

# РАСТВОРИМОСТЬ ЛЕГКОПЛАВКИХ, ЛЕГКООКИСЛЯЮЩИХСЯ И ЛЕГКОИСПАРЯЮЩИХСЯ ЭЛЕМЕНТОВ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

**А.В. Рябов**

Экспериментально определена растворимость висмута и свинца в тройных сплавах железа с кремнием, никелем, марганцем и хромом при температуре 1600 °С. Изучены растворимости висмута в сплавах железа с хромом (до 24,14 %), марганцем (до 5,02 %), кремнием (до 2,78 %), никелем (до 12,68 %) и свинца в сплавах железа с хромом (до 15,26 %), марганцем (до 5,53 %), кремнием (до 15,12 %), никелем (до 15,01 %).

Для проведения опытов использовали печь высокого давления, установленную на кафедре общей металлургии Южно-Уральского государственного университета. Эксперименты по определению растворимости висмута и свинца в жидком железе проводилось через газовую фазу.

В присутствии марганца и никеля растворимость висмута увеличивается, при введении кремния – уменьшается; влияние хрома незначительно. Кремний и хром при температуре 1600 °С понижают растворимость свинца в сплаве, а марганец и никель ее увеличивают. Определены параметры взаимодействия висмута и свинца (первого и второго порядка) с легирующими элементами в изученных сплавах.

По экспериментальным зависимостям вычислены параметры взаимодействия висмута для соответствующего легирующего элемента в тройных сплавах при температуре 1600 °С первого ( $e_{\text{Bi}}^{(\text{Si})} = 0,1148$ ;  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Mn})} = -0,0512$ ;  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Ni})} = -0,052$ ;  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Cr})} = 0,0011$ ) и второго порядка ( $r_{\text{Bi}}^{(\text{Si})} = -0,0113$ ;  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Mn})} = -0,0004$ ;  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Ni})} = -0,0013$ ;  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Cr})} = 0,0002$ ) и свинца (параметры взаимодействия первого порядка:  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Si})} = 0,0372$ ;  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Mn})} = -0,066$ ;  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Ni})} = -0,0071$ ;  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Cr})} = 0,0039$  и второго порядка  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Si})} = -0,0002$ ;  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Mn})} = -0,0015$ ;  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Ni})} = -0,0021$ ;  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Cr})} = 0,0003$ ) для соответствующего легирующего элемента в тройных сплавах при температуре 1600 °С.

Получены зависимости логарифма коэффициента активности висмута, а также свинца от содержания кремния, марганца, хрома и никеля в сплавах на основе железа. Проведен сравнительный анализ растворимости свинца и висмута в железоникелевом сплаве при температурах 1550, 1600 и 1650 °С.

*Ключевые слова:* железо, сплавы железа, висмут, свинец, растворимость, параметр взаимодействия, коэффициент активности.

Широко известные недостатки легкообрабатываемых марок стали, обеспечивающих возможность комплексной автоматизации производства, обуславливают продолжение поиска новых способов улучшения условий процесса резания металлических материалов, в том числе и за счет альтернативных легирующих элементов, в качестве одного из которых может рассматриваться висмут.

В литературе имеется материал по влиянию висмута и свинца на свойства стали и ее обрабатываемость резанием [1, 2], но почти не изучены физико-химические условия растворения свинца и висмута в твердом, жидком железе и его сплавах [3].

Растворимость свинца в бинарных сплавах на основе железе изучалась разными исследователями. Здесь, прежде всего, следует упомянуть работы Ю.А. Агеева, а также, работы К.О. Miller, J.F. Elliot [4]. Растворимость свинца в бинарных сплавах исследована Агеевым только для температуры 1550 °С. Для многих важных систем (Fe–Mn, Fe–Si, и др.) в литературе имеются единичные исследования по растворимости свинца; для других (Fe–Cr, Fe–Ni) результаты разных авторов довольно сильно расходятся, наконец, для системы Fe–С,

как и для многих других систем, экспериментальные данные отсутствуют вовсе. Наша задача состоит в исследовании растворимости свинца в железе и сплавах на его основе более точным (насыщение через газовую фазу) способом при высоких температурах, чем те, которыми обычно ограничивались исследователи. В литературе полностью отсутствуют данные о растворимости висмута в сплавах железа и влиянии различных элементов на его активность в жидких растворах. Заполнение этих пробелов является одной из целей настоящей работы.

Сложность определения растворимости связана с физико-химическими свойствами свинца (низкая температура плавления – 327,4 °С, высокая плотность – 11,35 г/см<sup>3</sup>) и висмута (низкая температура плавления – 271,3 °С, температура кипения ниже температуры выплавляемой стали – 1560 °С, высокая упругость пара, высокая плотность – 9,750 г/см<sup>3</sup>). Для проведения экспериментов необходимо создать следующие условия: герметизация рабочего пространства, создание и поддержание высокой температуры (1500...1700 °С) в течение определенного периода времени, получение высо-

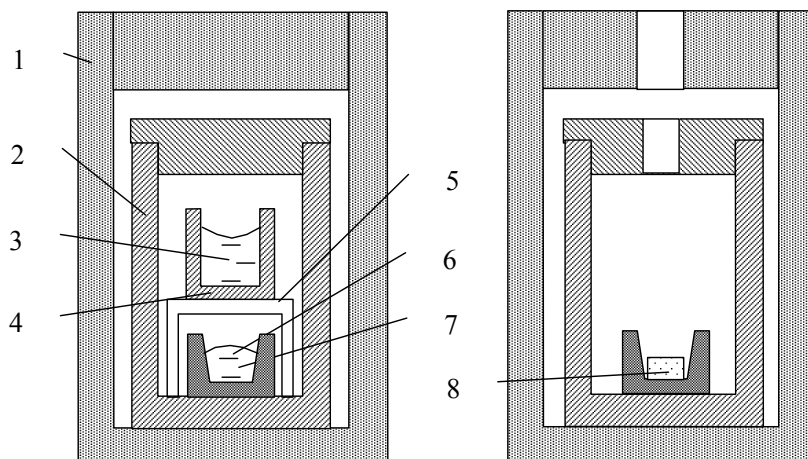


Рис. 1. Установка тиглей для опытных плавок (а) и градуировки термопары (б): 1 – графитовый контейнер с привинчивающейся крышкой; 2 – молибденовый контейнер с притертой крышкой; 3 – расплав висмута или свинца; 4 – молибденовый тигель; 5 – столик из молибденовой жести; 6 – бинарный сплав; 7 – керамический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

кого давления в реакционной зоне, получение закаленного слитка после опыта, автоматическое регулирование продолжительности эксперимента. Поэтому для проведения опытов была модернизирована печь высокого давления на кафедрах общей металлургии и физической химии ЮУрГУ.

Насыщение жидких железных сплавов висмутом и свинцом проводили через газовую фазу в закрытом молибденовом контейнере с притертой крышкой, помещенном в графитовый тигель с закручивающейся крышкой. Изучение растворимости висмута в сплавах железа с хромом (до 24,14 %), марганцем (до 5,02 %), кремнием (до 2,78 %), никелем (до 12,68 %) и свинца в сплавах железа с хромом (до 15,26 %), марганцем (до 5,53 %), кремнием (до 15,12 %), никелем (до 15,01 %), и рядом

других элементов проводилось по методике, аналогичной для определения растворимости висмута и свинца в жидком железе (рис. 1).

Предварительно было проведено по три кинетических опыта по насыщению висмутом и свинцом сплава Fe–Ni 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. 2). В дальнейших опытах время насыщения было принято равным 60 мин, после печь быстро охлаждалась при отключении питания.

Калибровка термопары печи проводилась через каждые 4–5 опытов. Реперным веществом служило

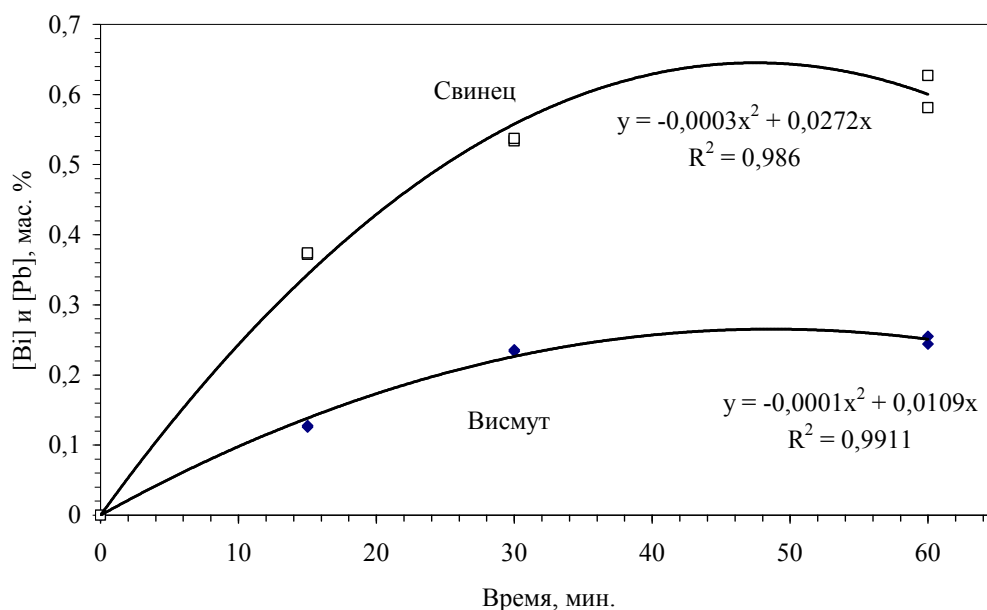


Рис. 2. Изменение содержания висмута и свинца в железоникелевом сплаве в зависимости от времени насыщения

порошковое карбонильное железо, плавление которого наблюдалось визуально, в условиях, идентичных экспериментальным.

Далее все опыты проводились при температуре 1600 °С и исходном давлении аргона 1,1 атм. Печь разогревалась со скоростью примерно 40 °С/мин до 1600 °С выдерживалась 60 мин и быстро охлаждалась при отключении питания.

До и после опыта контролировалась масса насыщаемого слитка. Его привес позволял грубо оценивать содержание свинца и висмута. Практически всегда оценка по увеличению массы совпадала с данными химического анализа.

Применяли карбонильное железо и легирующие элементы марки ЧДА. Содержание свинца и висмута в тройных сплавах определяли атомно-эмиссионным анализом в лаборатории ЮУрГУ.

Установлено, что кремний при температуре 1600 °С понижает растворимость висмута в сплаве, а марганец и никель ее увеличивают (рис. 3). Влияние хрома незначительно, при содержании более 16 % он несколько понижает растворимость висмута.

В результате проведенных экспериментов установлено, что кремний и хром при температуре 1600 °С понижают растворимость свинца в сплаве, а марганец и никель ее увеличивают (рис. 4).

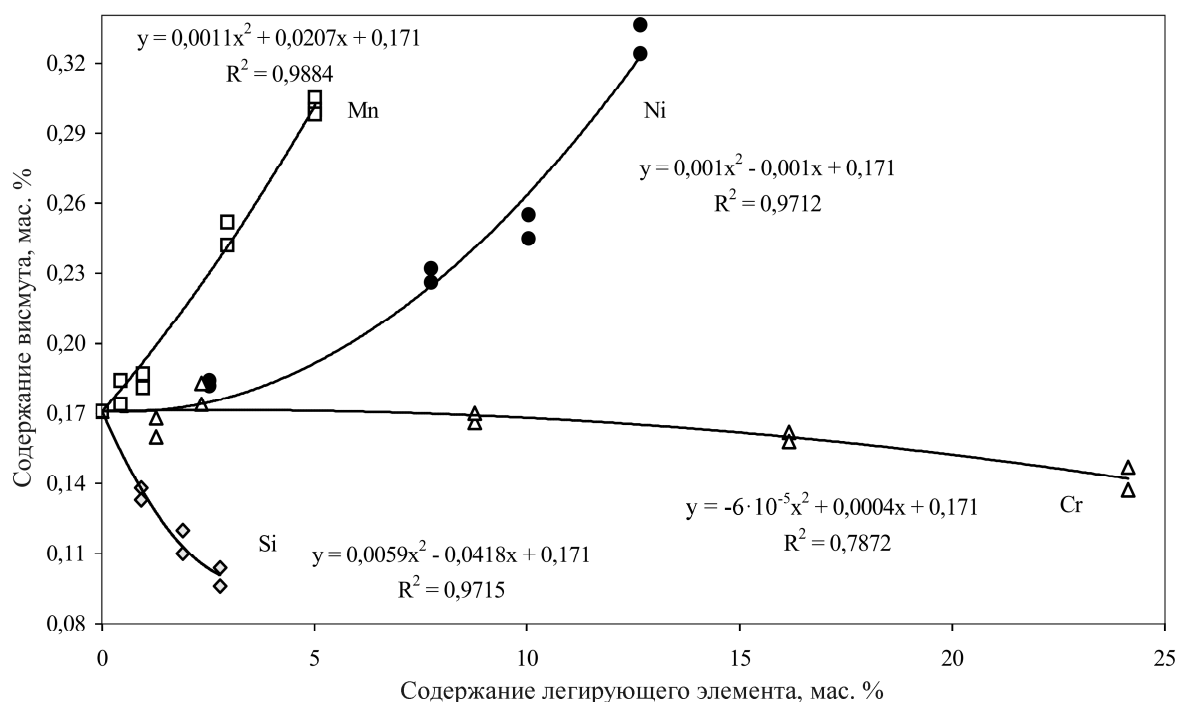


Рис. 3. Влияние легирующих элементов на растворимость висмута в жидких сплавах на основе железа при температуре 1600 °С

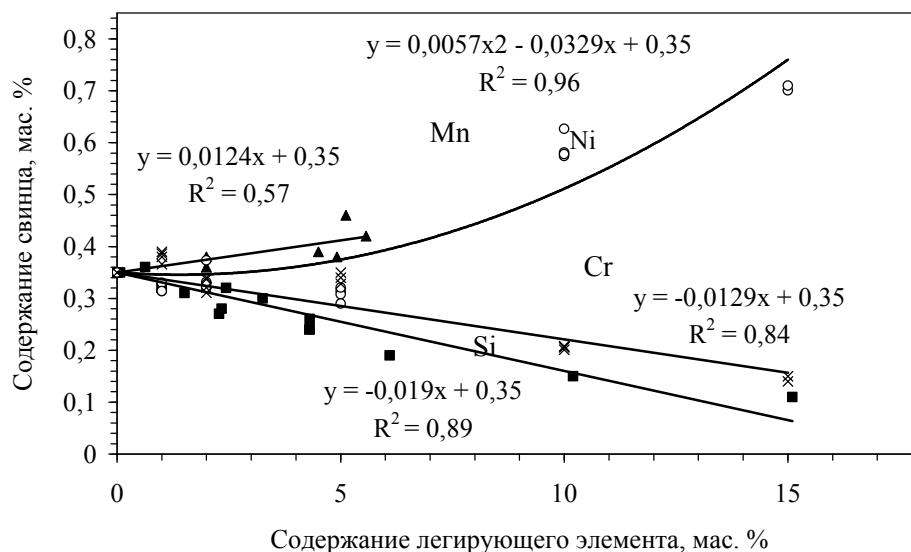


Рис. 4. Влияние легирующих элементов на растворимость свинца в жидких сплавах на основе железа при температуре 1600 °С

По экспериментальным зависимостям вычислены параметры взаимодействия первого ( $e_{\text{Bi}}^{(\text{Si})} = 0,1148$ ;  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Mn})} = -0,0512$ ;  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Ni})} = -0,052$ ;  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Cr})} = 0,0011$ ) и второго порядка висмута ( $r_{\text{Bi}}^{(\text{Si})} = -0,0113$ ;  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Mn})} = -0,0004$ ;  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Ni})} = -0,0013$ ;  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Mn})} = 0,0002$ ) для соответствующего легирующего элемента в тройных сплавах при 1600 °С (рис. 5).

По экспериментальным зависимостям вычислены параметры взаимодействия первого ( $e_{\text{Pb}}^{(\text{Si})} = 0,0372$ ;  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Mn})} = -0,066$ ;  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Ni})} = -0,0071$ ;  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Cr})} = 0,0039$ ) и второго порядка свинца

( $r_{\text{Pb}}^{(\text{Si})} = -0,0002$ ;  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Mn})} = -0,0015$ ;  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Ni})} = -0,0021$ ;  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Cr})} = 0,0003$ ) для соответствующего легирующего элемента в тройных сплавах при 1600 °С (рис. 6).

В работе было проведен сравнительный анализ растворимости свинца и висмута в железо-никелевом сплаве при температурах 1550, 1600 и 1650 °С (рис. 7 и 8).

### Выводы

Экспериментально определена растворимость висмута и свинца в тройных сплавах железа с кремнием, никелем, марганцем и хромом при температуре 1600 °С. В присутствии марганца и никеля

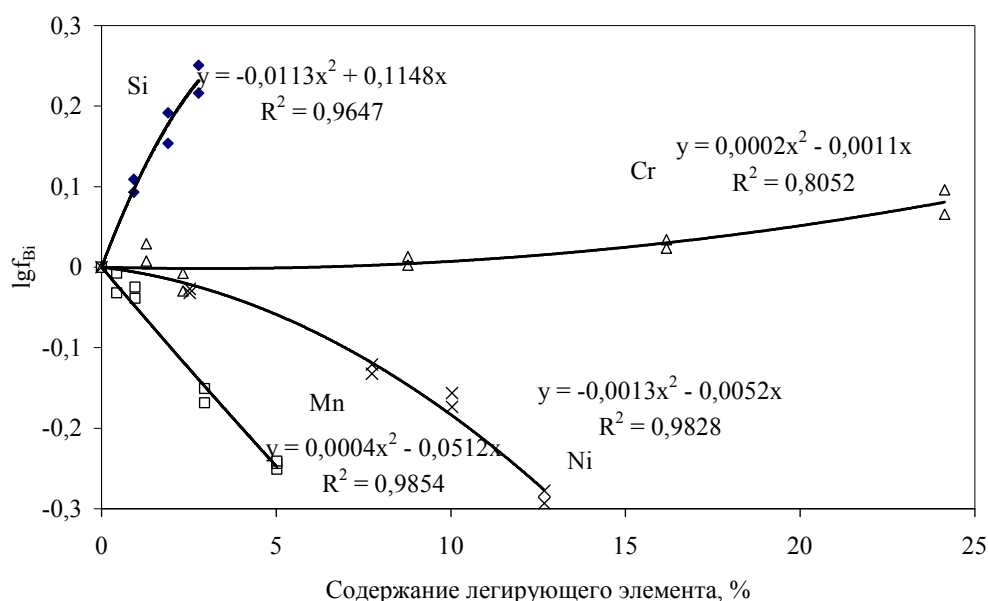


Рис. 5. Зависимость логарифма коэффициента активности висмута от содержания Si, Mn, Cr и Ni в сплавах на основе железа

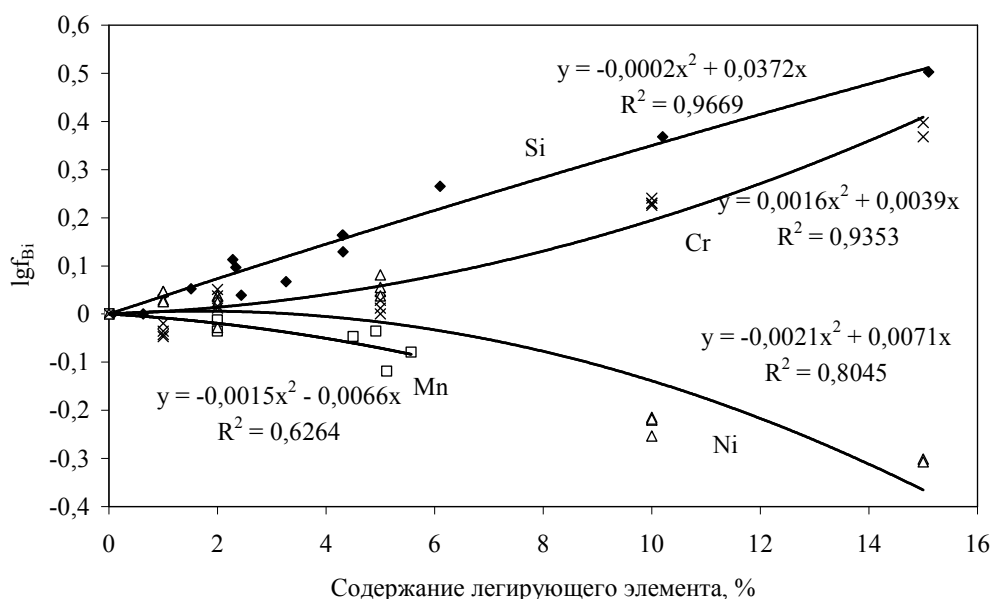


Рис. 6. Зависимость логарифма коэффициента активности свинца от содержания Si, Mn, Cr и Ni в сплавах на основе железа

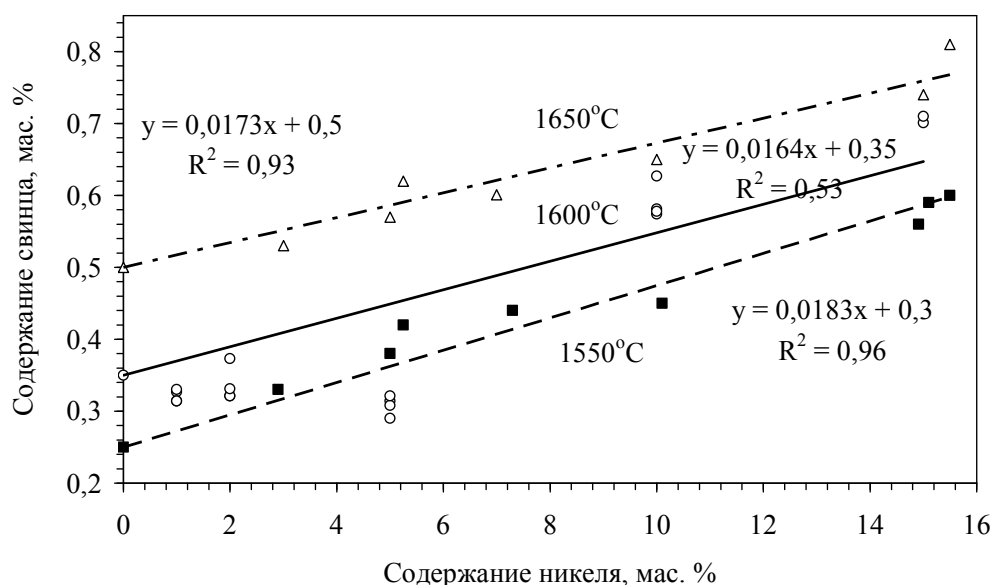


Рис. 7. Влияние никеля на растворимость свинца в железоникелевом сплаве при температуре 1550, 1600 и 1650 °C

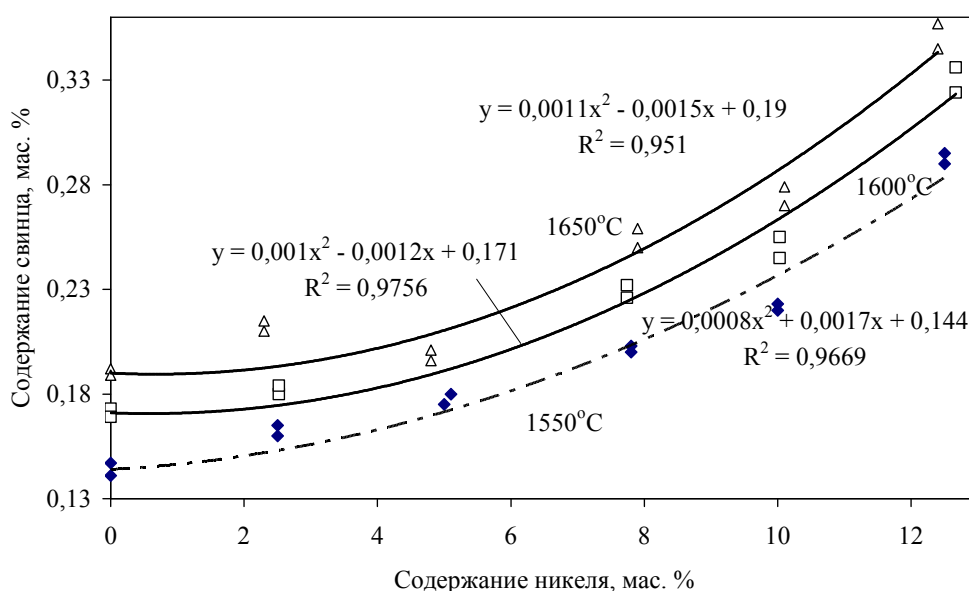


Рис. 8. Влияние никеля на растворимость висмута в железоникелевом сплаве при температуре 1550, 1600 и 1650 °C

растворимость висмута увеличивается, при введении кремния – уменьшается; влияние хрома незначительно. Кремний и хром при температуре 1600 °C понижают растворимость свинца в сплаве, а марганец и никель ее увеличивают. Определены параметры взаимодействия висмута и свинца (первого и второго порядка) с легирующими элементами в изученных сплавах. Проведен сравнительный анализ растворимости свинца и висмута в железоникелевом сплаве при температурах 1550, 1600 и 1650 °C.

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: Издат. центр ЮУрГУ, 2009. – 140 с.
4. Miller, K.O. Phase Relationships in the Systems Fe–Pb–Ni, Fe–Ni–C (Sat) and Fe–Pb–Ni–C; 1300° to 1550°C / K.O. Miller, J.F. Elliott // Trans. AIME. – 1960. – Vol. 218. – P. 900–910.

## SOLUBILITY OF LOW-MELTING AND LOW-BOILING ELEMENTS IN IRON-BASE ALLOYS

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

The solubility of bismuth and lead in liquid ternary alloys of iron with silicon, nickel, manganese and chromium is experimentally determined at 1600 °C. Maximum concentrations of alloying elements were 24.14 % Cr, 5.02 % Mn, 2.78 % Si and 12.68 % Ni for bismuth and 15.26 % Cr, 5.53 % Mn, 15.12 % Si and 15.01 % Ni for lead.

Experiments were carried out in a high-pressure furnace set at the General Metallurgy Department of the South Ural State University. Bismuth and lead were dissolved in liquid iron alloys through the gas phase.

Manganese and nickel increase bismuth solubility, silicon decreases it, and the effect of chromium is not too noticeable. On the other hand, silicon and chromium decrease the solubility of lead and manganese and nickel increases it. First and second order interaction parameters for bismuth and lead with the alloying elements were determined. First-order interaction parameters at 1600 °C are equal to  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Si})} = 0.1148$ ;  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Mn})} = -0.0512$ ;  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Ni})} = -0.052$ ;  $e_{\text{Bi}}^{(\text{Cr})} = 0.0011$  and  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Si})} = 0.0372$ ;  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Mn})} = -0.066$ ;  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Ni})} = -0.0071$ ;  $e_{\text{Pb}}^{(\text{Cr})} = 0.0039$ . Second-order interaction parameters are equal to  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Si})} = -0.0113$ ;  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Mn})} = -0.0004$ ;  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Ni})} = -0.0013$ ;  $r_{\text{Bi}}^{(\text{Mn})} = 0.0002$  and  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Si})} = -0.0002$ ;  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Mn})} = -0.0015$ ;  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Ni})} = -0.0021$ ;  $r_{\text{Pb}}^{(\text{Cr})} = 0.0003$ .

Dependences of logarithm activity coefficients of bismuth and lead from silicon, manganese, chromium and nickel contents in iron-base alloys were obtained. A comparative analysis of lead and bismuth solubility in iron-nickel alloy at 1550, 1600 и 1650 °C was presented.

*Keywords: iron, iron alloys, bismuth, lead, solubility, interaction parameters, activity coefficient.*

### References

1. Gol'dshteyn Ya.E., Zaslavskiy A.Ya. *Konstruktsionnye stali povyshennoy obrabatyvaemosti* [Free-Machining Structural Steels]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 248 p.
2. Zaslavskiy 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 Characteristics]. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2009. 140 p.
4. Miller K.O, Elliott J.F. Phase Relationships in the Systems Fe–Pb–Ni, Fe–Ni–C (Sat) and Fe–Pb–Ni–C; 1300° to 1550°C. *Trans. AIME*, 1960, vol. 218, pp. 900–910.

*Received 9 October 2014*