

УДК 669.14.018.44/45

П.Василюк, канд. техн. наук

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

## МЕХАНІЗМ ОКИСНЕННЯ ФЕРОХРОМОВИХ СПЛАВІВ

*У роботі описано механізм окиснення легованих сплавів системи залізо-хром при 1273-1623 К на повітрі й у силікатному розплаві, а також під дією електромагнітного поля. Захисна дія окалини забезпечується поступовим зниженням рухливості компонентів від внутрішніх до зовнішніх оксидів. У силікатному розплаві переважає гаряча електрохімічна корозія у поєднанні із окисно-відновними реакціями.*

*Позитивна дія електромагнітного поля обумовлена ефектом виштовхування алюмінію, кремнію, що поводяться як діамантики, на поверхню сплаву.*

Сплави системи залізо-хром використовують для елементів дозаторних пристроїв при виробництві мінеральних волокон. На живильники, дозатори одночасно впливає силікатний розплав та повітря при температурах 1273-1623 К.

У роботі проаналізовано механізм окиснення сплавів у цих середовищах з використанням рентгеноструктурного, металографічного, хімічного аналізу, кривих розподілу компонентів сплаву в реакційній зоні.

### Механізм окиснення ферохромових сплавів на повітрі

Для бінарних сплавів Fe-75%Cr криві розподілу (рис.1) мають вигляд негармонійних коливань, що відповідає наявності в окалині пор, каналів через їх стовбчату будову. Загальний вміст (ат.%) компонентів в окалині не становить 100%, особливо в місцях спаду кривих. Окаліну умовно можна розподілити на зовнішній і внутрішній пласти. Загальна сума компонентів зовнішньої окалини значно менша за внутрішню. Це зв'язано з тим, що зовнішня частина окалини розпушена легкими оксидами хрому, що збираються на стінках алундового тигля і за даними рентгеноструктурного аналізу відповідають  $Cr_2O_3$ . Окаліна, що залишається на поверхні зразків, ідентифікується як оксид хрому  $Cr_2O_3$ . Слід зауважити, що під таким оксидом виявлений пласт з нітридів хрому, що зумовлюють відшарування оксидів хрому.

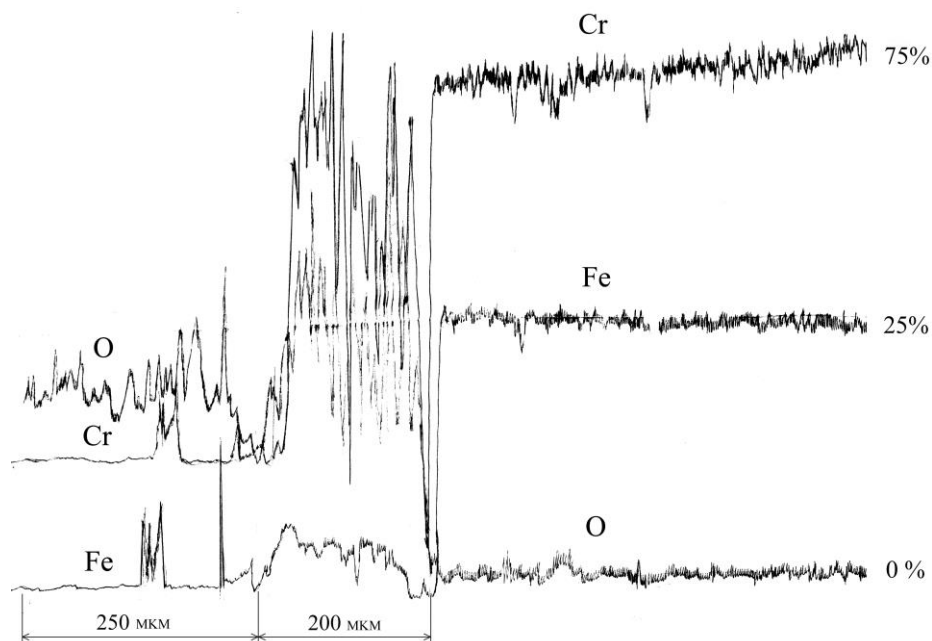


Рис. 1. Розподіл компонентів сплаву Fe-75%Cr в окалині.

Значно вищу окалиностійкість показують сплави з 35% вмістом Cr [1]. На їх поверхні утворюються оксиди шпинельного типу  $FeOCr_2O_3$ . Захисна дія оксидів здебільшого визначається її зчепленням з металом. Коефіцієнт Піллінга-Бедуорса, що характеризує силу зчеплення окалини з основою, для шпинелі приймає із всіх оксидів найвищого значення - 3,06, а для оксидів хрому - 2,02.

При невеликих додатках алюмінію (до 0,5%) криві розподілу алюмінію, хрому згладжуються. В окаліні виявлені оксиди шпинельного типу  $FeO (Cr,Al)_2O_3$ . Підвищуючи вміст алюмінію до 3%, можна добитися утворення на поверхні металу переважно його оксидів (рис.2).

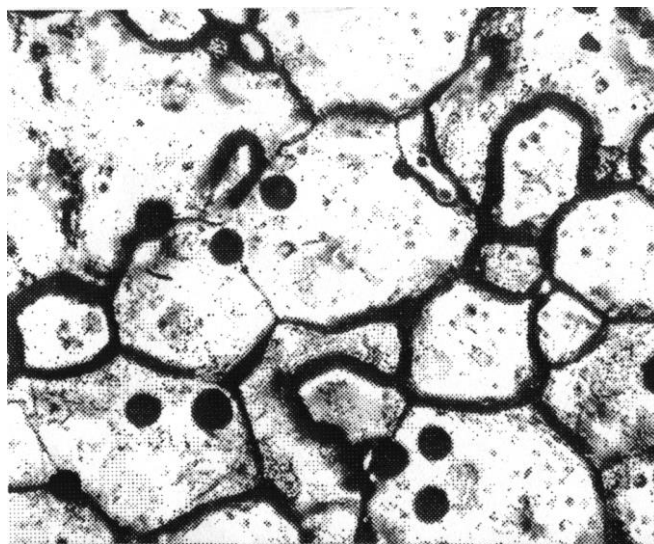
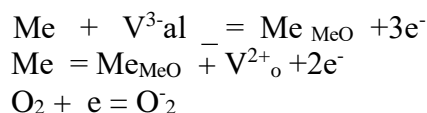


Рис. 2. Мікроструктура зовнішнього шару оксидів алюмінію.

Межі зерен залишаються найбільш дифузійно розвиненими і сприяють відшаруванню оксидів. Через 30 хв. окиснення при 1473 К на тілі зерен відзначено утворення темних плям, що через 3 год. набувають круглої форми і містять нітриди алюмінію. Такі нітриди нестійкі, і при їх розпаді вивільнюється алюміній, що заліковує оксидну плівку. Розподіл компонентів сплаву в реакційній зоні [2] виявляє наявність піків на алюмінії у зовнішніх пластах окалини, за якими відзначають піки на хромі. За даними [3] дифузійна рухливість алюмінію в оксидах значно менша за таку ж для хрому і заліза. Таким чином, окалиностійкість забезпечується поступовим сповільненням рухливості катіонів (електропровідності) від внутрішніх до зовнішніх оксидів. Значення ефективних коефіцієнтів дифузії хрому і алюмінію [2] становлять  $10^{-16}$  м<sup>2</sup>/с. Близькі значення таких коефіцієнтів дозволяють стверджувати, що оксиди цих елементів утворюють між собою тверді розчини заміщення відповідно до процесу алюмотермічних реакцій.

Схематично процеси у реакційній зоні на повітрі подано на рис.3. Реакція на межі  $Me-MeO$  відбувається декількома стадіями, у т. ч. утворення, транспортування і анігіляція проміжних продуктів. Молекулярний кисень, стаючи фізично адсорбованим, може бути акцептором для електронів металу і утворювати звязки хімічно адсорбованих  $O_2^-$ ,  $O_2^{2-}$  чи  $O^-$  [4]



Заряджені частинки утворюють електричне поле. Негативний заряд оксидної поверхні має бути скомпенсований позитивним зарядом металу.

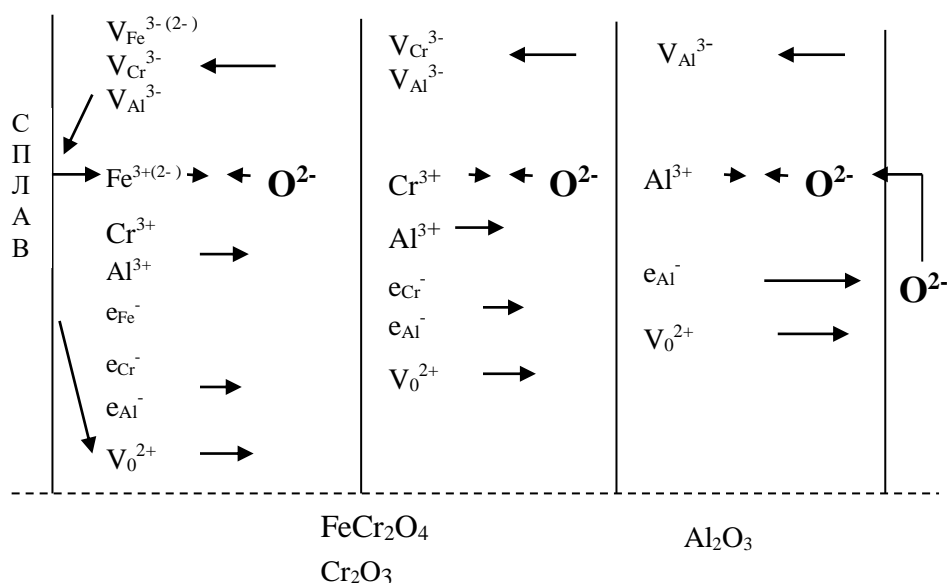


Рис. 3. Схематичне зображення процесів на межі Ме-МеО на повітрі.

Анігіляція відбувається як



Електронний потік проходить від поверхні Ме-МеО до оксидної поверхні, утворюючи негативний хімічно адсорбований кисень. Для товстих оксидів електричний струм підтримується термічно активованим напівпровідником в оксиді. Відомо [5], що шпинель  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  і  $\text{FeO}$  належать до напівпровідників р - типу, як і оксид хрому, до 1523 К. Оксиди алюмінію і кремнію належать до напівпровідників n-типу. Можливість утворення електронних вакансій обумовлена здатністю металічних йонів, особливо перехідних металів, існувати у різних валентних станах. Більшість оксидів характеризуються високою електронною рухливістю, а рухливість йонів на декілька порядків менша. Враховуючи також той факт, що оксиди вміщують у невеликій кількості домішки інших металів, можна стверджувати про переважний електронний струм, а термічно активовані йони захоплює електронний вітер.

### Механізм окиснення ферохромових сплавів у силікатних розплавах

На рис. 4 показані криві розподілу компонентів у реакційній зоні як з боку повітря, так і силікатного розплаву після 20 діб експлуатації живильників. Спад на кривих розподілу компонентів відповідає порам і каналам в окалині, і місця їх залягання відповідають пікам на алюмінії. За даними фазового аналізу піки ідентифікуються як оксиди алюмінію  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Таким чином, пори заповнені оксидами алюмінію, виявляють захисну дію і блокуються оксидами від дальшого їх зростання. Слід зауважити, що з боку силікатного розплаву спостерігається значно більше пор. Оксиди кремнію як і молібдену, також сприяють розпушуванню окалини.

Досліджували промислове скло із значенням кисневого числа 2,41, 2,77 і 3,44. Кисневе число характеризує відношення кисню до атомів кремнію. Відомо [6], що наявність лужних компонентів  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  приводить до розриву кремнійкисневих містків, зниженню вязкості і взаємодії кисню розплаву з реакційними компонентами сплаву. Агресивність розплаву ще більше підвищується при наявності води і фтору. Ці компоненти також сприяють процесові формування і зростання кристалічних частин у розплаві. На поверхні сплаву утворюється багатошарова окалина, товщина якої значно менша, ніж на повітрі. Окалина має

лускоподібну будову і досить розпушена. Після її відшарування відбувається як анодне розчинення основних компонентів сплаву, так і внутрішнє окиснення сплаву.

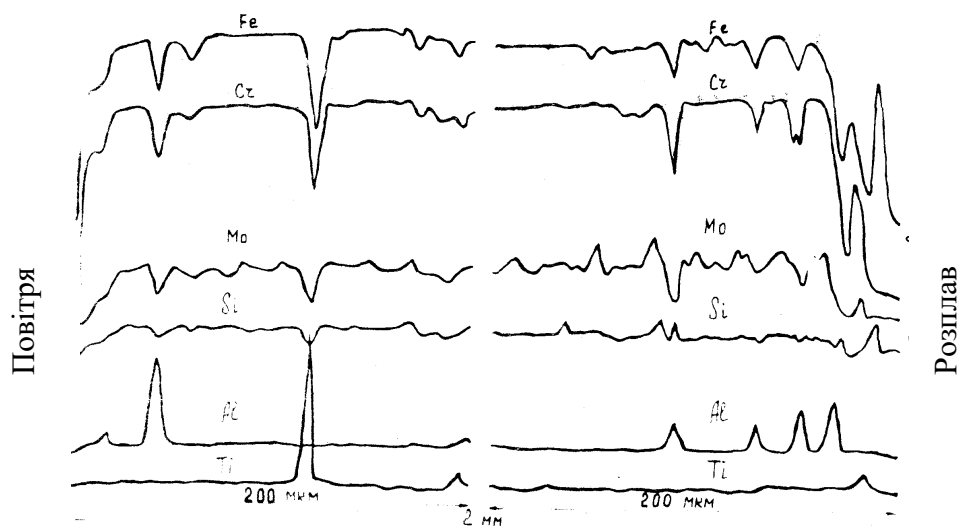


Рис.4. Розподіл елементів на межі окалини – середовище.

Підвищення корозійної стійкості відзначено при додаванні до сплаву кобальту до 5% і алюмінію - до 3%. При цьому на поверхні зразків виявлені оксиди шпинельного типу  $CoCr_2O_4$ , для яких коефіцієнт Піллінга-Бедуорса становить 3,01. З точки зору хімічної активності кобальт є найбільш інертним елементом щодо компонентів розплаву і зберігає магнітні властивості до 1423 К. Оксиди алюмінію виявлені як на поверхні, так і при внутрішньому окисненні. Крім того, на поверхні виявлені алюмосилікати, у яких оксид кремнію перебуває в аморфному стані.

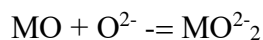
Хімічний аналіз скла свідчить наявність як дво-, так і тривалентного заліза, тривалентного хрому і алюмінію. Визначений також коефіцієнт їх масоперенесення з сплаву до силкатного розплаву. Відзначено, що із збільшенням вмісту алюмінію у сплаві знижується коефіцієнт масоперенесення до розплаву заліза і хрому, що обумовлено підвищенням захисної дії металу оксидами алюмінію.

Особливе місце займає взаємодія сплавів з розплавами скла, що містить до 10%  $B_2O_3$ . Катастрофічне окиснення сплаву призводить до зміни форми зразків. За даними металографічного і електронномікроскопічного аналізу на поверхні сплаву утворюється легкоплавка евтектика  $Fe-Fe_2B$ , яка за даними [7] знижує робочу температуру сплаву на 250-300 К.

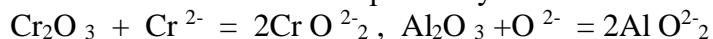
Схематичне зображення взаємодії компонентів сплаву з компонентами розплаву подано на рис.5.

Таку взаємодію можна розглянути з точки зору окисно-відновних реакцій. Розплав скла містить як основні компоненти  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $O^{2-}$ , так і кислоти  $SiO_2$ ,  $SO_3$ ,  $B_2O_3$ . Коли окалина взаємодіє з основними компонентами і розчиняється як анійони, тоді відбувається основне флюсування, а коли взаємодіє з кислотними компонентами, тоді, відповідно, кисле флюсування.

Якщо активність кисню достатня для утворення комплексних аніонів, відбувається основне флюсування:



Основне флюсування відбувається при утворенні на металі захисних оксидів алюмінію і хрому. Початкове їх утворення збіднює розплав киснем і призводить до зростання активності основних компонентів розплаву:



з утворенням у розплаві відповідно хроматних і алюмінатних йонів. Ці йони мігрують до місць з вищим вмістом кисню, виділяючи кисень:

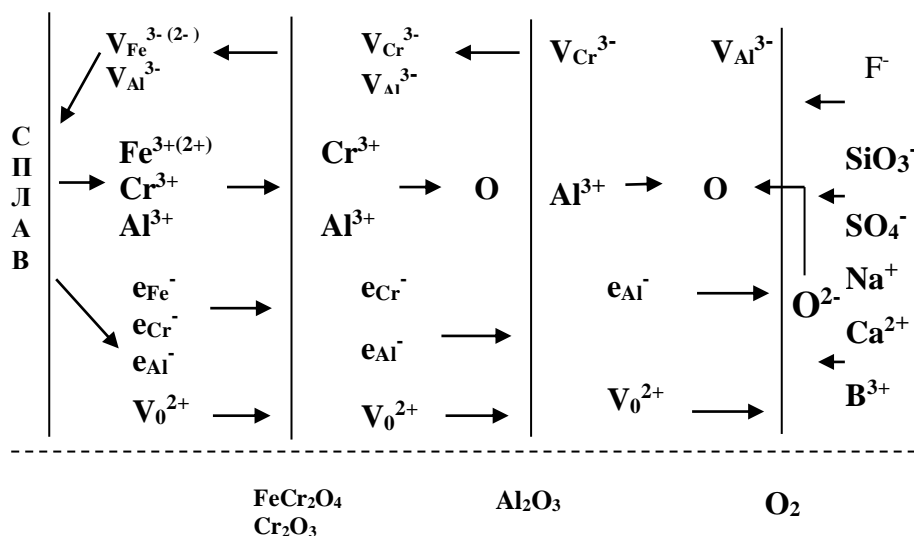


Рис. 5. Схематичне зображення реакційної зони окалина-розплав

При несучільності окалини, наявності пор і каналів розплав може заходити до поверхневих пластів сплаву і приводити до анодного розчинення компонентів сплаву, тобто процес має електрохімічний характер. Анодом при цьому служать межі зерен, дефекти структури, а катодом - і тіло зерна, і оксидні та нітридні сполуки. Структурні складові сплаву утворюють між собою мікрогальванічні пари. Електролітом виступає силікатний розплав. Носіями струму в метали є валентні електрони, а в силікатному розплаві - як прості так і комплексні анійони та електрони. Анодний процес інтенсифікується розпушуванням окалини фтором, оксидом сульфуру, оксидами бору. Окалина має невеликі вкраплення атомів заліза і хрому, тому електронний струм переважатиме. Крім того, на межі розподілу окалина - розплав молекулярний кисень приєднує електрони і перетворюється на анійон. Проте його вміст значно менший, ніж при окисненні на повітрі. Кисень розплаву є слабким акцептором для електронів, і процес утворення оксидів сповільнюється.

#### Механізм окиснення в умовах дії електромагнітного поля.

Такі деталі, як фідерна плита, нагріваються силікатним розплавом, а живильники - промисловими трансформаторами або високочастотними генераторами. Тому необхідно було вивчити механізм окиснення сплавів в умовах дії електромагнітного поля. При цьому важливими чинниками є градієнти температур і густини струму на ширині деталі (рис.6).

Температура крил живильників сягає 1123 К, тоді як у середній частині - 1623 К. Густина струму теж найбільшого значення сягає в середній частині деталі. Потужність, що подається на деталь, складає приблизно 80 кВт. Після 20 діб роботи крила живильників мають великий вміст оксидів хрому і хромітів, а в середній частині, і, особливо довкола фільтер, переважають оксиди алюмінію сріблястого відтінку. На відміну від окиснення на повітрі, товщина окалини не перевищує 60 мкм, а оксиди алюмінію не мають інородних атомів. Рельєф поверхні, живильників набуває концентричних елепсів, що відображає процес тепло-, і масоперенесення. В умовах дії електромагнітного поля суцільні захисні оксиди алюмінію утворюються при вмісті його у сплаві понад 0,5%, що значно менше, ніж у випадку газового нагрівання.

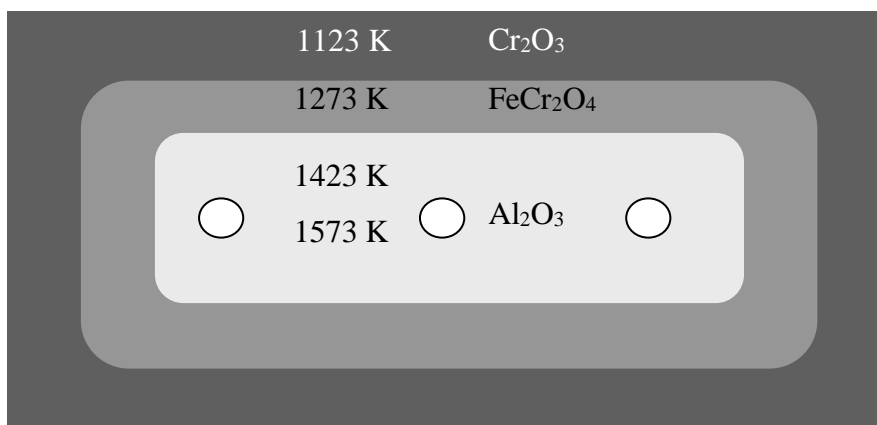


Рис. 6. Схематичне зображення градієнтної структури живильника.

Це обумовлено тим, що дія електромагнітного поля приводить до ефекту виштовхування алюмінію, кремнію на поверхню, які поводяться як діамантики [8]. Кисень і азот повітря також поводяться як парамагнетики щодо сплаву, тому слабо адсорбуються його поверхню. При цьому їх оксиди, у т. ч. і оксиди шпинельного типу, набувають переважно електричного моменту. Тому при вимкненні струму спостерігається осипання окалини. Мікроструктура має в'ялоподібний характер. Таке явище пояснюється тим, що дія поля приводить до прецесії атомів алюмінію і кремнію довкола його векторів, і у просторі вони описують конусоподібні фігури, що називаються трахоїдами, а в площині - концентричні еліпси. Як в металі, так і в окалині, переважає електронний струм, що захоплює за собою йонний потік і при цьому неодноразово розсіюється. Таким чином, струм провідності буде визначатися дрейфом електронів.

*The paper deals with mechanism of the Fe-Cr system dilute alloys oxidation at 1273-1623 K in the air and in the silicone solution as well as those subjected to electromagnetic field.*

*The protective action of the calx is due to the gradual reduction of the components mobility caused by the internal to the external oxides.*

*Electrochemical hot corrosion in combination with oxidation- reduction reactions prevails in the silicate solution.*

*The positive action of electromagnetic field is caused by of the of ejection of aluminium, silicon, which both act like diamagnets.*

### Література

1. Василюк П.М. Повышение окислостойкости сплавов железо-хром // Металлы. Изв. АН СССР.- 1989.-№1.-С.154-156.
2. Шаблій О., Василюк П., Катеринюк І. Моделювання дифузійних процесів у сплавах системи Fe-Cr при високих температурах // Вісник Тернопільського державного технічного університету.-2000.-№2.-Т.5.-С.5-12.
3. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова - М.: Металлургия,1978.-472с.
4. Martin M., Fromm E. // Journal of Alloys and Compounds. -1997.-258.-P.7-16.
5. Биркс Н., Майер Дж. Введение в высокотемпературное окисление металлов / Пер. с англ.- М.: Металлургия, 1987.-182с.
6. Аппен А.А. Химия стекла. - М.: Химия, 1974.-350с.
7. Konoco H., Nishizana T., Chiba A. Borides in stainless steel. // J. Jap. Inst. Metals. -1966. -v.302.-P.157-168.
8. Василюк П.М., Гаврилюк В.П. Вплив електромагнітного поля на високотемпературну стійкість залізохромових сплавів // Металознавство та обробка металів. ФТІ МС НАНУ, НТТУ-КПІ. -1999. - №4. -С.68-71.

Одержано 12.12.2000 р.