

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ВИСМУТА В НИКЕЛЕ

А.В. Рябов, Е.А. Трофимов

IMPROVEMENT OF EXPERIMENTAL TECHNIQUE FOR STUDYING BISMUTH SOLUBILITY IN NICKEL

A.V. Ryabov, E.A. Trofimov

С целью изучения возможности образования твёрдых растворов висмута в никеле и его сплавах разработана и опробована методика насыщения твёрдого металла висмутом через газовую фазу. В ходе исследования не удалось обнаружить заметного растворения висмута в никеле. Показано, что при общем содержании висмута в никеле менее 1 мас. % висмут выделяется по границам зёрен сплава в форме Ni₃Bi.

Ключевые слова: никель, висмут, растворимость элементов.

In order to study the possibility of bismuth solid solution formation in nickel and nickel alloys, a technique of saturation of solid metal with bismuth through the gas phase was developed and tested. The study found no appreciable dissolution of bismuth in nickel. If total bismuth content in nickel was less than 1 wt. %, Ni₃Bi precipitates formed along the alloy grain boundaries.

Keywords: nickel, bismuth, solubility of elements.

Висмут в никеле и сплавах на его основе является вредной примесью. При том, что в жидком никеле растворимость висмута неограниченна, он нерастворим или крайне малорастворим в твёрдом металле, и локализуется по границам зёрен. Рис. 1 демонстрирует результаты процесса выделения висмута из никелевого расплава при его кристаллизации и остывании.

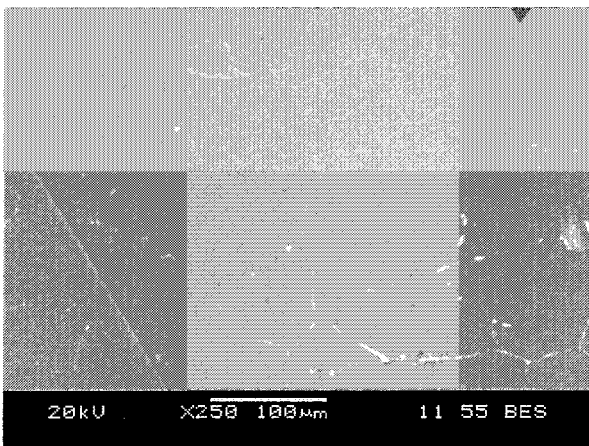


Рис. 1. Микрофотография висмутосодержащих выделений на границах зёрен никеля

В результате уже при содержании висмута 0,002-0,005 % никелевые сплавы легко разрушаются при горячей обработке давлением. При этом на такие свойства, как электропроводность и теплопроводность, висмут не оказывает заметного влияния.

В литературе имеется обширный материал по влиянию висмута на свойства никеля и его сплавов, неплохо изучена линия ликвидус системы Ni-Bi (работы P. Nash [1], P. Feschotte и J.M. Rosset [2], G. Hägg и G. Funke [3]), однако почти не изучены физико-химические особенности процесса образования твёрдого раствора висмута в никеле и его сплавах. В частности, неясными остаются вопросы о том, может ли висмут образовывать такие растворы и если да, то в каких количествах висмут может переходить в твёрдый раствор на основе никеля и как это количество зависит от температуры.

Целью настоящей работы стала разработка методики экспериментального исследования растворимости висмута в твёрдом никеле и твёрдых никелевых сплавах в широком интервале температур, определение возможности выделения висмута из твёрдого раствора при перепадах температур, а также определение того, в каких формах выделяется висмут по границам зёрен никелевых сплавов.

Сложность экспериментального изучения растворения висмута в никеле и никелевых сплавах связана как с высокой растворимостью никеля в жидком висмуте, так и с высокой летучестью висмута при температурах свыше 1000 °С.

Высокая растворимость никеля в жидком висмуте делает нецелесообразным применение для определения величины растворимости способа, основанного на непосредственном контакте твердой (Ni) и жидкой (Bi) фаз.

Учитывая высокую летучесть висмута при температурах исследования, можно рекомендовать

использование метода, основанного на насыщении твердого сплава висмутом через газовую фазу.

Учитывая вышесказанное, установка для проведения экспериментов должна позволять нагревать образцы до высоких температур (до 1500 °С и выше - если речь идёт о тугоплавких никелевых сплавах) и поддерживать постоянство температуры в течение заданного периода времени, при этом необходимо обеспечить герметизацию рабочего пространства печи, возможность достижения высокого давления в реакционной зоне, возможность быстрого закалывания образца по окончании опыта.

Всем этим требованиям удовлетворяет установка, созданная С.А. Арчуговым и В.В. Дьячуком на кафедре физической химии ЮУрГУ. Установка включает в себя микропечь повышенного давления, программатор температуры и газовую систему. В качестве регулятора температуры используется стандартный терморегулятор РИФ-101, реализующий пропорционально-интегрально-дифференциальный (ПИД) закон регулирования.

Как уже было сказано, использованная ранее методика [4] для определения растворимости висмута в твёрдом железе непригодна ввиду значительной растворимости твёрдого никеля в жидком висмуте (что делает нецелесообразным контакт твёрдого никеля с висмутовым расплавом).

Опираясь на возможности, предоставляемые конструкцией этой установки, нами разработана методика изучения растворимости висмута в твёрдом никеле и его сплавах. Методика включает насыщение металлических пластин висмутом через газовую фазу (давление 0,202 МПа, аргон) в закрытом молибденовом контейнере с плотно притертой крышкой.

Эксперименты проводятся по следующей схеме. Пластины никеля (толщиной менее 1 мм) помещаются в алундовый тигель, висмут - в мо-

либденовый. Молибденовый тигель с висмутом располагается над алундовым тиглем на столике из молибденовой жести (рис. 2, а).

Молибденовый контейнер закрывается притертой крышкой. Этот контейнер затем помещается в графитовый контейнер с завинчивающейся крышкой, который ставится в печь. После вакуумирования и последующего напуска в систему аргона включается программатор, который с заданной скоростью нагрева выводит печь до необходимой температуры (из интервала 1000-1430 °С), при которой производится выдержка в течение 24 часов с последующим быстрым охлаждением (при отключении питания остывание контейнера на 100 °С происходит за время порядка 10-20 с, чему способствует большая плотность сжатого газа и практическая безынерционность нагревателя).

Контейнер в печи устанавливается таким образом, чтобы температура его нижней части на 1-2 °С превышала температуру верха. Этим исключается возможность конденсации паров висмута на поверхности металла. При этом газовая фаза в нижнем тигле в значительной степени состоит из висмута, который вследствие высокой плотности вытесняет газ из тигля.

Калибровку термопары печи необходимо проводить через каждые 4-5 опытов в таком же контейнере, но с просверленной крышкой (рис. 2, б). В алундовый тигель, установленный на дне контейнера, помещается таблетка, спрессованная из порошка металла с температурой плавления, близкой к температуре экспериментов, после чего вблизи предполагаемой температуры плавления при управлении через программатор начинается медленный нагрев со скоростью 0,01 мВ/10 с, что соответствует примерно 3,6 °С/мин. Момент плавления хорошо фиксируется визуально через отверстие в крышке.

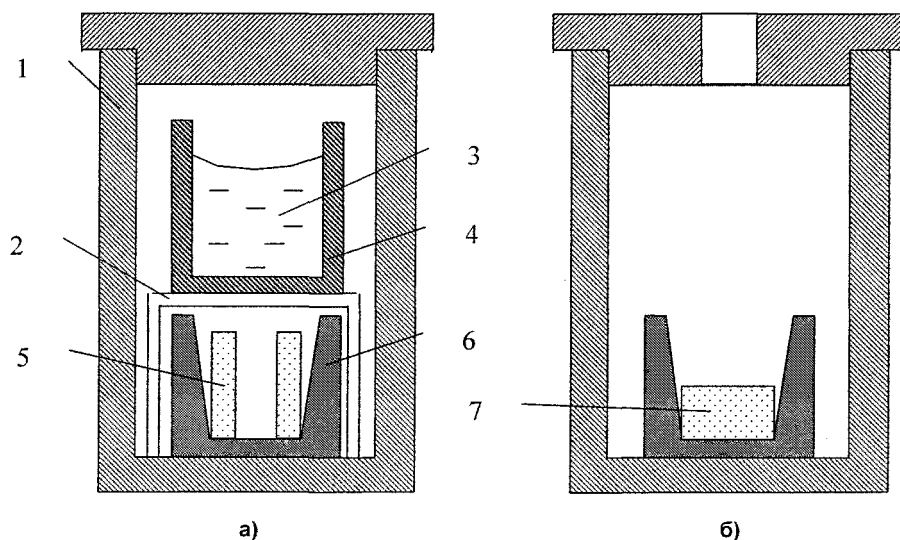


Рис. 2. Установка тиглей для опытов (а) и градуировки термопары (б): 1 – молибденовый контейнер с притертой крышкой; 2 – столик из молибденовой жести; 3 – расплав висмута; 4 – молибденовый тигель; 5 – никелевые пластины; 6 – алундовый тигель; 7 – таблетка из порошка эталонного металла

Атомно-абсорбционный анализ содержания висмута в никелевых пластинах после попыток насыщения висмутом показал результат, сопоставимый с погрешностью анализа. Таким образом, ответ на вопрос о возможности образования в системе Ni-Bi твёрдого раствора на основе никеля в ходе проведённых экспериментов не был получен, что не исключает возможности применения разработанной методики для никелевых сплавов с большей растворимостью висмута.

С целью получения ответа на этот вопрос были проведены другие эксперименты, основным содержанием которых стала выплавка в алундовых тиглях (индукционная печь, температура ~ 1500-1530 °С), в восстановительной атмосфере и на воздухе образцов сплава Ni-Bi (1 мас. %). По достижении нужной для расплавления 10 г шихты температуры, тигли с образцами выдерживались в течение 3 мин, печь отключалась, образцы закаливались на воздухе (время охлаждения от 1500 до 600 °С составляло менее 2 мин), тигли разбивались и слитки очищались от остатков тиглей.

С целью уточнения информации о результатах окисления сплава Ni-Bi был проведён эксперимент с засыпанием на поверхность металлического зеркала 0,4 г порошка NiO после достижения температуры плавления.

Полученные слитки металла разрезались вдоль, и поверхность разреза полировалась. Полированная поверхность разрезов исследовалась посредством растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с целью микрорентгеноспектрального определения качественного и количественного состава включений, образовавшихся в металле.

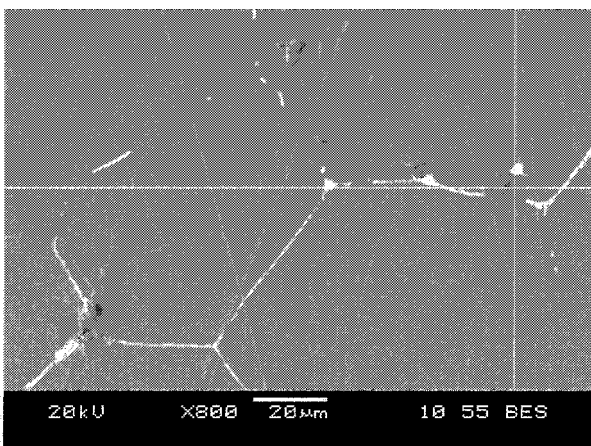


Рис. 3. Микрофотография образца сплава Ni-Bi (1 мас. %), выплавленного в окислительных условиях. Светлые включения – NiBi, тёмные – NiO

Во всех изученных образцах на границах зёрен обнаружены выделения висмутсодержащей

фазы, которую, судя по её составу, а также имеющимся данным о диаграмме состояния системы Ni-Bi, можно уверенно идентифицировать как NiBi нестехиометрического состава (содержание никеля ~ 50-55 ат. %). В образцах, подвергавшихся окислению, обнаруживаются также включения NiO. Зачастую эти включения контактируют с висмутсодержащей фазой (рис. 3), однако между этими двумя типами включений, насколько позволяют судить результаты, всегда существует чёткая граница. Отсутствие оксидных включений с заметным участием висмута позволяет прийти к заключению, что висмут в составе никелевого расплава в условиях эксперимента не окисляется.

Наконец, микрорентгеноспектральный анализ зёрен металла во всех исследованных образцах не позволил обнаружить в их составе примеси висмута (как, впрочем, и других примесей).

Выводы

1. Разработана и испытана методика исследования растворимости висмута в твёрдых сплавах на основе никеля.

2. Полученные в ходе проведённых исследований результаты не позволяют делать однозначных утверждений о том, растворим ли висмут в твёрдом никеле, в каких количествах висмут может образовывать твёрдый раствор с никелем, и как это количество зависит от температуры.

3. Показано, что при общем содержании висмута в никеле менее 1 мас. % висмут выделяется по границам зёрен сплава в форме NiBi. Дополнительно продемонстрировано, что при общем содержании висмута в никеле менее 1 мас. % введённый в сплав кислород не окисляет висмут.

Работа осуществлена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, а также при поддержке РФФИ, грант № 10-08-96033-р_урал_a.

Литература

1. *Binary Alloy Phase Diagrams. Second Edition / Ed. T.V. Massalski. — Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. — Vol. 1. — P. 768-769.*
2. *Feschotte, P. Equilibres de phases dans le systeme binaire nickel-bismuth / P. Feschotte, J. M. Rosset // Journal of the Less-Common Metals. — 1988. — Vol. 143. — P. 31-37.*
3. *Хансен, М. Структуры двойных сплавов: справ. / М. Хансен, К. Андерко; пер. с англ. П.К. Новика и др.; под ред. И.И. Новикова, И.Л. Рогельберга. — М.: Металлургиздат, 1962. — Т. 1. — 608 с.*
4. *Рябов, А.В. Определение растворимости висмута в железе при температуре 1500... 1600 °С / А.В. Рябов, Д.Я. Поволоцкий, С.А. Арчуглов // Известия вузов. Черная металлургия. — 2001. — № 7. — С. 3-6.*

Поступила в редакцию 7 сентября 2010 г.