Известия Челябинского научного центра, вып. 4, 2000 г.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669: 536.777.001

РАСТВОРИМОСТЬ ВИСМУТА В ЖИДКОМ ЖЕЛЕЗЕ

А.В. Рябов, Д.Я. Поволоцкий, С.А. Арчугов
e–mail: Povol@met.susu.ac.ru

Южно–Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

Статья поступила 11 сентября 2000 г.

Производство автоматной стали, легированной свинцом, теллуром, селеном для улучшения ее обрабатываемости резанием и повышения эффективности работы металлорежущих станков связано с трудно устранимыми экологическими проблемами вследствие высокой токсичности этих элементов. К тому же, селен и теллур имеют высокую стоимость. Весьма эффективным заменителем этих элементов является висмут. Предельно допустимая концентрация его в атмосфере рабочей зоны составляет 0,50 *мг*/*м*^{3} [1], тогда как для свинца она равна 0,01 *мг*/*м*^{3} [2], т. е. в 50 раз меньше. Поэтому висмут получил широкое применение в странах с развитым автомобилестроением — Японии, США, ФРГ, Италии — особенно в 90–е годы. Это определяет интерес к системе Fe—Bi. Отсутствие надежных данных о растворимости висмута в железе определило постановку настоящего исследования.

Сложность определения растворимости висмута вызвана в значительной мере тем, что уже при 1560 °С упругость его пара достигает 1 *атм* (101,3 *кПа*). В связи с этим, для предотвращения быстрого удаления висмута в газовую фазу в реакционной зоне необходимо поддержание давления, превышающего упругость пара висмута. Кроме того, даже при избыточном давлении висмут очень быстро испаряется с открытой поверхности, чему способствует интенсивная конвекция инертного газа. Поэтому в качестве второй основной предпосылки при выборе установки нужно учитывать необходимость герметизации реакционного объема.

Установка, на которой проводились эксперименты, включает в себя микропечь повышенного давления, программатор температуры и газовую систему. В качестве регулятора температуры использовался стандартный терморегулятор РИФ–101, реализующий пропорционально–интегрально–дифференциальный (ПИД) закон регулирования.

Для исследования были выбраны карбонильное железо и чистый висмут (марки Ви–0).

Все опытные данные получены при насыщении через газовую фазу в закрытом молибденовом контейнере, установленном в микропечи. Калибровка термопары печи проводилась через каждые 4—5 опытов в таком же контейнере, но с просверленной крышкой. В алундовый тигель, установленный на дне контейнера, помещали таблетку, спрессованную из порошка железа, после чего вблизи предполагаемой температуры плавления при управлении через программатор начинали медленный нагрев со скоростью 0,01 *мВ*/10 *с*, что соответствовало примерно 3,6 °С/*мин*. Момент плавления хорошо отмечался визуально через отверстие в крышке.

Высота установки контейнера в печи была выбрана таким образом, чтобы температура его нижней части на 1—2 °С превышала температуру верха. Этим исключалась возможность конденсации паров висмута внизу и осуществлялся непосредственный контакт газообразного висмута с металлом в тигле. При этом газовая фаза в нижнем тигле состояла практически только из висмута, который вследствие высокой плотности вытеснял из тигля гелий.

Все эксперименты проводили по единой схеме. Карбонильное железо помещали в алундовый тигель, висмут — в молибденовый. Молибденовый тигель с висмутом помещали над корундовым тиглем на молибденовом стаканчике, который одновременно центрировал оба тигля. Контейнер закрывали притертой крышкой и помещали в печь. После вакуумирования и напуска

инертного газа (гелий) программатор с постоянной скоростью нагрева выводил печь на заданную температуру и поддерживал ее в течение необходимого времени. При отключении питания остывание контейнера от 1600 до 1500 °С происходило за время порядка 10—20 *с*, чему способствовали большая плотность сжатого гелия и практическая безынерционность нагревателя. Таким образом, можно говорить если не о закалке сплава, то, во всяком случае, о таком быстром его охлаждении, при котором не успевали локализоваться и всплыть на поверхность достаточно крупные для этого капли висмута.

Предварительно были проведены опытные плавки, по результатам которых установлено, что в процессе выдержки при температуре 1600 °С максимальное постоянное содержание висмута в железе достигалось через 25—30 *мин*. В дальнейших опытах время насыщения было принято 60 *мин*.

При каждой температуре было проведено по два опыта. Содержание висмута в железе в каждой паре опытов различалось на ± 0,002—0,003 %, или на 1,2—2,1 % относительных.

Средние значения концентрации висмута при температуре 1550, 1575 и 1600 °С были, соответственно, следующие (мас. %): 0,144; 0,157; 0,171. Эти результаты удовлетворительно согласуются с расчетами.

Согласно теории регулярных растворов:

$$RT\ \ln f_{\mathrm{Bi}} = \Delta H_{\mathrm{Fe-Bi}}(1-x_{\mathrm{Bi}})^2, \tag{1}$$

где f_{Bi} — коэффициент активности для стандартного состояния чистый жидкий висмут; $\Delta H_{\mathrm{Fe-Bi}}$ — энергия смешения висмута и железа; x_{Bi} — атомная доля компонента висмута (в данном случае растворимость).

Преобразование выражения (1) дает:

$$\lg x_{\mathrm{Bi}} = -\frac{\Delta H_{\mathrm{Fe-Bi}}}{2{,}303RT}(1-x_{\mathrm{Bi}})^2. \tag{2}$$

Активность висмута в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с чистым висмутом, можно принять равной 1. К тому же, учитывая низкое содержание висмута в растворе, без большой ошибки можно принять $(1-x_{\mathrm{Bi}})^2 = 1$. Тогда зависимость предельной растворимости от температуры определяется выражением:

$$\lg x_{\mathrm{Bi}} = -\frac{\Delta H_{\mathrm{Fe-Bi}}}{2{,}303RT}. \tag{3}$$

С учетом энергии смешения Fe и Bi, полученной при подстановке экспериментальных значений x_{Bi} в (3), это уравнение принимает вид:

$$\lg x_{\mathrm{Bi}} = -\frac{119469}{19{,}145T}. \tag{4}$$

Согласно теории квазирегулярных растворов коэффициент активности растворенного в железе висмута определяется выражением:

$$RT\ \ln f_{\mathrm{Bi}} = \Delta H'_{\mathrm{Fe-Bi}}(1-x_{\mathrm{Bi}})^2\left(1-\frac{T}{\tau}\right), \tag{5}$$

где τ — эмпирический коэффициент, формально равный температуре, при нагреве до которой раствор становится идеальным. Растворы на основе железа и никеля хорошо описываются этой теорией при $\tau = 7000$ К [3].

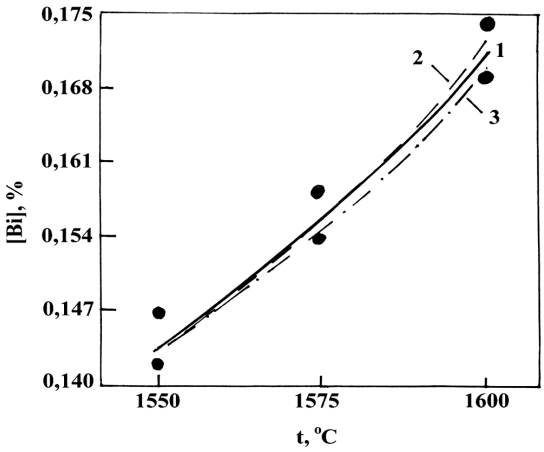
Несложные преобразования (5) приводят к выражению:

$$\ln x_{\mathrm{Bi}} = -\frac{\Delta H'_{\mathrm{Fe-Bi}}}{19{,}45T}\left(1-\frac{T}{\tau}\right), \tag{6}$$

из которого определяется значение $\Delta H'_{\mathrm{Fe-Bi}}$ и температурные зависимости растворимости.

Корреляционный анализ экспериментальных данных показал, что в изученном интервале температуры зависимость от нее растворимости висмута в железе (рисунок, кривая 1) логарифмическая. Она описывается уравнением (7).

$$\lg[\mathrm{Bi},\ мас.\%] = -\frac{5100}{T} - 1{,}955\,. \qquad (7)$$



Зависимость растворимости висмута в железе от температуры по экспериментальным данным (точки и 1) и расчетные по теории растворов:

2 — регулярных; 3 — квазирегулярных

Коэффициент корреляции этой зависимости $r = 0{,}97$ при его дисперсии $\sigma_r = 0{,}012$, что свидетельствует о достоверности найденной связи.

Сопоставление результатов теоретических расчетов с полученными экспериментальными данными совпадают и свидетельствуют о повышении растворимости висмута в жидком железе с повышением температуры.

Так как повышение температуры отдельных опытов вызывало повышение упругости пара висмута, при постоянном давлении полученный результат может качественно отличаться, т. е быть обратным.

Растворимость висмута в жидком железе при постоянном давлении, равном 1 *атм* (101,3 *кПа*) можно определить из уравнения (8) в предположении выполнимости закона Генри во всем интервале концентраций висмута от 0 до предельной растворимости:

$$x_{\mathrm{Bi}}(1\,атм) = \frac{x_{\mathrm{Bi,\,нас}}}{p_{\mathrm{Bi,\,атм}}}\,. \qquad (8)$$

При подстановке в уравнение (8) данных определения растворимости висмута и упругости его паров получили зависимость, которая описывается уравнением (9).

$$\lg[\mathrm{Bi},\ мас.\%] = -\frac{4687}{T} - 3{,}387\,. \qquad (9)$$

Как видно, при постоянном давлении с повышением температуры растворимость висмута в жидком железе уменьшается.

Кажущееся противоречие изменения растворимости висмута при переменном и постоянном давлении устраняется при учете изменения энтальпии испарения висмута. Из уравнений (6) и (8) с использованием уравнения Клаузиуса–Клапейрона можно получить:

$$\lg x_{\mathrm{Bi}}(1\ атм) = \frac{-\Delta H'_{\mathrm{Fe-Bi}} + \Delta H_{\mathrm{Bi,\,исп}}}{2{,}303RT} + \mathrm{const}\,.$$

При подстановке сюда значений $\Delta H_{\text{Bi, исп}} = 187{,}5$ *кДж/моль* [4] и $\Delta H'_{\text{Fe}-\text{Bi}}$, найденных из (6) 97761 *Дж/моль*, оказывается, что, числитель имеет положительный знак. Этим и обусловлено уменьшение его растворимости при постоянном давлении $P_{\text{Bi}} = 1$ *атм*.

Заключение

Произведена теоретическая оценка и экспериментально определена растворимость висмута в жидком железе. Опытные данные удовлетворительно согласуются с расчетными.

Список литературы

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I—IV групп: Справ. изд. / А.Л. Бандман, Н.В. Волкова, Т.Д. Грехова и др. — Л.: Химия, 1989. — 592 с.
2. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I—IV групп: Справ. изд. / А.Л. Бандман, Г.А. Гудзовский, Л.С. Дубейковская и др. — Л.: Химия, 1988. — 512 с.
3. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. — М.: Металлургия, 1987. — 272 с.
4. Полывянный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. — Алма–Ата: Наука, 1989. — 316 с.