

В. А. ЛАВРЕНКО, Т. Г. ПРОЦЕНКО, О. А. ПАНАСЮК,
Е. В. ЛЫСЕНКО, академик АН УССР И. Н. ФРАНЦЕВИЧ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗО-КРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Железо-кремниевые материалы находят широкое применение в качестве магнитомягких изделий для работы в переменных полях. Проблема замены листовых электротехнических сталей на аналогичные изделия, получаемые из железо-кремниевых порошков методами порошковой металлургии, актуальна и требует разносторонних исследований. Здесь особенно важным является установление физико-химических закономерностей, управляющих протекающими процессами, и, прежде всего, исследование коррозионных свойств.

В настоящей работе изучены образцы, полученные из двух типов железо-кремниевых порошков: 1) порошков с содержанием 4 и 6 масс. % Si, полученных диффузионным насыщением из точечных источников (метод 1); 2) железных порошков марки ПЖ2М с добавками феррокремния до получения механических смесей с 4 и 6 масс. % Si (метод 2). Образцы для исследования цилиндрической формы диаметром 8 мм были получены прессованием под давлением 7 т/см² с последующим спеканием в вакууме 10⁻² тор 1 час при температуре 1250° С.

Кинетику окисления образцов в среде воздуха при давлении 740 тор в температурном интервале 600—1200° С и в вакууме 10⁻² тор при 600° исследовали вакуумным микровесовым методом согласно (1). Чувствительность весовых измерений — 1,5·10⁻⁵ г. Продукты коррозии анализировали петрографически — по определениям некоторых кристаллооптических свойств снятой окалины.

На рис. 1 А, Б представлены кривые удельный привес — время окисления для образцов, полученных по методу 1, на рис. 2 — по методу 2. Как видно из рис. 1, образцы первого типа с содержанием 6% Si до 900° более коррозионностойки, чем образцы, содержащие 4% Si. При 800° величины привесов, отнесенных к единице площади поверхности образцов, соответственно составляют 4,6 и 12,0 мг/см² за 180 мин. окисления. Однако при температурах выше 1000° уже более коррозионностойки материалы с 4% Si. При 1200° значение привесов для них примерно в 2 раза меньше, чем для образцов с 6% Si. Таким образом, увеличение содержания кремния в образцах первого типа при высоких температурах не приводит к улучшению их коррозионных характеристик.

В то же время образцы составов с 6% Si, полученные из механических смесей порошков Fe и феррокремния по методу 2, во всем исследованном температурном интервале обладают большим сопротивлением окислению, чем составы с 4% Si. Так, при 800° окалиностойкость первых выше примерно в 10 раз, а при 1200° — в 1,5 раза.

Из сравнения рис. 1, 2 можно прийти к заключению, что при всех температурах материалы, изготовленные из механических смесей, лучше сопротивляются окислению в среде воздуха, чем материалы, полученные диффузионным насыщением.

До 1000° оправдывается параболический закон скорости окисления железо-кремниевых материалов. Рассчитанные значения соответствующих параболических констант приведены в табл. 1. В интервале температур

1000–1200° С справедлив параболический закон скорости, причем параболические участки кривых наблюдаются только первые 30 мин. протекания процесса. В дальнейшем защитные свойства образующейся окалины в значительной мере теряются, и процесс окисления протекает уже с линейной скоростью. Следовательно, при высоких температурах с определенного момента времени рост окалины не создает дополнительных трудностей для диффузии компонентов реакции и не меняет установившейся кинетики процесса.

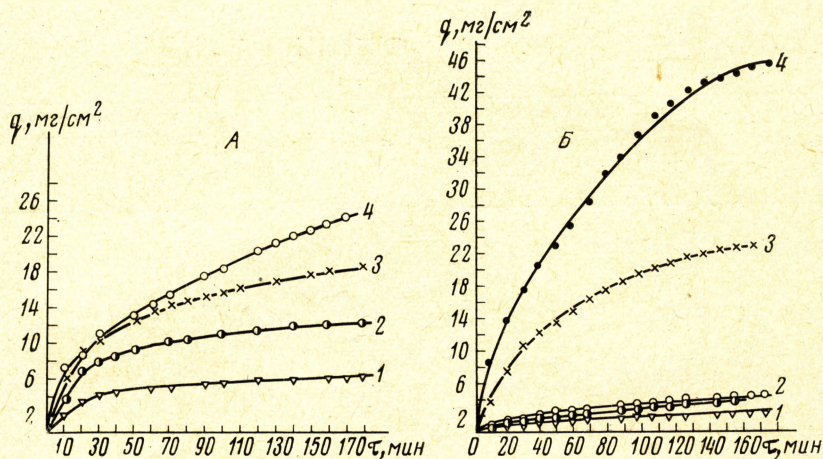


Рис. 1. Кинетика окисления Fe-Si материала, полученного методом диффузионного насыщения с содержанием 4 масс.% Si (А) и 6 масс.% Si (Б) при давлении воздуха 740 тор и различных температурах: 1 – 600°, 2 – 800°, 3 – 1000°, 4 – 1200°; 1' – при остаточном давлении $1,0 \cdot 10^{-2}$ тор и температуре 600° С

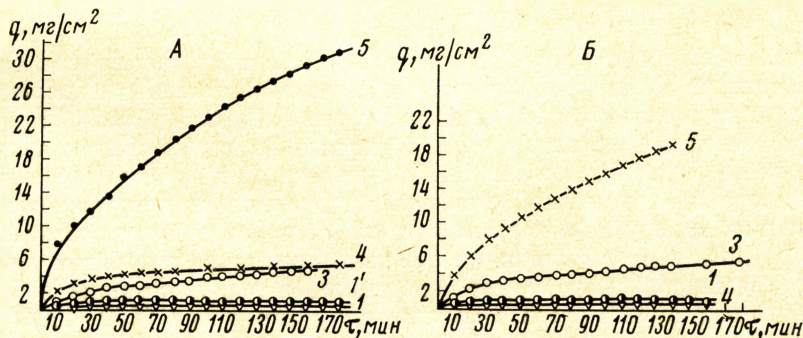


Рис. 2. Кривые окисления образцов, полученных из механических смесей, содержащих 4 масс.% Si (А) и 6 масс.% Si (Б) при давлении 740 тор и различных температурах: 1 – 600°, 2 – 800°, 3 – 1000°, 4 – 1200° С; 1' – при давлении $1,0 \cdot 10^{-2}$ тор и температуре 600° С

В табл. 1 приведены константы параболических и линейных участков кинетических кривых окисления материалов при 1000–1200°.

Поскольку спекание железо-кремниевых материалов обычно осуществляют в вакууме, представляло интерес изучение окисления при остаточном давлении воздуха $1,0 \cdot 10^{-2}$ тор. Полученные при 600° результаты показывают, что давление мало влияет на кинетику окисления образцов, изготовленных как по методу 1, так и по методу 2. Это может свидетельствовать о том, что процесс окисления в данном случае происходит не в кинетическом, а в диффузионном режиме, однако с доминирующей ролью не диффузии кислорода, а атомов (ионов) железа и кремния сквозь слой окалины.

Петрографический анализ окалины показал, что до температуры 1000° при окислении механических смесей железа и феррокремния образуются преимущественно две фазы — магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3 . Для материалов, полученных диффузионным насыщением, характерным является содержание в окалине также двух других фаз — вюстита FeO и гетита $\text{Fe}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (или гидрогематита HFeO_2). Наличие в окалине вюстита с дефектной по железу катион-дефицитной структурой ⁽²⁾ способствует возрастанию диффузии ионов железа и увеличению скорости окисления. Как

Таблица 1

Константы скорости окисления железо-кремниевых сплавов

T, °C	Давление, тор	Константы		T, °C	Давление, тор	Константы	
		параболич., г ² /см ⁴ ·сек.	линейная, г/см ² ·сек.			параболич., г ² /см ⁴ ·сек.	линейная, г/см ² ·сек.
Диффузионное насыщение (4% Si)				Механическая смесь (4% Si)			
600	740	6,44·10 ⁻¹⁰	—	600	740	6,3·10 ⁻¹¹	—
800	740	2,88·10 ⁻⁸	—	600	1·10 ⁻²	3,6·10 ⁻¹⁰	—
1000	740	4,35·10 ⁻⁸	7,25·10 ⁻⁷	800	740	5,2·10 ⁻⁹	—
1200	740	6,10·10 ⁻⁸	1,44·10 ⁻⁶	1000	740	3,11·10 ⁻⁹	3,20·10 ⁻⁷
				1200	740	6,17·10 ⁻⁹	1,7·10 ⁻⁶
Диффузионное насыщение (6% Si)				Механическая смесь (6% Si)			
600	1·10 ⁻²	7,20·10 ⁻¹⁰	—	600	740	3,33·10 ⁻¹⁰	—
600	740	1,7·10 ⁻⁹	—	800	740	4,3·10 ⁻⁸	—
800	740	2,3·10 ⁻⁹	—	1000	740	4,11·10 ⁻⁹	2,78·10 ⁻⁷
1000	740	5,44·10 ⁻⁸	1,26·10 ⁻⁶	1200	740	6,51·10 ⁻⁸	1,31·10 ⁻⁶
1200	740	1,75·10 ⁻⁷	3,63·10 ⁻⁶				

известно, вюстит как термодинамически устойчивая однофазная структура существует в относительно широком ряду составов с максимальным содержанием железа, отвечающим формуле $\text{Fe}_{0,948}\text{O}$ ⁽³⁾ либо $\text{Fe}_{0,953}\text{O}$ ⁽⁴⁾.

При температурах выше 1000° в первые 30 мин. окисления окалина по-прежнему содержит только окислы железа. В ходе дальнейшего окисления (переход к линейной кинетике) в окалине петрографически обнаруживается, наряду с магнетитной фазой, фаза ортосиликата железа (фаялита) Fe_2SiO_4 . При этом для материалов, полученных методом диффузионного насыщения, характерно содержание в окалине также небольших количеств силицида железа. Окалина, полученная при 1000—1200° на образцах из механических смесей, содержит Fe_3O_4 только в виде мелкодисперсных вкраплений в слоях силиката железа, причем отдельные зерна фаялита защищены осевшей на них тонкой пленкой окисла Fe_2O_3 .

Значительная роль в защитных свойствах окалины принадлежит фазе гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Согласно ⁽²⁾, с помощью известных аналитических методов практически не удалось обнаружить отклонения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ от стехиометрического состава, тогда как магнетит содержит некоторое количество дефектов (катионных вакансий) за счет замещения Fe^{2+} -ионов Fe^{3+} -ионами в октаэдрических местах решетки.

Таким образом, проведенный анализ окалины позволил установить причины большей коррозионной стойкости образцов из механических смесей, по сравнению с образцами, полученными из порошков при диффузионном насыщении. Наряду с этим в ряде случаев выявлены характерные морфологические особенности образующейся при различных температурах окалины. Так, под микроскопом окалина, полученная при 1200° на образцах из механических смесей, на 90% состоит из крупных прозрачных

бледно-желтых зерен ортосиликата железа с высоким двупреломлением ($n_g=1,876$, $n_p=1,827$). Эти зерна содержат мелкие включения черных кубических агрегатов Fe_3O_4 и покрыты тонкой ярко-красной пленкой фазы $\alpha-Fe_2O_3$.

Следует отметить, что если при окислении происходит преимущественное образование магнитных фаз Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , магнитные свойства изделий при этом сильно не ухудшаются. Наличие же других продуктов окисления приводит к резкому снижению магнитной индукции и других магнитных характеристик материалов. В связи с этим технологический процесс получения спеченных магнитомягких железо-кремниевых изделий должен обеспечивать защиту от высокотемпературного окисления.

Институт проблем металловедения
Академии наук УССР
Киев

Поступило
27 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. А. Глебов, В. А. Лавренко, В. М. Тимошенко, ЖФХ, т. 46, 2133 (1972).
² L. Himmel, R. F. Mehl, C. E. Birchenall, J. Metals, № 6, 827 (1953). ³ L. S. Darken, R. W. Gurry, J. Am. Chem. Soc., v. 67, 1389 (1945). ⁴ E. R. Jette, F. Foote, J. Chem. Phys., v. 1, 29 (1933).