

РАСПАД ВЮСТИТА, ВХОДЯЩЕГО В СОСТАВ ОКАЛИНЫ

Ю.Н. Тепляков

Целью предлагаемой работы является изучение механизма и кинетики распада вюстита, входящего в состав железной окалины, с использованием методов высокотемпературного РФ А. Установлены схема распада, контролирующие факторы, а также определены константы скорости и энергии активации процесса.

Ключевые слова: вюстит, распад, диффузия, кинетика.

Фазовый состав окалины, образующейся на железе в кислородосодержащих средах, определяется температурой и парциальным давлением кислорода. Окончательное формирование состава завершается при охлаждении металла до комнатной температуры, и, в основном, за счет распада вюстита, если окисление происходило при температуре выше точки Шадрона (570 °С).

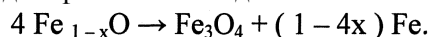
Вопрос о свойствах вюстита и его распаде широко изучался [1, 2, 3] и является достаточно важным, поскольку вюстит - основной компонент высокотемпературной окалины на железе и сталях и, по существу, определяет её физические и химические свойства. Так в работе [4] показано, что присутствие продуктов распада вюстита существенным образом определяет коррозионную стойкость оксидных покрытий на сталях, а также травимость окалины в кислотах. С целью выяснения основных закономерностей и кинетики распада вюстита были проведены исследования окалины с применением высокотемпературного рентгенофазового анализа.

В качестве объекта исследований выбрано оксидированное железо ЖЧК-4. Образцы, выполненные в виде квадратов со стороной 10 мм и толщиной 1,5 мм, оксидировались в перегретом водяном паре при температуре 900 °С в течение 5 мин., что позволило получить окалину толщиной, примерно, 10 мкм. В результате оксидирования при указанной температуре формируется практически однофазная окалина, состоящая на 98 % из вюстита и на 2 % из магнетита. Перед оксидированием образцы шлифовались и обезжиривались. Охлаждение образцов от температуры оксидирования до комнатной проводилось струёй аргона, время охлаждения составило 10 с. Выбранный способ охлаждения позволяет предотвратить распад вюстита, растрескивание окалины и её доокисление.

Исследования фазового состава оксидного покрытия проводились с помощью рентгеновского дифрактометра Дрон-3 с высокотемпературной приставкой типа УВД-2000. Для исследований использовалось излучение кобальта ($Co_{\text{ка}}$). Рентгенофазовый анализ окисленных образцов проводился в процессе изотермического отпуска. Образцы нагревались до заданной температуры и подвергались отпуску в течение заданного времени, при этом через каждые 3-4 мин контролировался фазовый состав окалины. Перед отпуском снималась обзорная дифрактограмма, по которой был выбран интервал углов для экспресс-анализа, содержащий наиболее четкие и интенсивные дифракционные максимумы существующих фаз, а также возможных продуктов распада. В процессе отпуска контролировались: начало распада, появления новых фаз, интенсивность дифракционных максимумов и конец распада. За время окончания распада принято время, соответствующее распаду вюстита на 95 %.

Рентгеноструктурные и рентгенофазовые измерения проводились по общепринятым методикам [5, 6]. Средний состав исследованного исходного вюстита можно выразить $Fe_{0,96}O$, что соответствует параметру кристаллической решетки $a=4,307 \cdot 10^{-10}$ м.

Проведенные измерения показали, что распад вюстита, входящего в состав окалины, протекает по двум механизмам, в зависимости от температуры отпуска. Так, при температуре выше 400 °С, распад протекает с одновременным выделением магнетита и железа по реакции:

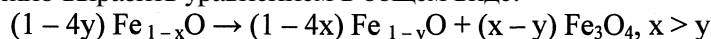


При температуре ниже 400 °С распад вюстита происходит в две стадии. На первой образуется первичный магнетит и некоторая промежуточная метастабильная фаза. Как показали измерения - это вюстит с параметром кристаллической решётки $a=4,326 \cdot 10^{-10}$ м. Другие рентгенографические данные приведены в табл. 1.

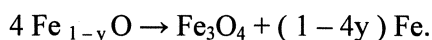
Рентгенографические данные стехиометрического вюстита

d	HKL	2 Q со $\kappa\alpha$
2,502	111	41°56'
2,165	200	48°50'
1,531	220	71°34'
1,305	311	86°38'
1,250	222	91°30'
0,827	400	111°58'
0,993	331	128°42'
0,968	420	135°18'

В работах [7, 8] установлено, что такой вюстит является стехиометрическим или очень близким к нему по составу. Стадию образования стехиометрического вюстита или стадию предэвтектоидного распада можно выразить уравнением в общем виде:



После полного распада исходного вюстита Fe_{1-x}O наступает вторая стадия: стадия распада стехиометрического вюстита с образованием вторичного магнетита и дисперсного железа по реакции:



Полученные данные о механизме распада вюстита, входящего в состав железной окалины подтверждают результаты, изложенные в работе [9].

На рис. 1 приведены результаты исследований состава окалины при изотермическом отпуске для температурного интервала 300–550 °С. Полученные зависимости показывают, что скорость распада определяется температурой отпуска и максимум скорости распада лежит в интервале температур 350–400 °С. При температурах отпуска ниже 400 °С возможно одновременное существование в окалине двух вюститов - исходного и промежуточной метастабильной фазы - стехиометрического вюстита. Полученные зависимости позволяют определить температурно-временные интервалы существования фаз, исчезающих и возникающих при диспропорционировании вюстита. В практическом плане, важное значение имеет интервал существования стехиометрического вюстита, поскольку его присутствие увеличивает коррозионную стойкость оксидных покрытий на железе и углеродистых сталях. Это, в свою очередь, позволяет скорректировать технологию оксидирования.

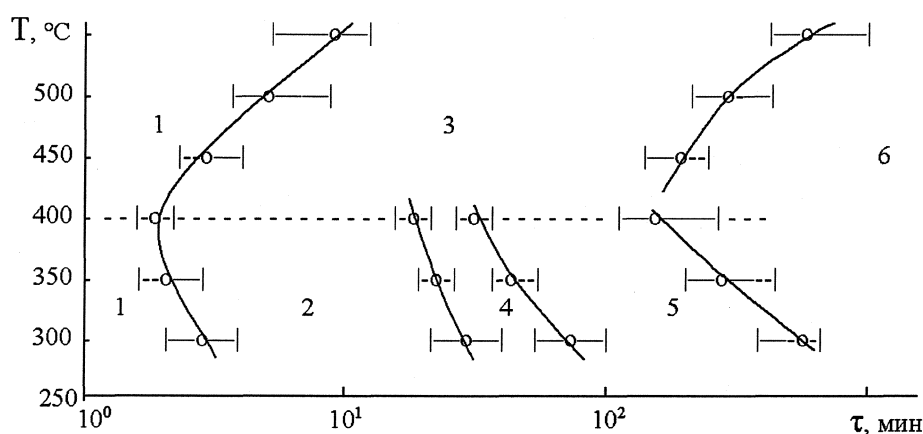


Рис. 1 Изотермический распад вюстита:
 1 – Fe_{1-x}O ; 2 – Fe_{1-x}O , Fe_3O_4 , FeO ; 3 – Fe_{1-x}O , Fe_3O_4 ;
 4 – FeO , Fe_3O_4 ; 5 – FeO , Fe_3O_4 , Fe ; 6 – Fe_3O_4 ; Fe

Причиной распада вюстита является его термодинамическая нестабильность при температурах ниже температуры Шадрона. Необходимым условием этого процесса является зарождение и рост продуктов распада, образующихся в объёме нестабильной фазы в результате топохимических процессов. Эти процессы представляют собой две последовательных реакции, влияющие друг на друга.

Изучение кинетики распада вюстита осложняется невозможностью непосредственного определения концентраций реагирующих веществ, так в работе [10] для этой цели использовалась интенсивность мессбаэровского спектра, а в работе [11] использовалась намагниченность образца. В данной работе в качестве кинетического показателя использовалась относительная интенсивность дифракционного максимума, пропорциональная концентрации [12]. Для измерений были выбраны максимумы соответствующие линиям {220} и {200}. Результаты измерений усреднялись по трём образцам.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические зависимости распада исходного нестехиометрического вюстита для температурных интервалов 550-450 °С и 400-300 °С, соответственно.

Распад вюстита является реакцией первого порядка, для данного случая, кинетические уравнения можно записать в виде:

$$I = I_0 \exp(-kt).$$

Константа скорости реакции рассчитывалась по периоду полураспада, значение которого определялось графически. Реакция описывается достаточно точно приведенным уравнением, однако на начальном участке при низких температурах отпуска наблюдается некоторое отклонение. Это можно объяснить формированием количества вещества, достаточного для РФА.

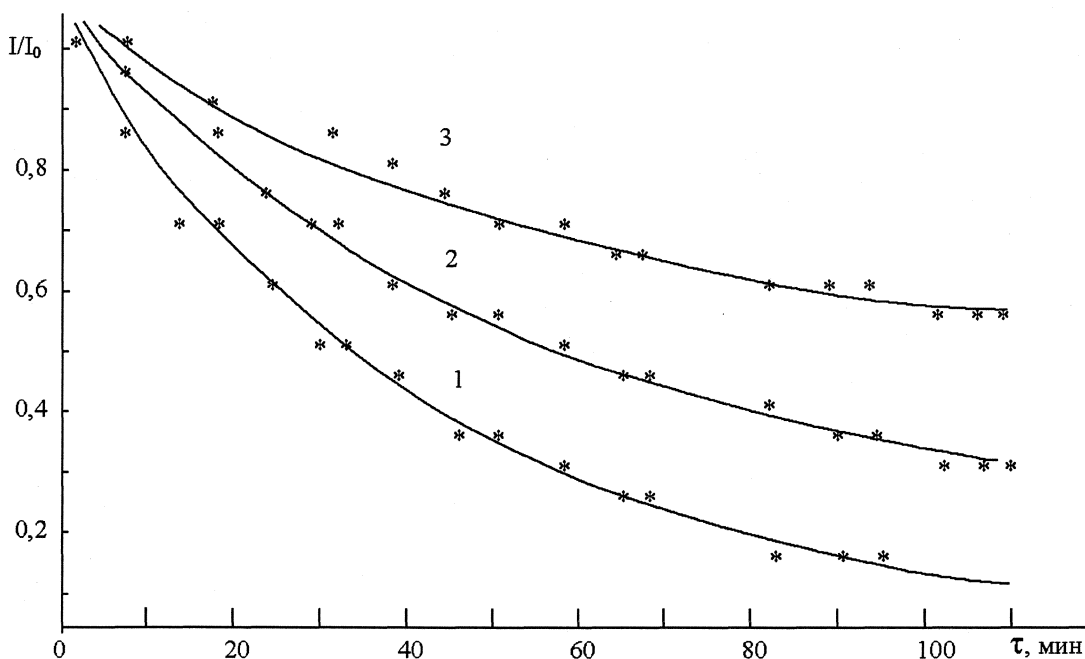
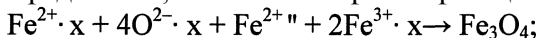


Рис. 2. Кинетические зависимости распада вюстита: температура отпуска: 1 – 450 °С; 2 – 500 °С; 3 – 550 °С

На всех кинетических зависимостях существует выраженный индукционный период, длительность которого свидетельствует о скорости образования зародышей новых фаз.

Зародыши возникают в объёме распадающегося вюстита в результате флуктуации на дефектах кристаллической решетки - вакансиях, на границах зёрен и т. д. Индукционный период распада исходного вюстита, в зависимости от температуры, составляет 3-10 мин; у стехиометрического вюстита 20-60 мин. Это можно объяснить тем, что образование первичного магнетита в процессе распада протекает с уменьшением количества катионных вакансий в вюстите и, в соответствии с теорией разупорядочения, это можно выразить реакцией [9]:



причем процесс протекает до полного исчезновения катионных вакансий. Таким образом, образующийся стехиометрический вюстит имеет практически бездефектную структуру и, соответственно, пониженный коэффициент диффузии железа, в результате чего вероятность образования и скорость роста зародышей новых фаз снижается, чем можно объяснить увеличение индукционного периода распада стехиометрического вюстита, а также снижение скорости его распада.

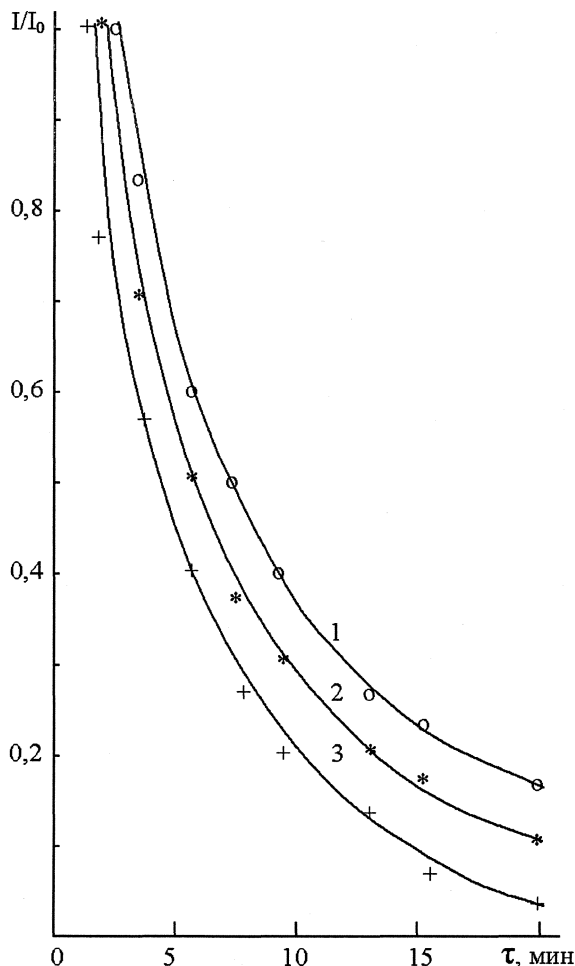


Рис. 3. Кинетические зависимости распада нестехиометрического вюстита: температуры отпуска: 1 – 300 °С; 2 – 350 °С; 3 – 400 °С

На рис. 4 приведены кинетические зависимости распада стехиометрического вюстита. На основании приведенных кинетических данных определены константы скорости распада и на рис. 5 приведены их зависимости от температуры отпуска для нестехиометрического (1, 2) и стехиометрического (3) вюститов. Зависимости позволяют провести сопоставительный анализ распада вюститов.

При температурах отпуска нестехиометрического вюстита 300–400 °С скорость распада меняется незначительно, величина энергии активации $E_1=21\ 606$ Дж/моль·К свидетельствует о диффузионном контроле процесса. При температуре близкой к 400 °С наблюдается невыраженный максимум. При этой же температуре наблюдается скачкообразное изменение константы скорости реакции, которое можно объяснить сменой механизма распада. При дальнейшем повышении температуры скорость распада снижается. Значение энергии активации $E_2=58\ 585$ Дж/моль·К свидетельствует о кинетическом контроле распада. Скорость распада стехиометрического вюстита (зависимость 2) растет с увеличением температуры отпуска, а энергия активации соответствует ($E_3=88\ 500$ Дж/моль·К) кинетическому контролю реакции распада. Относительная погрешность определения энергии активации составила 7 %. Сопоставление зависимостей 1 и 2 показывает, что скорость распада стехиометрического вюстита примерно в 10 раз меньше, чем скорость распада исходного вюстита. Низкое значение энергии активации E_1 объясняется тем, что перестройка кристаллической решетки нестехиометрического вюстита в стехиометрический протекает с минимальными энергетическими затратами ввиду небольшого отличия кристаллических решеток вюститов. Кроме того, в нестехиометрическом вюстите значительное количество катионных вакансий, а следовательно, высок коэффициент диффузии железа [13].

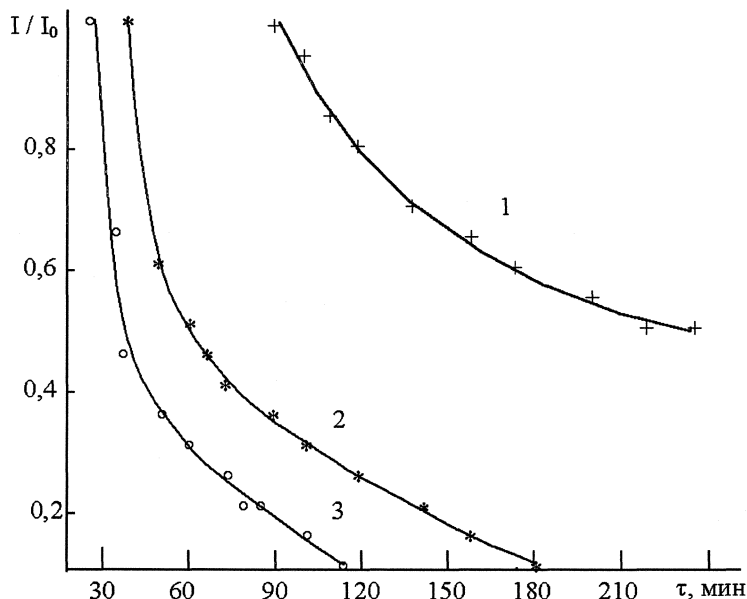


Рис. 4. Кинетические зависимости распада стехиометрического вюстита; температуры отпуска: 1 – 300 °С; 2 – 350 °С; 3 – 400 °С

Распад стехиометрического вюстита происходит с большими энергетическими затратами, чем распад исходного вюстита. Это можно объяснить затруднением зародышеобразования кристаллов новых фаз, так как центров кристаллизации значительно меньше, чем в нестехиометрическом вюстите. Кроме того, при распаде образуется железо, кристаллическая решетка которого значительно отличается от решетки вюстита.

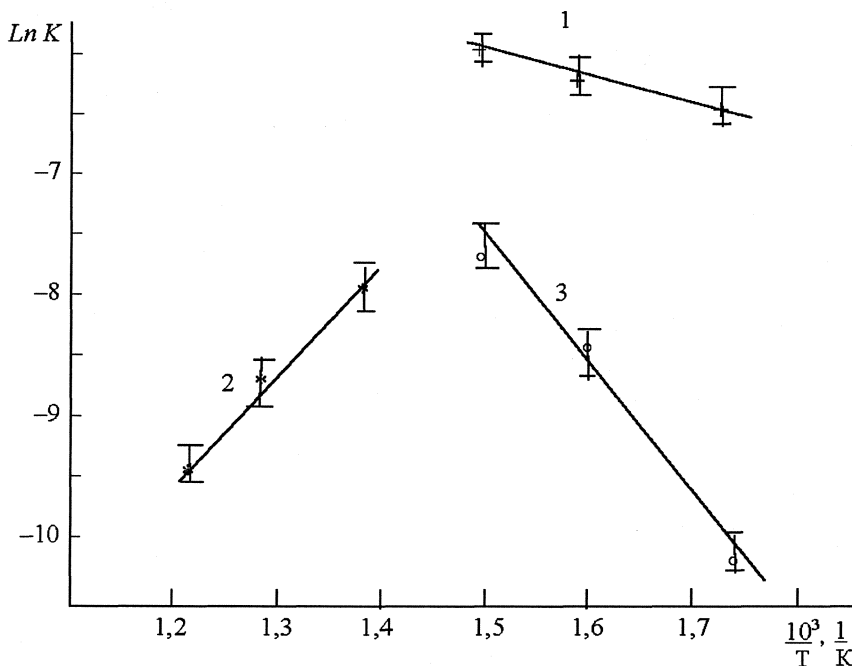


Рис. 5. Зависимость константы скорости (K, 1/С) распада вюстита от температуры: 1; 2 – нестехиометрический вюстит; 3 – стехиометрический вюстит

Наличие максимума на зависимости 1 объясняется положениями теории кристаллизации [14]. Кинетика распада будет определяться скоростью зародышеобразования (V_1) и линейной скоростью роста кристаллов (V_2) формирующихся фаз. Выражения для скоростей можно записать:

$$V_1 = k_1 \cdot \exp(-E_k / RT) \cdot \exp\{-B \cdot \sigma^2 / T (\Delta T)^2\}, \quad (1)$$

где k_1 , R , B – постоянные величины, E_k – энергия активации зародышеобразования, $\Delta T = (T_0 - T)$ – величина переохлаждения, σ – межфазное натяжение.

$$V_2 = k_2 \cdot \exp(-E_1 / RT) \cdot \exp(-D \cdot x^2 / T \cdot \Delta T), \quad (2)$$

где k_2 , R , D – постоянные величины, E_1 – энергия активации, x – межфазное натяжение на границах двухмерного зародыша.

Первый множитель в уравнениях (1) и (2) представляет собой частоту колебаний активированного комплекса, а энергия активации или высота потенциального барьера – величина близкая к энергии активации диффузии частиц через границу раздела фаз. Второй множитель представляет собой вероятность возникновения центров кристаллизации (1) и вероятность образования двухмерных зародышей в уравнении (2).

Скорость V_1 и V_2 зависит как от температуры отпуска T , так и от переохлаждения ΔT , причем при увеличении температуры значения скоростей возрастают, увеличение температуры ведет к снижению величины переохлаждения. Таким образом, зависимости (1) и (2) должны иметь экстремальный характер. Максимальные значения можно оценить из условий

$$dV_1 / dT = 0 \quad \text{и} \quad dV_2 / dT = 0.$$

При этом максимум V_1 должен наблюдаться при $T \geq T_0 / 3$, максимум V_2 при $T \geq T_0 / 2$, где T_0 – температура Шадрона.

Заключение

Возвращаясь к рис. 5, можно видеть, что максимумы скоростей V_1 и V_2 смещены в область температур менее 400 °С. При этом скорость распада с ростом температуры изменяется незначительно и только за счет роста коэффициента диффузии железа. При более высоких температурах скорость распада в большей степени будет определяться величиной переохлаждения ΔT , т. е. скоростью зародышеобразования новых фаз.

Литература

1. Ilschner, B. Ausscheidungshinetik in Wustit Fe_{1-x}O / B. Ilschner, E. Mlitske // Act. Metallurg. - 1965, - V.13, N 7. - P. 885 - 867.
2. Chandron, G. Sur les premieres recherches relatives instabilite du protoxyde fer / G. Chandron // Ann. Chim. - 1970. - T. 5. - P. 234-239.
3. Лыкасов, А.А. Физико-химические свойства вюстита и его растворов / А.А. Лыкасов. - Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. - 227с.
4. Тепляков, Ю.Н. Распад вюстита и влияние его на коррозионную стойкость оксидированных сталей / Ю.Н. Тепляков // Известия вузов. Серия «Черная Металлургия» - 1988 - № 11. - С.154-155.
5. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронографический анализ / С.С. Горелик, А.Н. Расторгуев, Ю. А. Скоков - М.: Металлургия. 1970. - 368с.
6. Руководство по рентгенографическому исследованию материалов / под ред. В.А. Франк-Каменецкого. - Л.: Недра, 1975. - 399 с.
7. Benord, I. Decomposition du proboxyde de fet au cours de traitements revenu structure a haute temperature / I. Benord, T. Herot, I. Manenc // Ann. Chim. - 1970. - T. 6. - P. 240 - 245.
8. Katsura, T. Yigh Pressure Synthesis of the Steciometric Compound FeO / T. Katsura, B. Iwasak, S. Kimura, //1. Cyem-Phys. - 1976. - 286 p.
9. Hoffman, A. Der Zerfallsmechanismus des Wustite Fe 1 _xO unterhalb 570 °C / A. Hoffman // Z.Eitktrocyim.-1959-BD.63,N2.-P.207-213.
10. Broussard, L. The Disproportion of Wustite / L. Broussard // J. Chem. Phys. - 1969. - V. 73, N6. - P. 1848-1854.
- П.Шабалина, О.К. К вопросу о максимуме скорости распада вюстита / О.К Шабалина, Г.И. Чуфаров // ДАН СССР. - 1962. - Т. 142, № 2.
12. Ковба, Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. - М.: МТУ, 1976. - 286 с.
13. Вагнер, В. Диффузия в оксидных полупроводниках / В. Вагнер // Атомная диффузия в полупроводниках - М.: Мир, 1975. - С. 613 - 675.
14. Жуховицкий, А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман. - М.: Металлургия, 1968.-519 с.

Поступила в редакцию 12 сентября 2008 г.

**DISINTEGRATION OF THE WUSTITE, INTRANCE IN COMPOSITION
IRON OXIDATION**

Intention of work is study mechanism and cinetique disintegration of the wustite, intranee in composition iron oxidation with use methods hightemperature X-ray phase analysis. Puttung schamt disintegration, control factors, and puttung constantes velocity and energy activate process.

Keywords; wustite, disintegration, diffusion, kinetics.

Тепляков Юрий Николаевич - Cand. Sc. (Engineering), Associate Professor, Senior Research Scintist, Phisical Chemistry Department, South Ural State University.

Тепляков Юрий Николаевич - кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, кафедра физической химии, Южно-Уральский государственный университет,
e-mail: acf_aH@acf.susu.ac.ru.