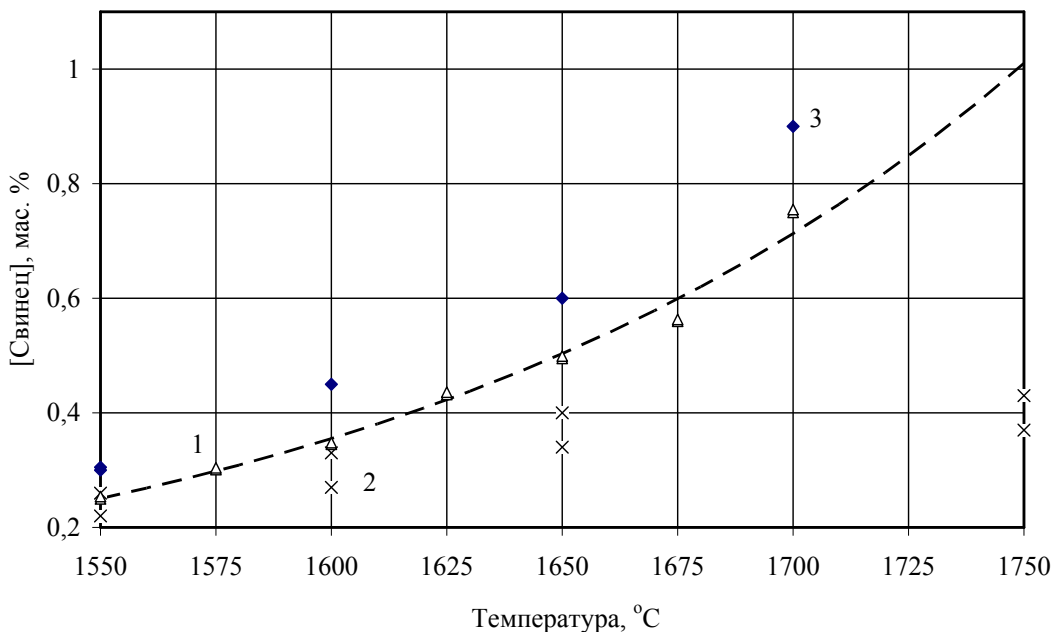


Рис. 5. Зависимость растворимости свинца в жидком железе от температуры: 1 – экспериментальные данные при давлении 1 атм; 2 – данные Лорда и Парли [1]; 3 – данные Ю.А.Агеева и А.Н. Морозова [1]

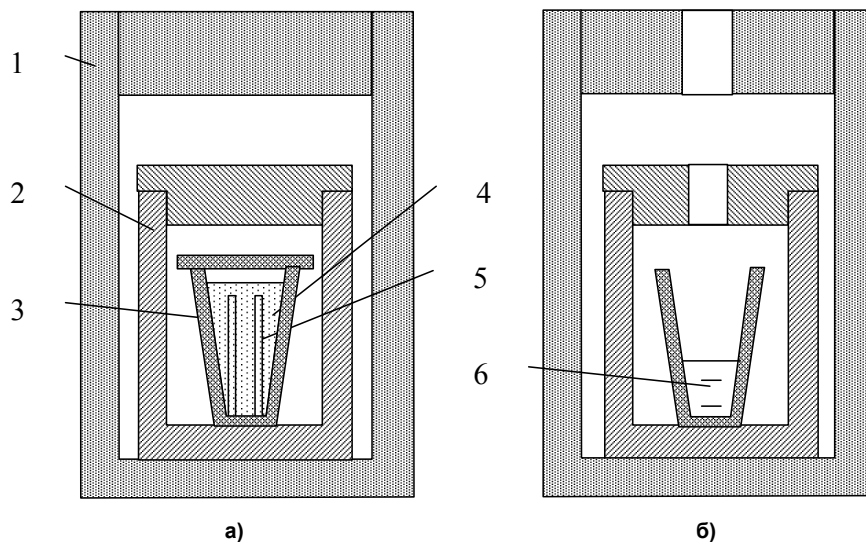


Рис. 6. Установка тиглей для опытных плавов (а) и градуировки термопары (б): 1 – графитовый контейнер с привинчивающей крышкой; 2 – молибденовый контейнер с притертой крышкой; 3 – алундовый тигель с притертой крышкой; 4 – расплав висмута или свинца; 5 – пластины железа; 6 – порошок эталонного металла

Растворимость висмута в жидком железе при постоянном давлении, равном 101,3 кПа, можно определить из уравнения

$$\lg[\text{Bi, \% мас.}] = \frac{5381,9}{T} - 3,387. \quad (2)$$

Регрессионный анализ данных показал, что в изученном интервале температуры зависимость растворимости свинца в железе от температуры описывается уравнением

$$\lg[\text{Pb, \% мас.}] = -\frac{7968,26}{T} + 4,534. \quad (3)$$

$$(r_{yx} = 0,994; R^2 = 98,71 \%).$$

Результаты указывают на повышение растворимости свинца в жидком железе с повышением температуры.

Определение растворимости висмута или свинца в твердом железе выполнялось посредством насыщения образцов контактным способом в закрытом контейнере (рис. 6).

Для этого две пластины толщиной до 1 мм из карбонильного железа вертикально устанавливаются в алундовый тигель и заливаются свинцом или висмутом так, чтобы легкоплавкий металл полностью покрывал эти пластины. Тигель устанавливается в молибденовый контейнер, закры-

вающийся притертой крышкой. Этот контейнер помещается в графитовый контейнер с завинчивающейся крышкой, который устанавливается в печь. После вакуумирования и последующего напуска в систему аргона температура печи с заданной скоростью нагрева поднимается до запланированной.

При этой температуре производится выдержка в течение 24 ч, после чего следует быстрое охлаждение образцов. Определение концентрации растворенных в железе элементов проводится методами химического или атомно-эмиссионного анализа и при помощи растрового электронного микроскопа с учетом распределения элементов по объему металлической матрицы образца.

Определение содержания свинца и висмута в пластинах после насыщения показало следующие результаты: при температурах 1400, 1425, 1450, 1475, 1500 и 1525 °С – 0,0058; 0,0085; 0,011; 0,0135; 0,0135; 0,0165 мас. % висмута и 0,006; 0,0105; 0,0195; 0,0215; 0,026; 0,0295 мас. % свинца соответственно. Это содержание сопоставимо с указанной выше погрешностью анализа. Все же полученный результат позволяет заключить, что при температуре, близкой к плавлению, растворимость висмута в твердом железе примерно на порядок меньше, чем в жидком. Это вызывает выделение висмута из раствора в процессе кристаллизации. Такое заключение согласуется с результатами металлографического анализа, который показывает наличие в автоматной стали включений висмута размером в десятки микрометров, расположенных по границам зерен структуры литого металла.

Выводы

По результатам этих экспериментов рассчитаны кинетические параметры растворения висмута и свинца в железе. Изучена растворимость свинца и висмута в твердом металле и в металлических

расплавах в интервале температур 1400–1700 °С с шагом 25 °С.

Результаты проделанных экспериментальных и теоретических работ позволяют уточнить и определить положение линий фазовых равновесий диаграмм состояния двойных систем Fe–Pb и Fe–Bi.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-00638.

Литература

1. Гольдштейн, Я.Е. Конструкционные стали повышенной обрабатываемости / Я.Е. Гольдштейн, А.Я. Заславский. – М.: Металлургия, 1977. – 248 с.
2. Заславский, А.Я. Современные автоматные стали. Состав, включения, свойства / А.Я. Заславский. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2005. – 206 с.
3. Рябов, А.В. Автоматные стали с висмутом. Особенности производства / А.В. Рябов. – Челябинск: ИЦ ЮУрГУ, 2009. – 140 с.
4. Рябов, А.В. О возможности получения новой легкообрабатываемой коррозионностойкой стали / А.В. Рябов, И.В. Чуманов // *Электрометаллургия*. – 2012. – № 2. – С. 33–35.
5. Wenzel, W. Metallurgische Möglichkeiten zur Entfernung unerwünschter metallischer Begleitelemente aus Eisenschmelzen / W. Wenzel, S. Krauss // *Freiberger Forschungshefte*. – 1977. – В. – Nr. 192. – S. 11–16. (Реферативный журнал «Металлургия», 1978, реф. 1A122).
6. Tsukihashi, F. Activity Coefficient of Bismuth and Lead in Carbon Saturated Iron / F. Tsukihashi, A. Suzuki, N. Sano // *Steel Research*. – 1996. – Vol. 67, no. 2. – P. 35–38.
7. Entwicklung eines bismutlegierten Hochleistungsautomatenstahls / B. Reh, U. Finger, W. Voigt, W. Schulz // *Neue Hütte*. – 1986. – Jg. 31. – H. 9. – S. 327–330.

Рябов Андрей Валерьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры общей металлургии, Южно-Уральский государственный университет, филиал в г. Златоусте. 456209, Челябинская обл., г. Златоуст, ул. Тургенева, 16. Тел.: (3513)665829. E-mail: avrmetall@ya.ru.

SOLUBILITY OF LEAD AND BISMUTH IN LIQUID AND SOLID IRON

A.V. Ryabov, *South Ural State University, Zlatoust Branch, Zlatoust, Chelyabinsk region,
Russian Federation, avrmetall@ya.ru*

The paper presents experimental data on kinetic characteristics of the process of solution of bismuth and lead in liquid and solid iron at various temperatures and gas phase pressures and solubility of bismuth and lead in liquid and solid pure iron at different temperatures. Analytical dependences of solubility of these elements in pure iron on temperature are also obtained for both liquid and solid state.

Keywords: solubility, bismuth, lead, iron.

References

1. Gol'dshteyn Ya.E., Zaslavskii A.Ya. *Konstruksionnye stali povyshennoy obrabatyvaemosti* [Structural Steels with Increased Machinability]. Moscow, Metallurgiya, 1977. 248 p.
2. Zaslavskii A.Ya. *Sovremennye avtomatnye stali. Sostav, vklyucheniya, svoystva* [Modern Free-Machining Steels. Composition, Inclusions, Properties]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2005. 206 p.
3. Ryabov A.V. *Avtomatnye stali s vismutom. Osobennosti proizvodstva* [Free-Machining Steels with Bismuth. Production Features]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2009. 140 p.
4. Ryabov A.V., Chumanov I.V. On Possibility of Production of a New Free-Machining Corrosion-Resistant Steel [O vozmozhnosti polucheniya novoy legkoobrabatyvaemoy korroziionnostoykoy stali]. *Elektrometallurgiya*, 2012, no. 2, pp. 33–35.
5. Wenzel W., Krauss S. Metallurgische Möglichkeiten zur Entfernung unerwünschter metallischer Begleitelemente aus Eisenschmelzen. *Freiberger Forschungshefte*, 1977, B, no. 192, pp. 11–16.
6. Tsukihashi F., Suzuki A., Sano N. Activity Coefficient of Bismuth and Lead in Carbon Saturated Iron. *Steel Research*, 1996, vol. 67, no. 2, pp. 35–38.
7. Reh B., Finger U., Voigt W., Schulz W. Entwicklung eines bismutlegierten Hochleistungsautomatenstahls. *Neue Hütte*, 1986, vol. 31, no. 9, pp. 327–330.

Поступила в редакцию 7 октября 2013 г.