

УДК 621.793.4

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. С. МАКУНИН, В. И. ЖЕЛАДНОВ, П. М. АРЖАНЫЙ  
**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА  
В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ**

*(Представлено академиком Н. В. Агеевым 13 IV 1973)*

Исследование процесса реактивной диффузии в системе железо — алюминий привлекает в последнее время все большее внимание, что обусловлено в основном широким использованием этого биметалла в ряде отраслей новой техники и возможностью создания перспективных композиционных материалов. Анализ имеющихся данных <sup>(1-4)</sup> показывает, что установленные закономерности процесса реактивной диффузии, даже при использовании высокочистых исходных материалов, весьма сильно различаются количественно. Так, например, по данным работ <sup>(1, 2)</sup>, скорость роста диффузионного слоя различается в  $10^4$  раз, а для энергии активации определены значения соответственно 13 и 54 ккал/моль. Имеются большие несовпадения и в температуре начала реактивной диффузии, которая по одним данным <sup>(3)</sup> идет уже при 350° С, по другим <sup>(1)</sup> взаимодействие алюминия и железа начинается при температуре ~600°.

Воздействием обычных примесей в алюминии и железе такие расхождения объяснить невозможно, так как при легировании алюминия до нескольких процентов такими элементами, как Si, Zn, Cu и редкоземельные металлы скорость роста диффузионного слоя снижается лишь в 2—5 раз по сравнению с чистым алюминием <sup>(4)</sup>, а эффект влияния Mn, Ni, Cr и Cu, содержащихся в железе, вообще не поддается учету. Сведения о влиянии на реактивную диффузию неметаллических составляющих ограничены в основном констатированием экспериментальных фактов о распределении их между исходными фазами и диффузионным слоем.

В настоящей работе проведено исследование влияния кислорода, находящегося в стали, на реактивную диффузию между железом и алюминием в твердом состоянии.

Для исключения побочных явлений исследование проводили с использованием железа, количество примесей в котором было не более (в вес. %) С 0,01; Mn, Cr, Ni, Cu 0,02 каждой; S и P 0,003; N 0,002; Si, Al следы. Содержание кислорода в этих образцах варьировалось в пределах 0,001—0,15%. Другая серия опытов была проведена на образцах вакуумплавленного железа типа армко с содержанием 0,30—0,50% марганца и с более высоким содержанием остальных примесей, за исключением азота, концентрация которого не превышала 0,002%. Слитки железа обычными методами перерабатывались в пластины толщиной 2 мм, которые путем холодной прокатки с обеих сторон плакировали алюминием при обжатии на первом проходе 55—60% и прокатывали до конечной толщины 0,20 мм. Образцы биметалла отжигали в течение 5—8 час. при различных температурах и после травливания алюминия в 10% растворе NaOH, подогретом до 80°, контролировали на наличие продуктов взаимодействия алюминия и железа, которое отчетливо проявлялось в виде сплошного темно-серого слоя, или отдельных черных точек интерметаллида. За начало реактивной диффузии принимали минимальную температуру, при которой на образце после отжига обнаруживался интерметаллид.

Экспериментальные данные по влиянию содержания кислорода в железе на температуру начала реактивной диффузии между железом и алюминием представлены на рис. 1. Начальный участок кривой характеризуется быстрым возрастанием температуры начала образования интерметаллида с  $490^{\circ}$  до  $600^{\circ}$ . При этом изменение содержания кислорода в железе составляет лишь от 0,001 до 0,01%. Дальнейшее увеличение количества кислорода, вплоть до предела растворимости его в жидком железе при температуре кристаллизации, не приводит к повышению температуры начала взаимодействия. Температура  $600^{\circ}$  остается критической и образование интерметаллида происходит на всех образцах, независимо от содержания кислорода или других примесей. Опытные данные по отжигу образцов биметалла на основе железа типа армко с содержанием кислорода в пределах 0,010—0,056% точно совпали с результатами для чистого

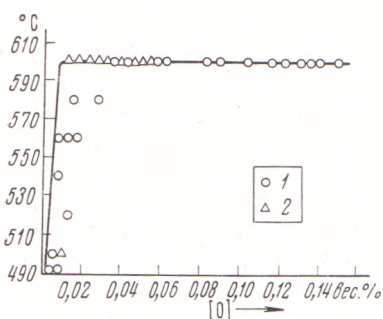


Рис. 1

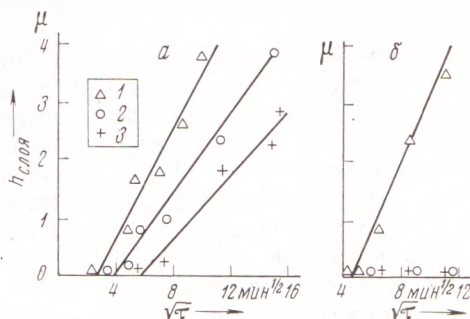


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость температуры начала реактивной диффузии между железом и алюминием от содержания кислорода в железе. 1 — чистое железо, 2 — железо армко

Рис. 2. Кинетика роста интерметаллида при различных температурах на образцах с низким (а) и высоким (б) содержанием кислорода в железе. 1 —  $600^{\circ}$ , 2 —  $550^{\circ}$ , 3 —  $500^{\circ}$  C

железа, из чего следует заключить, что наличие в стальном сердечнике примесей и легирующих добавок, не обладающих большим сродством к кислороду, например марганца до 0,50%, не оказывает существенного влияния на температуру начала взаимодействия между алюминием и железом.

Для выяснения причин разброса данных восходящей ветви кривой проведено исследование неметаллических включений, электрически выделенных из железа. При этом было установлено, что максимальный эффект торможения реактивной диффузии наблюдается в том случае, когда оксидные включения в подавляющей массе состоят из окислов железа и марганца, и он может совершенно отсутствовать, если кислород связан в прочные соединения типа  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , герценита и другие окислы сильных элементов-раскислителей. Блокирование диффузионных процессов определяет некоторая «активная» концентрация, которая может быть существенно ниже общего содержания по данным анализа. отождествление «активной» концентрации с пределом растворимости кислорода в твердом железе затруднено, так как в имеющихся данных (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>) значения последней величины различаются более чем на порядок, и, кроме того, в процессе нагрева биметалла возможно поступление кислорода в твердый раствор из окислов железа и марганца, находящихся в неметаллических включениях. Таким образом, «активная» концентрация не является строгой константой, она отчасти выражает результат сложного процесса, зависящего от многих факторов и, в частности, от режима термообработки.

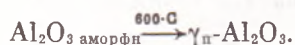
\* Ниже  $490^{\circ}$  отжиг не проводился.

Изменение содержания кислорода в железном сердечнике биметалла ведет к принципиально разному поведению его при нагреве. На рис. 2 представлены данные по кинетике роста интерметаллида на образцах железа с содержанием кислорода 0,001 и 0,068%. Отчетливо видно, что при малом его содержании диффузионный слой растет с заметными скоростями уже при 500°, инкубационный период не превышает 25 мин. и уменьшается до нескольких минут с повышением температуры до 600°, а энергия активации процесса, составляющая 17 ккал/моль, близка к наиболее низким значениям, указанным в работе (1). Рост интерметаллида на образце с повышенным кислородом при прочих равных условиях начинается только при 600°. Ниже этой температуры не удалось получить кинетических данных даже при 8-часовой выдержке, т.е. инкубационный период и энергия активации процесса реактивной диффузии здесь значительно выше и при имевшей место длительности эксперимента их нельзя оценить количественно.

С целью выявления различий в поведении указанных образцов при нагреве проведено металлографическое исследование границы железо — алюминий с помощью ионного эмиссионного микроскопа. На микрофотографиях (рис. 3) видно, что у образца с высоким содержанием кислорода на границе раздела образуется пленка толщиной <0,5 мкм. Определить ее состав не удалось, однако, учитывая, что исследованные образцы отличались только по содержанию кислорода, можно полагать, что это глинозем, образующийся при взаимодействии кислорода, поступающего из железа, и алюминиевого покрытия.

Установленное явление резкого торможения процесса реактивной диффузии сравнительно небольшим содержанием кислорода в железе позволяет объяснить указанные выше значительные расхождения данных по температуре начала процесса, длительности инкубационного периода и скорости роста интерметаллида, полученных разными авторами на образцах железа, в которых не контролировалось содержание кислорода.

Наличие пленки окислов алюминия на границе раздела железо — алюминий при достаточном содержании кислорода в железе позволяет объяснить и существование критической температуры на уровне 600°, при которой исчезает тормозящий эффект. По данным работы (7), нагрев низкотемпературных модификаций глинозема сопровождается структурным переходом



Образующийся  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (шпинель дефектного типа) прозрачен для алюминия вследствие большого недостатка в кристаллической структуре это-мов металла. Устранение диффузионного барьера приводит к быстрому развитию процесса взаимодействия алюминия и железа.

Развитие процесса реактивной диффузии между железом и алюминием в твердом состоянии в значительной степени определяется наличием кислорода в железе и взаимодействием его на границе раздела с алюминием. Образующаяся при этом пленка окислов алюминия блокирует диффузию компонентов до критической температуры 600°, при которой претерпевает структурные изменения и становится проницаемой для алюминия.

Институт металлургии им. А. А. Байкова  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
9 IV 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. Heumann, S. Dittrich, Zs. Metallkunde, № 10, 617 (1959). <sup>2</sup> K. Sibata, et al., J. Japan Inst. of Metals, 30, № 4, 382 (1966). <sup>3</sup> Д. И. Лайнер, А. К. Куракин, Тр. Гипроцветмет. обработка. Металловедение и термическая обработка, в. 24, 224, 1965. <sup>4</sup> В. Р. Рябов, Сварка плавлением алюминия со сталью, Киев, 1969.
- <sup>5</sup> A. Seybolt, J. of Metals, № 3, 252 (1956). <sup>6</sup> R. Sifferlek, C. R. № 10, 1577 (1957). <sup>7</sup> А. М. Калинина, ЖНХ, 4, в. 6, 1260 (1959).



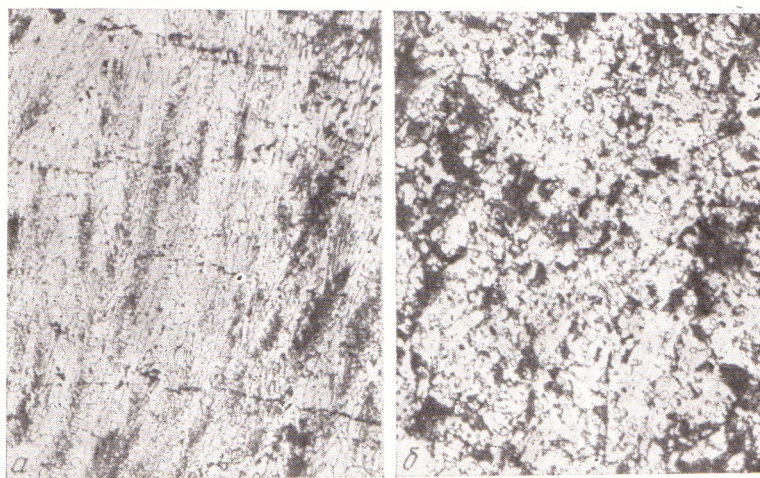


Рис. 3. Микрофотографии сплавов системы вольфрам — кремний  
а — 53 ат.% Si, литой, 200×; б — 32 ат.% Si, литой, 300×



Рис. 3. Микрофотографии границы раздела железо — алюминий образцов с низким (а) и высоким (б) содержанием кислорода в железе. 3000×