



УДК 669.71

Поступила 12.11.2013

С. С. ЖИЖЧЕНКО, И. А. ШПАРЕВА, М. А. ТУРЧАНИН, П. Г. АГРАВАЛ, Донбасская государственная машиностроительная академия

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ НА СТОЙКОСТЬ СТАЛЬНОГО И ЧУГУННОГО ИНСТРУМЕНТА

Изучение взаимодействия стали и чугуна с алюминием было выполнено методом погружения и изотермической выдержки. Методами оптической и электронной микроскопии была исследована микроструктура реакционной зоны. Парциальная энтальпия растворения железа, стали и чугуна в жидком алюминии была исследована методом высокотемпературной калориметрии при 1773 К. Рентгенофазовый анализ и измерение микротвердости использовались для изучения фазового состава реакционной зоны. В рамках CALPHAD-метода выполнены термодинамические описания систем Al-Fe и Al-C-Fe.

The study of the interaction of steel and cast iron with aluminum was performed by immersion, and isothermal holding. By optical and electron microscopy, the microstructure of the reaction zone was investigated. The partial enthalpy of dissolution of iron, steel and cast iron in liquid aluminum has been investigated by high-temperature calorimetry at 1773 K. X-ray analysis and microhardness measurements was used to study the phase composition of the reaction zone. The thermodynamic descriptions of the system Al-Fe and Al-C-Fe are performed within the CALPHAD-method.

Введение. Как правило, поступающий на плавку первичный алюминий, имеет достаточно хорошее качество. Проблемой плавильного производства является сохранение этого качества и предохранение металла от загрязнения. При плавке алюминиевых сплавов и получении отливок из них жидкий металл находится в контакте с различными металлическими материалами, которые могут интенсивно растворяться в жидком металле. К сплавам, из которых выполнены широко применяемые в литейном производстве конструкционные и технологические элементы, относятся сталь и чугун. Из них изготавливают перемешивающие лопатки, тигли печей, раздаточные ковши, различного рода металлические формы и др. При этом происходит заметное взаимодействие жидкого расплава алюминия с чугунным и стальным инструментом, что приводит к загрязнению алюминия железом. Железо снижает пластичность, коррозионную стойкость сплава и ухудшает литейные свойства. На сегодняшний день нет достаточной информации о механизме взаимодействия жидкого алюминия с чугуном и сталью, скорости их растворения в жидком алюминии, характере образующихся пограничных слоев. Вместе с тем, помимо отмеченной выше ключевой роли данной информации для плавки качественных литейных сплавов на основе алюминия, она важна для понимания процессов, которые протекают при взаимодействии армиру-

ющих вставок из сплавов на основе железа с матрицей отливки на основе алюминиевого сплава (композиционное литье), а также для анализа закономерностей формирования фаз при получении покрытий на изделиях из стали и чугуна нанесением жидкого алюминия (алитирование). Цели работы заключались в установлении особенностей взаимодействия жидкого алюминия со стальными и чугунными изделиями; в определении характера и состава контактных слоев; в объяснении наблюдающихся закономерностей с позиций физико-химического анализа, а именно в рамках теории фазовых равновесий и термодинамического подхода; в обозначении круга решений, которые могут быть предложены для уменьшения взаимодействия железосодержащих материалов с жидким алюминием в ходе плавки и производства отливок.

Изучение физико-химического взаимодействия твердых стали и чугуна с жидким алюминием. Для проведения опытов были использованы следующие материалы: сталь марки Ст. 30 (ГОСТ 1050-88), чугун марки СЧ 20 (ГОСТ 1412-85), чистый алюминий марки ЧДА (99,90 мас.%). Образцы из стали и чугуна имели высоту 41 мм и диаметр 5 мм. При таких геометрических размерах масса образцов составляла 7,5 г. Взаимодействие твердых чугуна и стали с жидким алюминием было изучено методом погружения при изотермических условиях. Для изучения растворения чугунных

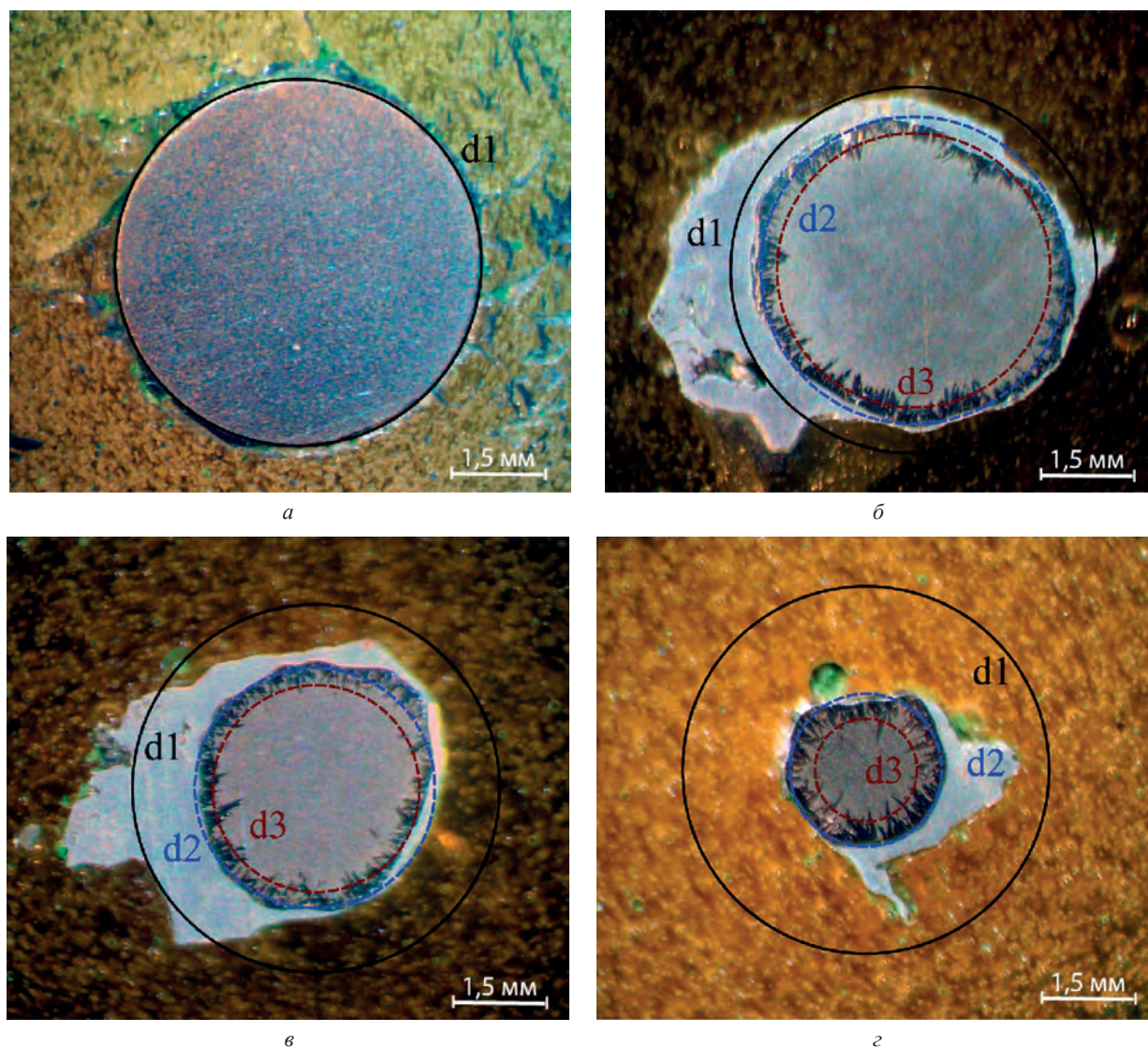


Рис. 1. Поперечные шлифы стальных образцов с нанесенными диаметрами: *a* – 0; *б* – 2 ч; *в* – 4; *г* – 6 ч

и стальных образцов проводили отдельные эксперименты. В ходе каждого эксперимента были использованы три образца с соответствующим временем выдержки: 2, 4 и 6 ч. Температура выдержки – 700 °С, масса жидкого алюминия в тигле – 1 кг.

На рис. 1 показаны поперечные шлифы стальных образцов: исходного (рис. 1, *a*) и выдержанных в жидком алюминии (рис. 1, *б–г*). Из рисунка видно, что в результате взаимодействия стали с алюминием на всей поверхности контакта образуются твердые реакционные слои и происходит интенсивное растворение стали в алюминии, которое выражается в уменьшении остаточного диаметра образцов стали со временем.

На рис. 2 представлены поперечные шлифы чугуновых образцов: исходного (рис. 2, *a*) и выдержанных в жидком алюминии (рис. 2, *б–г*). Из рисунка видно, что заметное взаимодействие чугуна и алюминия наблюдается только при времени вы-

держки 4 ч и более, при этом взаимодействие развивается не по всей поверхности контакта, а в отдельных очагах взаимодействия, вокруг которых формируются твердые реакционные слои, направленные как вовнутрь образца чугуна (в меньшей степени), так и наружу (в большей степени). По сравнению со случаем взаимодействия стали с увеличением времени выдержки не происходит интенсивного растворения чугуна в алюминии.

Для количественного описания скорости процесса растворения стальных образцов был принят следующий подход. Для каждого шлифа были проведены следующие построения: был восстановлен его начальный диаметр d_1 и средний остаточный диаметр неповзаимодействовавшего материала d_2 после выдержки в жидком алюминии. Также на каждом шлифе был обозначен диаметр d_3 , ограничивающий область максимального проникновения реакционного слоя. Результаты этих построений показаны на рис. 1, а также приведены в табл. 1.

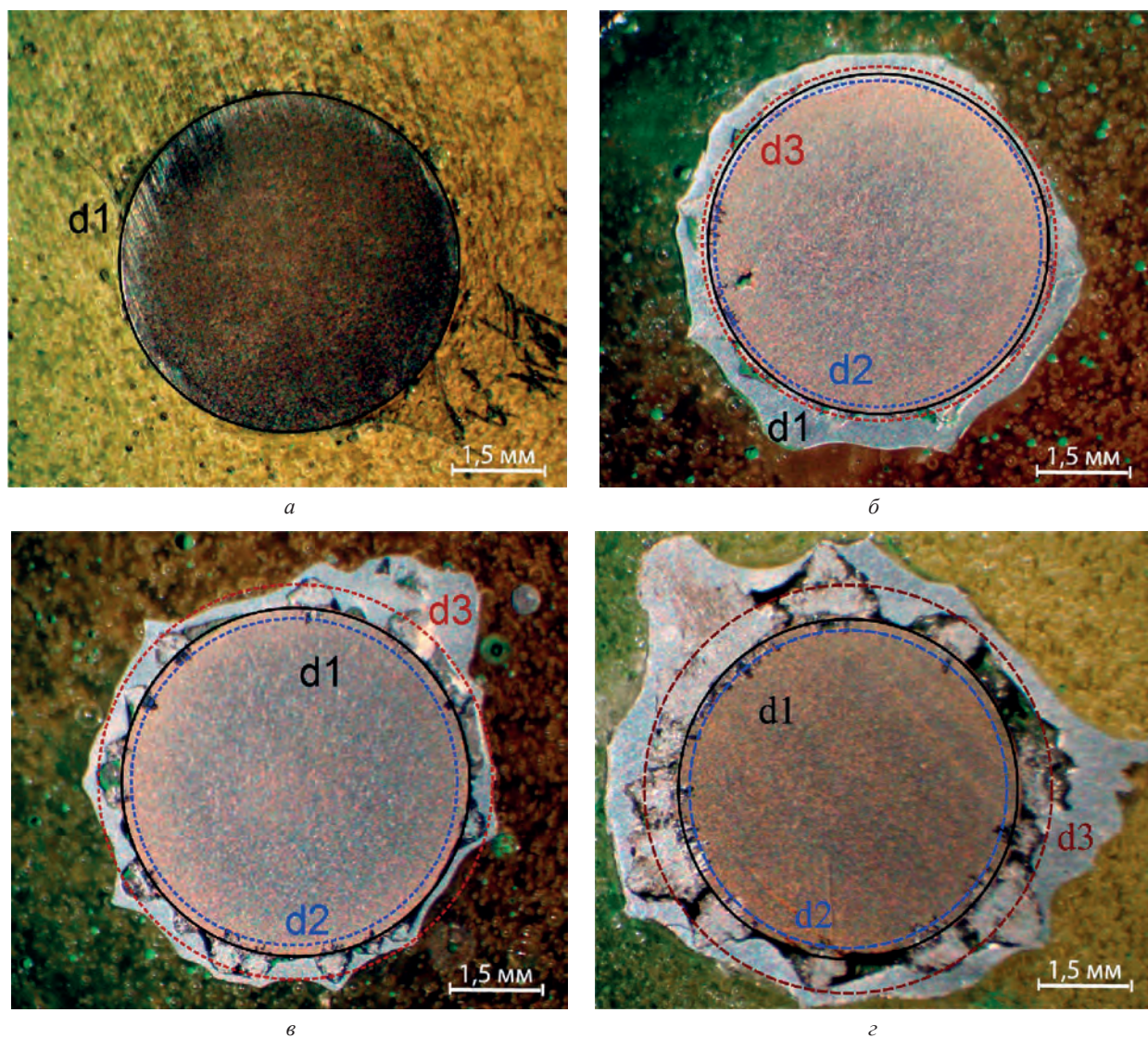


Рис. 2. Поперечные шлифы чугуновых образцов с нанесенными диаметрами: а – 0; б – 2 ч; в – 4; г – 6 ч

Таблица 1. Данные об остаточном диаметре образцов, диаметре реакционной зоны и скорости растворения стальных образцов

Время погружения образца, ч	d_1 , мм	d_2 , мм	d_3 , мм	Длина «языков», мм	Скорость растворения образца, мм/ч
0	5	–	–	–	–
2	5	4,25	3,60	0,33	0,188
4	5	3,40	2,72	0,34	0,200
6	5	2,05	1,33	0,36	0,246
Среднее				0,34	$0,21 \pm 0,06$

При подобном подходе скорость растворения образца может быть охарактеризована как скорость изменения его диаметра со временем. Из данных таблицы можно сделать вывод о том, что при температуре 700 °С и выбранных временах погружения растворение стальных образцов происходит с постоянной скоростью ~0,2 мм/ч.

В случае чугуновых образцов взаимодействие с жидким алюминием происходит иначе. В началь-

ный период времени растворения как такового не происходит, а на его поверхности формируется наружная область взаимодействия. И только после ее значительного развития происходит проникновение реакционной зоны в глубь матрицы чугуна. Для этого случая нами были проведены следующие графические построения (рис. 2): был восстановлен начальный диаметр образца d_1 ; диаметр d_2 , ограничивающий область максимального проникновения реакционного слоя в чугун; диаметр d_3 , характеризующий наружную область взаимодействия. Результаты этих построений приведены в табл. 2.

Как следует из рис. 2, в случае взаимодействия чугуна с алюминием говорить об истончении образца недопустимо, так как элементы начальной поверхности сохраняются даже после выдержки 6 ч. В этом случае скорость взаимодействия может быть охарактеризована скоростью нарастания наружной области толщиной $\delta_{нар}$ и скоростью фор-

Таблица 2. Данные о диаметрах и толщинах контактных слоев, характеризующих взаимодействие чугуна с алюминием

Время выдержки образца, ч	d_1 , мм	d_2 , мм	d_3 , мм	$\delta_{\text{вн}}$, мм	$\delta_{\text{нар}}$, мм	Скорость проникновения внутрь, мм/ч	Скорость нарастания наружной области, мм/ч
0	5	—	—	—	—	—	—
2	5	4,81	4,80	0,10	0,10	0,050	0,050
4	5	4,69	5,66	0,16	0,33	0,078	0,125
6	5	4,52	6,00	0,24	0,50	0,120	0,250
Среднее						0,083	$0,14 \pm 0,20$

мирования реакционной зоны толщиной $\delta_{\text{вн}}$. Следует отметить, что обе скорости с течением времени увеличиваются. Если сопоставить среднюю скорость растворения стального образца и среднюю скорость проникновения реакционной зоны в чугун, получится, что первая в 2,5 раза больше последней.

Дальнейшим этапом рассмотрения данного вопроса было использование результатов металлографических исследований, выполненных с использованием оптической микроскопии. На рис. 3 представлены образцы микроструктуры реакционных зон, сформировавшихся при контакте стали

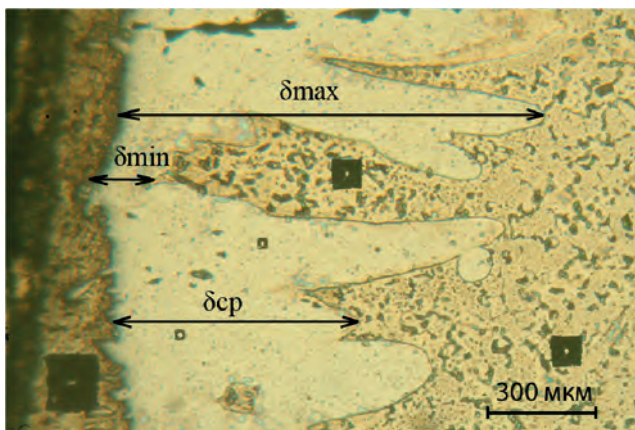
с жидким алюминием в ходе различных времен погружения. Основная черта таких слоев – формирование «языкоподобной» структуры, проникающей в матрицу стали. При этом на различных участках глубина проникновения «язычков», а следовательно, толщина реакционной зоны заметно меняются.

Также нами были измерены максимальные δ_{max} , средние $\delta_{\text{ср}}$ и минимальные δ_{min} длины «язычков». Результаты проведенного анализа для граничных слоев, формирующихся на границе сталь–алюминий, представлены в табл. 3.

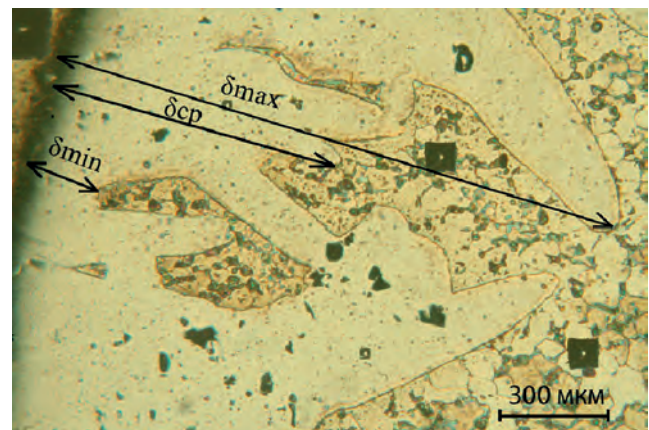
Таблица 3. Характерные длины «язычков»

Время выдержки образца, ч	δ_{max} , мм	$\delta_{\text{ср}}$, мм	δ_{min} , мм
2	$0,4 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,03$
4	$0,4 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,1$	$0,08 \pm 0,03$
6	$0,5 \pm 0,1$	$0,24 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,03$

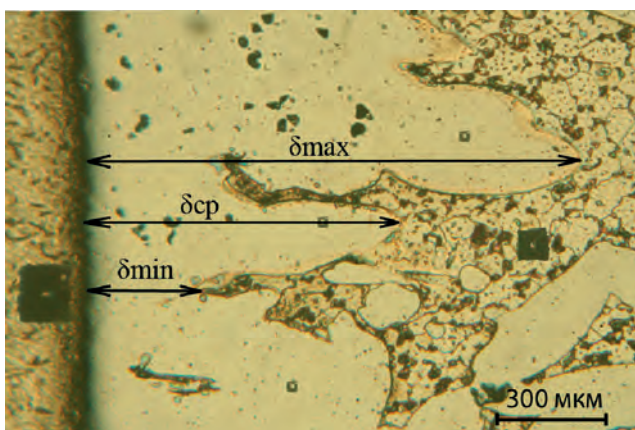
Из таблицы следует, что характерные длины «язычков» с течением времени не изменяются. Это может свидетельствовать о том, что скорость роста реакционной зоны на границе сталь–алюминий и скорость растворения реакционной зоны в алюминии одинаковы.



а

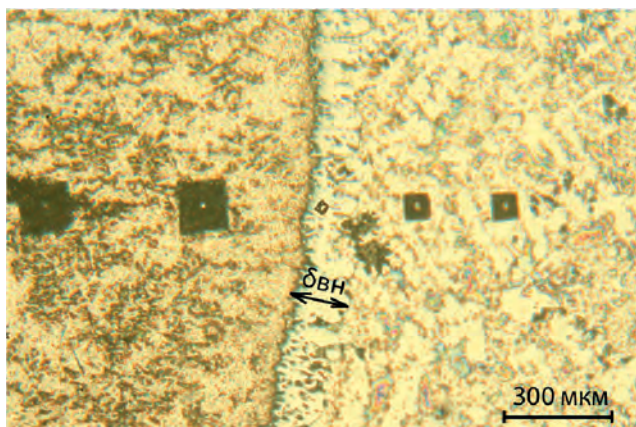


б

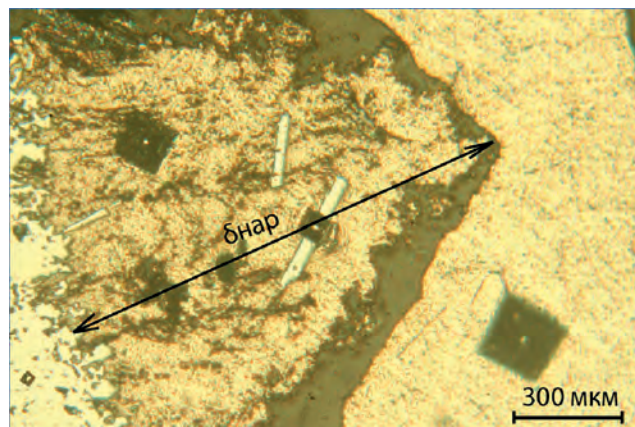


в

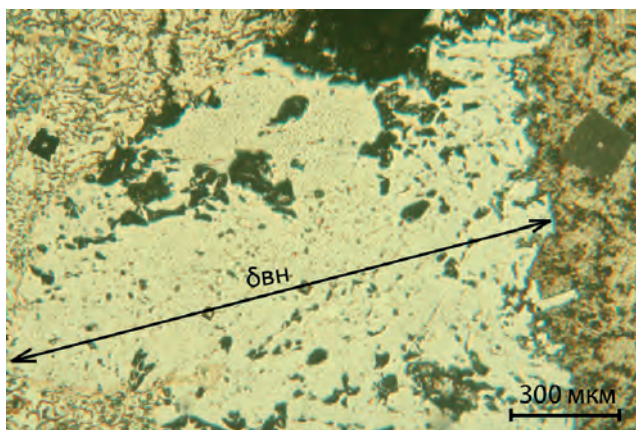
Рис. 3. Микроструктура пограничных слоев сталь–алюминий с нанесенными длинами язычков и микротвердостью: а – 2 ч; б – 4; в – 6 ч



а



б



в

Рис. 4. Микроструктура пограничных слоев чугуна–алюминий с нанесенными длинами языков: а – 2 ч; б – 4; в – 6 ч

Результаты изучения микротвердости с использованием микротвердомера ПМТ-3 различных областей шлифов показали, что наибольшей твердостью обладает реакционная зона, спектр значений микротвердости которой составляет 7948–8910 МПа. Это говорит о том, что реакционная зона может быть сформирована интерметаллическими соединениями.

На рис. 4 показаны образцы микроструктуры пограничных слоев, сформировавшихся при контакте чугуна с жидким алюминием в ходе различных времен погружения. Основными чертами таких слоев являются формирование и рост со временем наружной области на поверхности образца и проникновение в глубь образца реакционной зоны. При этом на различных участках величина нароста и вместе с ним толщина граничного слоя заметно меняются. Также нами были оценены средняя толщина наружного слоя $\delta_{нар}$ и средняя толщина реакционной зоны $\delta_{вн}$. Результаты проведенного анализа толщин граничных слоев, формирующихся на границе чугун–алюминий, представлены в табл. 4. Из таблицы следует, что характер роста отличается от пограничной зоны сталь–алюминий. В зоне чугун–алюминий наросты и внутренние языки с течением времени увеличиваются.

Т а б л и ц а 4. Характерные толщины зон

Время выдержки образца, ч	$\delta_{нар}$, мм	$\delta_{вн}$, мм
2	$0,32 \pm 0,25$	$0,16 \pm 0,06$
4	$0,4 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$
6	$0,7 \pm 0,6$	$0,3 \pm 0,1$

Результаты изучения микротвердости различных областей шлифов показали, что, так же как и для стальных образцов, наибольшей твердостью обладает реакционная зона, микротвердость которой имеет спектр значений 6772–9458 МПа. Это говорит о том, что эта зона, так же как и в реакционной зоне сталь–алюминий, может быть сформирована интерметаллическими соединениями. В ходе изучения микротвердости обнаружилось, что микротвердость наружной зоны имеет спектр значений 540–580 МПа, что отличается от железной и алюминиевой матриц.

Следующим этапом стало изучение контактной зоны при помощи сканирующей электронной микроскопии (JEOL JXA-8200). Согласно результатам исследований, реакционная зона сталь–алюминий состоит из Fe_2Al_5 и $FeAl_3$. Однако толщина слоя $FeAl_3$ намного меньше, чем Fe_2Al_5 . Так как Fe_2Al_5 и $FeAl_3$ являются хрупкими, в ходе механической полировки в реакционной зоне образуются

трещины. Образование данных интерметаллических соединений было также подтверждено результатами исследований, представленными в работе [1].

Аналогичные исследования были проведены при изучении контактных слоев чугуна–алюминий. Для них характерно образование незначительной по толщине реакционной зоны, проникающей в светлую железную матрицу, на которой в виде темных точек видны выделения графита и прилегающего слоя темной алюминиевой матрицы, в которой наблюдаются выделения железосодержащей фазы и формируется наружный слой. Образование в реакционном слое со стороны железной матрицы интерметаллического соединения Fe_2Al_5 и в наружном слое двухфазной области $Al + FeAl_3$ было также подтверждено в работе [1].

Для исследования термодинамических свойств расплавов использовали высокотемпературный калориметр, созданный в лаборатории «Физико-химические свойства металлических расплавов». Описание установки, методики проведения и обработки результатов экспериментов даны в [2]. В про-

цессе эксперимента записывали кривые теплообмена, площадь под которыми использовали для расчета парциальной энтальпии растворения компонента. Экспериментальное исследование парциальной энтальпии растворения железа, стали и чугуна в жидком алюминии было выполнено при температуре 1773 К. Результаты калориметрических исследований (рис. 5) указывают на то, что парциальные энтальпии растворения железа, стали и чугуна в жидком алюминии являются значительными величинами, что свидетельствует о сильном межчастичном взаимодействии разнородных атомов в расплавах. Близость всех трех величин говорит о том, что во всех случаях определяющим является взаимодействие железа и алюминия, а химическое сродство стали и чугуна к алюминию и, следовательно, движущая сила растворения идентичны.

Моделирование фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $Al-C-Fe$ было выполнено в рамках CALPHAD-метода (Calculation of Phase Diagrams) с использованием термодинамического описания системы, полученного в [3]. При постро-

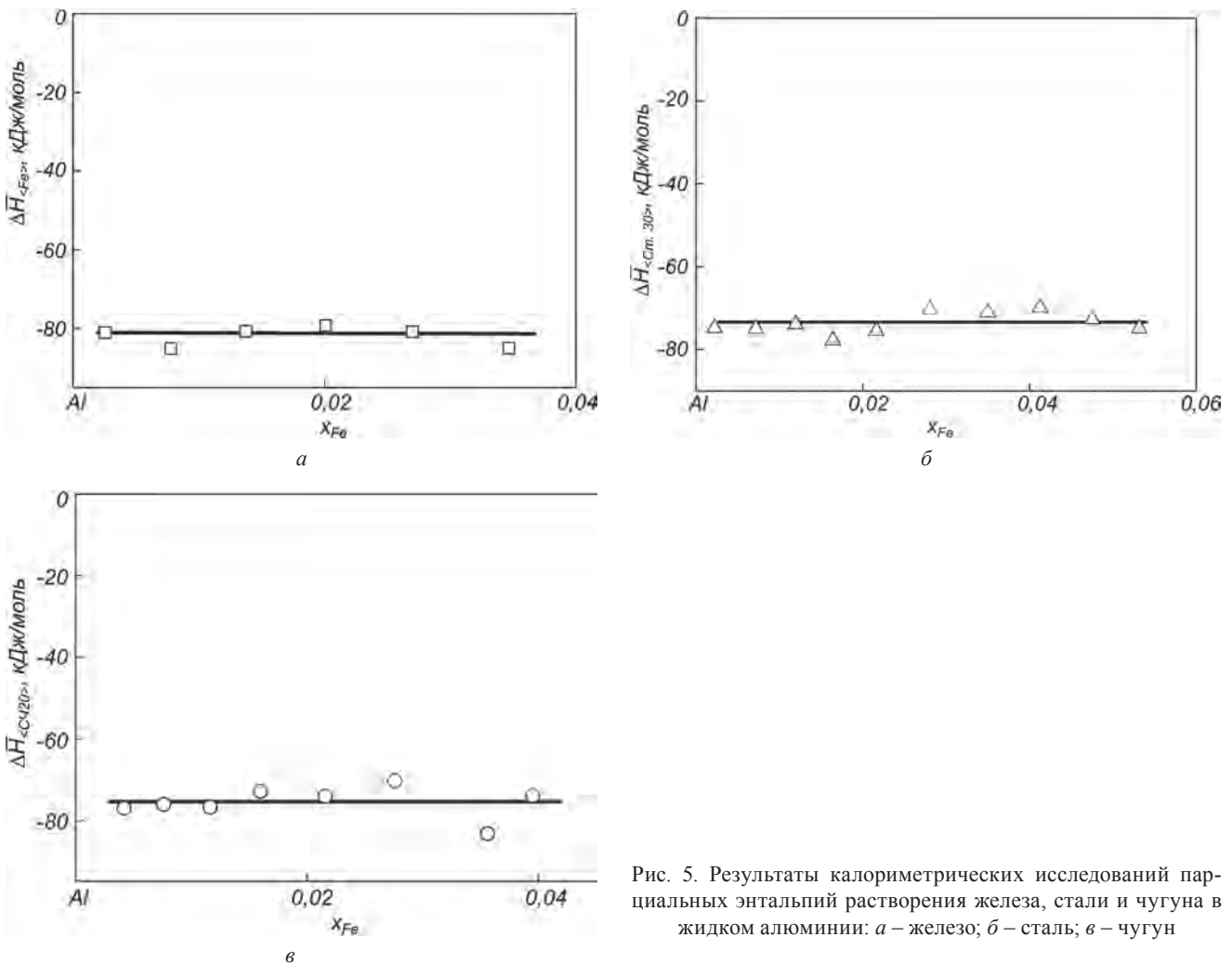


Рис. 5. Результаты калориметрических исследований парциальных энтальпий растворения железа, стали и чугуна в жидком алюминии: а – железо; б – сталь; в – чугун

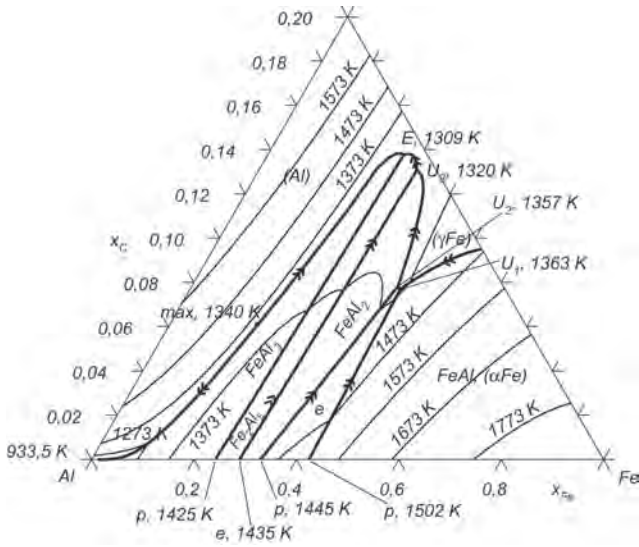


Рис. 6. Участок поверхности метастабильного ликвидуса диаграммы состояния системы Al–C–Fe (образование Al_4C_3 и C) исключено из расчета), график в атомных долях

ении модели трехкомпонентной системы в качестве базиса использованы термодинамические описания граничных бинарных систем Al–Fe [4], Al–C [5] и C–Fe [6]. В равновесных условиях кристаллизация сплавов с высоким содержанием алюминия сопровождается выделением не только (Al, γ Fe)-фазы, $FeAl_3$ и Fe_2Al_5 , но и кристаллизацией карбида алюминия Al_4C_3 . Результаты настоящей работы показывают, что в условиях растворения чугуна и стали в жидком алюминии выделение карбида Al_4C_3 не происходит, т. е. процесс протекает в условиях, далеких от равновесия, при которых карбид алюминия не образуется. Поэтому для интерпретации полученных результатов нами был выполнен расчет метастабильного ликвидуса системы Al–C–Fe, при котором фаза Al_4C_3 была исключена из равновесий. В данных условиях появляется обширная область кристаллизации графита, что также противоречит результатам исследований. Следующий расчет был выполнен нами для

метастабильных условий, когда Al_4C_3 и графит не образуются (рис. 6). Характерной особенностью полученного в данном случае ликвидуса системы Al–C–Fe является существенное расширение областей первичной кристаллизации фаз $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , $FeAl_2$ и ϵ -фазы. Другой отличительной чертой является выделение метастабильной тройной эвтектики, образующейся по реакции $Ж \leftrightarrow (Al, \gamma Fe) + FeAl_3 + Fe_2Al_5$ при температуре 1309 К. Согласно расчетам, взаимодействие жидкого алюминия со сталью и чугуном приводит к последовательному формированию двухфазной области $Ж + (Al)$, трехфазной области $Ж + (Al) + FeAl_3$, двухфазной области $(Al) + FeAl_3$ и трехфазной области $(Al) + FeAl_3 + Fe_2Al_5$. Эти результаты хорошо согласуются с нашими экспериментальными данными о фазовом составе и последовательности фаз при образовании контактных слоев и реакционных зон при взаимодействии жидкого алюминия со сталью и чугуном.

Проведенные термодинамические исследования и расчеты показали, что определяющим при растворении стали и чугуна в жидком алюминии является парное взаимодействие алюминий–железо, интенсивность которого оказывается идентичной в случае взаимодействия алюминия с чугуном и сталью. Таким образом, различие в химическом средстве элементов не может быть причиной, определяющей особенности взаимодействия этих сплавов с алюминием. Вместе с тем (рис. 1–4), как скорости взаимодействия чугуна и стали с жидким алюминием, так и характер образующихся контактных слоев оказываются различными. Схематически реакционная зона сталь–алюминий показана на рис. 7, а. Она состоит из двух слоев. К границе с алюминием прилегает тонкий слой $FeAl_3$, толщина которого не превышает 10 мкм. На границе со сталью находится очень развитый слой Fe_2Al_5 , который формирует «языкоподоб-

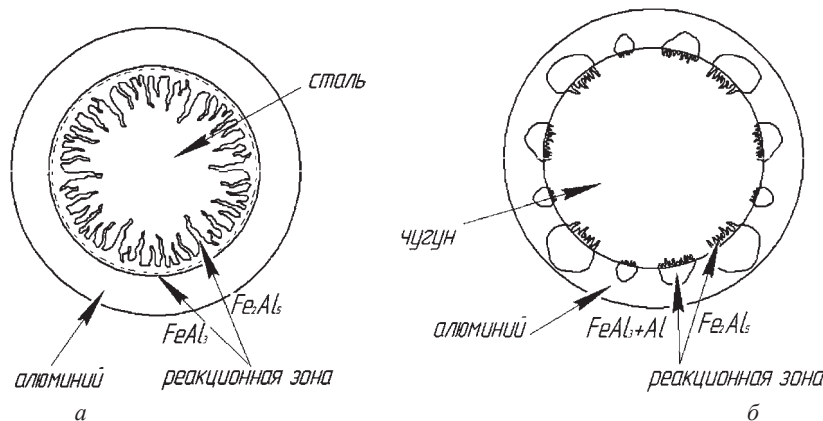


Рис. 7. Схематическое изображение реакционной зоны и контактных слоев при взаимодействии сплавов на основе железа с алюминием: а – сталь; б – чугун

ную» структуру. Результаты экспериментов и расчета фазовых превращений указывают на то, что формирование данного слоя происходит по механизму твердофазных превращений. Толщина реакционной зоны сталь–алюминий не зависит от времени погружения стального образца в расплав и варьируется в пределах 0,08–0,4 мм. Это говорит о том, что скорость образования реакционной зоны и скорость ее растворения в алюминии сопоставимы. При таких условиях происходит растворение стальных образцов в алюминии со значительными скоростями. Таким образом, можно констатировать, что при взаимодействии жидкого алюминия со сталью в реакционной зоне преобладающую роль играет твердофазная диффузия алюминия в стальной матрице.

Контактные слои на границе чугуна–алюминий носят более сложный характер (рис. 7, б). На поверхности раздела первоначально формируется наружный двухфазный слой, состоящий из алюминия и $FeAl_3$. Под этим слоем образуется реакционная зона, состоящая из Fe_2Al_5 . Чем больше толщина наружного двухфазного слоя, тем более развитой оказывается реакционная зона. Таким образом, можно сделать вывод, что в данном случае фактором, определяющим скорость взаимодействия, является массоперенос железа в алюминий. Возможной причиной, по которой диффузия алюминия в железе оказывается замедленной, является гетерогенная структура чугуна и нахождение в его матрице выделений графита или перлитной структуры. Такие выделения, очевидно, служат эффективными барьерами для диффузии алюминия.

Выводы

1. Экспериментальные исследования показали, что скорость растворения стальных образцов в алюминии многократно превосходит скорость растворения чугунных образцов идентичной формы. Средняя скорость продвижения реакционной зоны

за 6 ч при температуре 700 °C составила 0,2 мм/ч при взаимодействии со сталью и 0,08 мм/ч при взаимодействии с чугуном.

2. Изучения микроструктуры, фазового состава и химического состава фаз показали, что реакционная зона сталь–алюминий состоит из двух слоев: тонкого слоя $FeAl_3$ и протяженного слоя Fe_2Al_5 , который формирует «языкоподобную» структуру. Толщина реакционной зоны не зависит от времени погружения стального образца в расплав. Это говорит о том, что скорость образования реакционной зоны и скорость ее растворения в алюминии сопоставимы.

3. Образование контактных слоев на границе чугуна–алюминий начинается с формирования наружного двухфазного слоя, состоящего из алюминия и $FeAl_3$, под которым образуется реакционная зона, состоящая из Fe_2Al_5 . Чем больше толщина наружного двухфазного слоя, тем более развитой оказывается реакционная зона.

4. Термодинамические исследования и расчеты показали, что определяющим при растворении стали и чугуна в жидком алюминии является парное взаимодействие алюминий–железо, интенсивность которого оказывается идентичной в случае взаимодействия алюминия с чугуном и сталью.

5. Термодинамические расчеты показали, что формирование контактных границ при взаимодействии стали и чугуна с алюминием протекает в условиях, далеких от равновесных. При этом формирование в реакционных зонах карбида алюминия и графита не происходит.

6. При взаимодействии жидкого алюминия со сталью в реакционной зоне преобладающую роль играет твердофазная диффузия алюминия в стальной матрице. При формировании контактных слоев на границе чугуна–алюминий фактором, определяющим скорость взаимодействия, является массоперенос железа в алюминий.

Литература

1. Corrosion Mechanisms of Steel and Cast Iron by Molten Aluminum / D. Balloy, J.-C. Tissier, M.-L. Giorgi et al. // *Metallurg. Mater. Trans. A*. 2010. Vol. 41A. P. 2366–2376.
2. Nikolaenko V. Enthalpies of formation of liquid binary (copper + iron, cobalt, and nickel) alloys / V. Nikolaenko, M. A. Turchanin // *Metallurg. Mater. Trans. B*. 1997. Vol. 28B (N. 6). P. 1119–1130.
3. A calphad assessment of Al–C–Fe system with the k carbide modelled as an ordered form of the fcc phase / D. Connetable, J. Lacaze, P. Maugis, B. Sundman // *CALPHAD*. 2008. Vol. 32. P. 361–370.
4. Seierstem M. System Al–Fe // In *COST 507, thermochemical database for light metal alloys*, eds / I. Ansara, A. T. Dinsdale, M. H. Rand. Luxembourg, 1998. Vol. 1. P. 34–39.
5. Groebner J. Thermodynamic calculation of the ternary system Al–Si–C / J. Groebner, H. L. Lukas, F. Aldinger // *CALPHAD*. 1996. Vol. 20. P. 247–254.
6. Gustafson P. A thermodynamic evaluation of the Fe–C system / P. Gustafson, J. Scand // *Metall.* 1985. Vol. 14 (N. 5). P. 259–267.