

ные из оксида кремния. Диффузионное насыщение осуществлялось в муфельных печах при температуре 500°C в течение 6 ч.

После диффузионного насыщения были проведены металлографический и рентгеноструктурный анализы, исследована микротвердость и коррозионная стойкость образцов в 10 %-м водном растворе HNO_3 . Результаты исследований приведены на рис. 1, а–в.

На основании проделанной работы можно сделать следующие выводы.

Диффузионный слой состоит из α -твердого раствора легирующих элементов на базе алюминия. Добавка в порошковую смесь предложенных активаторов и специальная обработка поверхности повышают эффективность диффузионного насыщения, увеличивая толщину диффузионного слоя в 2–2,5 раза. Наибольшее повышение твердости имело место при цинконикелировании на сплаве АК5М7 (в 3 раза), при силицировании на сплаве Д16 (в 2,5 раза), при цинкосилицировании на сплаве АЛ2 (в 2 раза).

Повышение коррозионной стойкости в 2 раза при цинконикелировании имело место только на сплаве АК5М7.

УДК 669.018:536

П.А. ПАРХУТИК (ФТИ), Б.Б. ХИНА (БПИ),
кандидаты техн. наук

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ СПЛАВАХ АЛЮМИНИЙ–ЖЕЛЕЗО

При закалке из жидкого состояния (ЗЖС) фазовый состав и структуры сплавов значительно отличаются от равновесных: формируются пересыщенные твердые растворы, метастабильные кристаллические и аморфные фазы, что приводит к резкому изменению свойств. ЗЖС со скоростями охлаждения $v = 10^3 - 5 \cdot 10^6$ К/с сплавов Al + 1 ... 10 % Fe повышает их механические свойства и жаропрочность по сравнению с равновесным состоянием [1]. В сплавах Al + 4 ... 5 % Fe при $v = 10^3 \dots 10^4$ К/с подавляется выделение FeAl_3 и формируется мелкодисперсная эвтектика Al + FeAl_3 , окружающая дендриты алюминия. При $v = 10^5 \dots 5 \cdot 10^6$ К/с в сплавах Al + 5...7,5 % Fe образуется пересыщенный твердый раствор ячеисто-дендритной структуры и наряду с равновесной FeAl_3 появляется метастабильная фаза Fe_2Al_5 [1]. При реакциях в конденсированных средах система переходит к равновесию через ряд метастабильных состояний. Полагают, что первой образуется фаза с минимальной энергией Гиббса [2]. Проведем приближенную термодинамическую оценку образования Fe_2Al_5 и FeAl_3 из переохлажденного расплава Al–Fe. Используем модель идеальных растворов для жидкой фазы L: $\mu_{\text{Al}} = \mu_{\text{Al}}^0 + RT \ln(1-x)$, $\mu_{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}}^0 + RT \ln x$, где R – газовая постоянная; x – атомная доля Fe. За стандартные значения химических потенциалов (Дж/моль) примем энергии Гиббса чистых расплавов $\mu_{\text{Al}}^0 = -777 + 177,49 T - 31,77 T \ln T$, $\mu_{\text{Fe}}^0 = -10328,8 + 291,2 T - 46,05 T \ln T$ [3]. Для алюминидов энтальпии образова-

ния $\Delta H_{298}^0(\text{Fe}_2\text{Al}_5) = -200,97$ кДж/моль, $\Delta H_{298}^0(\text{FeAl}_3) = -111,79$ кДж/моль [3]. Стандартные энтропии из-за отсутствия справочных данных оценивали по формуле Истмена [4]:

$$S_{298}^0 = \frac{3}{2} R \ln A_{\text{cp}} + R \ln V_{\text{cp}} - \frac{3}{2} R \ln T_{\text{пл}} + (52 \pm 8) \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{K)},$$

где $A_{\text{cp}} = M_i/n$; M_i – атомная масса i -го элемента; n – число атомов в структурной формуле; $V_{\text{cp}} = A_{\text{cp}}/\rho$, ρ – плотность; $T_{\text{пл}}$ – температура плавления; $S_{298}^0(\text{Fe}_2\text{Al}_5) = 169$ Дж/(моль·К), $S_{298}^0(\text{FeAl}_3) = 96$ Дж/(моль·К).

Для учета температурной зависимости $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T c_p dT$, $S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T c_p dT/T$ теплоемкости c_p оценивали, используя диаграмму состояния [5], считая фазы Fe_2Al_5 и FeAl_3 стехиометрическими. Для конгруэнтно плавящейся фазы Fe_2Al_5 при $T = T_{\text{пл}}$ $g^0(\text{Fe}_2\text{Al}_5) = g_L^0 = x\mu_{\text{Fe}}(L) + (1-x)\mu_{\text{Al}}(L)$, где $g^0(\text{Fe}_2\text{Al}_5) = \Delta G^0(\text{Fe}_2\text{Al}_5)/7$ – мольная свободная энергия. При перитектическом плавлении FeAl_3 $\mu_{\text{Fe}}(\text{FeAl}_3) = \mu_{\text{Fe}}(L)$, $\mu_{\text{Al}}(\text{FeAl}_3) = \mu_{\text{Al}}(L)$, $g^0(\text{FeAl}_3) = \Delta G^0(\text{FeAl}_3)/4 = 0,25\mu_{\text{Fe}} + 0,75\mu_{\text{Al}}$. Теплоемкости считали постоянными: $c_p(\text{Fe}_2\text{Al}_5) = 127$ Дж/(моль·К), $c_p(\text{FeAl}_3) = 73$ Дж/(моль·К). Температура ликвидуса сплавов $\text{Al} + 4...7\%$ Fe составляет $750...800^\circ\text{C}$ [5], а переохлаждение – $50...200^\circ\text{C}$ [6]. Изменения энергии Гиббса для реакции образования интерметаллидов из расплава:



в стандартных условиях в расчете на 1 моль расплава L $\Delta g_1^0 = \Delta G_1^0/7 = [\Delta G_T^0 \times x(\text{Fe}_2\text{Al}_5) - 5\mu_{\text{Al}}^0(L) - 2\mu_{\text{Fe}}^0(L)]/7$, $\Delta g_2^0 = \Delta G_2^0/4 = [\Delta G_T^0(\text{FeAl}_3) - 3\mu_{\text{Al}}^0(L) - \mu_{\text{Fe}}^0(L)]/4$ для указанного интервала температур приведены в табл. 1. Из оценок видно, что образование Fe_2Al_5 термодинамически выгоднее, чем FeAl_3 . Однако полученные значения характеризуют состав расплава, находящегося в стабильном (реакция (2)) или метастабильном (реакция (1)) равновесии с интерметаллидом $x^{-1}(1-x)^{-3} = \exp(-\Delta G_2^0/RT)$, $x^{-2}(1-x)^5 = \exp(-\Delta G_1^0/RT)$, что возможно только при диффузии в расплаве. Диффузионный путь $l \approx \sqrt{Dt}$, где D – коэффициент диффузии в жидких металлах,

Табл. 1. Изменение энергии Гиббса при образовании алюминидов железа по реакциям (1), (2) ($\Delta g_1^0, \Delta g_2^0$) и при расслоении расплава

$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta g_1^0,$ кДж/моль	$\Delta g_2^0,$ кДж/моль	$\Delta g'(\text{Fe}_2\text{Al}_5),$ кДж/моль	$\Delta g'(\text{FeAl}_3),$ кДж/моль
750	-20,3	-19,3	-16,7	-14,7
650	-23,0	-22,0	-18,4	-17,7
550	-25,5	-24,5	-21,4	-20,8

$D \approx 10^5 \text{ см}^2/\text{с}$; τ – время существования расплава, $\tau = \Delta T/v$; ΔT – интервал существования расплава, $\Delta T = 150..200^\circ\text{C}$. При $v \approx 10^5..10^6 \text{ К/с}$ $l \sim 1 \text{ мкм}$, что близко к размеру выделений избыточной фазы [1]. Согласно [7], расплав алюминия, содержащий железо, при $T = (600 \pm 50)^\circ\text{C}$ имеет тенденцию к локальному расслоению, что свидетельствует о неидеальности жидкой фазы. При его переохлаждении возможно образование участков размером $l \sim 1 \text{ мкм}$ с составом, близким к Fe_2Al_5 ($x = 0,285$) и FeAl_3 ($x = 0,25$). Изменения свободной энергии при бездиффузионной кристаллизации участков соответствующего состава в виде Fe_2Al_5 $\Delta g'(\text{Fe}_2\text{Al}_5) = g^0(\text{FeAl}_3) - g_L^0$ или FeAl_3 $\Delta g'(\text{FeAl}_3) = g^0(\text{FeAl}_3) - g_L^0(L)$, $g_L^0 = x\mu_{\text{Fe}}(L) + (1-x)\mu_{\text{Al}}(L)$ на 1 моль расплава приведены в табл. 1. Формирование Fe_2Al_5 термодинамически более выгодно, чем FeAl_3 .

Таким образом, полученный ЗЖС метастабильный сплав, содержащий включения Fe_2Al_5 , обладает меньшей свободной энергией, чем при выделении FeAl_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Особенности структурообразования при скоростной кристаллизации алюминиево-железных сплавов / А.С. Калининко, И.Ю. Куприянова, П.А. Пархутик и др. // Докл. АН БССР. – 1988. – Т. 32. – № 8. 2. Некоторые особенности термодинамики твердофазных реакций / А.Р. Жак, А.Н. Пыриков, Е.Ф. Вегман и др. // Изв. вузов. Черн. металлургия. – 1986. – № 7. 3. Кубашевский О., Олчок С.Б. Металлургическая термохимия. – М., 1982. 4. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М., 1975. 5. Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. – М., 1985. 6. Скаков Ю.А., Крапошин В.С. Затвердевание в условиях сверхбыстрого охлаждения и фазовые превращения при нагреве металлических стенок // Итоги науки и техники. Сер. Металловедение и терм. обработка. – 1980. – Т. 13. 7. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М., 1979.