

УДК 669.5.017.11:546.62'72

Шпарева И. А., Жижченко С. С., Агравал П. Г., Турчанин М. А.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖЕЛЕЗА И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ С ЖИДКИМ АЛЮМИНИЕМ

К сплавам, из которых выполнены широко применяемые в цветной металлургии и литейном производстве конструкционные и технологические элементы, относятся сталь и чугун. При этом, что они имеют температуру плавления значительно выше температуры плавления алюминия, все же происходит заметное взаимодействие жидкого расплава алюминия с чугунным и стальным инструментом. Это приводит к загрязнению алюминия и сплавов на его основе железом и изменению их физико-химических, механических и технологических свойств. Использование более тугоплавких и стойких инструментов зачастую является экономически не целесообразным, а разработка новых экономно легированных конструкционных материалов требует четкого представления о том, как материалы взаимодействуют между собой. На сегодняшний день нет достаточной информации о механизме взаимодействия жидкого алюминия с железом, чугуном и сталью и о движущих силах данного процесса. 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 армирующих 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).

Цель настоящей работы заключалась в изучении теплоты растворения образцов чистого железа, углеродистой стали и чугуна в жидком алюминии и установлении на этой основе движущих сил их взаимодействия в рамках термодинамического подхода. В качестве экспериментальной методики был использован метод высокотемпературной калориметрии.

Для изучения теплоты взаимодействия железа, стали и чугуна с жидким алюминием были использованы металлы и сплавы следующих марок: алюминий ЧДА (99,90 вес. %), железо карбонильное класса А-2 (99,95 вес. %), сталь марки Ст30 и чугун марки СЧ20. Все эксперименты проводились в атмосфере спектрально-чистого аргона (99,997 об. %). В качестве контейнеров для расплавов служили тигли из диоксида циркония диаметром 20 мм и объемом 6 см³. Образцы для экспериментов были близки по форме к цилиндрам, высота которых изменялась в пределах 5–10 мм, а диаметр 0,5–2,0 мм.

Для исследования термодинамических свойств расплавов использовался высокотемпературный калориметр, созданный в лаборатории «Физико-химические свойства металлических расплавов». Конструкция прибора, методики проведения эксперимента и обработки его результатов были детально описаны ранее в [1].

Эксперимент по изучению энтальпии растворения образцов железа, чугуна и стали состоял в последовательном введении в расплав добавок компонентов или эталонных веществ. Тепловой эффект протекающего процесса оценивали по площади под кривой теплообмена. С целью определения константы k в каждом опыте проводилась калибровка калориметра путем сбрасывания в тигель образцов алюминия в начале эксперимента. Константа калориметра рассчитывалась по следующей формуле:

$$k = - \frac{\Delta H_{298}^T \cdot n_i}{\int \Delta T dt}, \quad (1)$$

где ΔH_{298}^T – высокотемпературная составляющая энтальпии жидкого алюминия, нагретого до температуры эксперимента [2]; n_i – число молей в добавке образца; $\int \Delta T dt$ – площадь под кривой теплообмена, определенная методом весового интегрирования.

Массы вводимых образцов подбирались таким образом, чтобы изменение состава сплава при растворении одного образца не превышало $\Delta x = 0,010-0,015$, где x – мольная доля компонента жидкого сплава. Это позволило по информации о площади под кривой теплообмена s_i и о массе введенной добавки m_i рассчитать значение парциальной энтальпии смешения:

$$\Delta \bar{H}_i = -\Delta H_{298}^T - \frac{M_i k}{m_i} \int \Delta T dt, \quad (2)$$

где ΔH_{298}^T – высокотемпературная составляющая энтальпии металла или сплава при температуре опыта; M_i – молекулярная масса железа, стали или чугуна; m_i – масса добавляемого образца; k – константа калориметра.

Молекулярные массы добавок стали и чугуна рассчитывали исходя из химического состава материала, а именно – содержания железа и углерода в стали Ст30 и чугуне СЧ20. Для стали в расчетах принимали $M_{\text{Ст30}} = 55,245$ г/моль, для чугуна $M_{\text{СЧ20}} = 48,73$ г/моль. В качестве стандартного состояния для алюминия был принят чистый жидкий алюминий. В качестве стандартного состояния для железа, образцов стали Ст30 и чугуна СЧ20 принималось твердое состояние. Высокотемпературная составляющая энтальпии металлов и сплавов рассчитывалась на основании данных [2].

Вначале каждого эксперимента по изучению энтальпии растворения компонентов в расплавах тигель содержал начальную навеску алюминия массой 3,8–4,6 г. Калибровка вначале каждого опыта осуществлялась образцами алюминия массой 0,07–0,16 г каждый. При изучении парциальной энтальпии растворения железа, образцов стали Ст30 и чугуна СЧ20 в расплавах в тигель вводилось до 10 образцов металла массой 0,03–0,10 г. Все исследования были проведены при температуре 1773 К. При данной температуре наблюдалась достаточно высокая скорость растворения образцов, которая обеспечивала запись калориметрических пиков удобной для обработки формы.

Парциальная энтальпия растворения железа в бинарных сплавах системы Al–Fe была исследована при температуре 1773 К. На рис. 1, а представлены рассчитанные значения константы калориметра в зависимости от массы расплава в тигле. Для расчета парциальной энтальпии растворения железа использовалось среднее значение константы калориметра $k_{\text{ср}} = 4,13 \pm 0,32$ кДж/г. Концентрационный интервал исследования составил $x_{\text{Fe}} = 0-0,04$, рис. 1, б. В исследованном интервале составов концентрационной зависимости парциальной энтальпии растворения железа $\Delta \bar{H}_{\langle \text{Fe} \rangle}$ в алюминии установлено не было. Среднее значение функции составило $\Delta \bar{H}_{\langle \text{Fe} \rangle}^{\infty} = -82,0 \pm 1,0$ кДж/моль. Отрицательные значения парциальной энтальпии растворения железа в жидком алюминии свидетельствуют о сильном межчастичном взаимодействии в двухкомпонентных расплавах. Термодинамические свойства расплавов алюминий–железо характеризуются значительными отрицательными отклонениями от идеальности.

Парциальная энтальпия растворения образцов стали Ст30 в жидком алюминии была изучена в интервале составов $x_{\text{Ст30}} = 0-0,05$. Среднее значение константы калориметра составило для этого эксперимента $k_{\text{ср}} = 3,89 \pm 0,28$ кДж/г. Результаты экспериментального исследования парциальной энтальпии растворения образцов стали Ст30 при температуре 1773 К в жидком алюминии представлены на рис. 2, а. Из рисунка видно, что все полученные экспериментальные данные имеют отрицательные значения. В исследованном интервале не удалось установить концентрационную зависимость парциальной энтальпии растворения образцов стали в алюминии. Первая парциальная энтальпия растворения стали Ст30 в алюминии $\Delta \bar{H}_{\langle \text{Ст30} \rangle}^{\infty} = -73,4 \pm 0,8$ кДж/моль была получена как среднее между всеми экспериментальными данными.

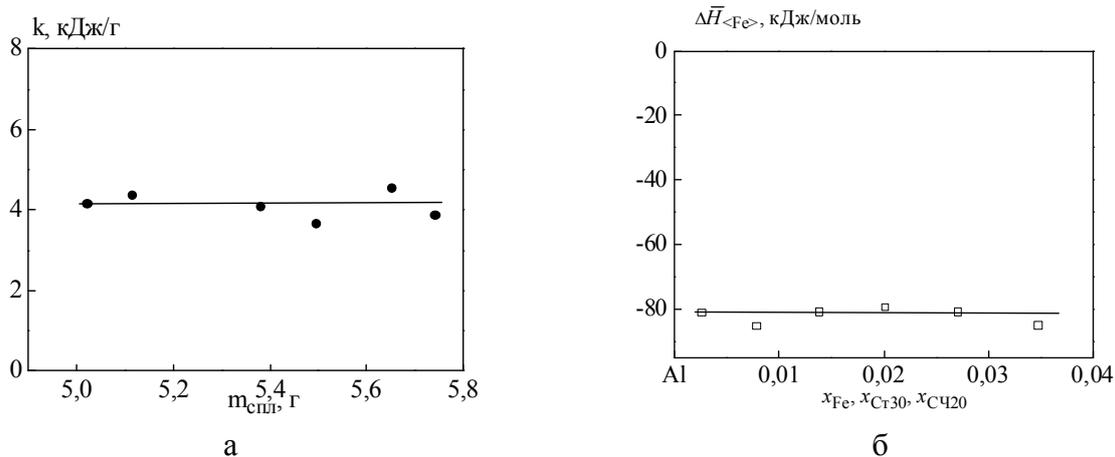


Рис. 1. Константа калориметра и парциальная энтальпия растворения железа в жидком алюминии при 1773 К:

а – константа калориметра k ; б – парциальная энтальпия растворения железа в жидком алюминии $\Delta\bar{H}_{<Fe>}$.

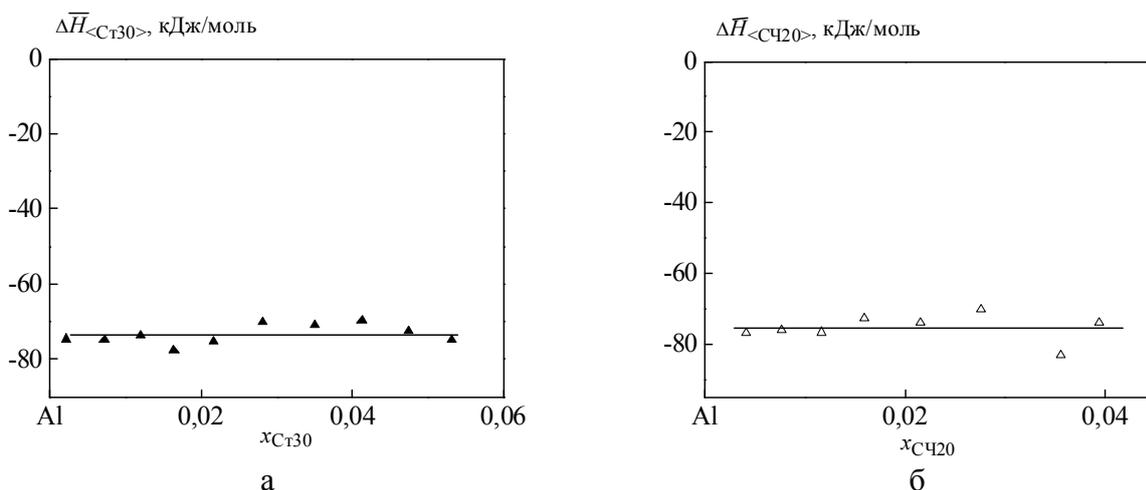


Рис. 2. Парциальная энтальпия растворения стали Ст30 (а) и серого чугуна СЧ 20 (б) в жидком алюминии при 1773 К:

а – парциальная энтальпия растворения стали Ст30; б – парциальная энтальпия растворения серого чугуна СЧ 20.

Экспериментальное исследование процесса растворения образцов чугуна в жидком алюминии было выполнено при температуре 1773 К в интервале составов $x_{СЧ20} = 0-0,04$. Константа калориметра составила $k_{cp} = 4,56 \pm 0,44$ кДж/г. Среднее значение константы было использовано для расчета парциальной энтальпии растворения образцов чугуна в жидком алюминии. Результаты изучения $\Delta\bar{H}_{<СЧ20>}$ при 1773 К представлены на рис. 2, б. Как свидетельствуют экспериментальные данные в исследованном интервале составов полученные значения парциальной энтальпии растворения образцов чугуна СЧ20 в жидком алюминии не демонстрируют концентрационной зависимости. Таким образом, значение первой парциальной энтальпии растворения чугуна в алюминии было рассчитано, как среднее среди всех полученных экспериментальных данных и оно составило $\Delta\bar{H}_{<СЧ20>}^\infty = -75,5 \pm 1,4$ кДж/моль.

На рис. 3 сопоставлены все полученные экспериментальные данные по парциальной энтальпии растворения железа, стали Ст3 и чугуна СЧ20 в жидком алюминии при температуре 1773 К. Данные калориметрических экспериментов указывают на следующие общие

тенденции во взаимодействии алюминия, как растворителя, с образцами исследованных веществ. Во-первых, все значения парциальных энтальпий растворения образцов-добавок с жидким алюминием являются значительными отрицательными величинами, что свидетельствует о преимущественном взаимодействии разноразных атомов в расплавах. Таким сильным парным межчастичным взаимодействием является взаимодействие алюминия и железа. Во-вторых, подобный тип взаимодействия сохраняется в случае растворения в алюминии таких многокомпонентных сплавов, как чугун и сталь, в которых присутствуют углерод, кремний, марганец и т. д. При этом полученные значения первых парциальных энтальпий растворения добавок имеют не только качественное согласие, но и количественно совпадают. Это позволяет заключить, что основной движущей термодинамической силой при растворении железа, стали и чугуна в жидком алюминии является парное взаимодействие алюминия и железа. При этом во всех трех случаях эта движущая сила идентична. Поэтому различие химического состава железа, стали и чугуна не может быть объяснением наблюдающегося экспериментально различия в скоростях растворения данных веществ в алюминии. Для объяснения этой разницы должны быть привлечены другие понятия. Например, различия в структуре веществ, в характере возникающей межфазной границы вещество-расплав, в коэффициентах диффузии различных элементов в твердой и жидкой фазе.

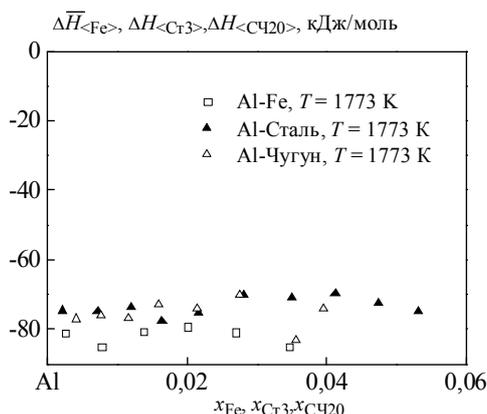


Рис. 3. Парциальная энтальпия растворения железа, стали Ст30 и чугуна СЧ20 в жидком алюминии.

ВЫВОДЫ

1. Калориметрическим методом установлено, что первые парциальные энтальпии растворения железа, стали и чугуна в жидком алюминии при 1773 К составили $\Delta\bar{H}_{<Fe>}^{\infty} = -82,0 \pm 1,0$ кДж/моль, $\Delta\bar{H}_{<Ст30>}^{\infty} = -73,4 \pm 0,8$ кДж/моль и $\Delta\bar{H}_{<СЧ20>}^{\infty} = -75,5 \pm 1,4$ кДж/моль соответственно.

2. При взаимодействии алюминия с железом и сплавами на его основе определяющим является парное взаимодействие алюминий–железо. Примеси сплавов не оказывают заметного влияния.

3. В случае растворения железа, стали и чугуна в жидком алюминии движущая термодинамическая сила растворения является одинаковой.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Turchanin M. A. Enthalpies of solution of vanadium and chromium in liquid copper by high temperature calorimetry / M. A. Turchanin, I. V. Nikolaenko – J. Alloys Compd, 1996. – V. 235. – P. 128–132.
2. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements // CALPHAD. – 1991. – V. 15, N 4. – P. 317–425.