

УДК 536.653:546.62'72

Тренкина М. В., Агравал П. Г., Турчанин М. А.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ЖИДКОМ АЛЮМИНИИ

Алюминий и его сплавы широко применяются во многих отраслях промышленности. Задачей технологов является получение литейных сплавов на основе алюминия достаточной чистоты. В ходе технологических операций плавки расплавы алюминия и сплавов на его основе взаимодействуют со стальным и чугуном инструментом. В результате концентрация железа, являющегося вредной примесью в алюминиевых сплавах, повышается, что приводит к ухудшению комплекса их механических и технологических свойств. Механизм взаимодействия жидкого алюминия с железосодержащими материалами на сегодняшний день мало изучен.

Поэтому целью настоящей работы стало рассмотрение термодинамических аспектов такого взаимодействия.

Термодинамические свойства жидких сплавов алюминия и железа были предметом исследования во многих работах, в ходе которых были изучены энтальпии смешения  $\Delta_{mix}H$  жидких металлов, энтальпии растворения  $\Delta_{sol}H$  твердого железа в жидком алюминии, парциальные энергии Гиббса  $\Delta\bar{G}_{Al}$  и  $\Delta\bar{G}_{Fe}$  и термодинамические активности компонентов  $a_{Al}$  и  $a_{Fe}$  в жидких сплавах.

Энтальпии образования жидких сплавов были исследованы различными калориметрическими методами в работах [1–14]. На рис. 1, а представлены результаты изучения интегральной энтальпии смешения расплавов. Если температура исследования была ниже температуры плавления железа  $T_{Fe}^{пл} = 1811$  К, соответствующие результаты были пересчитаны на его жидкое переохлажденное состояние. Как следует из рис. 1, а, согласно данным работ [1, 3, 6] при температуре 1873 К минимальное значение интегральной энтальпии смешения изменяется в пределах  $-20,1 \dots -21,7$  кДж/моль вблизи эквимолярного состава.

Термодинамические активности и парциальные энергии Гиббса компонентов были изучены различными экспериментальными методами в работах [15–23]. Результаты данных исследований представлены на рис. 2, а в виде информации о термодинамических активностях компонентов  $a_{Al}$  и  $a_{Fe}$ . Из рис. 2, а следует, что термодинамические активности алюминия и железа в двойных расплавах демонстрируют значительные отрицательные отклонения от идеальности.

Эффективным инструментом для обобщения больших массивов разнородной экспериментальной информации о термодинамических свойствах фаз в рамках единого подхода является процедура термодинамического описания системы, которая может быть выполнена в рамках CALPHAD-метода [24]. Свидетельством практической важности системы Al–Fe и актуальности рассматриваемых в настоящей работе вопросов характера взаимодействия ее компонентов является то, что в течение последних лет было выполнено несколько ее термодинамических описаний [25, 26]. На рис. 1, а и 2, а представлены кривые концентрационной зависимости функций интегральной энтальпии смешения  $\Delta_{mix}H$  и термодинамических активностей компонентов  $a_{Al}$  и  $a_{Fe}$ , рассчитанные согласно термодинамическому описанию [26].

При взаимодействии жидких алюминия и сплавов на его основе со сплавами на основе железа в ходе реальных технологических процессов конечная концентрация железа редко превышает 2 % (мас.). В пересчете на атомную долю железа в расплаве эта величина составляет  $x_{Fe} = 0,01$ . В случае образования таких разбавленных жидких сплавов важной информацией об особенностях взаимодействия компонентов являются данные о парциальных термодинамических функциях смешения добавки при бесконечном разбавлении.

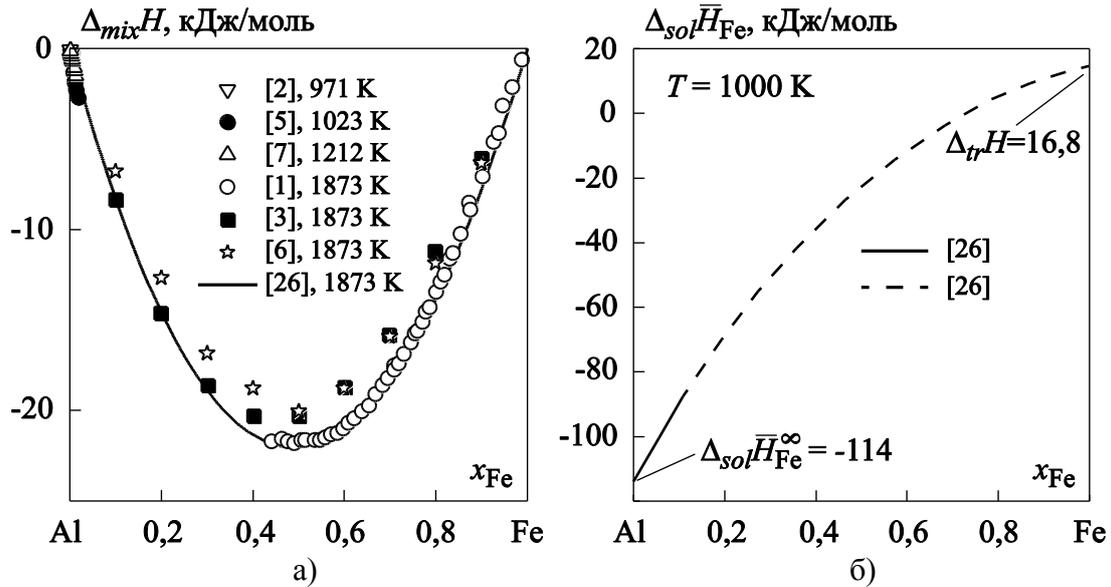


Рис. 1 Интегральные энтальпии смешения  $\Delta_{mix}H$  жидких сплавов алюминия и железа (а) и парциальная энтальпия растворения железа  $\Delta_{sol}\bar{H}_{Fe}$  в жидких сплавах (б). Сплошными линиями показаны равновесные участки функций, штриховыми – участки функций в метастабильной области переохлажденных расплавов

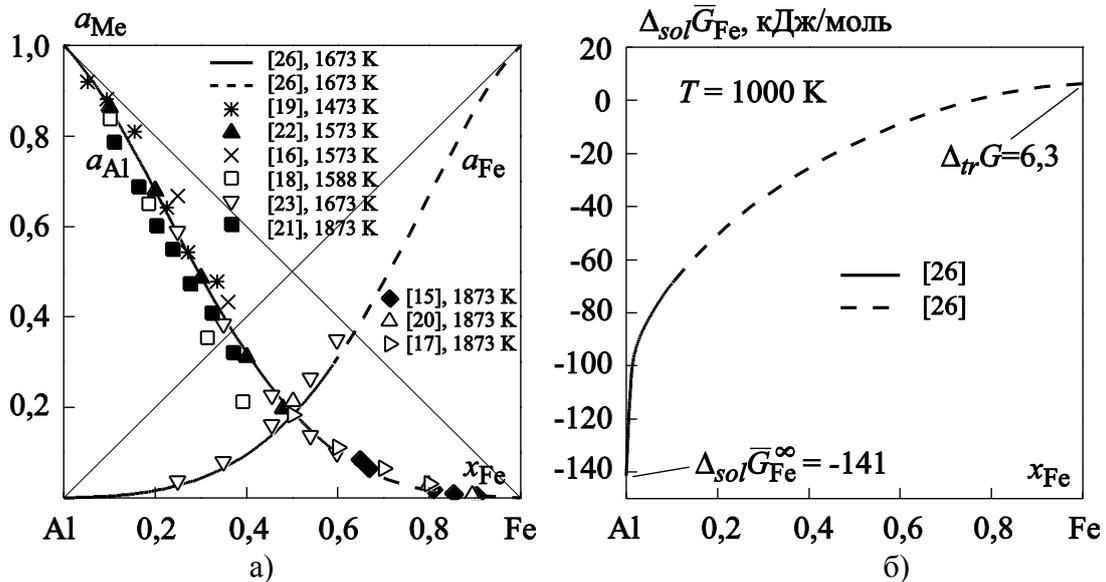


Рис. 2 Термодинамические активности компонентов  $a_{Me}$  жидких сплавов алюминия и железа (а) и парциальная энергия Гиббса растворения железа  $\Delta_{sol}\bar{G}_{Fe}$  в жидких сплавах (б). Сплошными линиями показаны равновесные участки функций, штриховыми – участки функций в метастабильной области переохлажденных расплавов

На основе имеющихся в литературе данных нами была систематизирована информация о первых энтальпиях растворения железа в жидком алюминии  $\Delta_{sol}\bar{H}_{Fe}^{\infty}$ . В работах [2, 4, 5, 7–14] различными калориметрическими методами были установлены значения данной величины при различных температурах. Результаты этих исследований представлены на рис. 3, а. Так как указанные исследования проводились в широком интервале температур и относятся к различному стандартному состоянию железа, представленные на рис. 3, а дан-

ные были пересчитаны для стандартного состояния «жидкое железо», в результате чего были получены значения первой парциальной энтальпии смешения железа в жидком алюминии  $\Delta_{mix} \overline{H}_{Fe}^{\infty}$ , рис. 3, б.

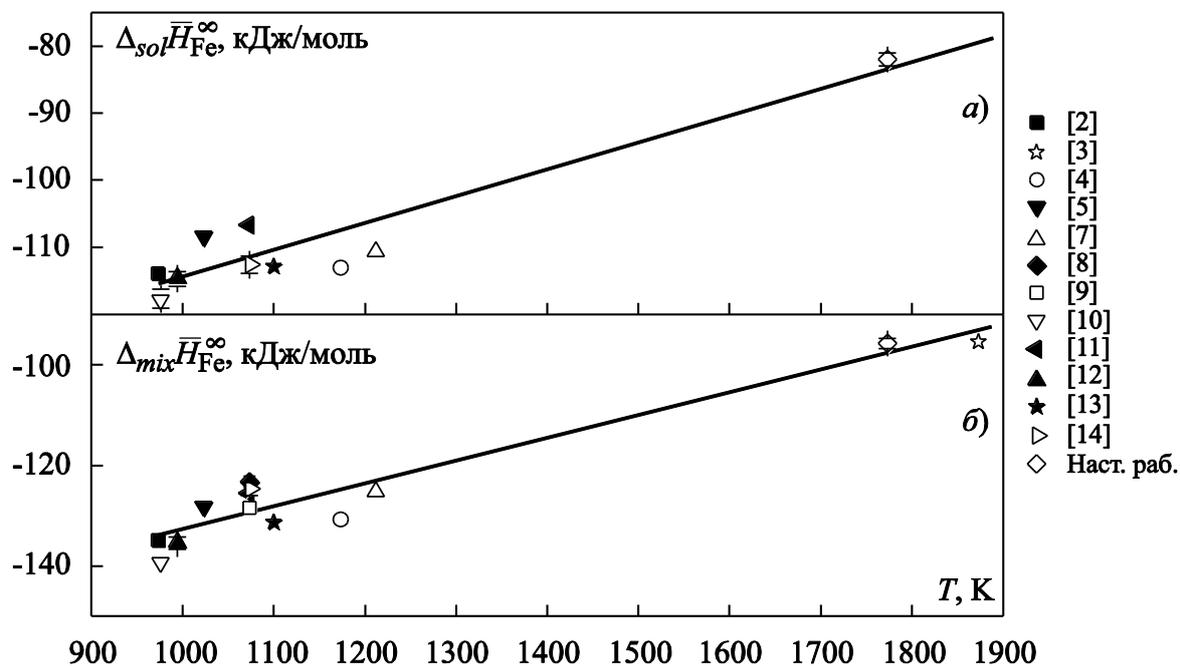


Рис. 3 Парциальные энтальпии растворения (а) и смешения (б) железа при бесконечном разбавлении в жидких сплавах системы Al–Fe

Анализ современной литературы показал, что термодинамические закономерности взаимодействия жидкого алюминия с чугуном и сталью не исследованы. Для их выяснения в настоящей работе в рамках одной экспериментальной методики было предпринято исследование термодинамических параметров взаимодействия жидкого алюминия с химически чистым железом, чугуном и сталью.

Для исследования 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 [27]. В качестве исходных веществ 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 см<sup>3</sup>. Образцы для экспериментов были близки по форме к цилиндрам, высота которых изменялась в пределах 5...10 мм, а диаметр 0,5...2,0 мм. В начале каждого эксперимента по изучению энтальпии растворения компонентов в расплавах тигель содержал начальную навеску алюминия массой 3,8...4,6 г. Калибровка в начале 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. Результаты исследования парциальной энтальпии растворения железа, стали Ст30 и чугуна СЧ20 представлены на рис. 4.

Парціальна ентальпія розчинення заліза в бінарних сплавах системи Al-Fe була досліджена в концентраційному інтервалі  $x_{Fe} = 0 \dots 0,04$ . В дослідзованому інтервалі складових концентраційної залежності парціальної ентальпії розчинення заліза  $\Delta_{sol}\bar{H}_{Fe}$  в алюмінії встановлено не було. Середнє значення функції складало  $\Delta_{sol}\bar{H}_{Fe}^{\infty} = -82,0 \pm 1,0$  кДж/моль. Це значення було пересчитано нами на стандартне стан – переохоложене рідке залізо  $\Delta_{mix}\bar{H}_{Fe}^{\infty} = -95,8 \pm 1,0$  кДж/моль, яке добре збігається з значенням  $-95,6$  кДж/моль, отриманим при температурі 1873 К [3].

Парціальна ентальпія розчинення зразків сталі Ст30 в рідкому алюмінії була досліджена в інтервалі складових  $x_{Ст30} = 0 \dots 0,05$ . Результати експериментального дослідження парціальної ентальпії розчинення зразків сталі Ст30 при температурі 1773 К в рідкому алюмінії представлені на рис. 4. Перша парціальна ентальпія розчинення сталі Ст30 в алюмінії складала  $\Delta\bar{H}_{<Ст30>}^{\infty} = -73,4 \pm 0,8$  кДж/моль.

Експериментальне дослідження процесу розчинення зразків чугуна в рідкому алюмінії було виконано при температурі 1773 К в інтервалі складових  $x_{СЧ20} = 0 \dots 0,04$ , рис. 4. Обробка цих результатів дає значення парціальної ентальпії розчинення чугуна в рідкому алюмінії при нескінченному розбавленні  $\Delta\bar{H}_{<СЧ20>}^{\infty} = -75,5 \pm 1,4$  кДж/моль. На рис. 4 сопоставлені всі отримані експериментальні дані по парціальної ентальпії розчинення заліза, сталі Ст30 і чугуна СЧ20 в рідкому алюмінії при температурі 1773 К. З рисунка видно, що всі отримані експериментальні дані мають негативні значення.

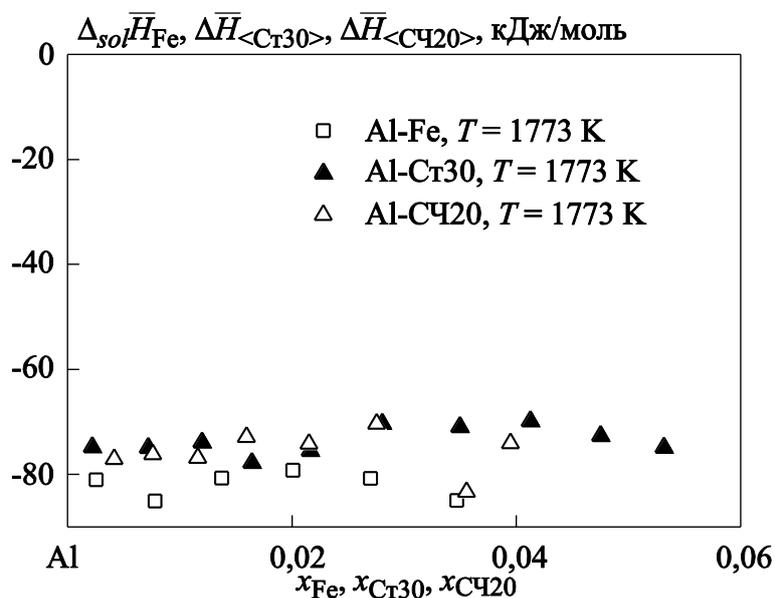


Рис. 4 Парціальна ентальпія розчинення заліза, сталі Ст30 і чугуна СЧ20 в рідкому алюмінії

Всі отримані значення парціальних ентальпій розчинення зразків-добавок з рідким алюмінієм є значущими негативними величинами, що свідчить про переважне взаємодію різних сортів атомів в расплавах. Таким сильним парним міжчастичним взаємодієм є взаємодія алюмінія і заліза. Подібний тип взаємодії зберігається в разі розчинення в алюмінії і таких багатокомпонентних сплавів, як чугун і сталь, в яких присутні вуглець, кремній, марганець і т.д. Отримані значення парціальних ентальпій розчинення добавок мають не тільки якісне збігання, але і кількісно збігаються. Це дозволяє зробити,

что источником движущей термодинамической силы при растворении железа, стали и чугуна в жидком алюминии является парное взаимодействие алюминия и железа. В случае растворения железа, стали и чугуна в жидком алюминии эта движущая термодинамическая сила растворения является одинаковой. Примеси, которые содержатся в сплавах на основе железа, не оказывают заметного влияния на характер межчастичного взаимодействия при их растворении в жидком алюминии.

С термодинамической точки зрения количественной характеристикой движущей силы процесса растворения железа в алюминии является изменение мольной парциальной энергии Гиббса в ходе процесса. Согласно расчету, в рамках термодинамического описания [26] (рис. 2, б), при бесконечном разбавлении и температуре 1000 К  $\Delta_{sol} \bar{G}_{Fe}^{\infty} = -141$  кДж/моль. Принимая во внимание изменение энергии Гиббса при переходе железа из ОЦК структуры в переохлажденное жидкое состояние  $\Delta_{tr} G = 6,3$  кДж/моль, получаем величину движущей силы растворения железа в алюминии 147 кДж/моль. С увеличением концентрации функция  $\Delta_{sol} \bar{G}_{Fe}$  интенсивно убывает по абсолютной величине, рис. 2, б. Вместе с ней с увеличением концентрации убывает движущая сила процесса растворения.

Первая парциальная энтальпия смешения железа при бесконечном разбавлении и 1000 К составляет согласно рис. 1, б и рис. 3, а  $\Delta_{mix} \bar{H}_{Fe}^{\infty} = -131$  кДж/моль и указывает на определяющий вклад энтальпийной составляющей в движущую силу растворения. Сопоставляя движущую силу растворения 147 кДж/моль с ее энтальпийной составляющей 131 кДж/моль, можно отметить, что наряду с энтальпийным существует заметный энтропийный вклад.

Рис. 3, а показывает, что для  $\Delta_{sol} \bar{H}_{Fe}^{\infty}$  характерна температурная зависимость, которая выражается в уменьшении абсолютных значений парциальной энтальпии растворения от  $-114$  кДж/моль при 1000 К до  $-85$  кДж/моль с повышением температуры до 1773 К. Это свидетельствует о том, что с ростом температуры вклад энтальпийной составляющей в движущую химическую силу растворения железа в жидком алюминии уменьшается. Вместе с тем, установленная особенность не может быть использована в металлургической практике, так как при увеличении температуры увеличивается скорость растворения железа.

## ВЫВОДЫ

Расплавы алюминия и железа характеризуются сильным межчастичным взаимодействием компонентов, выражающимся в отрицательных значениях их энтальпии смешения и сильных отрицательных отклонениях термодинамических активностей компонентов от закона Рауля.

Калориметрическое исследование показало, что в случае растворения в алюминии чистого железа, стали и чугуна определяющую роль играет парное взаимодействие атомов алюминия и железа в расплаве. Примеси, которые содержатся в сплавах на основе железа, не оказывают заметного влияния на характер межчастичного взаимодействия при их растворении в жидком алюминии.

Интенсивное взаимодействие сплавов на основе железа в технологических условиях плавки алюминия и его сплавов связано с большим значением движущей силы растворения, которая составляет при 1000 К 147 кДж/моль, и определяется в значительной степени энтальпийной составляющей, равной 131 кДж/моль.

С увеличением концентрации, движущая сила растворения железа в жидком алюминии интенсивно убывает. С ростом температуры вклад энтальпийной составляющей в движущую силу растворения железа в жидком алюминии уменьшается.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wooley F. *Heats of solution of aluminium, copper, and silicon in liquid iron* / F. Wooley, J.F. Elliot // *Trans. AIME*. – 1967. – V. 39. – P. 1872–1883.
2. Mathieu J.C., Joumel B., Desré, P., e.a. // *Thermodyn. Nucl. Mater. Symp. Vienna, 1967. – 1968.* –P. 767–776.
3. Концентрационная зависимость энтальпии образования жидких железо – алюминиевых сплавов / М. С. Петрушевский, Ю. О. Есин, П. В. Гельд, В. М. Сандаков // *Изв. Ан СССР Металлы – 1972. – № 6. – С. 149–153.*
4. Pool H. J. / H. J. Pool, J. Starr, W. W. Griffith. – *Symposium Thermodynamik der Legierungen Univ. Muenster, Germany, Sept., 1972. – 1972 – P. 36.*
5. Dannoehl H.-D. *Calorimetric determination of the enthalpy of formation of some intermetallic phases* / H.-D. Dannoehl, H. L. Lukas // *Z. Metallkd.* –1972. – V.65. – P. 642–649.
6. Schürmann E. *Thermodynamics of the Iron-Aluminum Alloys (in German)* / E. Schürmann, H.P. Kaiser // *Arch. Eisenhuettenwes.* – 1981. – V. 52. – P. 127–130.
7. Lee J.-J. *The Determination of the Partial Enthalpies of Mixing of Aluminium-Rich Alloy Melts by Solution Calorimetry (in German)* / J.-J. Lee, F. Sommer // *Z. Metallkd.* – 1985. – V. – 76. No 11. – P. 750–754.
8. Sommer F. *Modern methods in high temperature calorimetry* // *J. Thermal Anal.* – 1988. – V. 33. – P. 15–28.
9. Kek S. *Determination of the Enthalpy of Formation of Ternary Ni<sub>3</sub>Al-Based Alloys* / S. Kek, C. Rzyman, F. Sommer // *An. Fis. Ser. B.* – 1990. – V. 86. – P. 31–38.
10. Saadi N. *Determination of the formation enthalpy of crystalline and quasicrystalline phases of the Al-Cu-Fe system by solution calorimetry.* / N. Saadi, M. Harmelin, B. Legendre. // *J. Chim. Phys.* – 1993.–V. 90, No. 2. – P. 355–366.
11. Zubkov A. *Dissolution enthalpies of 3d transition metals in liquid aluminium.* // *Academic Press Limited.* – 1994. – V. 26. – P. 1267–1274.
12. Antony M. P. *Enthalpies of formation of UNi<sub>5</sub>, UNi<sub>2</sub> and UFe<sub>2</sub> by solution calorimetry.* / M. P. Antony, R. Babu, C. K. Mathews, U. V. Varada Raju // *J. Nuclear Materials.* – 1995. – V. 223. – P. 213–217.
13. Norgren S. *Experimental Investigation on the Enthalpies of Formation of DyFe<sub>2</sub>, DyFe<sub>3</sub>, ErFe<sub>2</sub>, and ErFe<sub>3</sub> Intermetallic Compounds* / Norgren, S., F. Hoday, P. Azay, C. Colinet // *Metall. Mater. Trans.*.. – 1998. – V. 29, No. 5. – P. 1367–1374.
14. Breuer J. *Enthalpy of Formation of B<sub>2</sub>-Fe<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub> B<sub>2</sub> – (Ni, Fe)<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>* // *Metall. Mater. Trans.* – 2001. – Vol. 32B, No. 10. – P. 913–918.
15. Chipman, J. *Activity of aluminum in liquid Ag-Al, Fe-Al, Fe-Al-C, and Fe-Al-C-Si alloys* / J. Chipman, T.P. Floridis // *Acta Metall.* – 1955. – V. 3. – P. 456-459.
16. Gross P. / P. Gross, D.L. Levi, E.W. Dewing, G.L. Wilson // *Phys. Chem. Process. Metallurgy, Part I, Proceedings Pittsburgh Symposium, AIME, 1959.* –P. 403-412.
17. Vachet F. *Determination de l'activité de l'aluminium dans les alliages liquides (Al Fe)(Al Co)(Al Ni) a 1600 degrees C* / F. Vachet, P. Desre, E. Bonnier // *Compt. Rend. Hebd. Seances Ac. Sciences.* – 1965. – V. 260, No. 2. – P. 453.
18. Coscun, A. *Activity of aluminum in Al-Fe alloys at 1315 °C* / A. Coscun, J.F. Elliott // *Trans. AIME* – 1968. – V. 242. – P. 253–255.
19. Mitani H., *Determination of the activities of aluminum in liquid Al-Fe binary alloys by the bubbling method* / H. Mitani, H. Nagai // *J. Jpn. Inst. Met.* – 1968. – V. 32. – P. 752–755.
20. Belton G.R. *Mass spectrometric determination of activities in iron-aluminum and silver-aluminum liquid alloys* / G.R. Belton, R.G. Fruehan // *Trans. AIME.* – 1969. – V. 245. – P. 113–117.
21. Баталин Г. И. *Термодинамические свойства жидких сплавов алюминий – железо* / Г. И. Баталин, Е. А. Белобородова, В. А. Стукало, Л. В. Гончарук // *ЖФХ.* – 1971. – Т. 45. – С. 1139–1140.
22. Jacobson N. S. *Thermodynamics of Iron-Aluminum Alloys at 1573 K* / N. S. Jacobson, G. M. Mehrotra // *Metallurgical Transactions.* – 1993. – V. 24B, No. 6. – P. – 481–486.
23. Ichise, E. *Experiments on Thermodynamic Study by Means of Knudsen Cell Mass Spectrometry (in Japanese)* // *Mater. Japan.* – 1995. – V. 34, No. 11. – P. 1248–1253.
24. Saunders N. *CALPHAD (Caluculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide* / N. Saunders, A. P. Miodownik. – Oxford: Pergamon Press, 1998. – 496 p.
25. Jacobs M. H. G. *Phase behavior and thermodynamic properties in the system Fe–Al* / M. H. G. Jacobs, R. Schmid-Fetzer // *Calphad.* – 2009. – V. 33, No. 1. – P. 170-178.
26. Sundman B. *An assessment of the entire Al–Fe system including D0 3 ordering* / B. Sundman, Ohnuma I., Dupin N. et al. // *Acta Materialia.* – 2009. – V. 57, No. 10. – P. 2896–2908.
27. 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.