

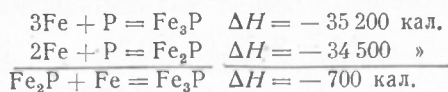
О. А. ЕСИН, Л. К. ГАВРИЛОВ и Н. А. ВАТОЛИН

**ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКИХ ЖЕЛЕЗО-ФОСФОРИСТЫХ СПЛАВОВ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ**

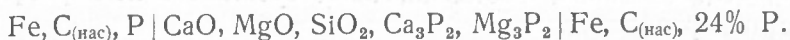
(Представлено академиком И. П. Бардиным 23 IV 1952)

В предыдущих работах (1,2) на примере сплавов Fe с C и Si была экспериментально подтверждена электрохимическая теория взаимодействия жидкого черного металла со шлаком. Более того, по характеру кривой изменения электродвижущих сил с составом было установлено (2) существование в расплавленном металле устойчивого соединения FeSi. Представлялось поэтому интересным применить метод электродвижущих сил для исследования других жидких сплавов железа, в частности с фосфором.

Согласно диаграмме плавкости, в системе Fe — P до 30 вес. % P имеются лишь два соединения (3). Одно из них (Fe₂P) плавится конгруэнтно при 1365°, в то время как другое (Fe₃P) обладает скрытым максимумом. В связи с этим можно предполагать, что соединение Fe₃P вряд ли присутствует в заметных концентрациях в жидком металле. Известным подтверждением этого является небольшая величина теплового эффекта отщепления третьего атома железа (3):



Для непосредственной проверки сказанного был составлен концентрационный гальванический элемент:



Один из его электродов имел постоянный состав (24% P), а у второго концентрация фосфора менялась от опыта к опыту от 1,5 до 23% P.

Все железо-фосфористые сплавы были насыщены углеродом. Они готовились сплавлением в графитовом тигле соответствующих количеств феррофосфора (содержащего 24% P, 0,20% C, 0,017% S, 0,12% Cr, 0,14% Mn и 0,4% Si) и синтетического чугуна (состава 4% C, 0,15% Si, 0,07% Mn, 0,065% Cr, 0,03% S и 0,007% P).

Электролитом элемента служил шлак, содержащий 45% CaO, 14% MgO, 40% SiO₂ и около 0,5% фосфидов. Применение последних было обусловлено тем, что фосфаты кальция и магния в условиях наших опытов не могут существовать и легко восстанавливаются углеродом электродов (4). Синтетический шлак указанного состава был получен нагреванием в графитовом тигле чистых окислов (CaO, MgO, SiO₂ и

P_2O_5) до 1600° . Длительная выдержка при этой температуре позволяла перевести практически весь неулетучившийся P_2O_5 в фосфиды (5).

Конструкция и материал ячейки, а также методика измерений и порядок проведения опытов были теми же, что и в работе (2). По причинам, изложенным в последней, эксперименты проводились при температуре 1470° .

Потенциал-определяющим процессом на обоих электродах должен быть переход фосфора из металла в шлак и обратно по схеме:



В самом деле, электродвижущая сила E здесь не может быть обусловлена аналогичными превращениями углерода или железа, так как активность первого в обоих электродах одинакова (сплавы насыщены C), а концентрация ионов железа в шлаке (в этих сильно восстановительных условиях) очень мала. В пользу этого говорит также и тот факт, что 24% феррофосфор был всегда положительным полюсом элемента. Поэтому величина E должна зависеть только от отношения активности фосфора в сплаве переменного состава (a_p) и в электроде сравнения (a_p^0), т. е.:

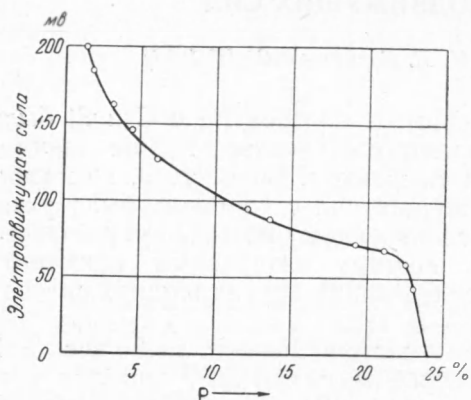


Рис. 1. Зависимость электродвижущей силы от содержания фосфора в металле при 1470°

$$E = \frac{RT}{3F} \ln \frac{a_p^0}{a_p} = 0,116 \lg \frac{a_p^0}{a_p}. \quad (1)$$

Отсюда изменение свободной энергии ($\Delta F = \Delta H - T\Delta S$) при переходе грамм-атома фосфора из наиболее концентрированного сплава (24% P) в любой разбавленный будет равно:

$$-\Delta F = 3 \cdot 23060 E \text{ кал.} \quad (2)$$

Устойчивые и воспроизводимые значения электродвижущих сил получались не во всех случаях. Помимо чисто технических неполадок, нередких в высокотемпературных экспериментах, большое значение имели чистота сплавов и состав шлака (отсутствие в нем фосфатов и присутствие фосфидов).

Наиболее надежные из полученных результатов приведены в табл. 1 и представлены на рис. 1, который наглядно показывает наличие резкого перелома на кривой электродвижущей силы вблизи 22% P (т. е. при $N_p = 0,33$). Это свидетельствует о существовании в жидком металле при 1470° прочного соединения Fe_2P .

Малая степень диссоциации Fe_2P подтверждается также и характером изменения активности фосфора (a_p). Значения ее были вычислены с помощью уравнения (1); при этом принималось, что a_p для наиболее разбавленного раствора (1,5% P) равна его атомной доле ($N_p = 0,0232$).

Как показывает табл. 1, величины активности фосфора практически совпадают с N_p до состава Fe_2P . Иначе говоря, прочность связи фосфора с железом остается почти постоянной, несмотря на значительное изменение концентрации (от 1,5 до 22,0% P). При дальнейшем увеличении содержания фосфора, т. е. при $N_p > 0,33$, активность

Таблица 1

Зависимость электродвижущей силы E от состава (N_P) одного из железо-фосфористых сплавов при 1470°

Состав сплава			E , мв	α_P	γ_P	$-\Delta F \frac{\text{ккал}}{\text{г. атом}}$
вес. %		атомн. доля N_P				
P	C					
1,5	4,0	0,0232	200	0,0232	1,00	13836
1,9	3,4	0,0300	183	0,0323	1,08	12660
3,2	3,34	0,0493	162 *	0,0492	1,00	11207
4,5	2,90	0,0712	147 *	0,0673	0,94	10170
6,0	2,50	0,0951	127	0,0984	1,03	8786
12,0	1,17	0,190	95	0,187	0,98	6572
13,6	0,48	0,218	89 *	0,210	0,96	6157
19,1	0,21	0,297	73 *	0,289	0,97	5050
21,0	0,21	0,323	69	0,313	0,96	4773
22,5	0,20	0,342	59,6	0,377	1,10	4123
23,0	0,20	0,338	45	0,504	1,49	3113
24,0	0,20	0,363	0	1,229	3,39	0

* Данные, отмеченные звездочкой, были получены для других электродов сравнения с меньшим содержанием P (14—20%) и пересчитаны по отношению к 24% феррофосфору способом, аналогичным описанному ранее (1).

фосфора заметно превышает его атомную долю. Это обстоятельство указывает на падение энергии связи P с Fe. Оно согласуется с тем фактом, что теплота образования последующих соединений, рассчитанная на грамм-атом фосфора, уменьшается. Так, если для Fe_2P ΔH равняется $-34,5$ ккал, то для FeP и FeP_2 оно составляет, естественно, $-25,0$ и $-17,0$ ккал (3).

На известную обособленность отдельных групп частиц в Fe_2P указывает и строение его кристаллической решетки (6). В противоположность ионной структуре Mg_3P_2 (и, вероятно, Ca_3P_2), где расстояния между всеми ближайшими Me^{2+} и P^{3-} одинаковы, в Fe_2P имеются атомы P, расположенные ближе к какому-либо одному атому Fe.

Однако связь Fe с P не является и чисто металлической. В то время как C и H, растворенные в металле, способны перемещаться под влиянием постоянного тока, этого эффекта для сплавов Fe, P не было обнаружено (7).

Таким образом, вся совокупность приведенных фактов, а именно, излом на кривой электродвижущих сил, строение решетки, отсутствие электролитического эффекта, величина теплоты образования и др., указывает, что в жидких сплавах черной металлургии (чугун, сталь) необходимо считаться с наличием квази-молекул Fe_2P и $FeSi$.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР

Поступило
26 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1040 (1950).
² О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, там же, № 8, 1234 (1951). ³ В. П. Елютин, Ю. А. Павлов и Б. Е. Левин, Ферросплавы, М., 1951, стр. 424—425.
⁴ М. А. Павлов, Металлургия чугуна, 2, М., 1945, стр. 141. ⁵ Д. Н. Оршанский, Электротермия, Л.—М., 1939, стр. 466—467. ⁶ Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, М.—Л., 1950, стр. 540—555. ⁷ К. П. Ромадин, Тр. Акад. им. Н. Е. Жуковского, в. 167, 17 (1947).