

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВОВ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Bi–Ag–Zn

Е.А. Трофимов, Г.Г. Михайлов

RESEARCH OF COMPOSITION OF PHASES FORMED IN Bi–Ag–Zn SYSTEM

E.A. Trofimov, G.G. Mikhailov

Экспериментально исследован процесс образования интерметаллических фаз в системе Bi–Ag–Zn в условиях существования металлического расплава на основе висмута. Получены данные о форме, размерах, строении и составе интерметаллических включений, относящихся к системе Ag–Zn, образующихся в металлическом висмуте.

Ключевые слова: расплав висмута, цинк, серебро, интерметаллические включения.

The experimental research of the process of intermetallic phases formation in the Bi–Ag–Zn system under the condition of bismuth-base metal melt existence is carried out. The information on the shape, sizes, structure and composition of intermetallic inclusions in metal bismuth is received.

Keywords: bismuth melt, zinc, silver, intermetallic inclusions.

При производстве висмута, на стадии рафинирования, основным способом удаления серебра из черного расплава является способ, основанный на введении металлического цинка. В ходе взаимодействия в металлическом расплаве образуются химически прочные, нерастворимые в висмуте интерметаллические соединения, переходящие в удаляемую в процессе рафинирования висмута пену.

При этом до настоящего времени не проводилось систематического исследования фазовых равновесий, реализующихся между металлическим расплавом на основе висмута и интерметаллическими фазами, образующимися в ходе взаимодействия цинка и серебра, растворённых в висмуте. Проведение такого рода анализа методом построения поверхностей растворимости компонентов в металле (ПРKM) [1] требует предварительных данных о составе веществ, образующихся в ходе исследуемых взаимодействий.

Возможности использования с этой целью данных о составе образующейся в ходе рафинирования пены ограничены, поскольку состав черного висмута сложен, что не позволяет исследовать результаты процесса образования интерметаллидов в широком интервале составов избранных элементов в условиях отсутствия влияния прочих составляющих расплава.

В связи с этим в ходе настоящей работы было проведено экспериментальное исследование составов включений, образующихся в системе Bi–Ag–Zn.

Для изучения результатов процесса взаимодействия компонентов металлических расплавов в ходе настоящего исследования использована модификация методики, описанной в работе [2] и основанной на исследовании состава, размеров и формы включений сложных веществ, образующихся в жидком металле в условиях градиента концентрации примесей.

На первой стадии эксперимента были приготовлены растворы цинка (~ 10 %) и серебра (~ 23 %) в расплаве висмута. Раствор цинка приготовлен в ходе выдержки принудительно погружённых гранул цинка (ч) в расплавленном висмуте (ТУ 6-09-3616-82) при $T = 500$ °С. Для предотвращения окисления цинка использовался защитный флюс – расплав $ZnCl_2$. Аналогично, но без защитного флюса, готовился раствор серебра (марка Ср 999) в висмуте. Выплавка растворов осуществлялась в стеклянных пробирках, внутренний диаметр которых составлял величину порядка 9 мм. Таким образом, после охлаждения пробирок на воздухе, их разбивания и освобождения металла от остатков стекла были получены цилиндрические слитки растворов. Вместе с ними в стеклянной пробирке без флюса был выплавлен аналогичный слиток висмута без добавок.

Слитки растворов были разрезаны на цилиндры высотой 3–5 мм. Слиток висмута был разрезан на три цилиндрические части высотой 3, 6 и 9 мм.

Полученные слитки размещались в чистые стеклянные пробирки в следующей последова-

тельности: на дно закладывались цилиндры раствора цинка в висмуте, затем цилиндры висмута без добавок, затем цилиндрические слитки раствора серебра. Поверх слитков размещался графитовый цилиндр длиной порядка 1 см и диаметром, равным внутреннему диаметру пробирки. Оставшаяся часть пробирки засыпалась молотым графитом.

Три подготовленных таким образом пробирки отличались друг от друга количеством висмута, разделявшего растворы серебра и цинка.

Горизонтально закреплённые пробирки нагревались электроплитой до расплавления металла, а затем выдерживались на расстоянии от плиты, позволяющем поддерживать температуру пробирок порядка 350 °С в течение двух минут. Горизонтальное расположение пробирок было выбрано во избежание перемешивания металла при расплавлении вследствие выдавливания расплавленного металла вверх под давлением нерасплавившейся его части.

После выдержки пробирки быстро охлаждались и разбивались. Полученные слитки металла разрезались вдоль, и поверхности разреза полировались. Полированные поверхности разрезов исследовались посредством растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6460LV с целью микрорентгеноспектрального определения качественного и количественного состава включений, образовавшихся в металле.

Результаты электронно-микроскопического исследования продемонстрировали изменение состава интерметаллических включений вдоль исследованных образцов.

Обнаруженные включения содержат в своём составе небольшое количество висмута, а некоторые не содержат его совсем, что позволяет сделать выводы как об отсутствии в системе Bi–Ag–Zn

тройных интерметаллических соединений, образующихся в условиях эксперимента, так и об отсутствии существенной растворимости висмута в интерметаллидах системы Ag–Zn.

При этом на всех изученных участках микрорентгеноспектральный анализ не выявил наличия примесей в составе металлической матрицы. Согласно полученным результатам она представляет собой чистый висмут.

Представление о внешнем виде включений, относящихся к системе Ag–Zn, обнаруженных в исследованных образцах, позволяет получить микрофотографии, представленные на рис. 1. Количественная информация, полученная в результате микрорентгеноспектрального исследования этих включений, представлена на диаграмме (рис. 2). Полученные данные сопоставлены с диаграммой состояния системы Ag–Zn, приведённой в справочнике [3] по данным K.W. Andrews, H.E. Davies, W. Hume-Rothery и C.R. Oswin (1940–1941 гг.).

Результаты демонстрируют образование в условиях эксперимента всех фаз, представленных на диаграмме состояния.

Можно заметить, что составы фаз, полученных в ходе экспериментов, несколько расходятся с представлением о границах фаз, демонстрируемых приведённой на рис. 2 диаграммой состояния. Едва ли не большая часть полученных составов относится к областям двухфазного равновесия на диаграмме. Следует, однако, отметить, что имеющиеся в литературе данные о диаграмме состояния системы Ag–Zn достаточно неоднозначны. Современные данные отсутствуют, а приводимые в справочниках результаты относятся к исследованиям, осуществлённым в период с 1927 по 1941 годы (помимо вышеперечисленных авторов Е.А. Owen и I.G. Edmunds, Б.Г. Петренко).

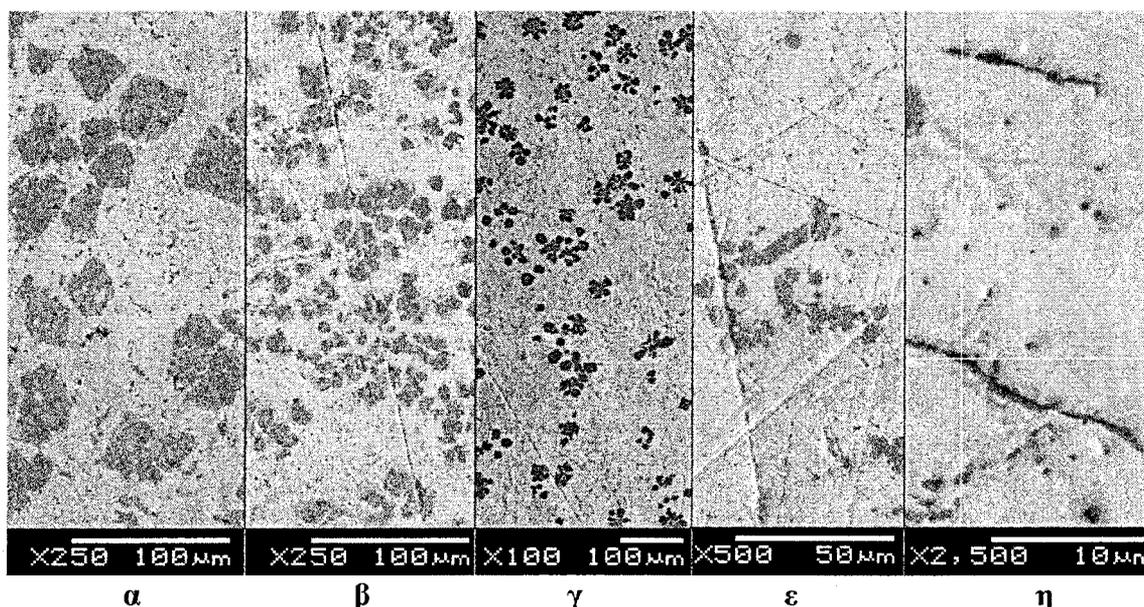


Рис. 1. Микрофотографии, демонстрирующие внешний вид включений различных фаз, относящихся к системе Ag–Zn, обнаруженных в висмуте

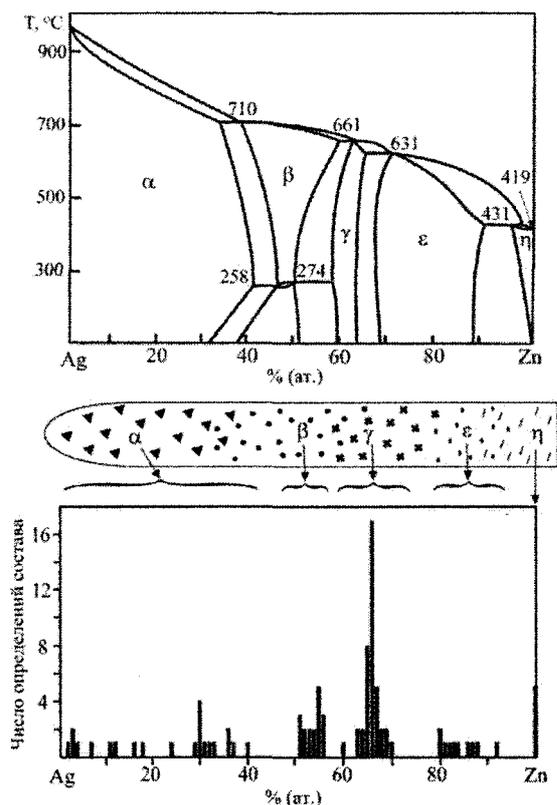


Рис. 2. Результаты определения состава интерметаллических включений в сопоставлении с диаграммой состояния системы Ag-Zn

Исследование состава интерметаллических включений в некоторых областях изученных образцов позволило обнаружить их гетерогенность. В качестве примера на рис. 3 представлены результаты исследования одного из включений такого рода.

При этом внутренняя часть исследованных гетерогенных включений состоит из фаз с относительно высоким содержанием серебра. В зависимости от местонахождения включения это может быть α - или β -фазы. Состав периферии гетерогенного включения в зависимости от его локализации обычно соответствует γ - или ϵ -фазам.

Выводы

Осуществлено экспериментальное исследование процесса образования интерметаллических фаз в системе Bi-Ag-Zn в условиях существования металлического расплава на основе висмута. Получена дополнительная информация о форме, размерах, строении и составе интерметаллических включений, относящихся к системе Ag-Zn, в металлическом висмуте. Результаты экспериментов сопоставлены с литературными данными.

Работа проведена по научной программе Министерства образования и науки РФ «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2011

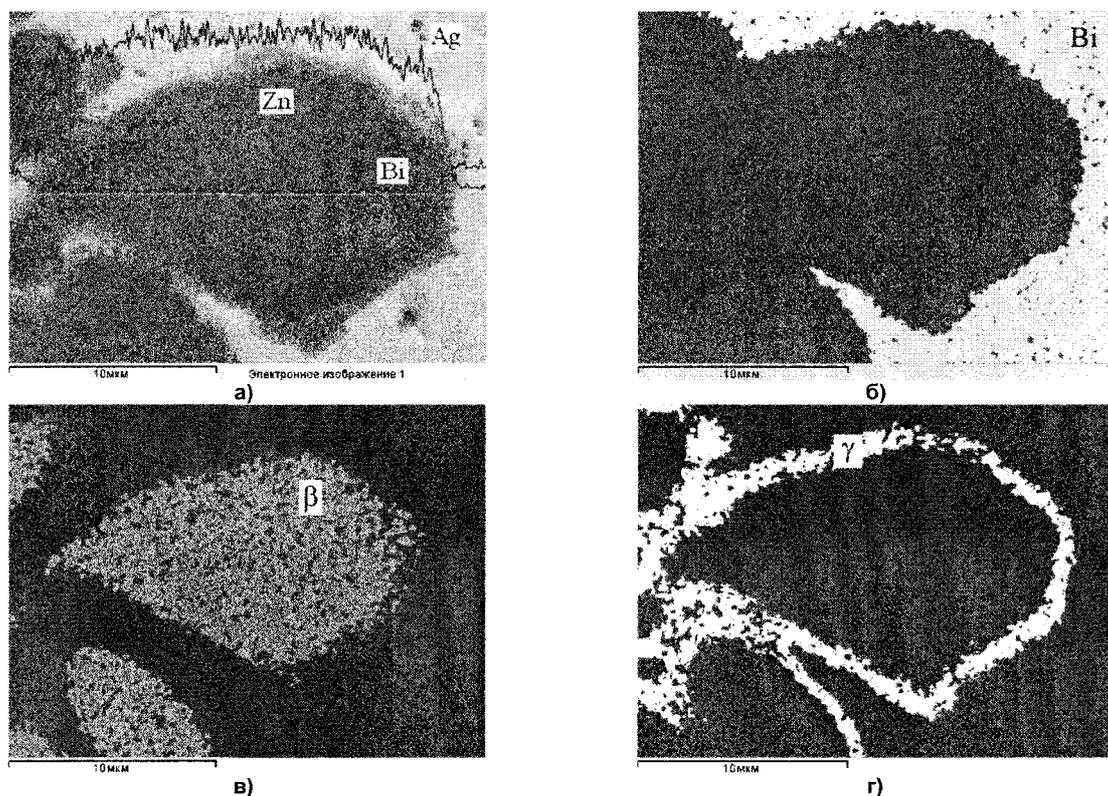


Рис. 3. Результаты исследования гетерогенного интерметаллического включения: а – микрофотография с наложенными спектрами, иллюстрирующими изменение состава включения вдоль выделенной прямой линии: верхний спектр – серебро, средний – цинк, нижний – висмут; б, в и г – выделенные более светлым фоном отдельные фазы на представленной микрофотографии: металл (Bi), $Ag_{0,45}Zn_{0,55}$ (β -фаза) и $Ag_{0,34}Zn_{0,66}$ (γ -фаза) соответственно

годы)», код проекта – 375 (10955), а также при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Челябинской области (грант 10-03-96061-р_урал_а).

Литература

1. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов,

Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издательский дом МИСиС. – 2009. – 520 с.

2. Поволоцкий, Д.Я. Раскисление стали / Д.Я. Поволоцкий. – М.: Металлургия. – 1972. – 208 с.

3. Binary Alloy Phase Diagrams / Ed. T.B. Massalski. – Second Edition. – Ohio: ASM International, Materials Park, 1990. – Vol. 1. – P. 117–118.

Поступила в редакцию 21 февраля 2011 г.