

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 (1—4) показывает, что установленные закономерности процесса реактивной диффузии, даже при использовании высокочистых исходных материалов, весьма сильно различаются количественно. Так, например, по данным работ (1, 2), 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 (3) идет уже при 350°C , по другим (1) взаимодействие алюминия и железа начинается при температуре $\sim 600^\circ$.

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 (4), 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 стравливания 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° до 600° . 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 жидким железе при температуре кристаллизации, не приводит к повышению температуры начала взаимодействия. Температура 600° 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 совпадали с результатами для чистого

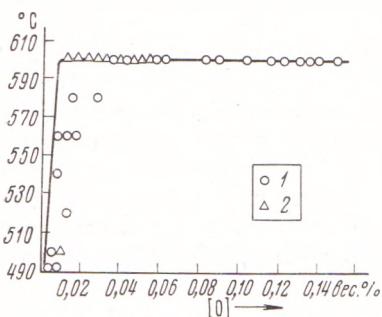


Рис. 1

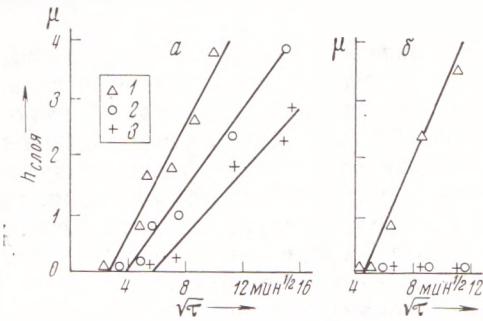


Рис. 2

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° , 2 — 550° , 3 — 500° С

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 SiO_2 , Al_2O_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 (^{5, 6}) 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° 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 имеющей 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 $\gamma_{\text{п}}\text{-Al}_2\text{O}_3$ (шпинель дефектного типа) прозрачен для алюминия вследствие большого недостатка в кристаллической структуре атомов 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

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

К статье Ю. А. Кочержинского, О. Г. Кулика и др., стр. 642

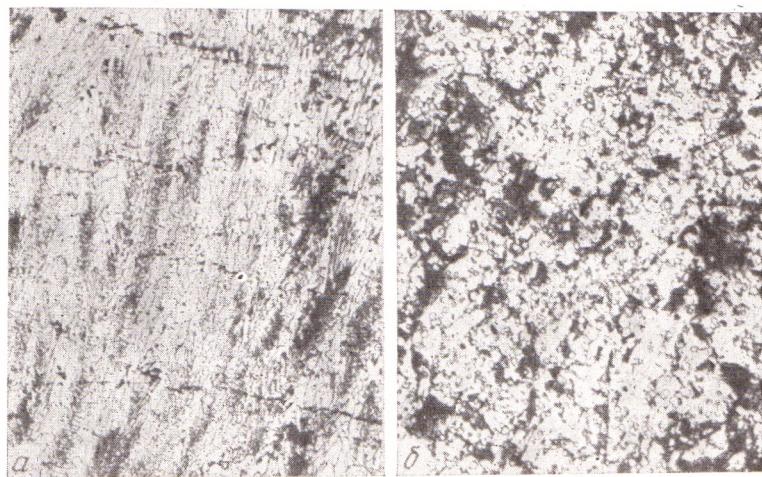


Рис. 3. Микрофотографии сплавов системы вольфрам — кремний
а — 53 ат. % Si, литой, 200×; б — 32 ат. % Si, литой, 300×

К статье М. С. Макунина, В. И. Желадного
и П. М. Аржаного, стр. 670



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