

## ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА НА ВОЗДУХЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 520–600 °С (ТОНКИЕ ПЛЕНКИ)

А.Г. Рябухин, Ю.Н. Тепляков

Показано, что до температуры Шадрона (575 °С) окисление железа на воздухе происходит с диффузионным контролем ( $n = 2$ ), при температуре Шадрона с кинетическим (химическим), а выше 575 °С – с диффузионно-кинетическим контролем ( $n > 2$ ).

Окислению железа и его сплавов посвящено большое количество исследований. Однако до сих пор в области кинетики и термодинамики начальных процессов газовой коррозии железа в литературе приводятся противоречащие друг другу сведения и обобщения. Это связано со многими причинами.

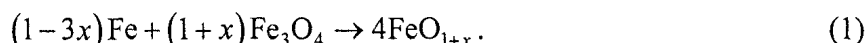
Во-первых, железо претерпевает ряд превращений. При 769 °С (точка Кюри) происходит переход ферромагнетик–парамагнетик, при 917 °С – переход  $\alpha - \gamma$  (изменение структуры ОЦК на ГЦК). При этих переходах изменяются не только магнитные и структурные свойства, но и химическая активность железа, что ведет к изменению кинетических и термодинамических закономерностей взаимодействий [1, 2].

Во-вторых, железо образует в определенных условиях устойчивые оксиды [3, 4]. В исследуемой области температур интерес представляют магнетит  $Fe_3O_4$  и вюстит  $FeO_x$ .

Магнетит  $Fe_3O_4$  существует в кристаллографических формах: нормальной  $Fe^2 [Fe_2^{3+}O_4]$  и обращенной  $Fe^3 [Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4]$ . Вторая форма возникает при температурах, больших 125 °К, то есть при обычных температурах именно эта форма шпинели является устойчивой [5]. Обращенная шпинель  $Fe_3O_4$  обладает высокими магнитными и электрическими свойствами.

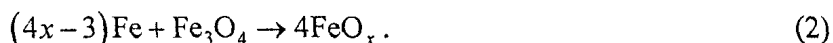
Вюстит  $FeO_x$  существует в широкой области гомогенности, то есть коэффициент  $x$  является функцией температуры и парциального давления кислорода. В соответствии с диаграммой состояния железо-кислород [3, 4] при стандартной и более высоких температурах устойчивым в атмосфере воздуха является вюстит  $FeO_{0,947}$ . При более высоких парциальных давлениях кислорода могут образоваться стехиометрический монооксид  $FeO$  и оксиды, более богатые кислородом ( $FeO_{1,22}$ ). Совершенно естественно, что термодинамические характеристики этих соединений должны различаться.

Образование вюстита (нестехиометрический оксид железа), по мнению авторов [3], протекает по эвтектоидной реакции



Это валовое уравнение априори утверждает, что подрешетка железа регулярно упорядочена, а подрешетка кислорода содержит избыток атомов кислорода. Избыточные атомы кислорода, вероятно, располагаются в междоузлиях (октаэдрических пустотах). Это уравнение справедливо при  $x \geq 0$ . При  $x = 0$  получаем уравнение образования стехиометрического  $FeO$ .

Достоверно установлено, что при температуре Шадрона (575 °С) в атмосфере воздуха в результате эвтектоидного превращения образуется вюстит состава  $FeO_{0,947}$ . Такой состав продукта отвечает уравнению:



Это уравнение справедливо при  $0 < x < 1$ . При  $x = 1$  получаем образование стехиометрического  $\text{FeO}$ . В случае образования вюстита  $\text{FeO}_{0,947}$  регулярное упорядочение отвечает кислородной подрешетке (аналогичное наблюдается в случае шпинелей и перовскитов [6, 7]). Подрешетка железа обладает соответствующим количеством вакансий.

Исходя из диаграммы состояния железо-кислород образование  $\text{FeO}_{1+x}$  может происходить при  $t > 575^\circ\text{C}$  и повышенном (по сравнению с воздухом) парциальном давлении кислорода.

Стехиометрический монооксид железа  $\text{FeO}$  может быть получен в специальных условиях. Он метастабилен и при температурах ниже  $480^\circ\text{C}$  диспропорционирует с образованием  $\text{Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [3]. Кинетика реакции и ее механизм могут быть изучены рентгенографически [8].

В табл. 1 приведены термодинамические характеристики нестехиометрических оксидов  $\text{FeO}_{0,947}$  и  $\text{FeO}_{1,056}$  [9].

Термические константы двух оксидов железа [9]

Таблица 1

Состав	$-\Delta_f H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$-\Delta_f G^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_p^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{FeO}_{0,947}$	265,266 ±1,674	244,199	57,572 ±0,418	48,116 ±0,418
$\text{FeO}_{1,056}$	280,119 ±1,757	257,872	60,794 ±0,418	50,794 ±0,418

Соотношение железа и кислорода в этих оксидах одинаково, и кристаллизуются они в одинаковой структуре  $\text{NaCl}$ , но все термические характеристики принципиально различны.

Электропроводность оксидов железа увеличивается с ростом температуры, то есть эти оксиды обладают полупроводимостью, носители заряда могут быть определены с помощью эффекта Холла.

При исследовании кинетики процессов газовой коррозии, как правило, используется весовой (гравиметрический) метод. Однако он может достоверно использоваться при достаточно больших толщинах пленок, когда изменение массы становится существенно больше погрешности ее измерения. Кроме того, коэффициенты термического расширения железа и его оксидов существенно различаются, что может привести к разрыву сплошности покрытия, его отслаиванию и так далее. Этого недостатка лишены тонкие пленки благодаря эластичности.

Анализ диаграммы состояния железо-кислород в атмосфере воздуха и свойств оксидов позволяет выбрать для исследованной области температур  $520\dots 600^\circ\text{C}$  интерференционный метод определения толщины оксидных пленок.

Температура начала устойчивого образования вюстита  $\text{FeO}_{0,947}$  (точка Шадрона,  $575^\circ\text{C}$ ) делит на три температурные области кинетические и термодинамические зависимости. Для каждой области характерна своя форма кинетической зависимости: до  $575^\circ\text{C}$  – квадратичная парабола ( $n = 2$ ), при  $575 \pm 0,2^\circ\text{C}$  – линейная ( $n = 1$ ), после  $575^\circ\text{C}$  – парабола ( $n \geq 2$  и увеличивается с ростом температуры). Именно поэтому представляет интерес детальное изучение окисления железа при температурах ниже и выше  $575^\circ\text{C}$  при образовании тонких оксидных пленок, то есть в начальных периодах формирования продуктов газовой коррозии в атмосфере воздуха.

### Методика исследований

Исследования проводились при каждой заданной температуре на трех цилиндрических образцах диаметром 6,3 мм и высотой 8 мм. Торцы образцов полировались и обезжиривались. Окисление проводилось в цилиндрической прозрачной кварцевой печи с бифилярной намоткой спирали. Температура регулировалась РИФ-101 с точностью  $\pm 0,2^\circ\text{C}$  и контролировалась термопарой ХА. Тарировка термопары проводилась по температуре кипения серы (хч), равной  $444,6^\circ\text{C}$ , и температуре плавления серебра (99,99 %), равной  $961,4^\circ\text{C}$ . Время появления цветов побежалости определялось двухстрелочным секундомером СД-51М с точностью  $\pm 0,1$  с. В пределах 30 с инструментальное отклонение секундомера нулевое.

Толщина оксидной пленки фиксировалась по появлению цветов побежалости (интерференционная картина) в соответствии с рекомендациями работы [10]. Эта методика определения толщины пленки подтверждается различными независимыми методами.

Таблица 2

Взаимосвязь толщины оксидной пленки  $h$  на железе и ее цветности

$h \cdot 10^6$ , см	4,60	5,20	5,80	6,30	6,80	7,20
$-\ln h \cdot 10^{-6}$	12,28945	12,16685	12,05765	11,97496	11,89859	11,84143
Цвет	Соломенный	Красновато-желтый	Красновато-коричневый	Пурпурный	Фиолетовый	Синий

### Результаты

Измерения проведены инж. Гусевой С. В.

#### 1. Окисление железа при температурах 520...570 °С

В этой области температур в атмосфере воздуха устойчивым на поверхности железа является обращенный магнетит  $\text{Fe}^3[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4]$ . Следовательно, лимитирующей стадией коррозии (окисления) железа является диффузия кислорода через пленку магнетита.

В этом случае кинетическая зависимость (толщина продуктов окисления  $h$  – время  $\tau$ ) вытекает из первого закона Фика [11, 12]:

$$h^2 = k\tau; \quad (3)$$

$$\ln h = \frac{1}{2} \ln k + \frac{1}{2} \ln \tau. \quad (4)$$

В общем виде

$$h^n = k\tau, \quad (5)$$

$n$  – показатель степени;  $k$  – коэффициент диффузии.

В табл. 3 приведены исходные экспериментальные данные с шагом по температуре  $10 \pm 0,2$  °С.

Таблица 3

Время  $\tau$  появления интерференционных цветов побежалости, определяющих толщину пленок  $h$  (температура 520...570 °С)

$t$ , °С	$\tau$ , с					
520	13,7	17,5	21,8	25,7	29,9	33,6
530	12,6	16,1	20,0	23,6	27,5	30,8
540	11,6	14,8	18,4	21,7	25,3	28,3
550	10,7	13,7	17,0	20,1	23,4	26,2
560	9,9	12,6	15,7	18,5	21,5	24,1
570	9,1	11,6	14,4	17,0	19,8	22,2

На рис. 1 приведены графики экспериментальных данных (табл. 1) в координатах:  $\ln h \cdot 10^{-6}$  –  $\ln \tau$ . Изотермы параллельны, их тангенсы угла наклона  $\frac{1}{n} = 0,4998 \pm 0,0002$ . Таким образом,  $n = 2,0008 \pm 0,0008$ , что согласуется с моделью чисто диффузионного контроля. Из данных рис. 1 следует, что температура эвтектоидного образования вюстита  $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$  больше 570 °С.

Таким образом, кроме экспериментального подтверждения чисто диффузионного торможения процесса окисления железа в этих условиях, стало возможным определение коэффициента диффузии кислорода через магнетит. Эта величина ранее не была известной. Уравнение (4) позволяет рассчитать коэффициенты диффузии  $D$ , так как  $k = D$ . При расчетах принят доверительный интервал по времени  $\Delta\tau = \pm 0,2$  с, что соответствует величинам  $\Delta \ln D = \pm 0,0001$ . Результаты расчетов приведены в табл. 4.

Коэффициент диффузии является экспоненциальной функцией энергии активации диффузии  $\Delta E$  и температуры  $T$ :

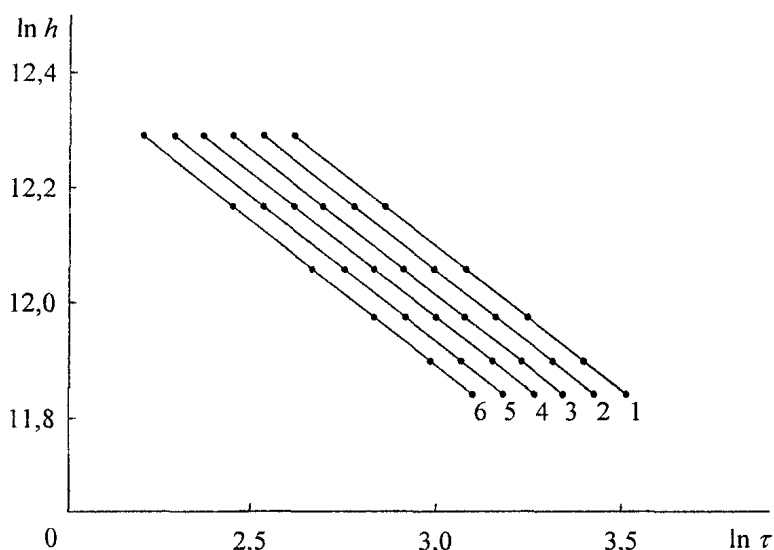


Рис. 1. Логарифмическая метаморфоза кинетической зависимости при температурах: 1–520; 2–530; 3–540; 4–550; 5–560; 6–570 °С

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right), \quad (6)$$

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta E_0}{RT},$$

тангенс угла наклона которой равен  $\frac{\Delta E_0}{RT}$ , а отрезок, отсекаемый на оси абсцисс равен  $\ln D_0$ ;  $R = 8,31441$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup> – универсальная газовая постоянная.

На рис. 2 эти экспериментальные данные представлены в аррениусовских координатах. Опытные данные ложатся на прямую.

Из данных табл. 4 по уравнению (6) получаем:

$$\ln D_{00} = -19,92845 \pm 0,00222;$$

$$\text{и } \frac{\Delta E_0}{R} = -5,7784 \pm 0,0155.$$

Таблица 4

Зависимость коэффициента диффузии  $D$  от температуры  $T$ 

$t, ^\circ\text{C}$	520	530	540	550	560	570
$\frac{10^3}{T}, \text{K}^{-1}$	1,26103	1,24533	1,23001	1,21507	1,20078	1,18624
$D \cdot 10^9$	1,5153	1,6595	1,8131	1,9763	2,1505	2,3362
$-\ln D \cdot 10^{-9}$	27,21501	27,12314	27,03476	26,94805	26,86430	26,78279

Таким образом

$$D_{00} = (2,2141 \pm 0,0050) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}; \Delta E_0 = -48,044 \pm 0,129 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

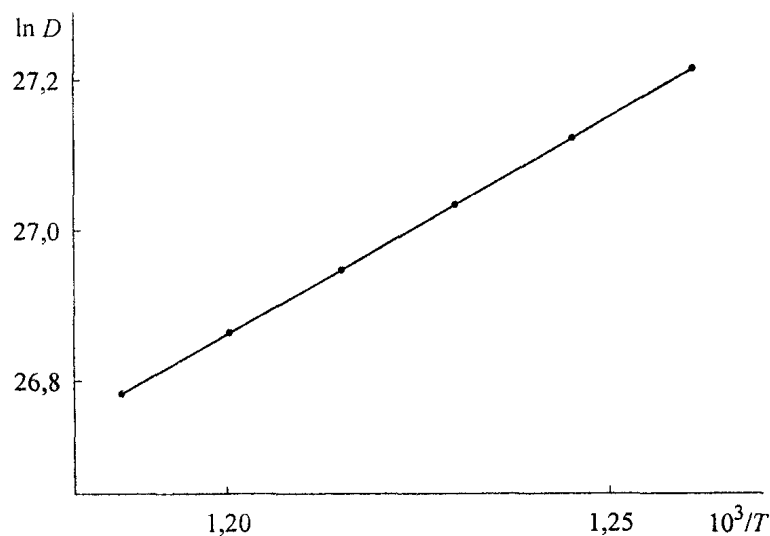


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры в аррениусовских координатах

При расчетах принят доверительный интервал  $\Delta t = \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций [13] с учетом постоянно тонкой структуры  $\alpha$  [14]

$$D_{00} = \left(\frac{4\alpha}{\pi m_0}\right)^2 \left(\frac{\alpha}{m_0} \cdot \frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{3kT_0}{2h}\right) = 2,2006 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \quad (7)$$

где  $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = 0,00729735$  – постоянная тонкой структуры (константа электромагнитного взаимодействия);  $m_0 = 15,9994$  – относительная атомная масса кислорода;

$V = 2,446524 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup> · моль<sup>-1</sup> – молярный объем;  
 $N = 6,022045 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> – число Авогадро;  
 $k = 1,380662 \cdot 10^{-23}$  Дж · К<sup>-1</sup> – постоянная Больцмана;  
 $h = 6,626176 \cdot 10^{-34}$  Дж · с – постоянная Планка;  
 $e = 4,803242 \cdot 10^{-10}$  СГСЭ – элементарный заряд;  
 $c = 2,997925 \cdot 10^{10}$  см · с<sup>-1</sup> – скорость света.

После подстановки констант в уравнение (7) получаем  $D_{\text{од}}$ , отличающееся от экспериментального на 0,61 %, что можно считать отличным результатом.

Изменение энтропии для нашего случая согласно [13] рассчитывается по уравнению

$$\Delta S_{\text{о}} = -\frac{1}{q} R \left( \frac{2\pi m_{\text{о}} e k T_{\text{о}}}{h} \right)^2, \quad \text{Дж} \cdot \text{моль} \cdot \text{К}^{-1}, \quad (8)$$

где  $q = 2k + 1$  – мультиплетность ( $k = 2$  – число неспаренных электронов в атоме кислорода).

После подстановки констант  $\Delta S_{\text{о}} = -116,628$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>.

При адсорбции и неразрывно связанной с ней диффузией двухатомные газовые молекулы диссоциируют на атомы [13]. В [18] приведены стандартные энтропии молекулярного и атомарного кислорода  $205,035 \pm 0,005$  и  $160,946 \pm 0,196$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>.

Отсюда

$$\Delta S_{\text{о}} = 205,035 - 2 \cdot 160,946 = -116,857 \pm 0,201 \quad \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \quad (9)$$

Эти величины хорошо согласуются между собой: средняя величина  $\Delta S_{\text{о}} = -116,743 \pm 0,115$  Дж · моль<sup>-1</sup> · К<sup>-1</sup>. Полученные данные позволяют рассчитывать стандартное изменение энтальпии диффузии:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{о}} = \Delta G_{\text{о}} + T \Delta S_{\text{о}} &= -48,044 - 0,29815 \cdot 116,743 = \\ &= -82,851 \pm 0,073 \quad \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, кинетические исследования позволили определить основные термические константы диффузии кислорода через пленку Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

## 2. Окисление железа при температуре 575±0,2 °С

Из литературных данных следует, что эвтектидный распад монооксида железа происходит при температурах 570...580 °С [3]. Поэтому исследования в данном диапазоне температур представляют особый интерес, так как позволяют решить кардинальный вопрос – диффузия или кинетика. В предшествующем разделе показано, что при  $t = 570$  °С процесс окисления происходит с чисто диффузионным ограничением. Таким образом, нижний температурный предел образования вюстита составляет 575±0,2 °С.

В табл. 5 приведены экспериментальные данные взаимосвязи толщины оксидной пленки  $h$  и времени появления интерференционных цветовых изменений  $\tau$ .

Таблица 5

Толщина оксидной пленки  $h$  и время ее появления  $\tau$  (575±0,2 °С)

$h \cdot 10^8$ , см	460	520	580	630	680	720
$\tau$ , с	4,4	7,3	10,2	12,6	15,1	17,0

Экспериментальные данные табл. 5 хорошо описываются линейным уравнением, что видно из рис. 3.

$$h = h_0 + k_2 \tau, \quad (11)$$

где  $h_0 = (369,52 \pm 0,0007) \cdot 10^{-8}$  см – толщина пленки при  $\tau = 0$ ;

$k_2 = (2,0614 \pm 0,0050) \cdot 10^{-7}$  см · с<sup>-1</sup> – экспериментальная константа скорости реакции.

$$k_0 = k_\infty \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right), \quad (12)$$

где  $k_\infty$  – константа скорости реакции при  $T \rightarrow \infty$ ;  $\Delta E$  – энергия активации процесса (химической реакции, диффузии, электропроводности и так далее).  $\Delta E$  в общепринятой интерпретации – энергия активации.

В работе [16] показано, что  $\Delta E$  – свободная энергия Гиббса. После логарифмирования уравнения (12) получим

$$\ln k_0 = \ln k_\infty - \frac{\Delta E}{RT} \quad (13)$$

В соответствии с теорией абсолютных скоростей реакции [13] в случае гетерогенной химической реакции

$$k_\infty = \frac{1}{3}(2\pi e)^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{kT_0}{h}, \quad \text{см} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (14)$$

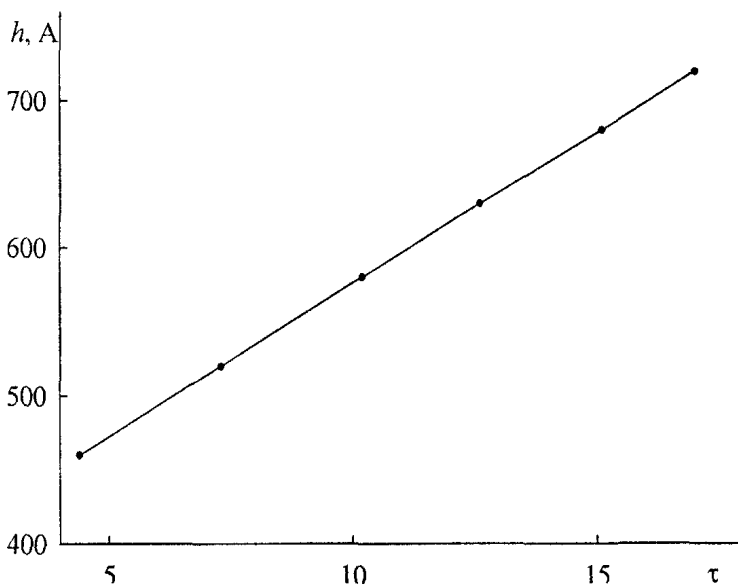


Рис. 3. Зависимость толщины оксидной пленки  $h \cdot 10^{-8}$  от времени  $\tau$  при  $t = 575 \pm 0,2$  °С

где  $e = 2,718282$  – основание натуральных логарифмов;  
 $T = 848$  К ( $575$  °С).

После подстановки постоянных получим:

$$k_\infty = 2,2133 \cdot 10^8 \quad \text{см} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$\ln k_\infty = 19,21517;$$

$$\frac{\Delta E}{RT} = -15,39471 - 19,21517 =$$

$$= -34,60988. \quad (15)$$

Отсюда

$$\Delta E = -224,021 \pm 0,340 \quad \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

то есть совпадает с

$$\Delta_f G^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}, 298) = -244,199 \pm 2,092 \quad \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

[9]. Это позволяет рассчитать стандартную энтальпию образования вюститита. В работе [15] приведены свойства

$P$ -потенциала и способы внутреннего и внешнего согласований термических констант:

$$P = \Delta_f S - S; \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta_f S(\text{Fe}_{0,947}\text{O}) &= -0,947S^\circ(\text{Fe}, \text{к}) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2, \text{г}) + S^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}) = \\ &= -0,947 \cdot 27,154 - \frac{1}{2} \cdot 205,035 + 57,572 = -70,661 \quad \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned} \quad (17)$$

Численные значения энтропий взяты в работе [18]:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}) &= -0,947G^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}, \text{к}) + T\Delta_f S^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}, \text{к}) = \\ &= -244,021 - 0,29815 \cdot 70,661 = -265,089 \pm 0,229 \quad \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}; \end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_{0,947}\text{O}) = -265,266 \pm 1,674 \quad \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \quad [9].$$

Согласие расчетных и табличных величин хорошее. Однако предпочтение следует отдавать результатам, полученным из кинетических данных. Во-первых, термические константы имеют малые доверительные интервалы и, во-вторых, они внутренне и внешне согласованы.

## 3. Окисление железа при температуре 580...600 °С

Выше температуры Шадрона (575 °С) на поверхности железа образуется пленка  $\text{FeO}_{0,947}$ , сверху которой имеется оксид  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [3]. Таким образом, при температурах выше 575 °С на поверхности железа устойчиво существует, по крайней мере, двухслойная пленка. Граница раздела  $\text{Fe} - \text{FeO}_{0,947} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ , является двухслойной и, конечно, в этом случае рост пленки оксидов лимитируется диффузионно-кинетическим режимом. Хорошо известно, что при подобном торможении процесса в изотермических условиях показатель степени в уравнении толщины пленки  $h$  от времени  $n \geq 2$ .

В табл. 6 представлены результаты изменения толщины пленки  $h$  при окислении железа в атмосфере воздуха в области температур 580...600 °С с шагом 5 °С.

На рис. 4 эти экспериментальные данные приведены в виде изотерм в логарифмических координатах  $\ln h - \ln \tau$ . Опытные точки хорошо укладываются на прямые в форме веера.

Из уравнений изотерм в табл. 6 находим численные значения  $k$  и  $n$ . Эти величины приведены в табл. 7. Зависимость показателя степени  $n$  от температуры описывается соотношением

$$n = n_0 + bT = -29,17826 + 3,652 \cdot 10^{-2} T. \quad (18)$$

Это согласуется с результатами [19]. В нашем случае  $k$  является коэффициентом диффузии при диффузионно-кинетическом контроле  $D_{0-k}$ .

Таблица 6

Время  $\tau$  появления интерференционных цветов побежалости, определяющих толщину пленок  $h$  (температура 580...600 °С)

$t, ^\circ\text{C}$ $T, \text{K}$	$\frac{\tau, \text{c}}{\ln \tau}$					
580	4,9	6,3	7,8	9,1	10,6	11,9
853	1,5892	1,8405	2,0541	2,2083	2,3609	2,4765
585	4,0	5,3	6,7	7,9	9,1	10,6
585	1,3863	1,6677	1,9021	2,0669	2,2083	2,3609
590	3,1	4,2	5,4	6,5	7,8	8,9
863	1,1314	1,4351	1,6864	1,8718	2,0541	2,1861
595	2,3	3,2	4,1	5,1	6,2	7,1
868	0,8329	1,1632	1,4110	1,6292	1,8245	1,9601
600	1,6	2,2	3,0	3,8	4,6	3,4
873	0,4700	0,7885	1,0986	1,3350	1,5261	1,6864
$h \cdot 10^6, \text{ см}$	4,60	5,20	5,80	6,30	6,80	7,20
$-\ln h \cdot 10^{-6}$	12,28945	12,16685	12,05765	11,97496	11,89859	11,84143

Таблица 7

Зависимости коэффициента диффузии  $D_{0-k}$  и показателя степени  $n$  от температуры окисления

$t, ^\circ\text{C}$	580	585	590	595	600
$10^3 / T, \text{K}^{-1}$	1,17213	1,16530	1,15855	1,15187	1,14528
$-\ln D_{0-k}$	13,10165	12,94035	12,78093	12,62317	12,46754
$D_{0-k} \cdot 10^6$	2,04186	2,39926	2,81393	3,29478	3,84961
$1/n$	0,50909	0,46579	0,42928	0,39807	0,37110
$n$	1,9643	2,1469	2,3295	2,5121	2,6997

Коэффициент диффузии является экспоненциальной функцией энергии активации диффузии и температуры:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_D}{RT}\right). \quad (19)$$

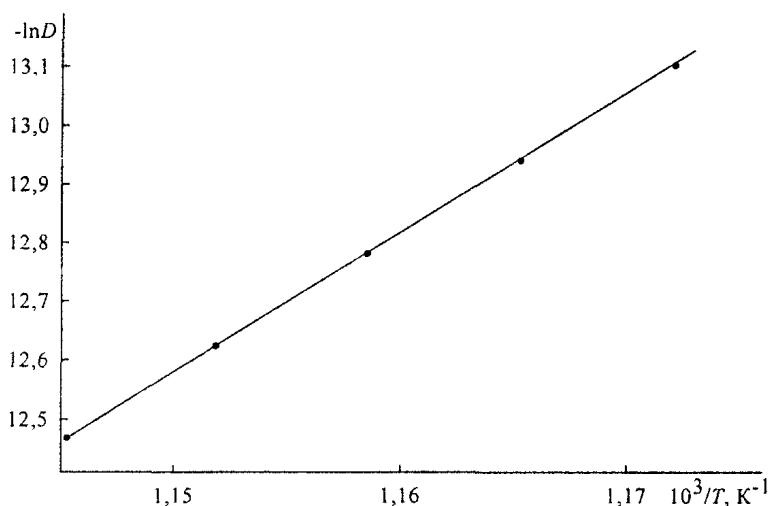


Рис. 4. Логарифмическая метаморфоза уравнения (17) с использованием данных табл. 6

$\Delta E_{o-x} = -196,361 \pm 0,043$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Согласно теории абсолютных скоростей реакций [13]

$$D_o = \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^2 \cdot \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{2}{3}} \cdot \frac{3}{2} \pi^2 \frac{kT}{h} = 2,1470 \cdot 10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (21)$$

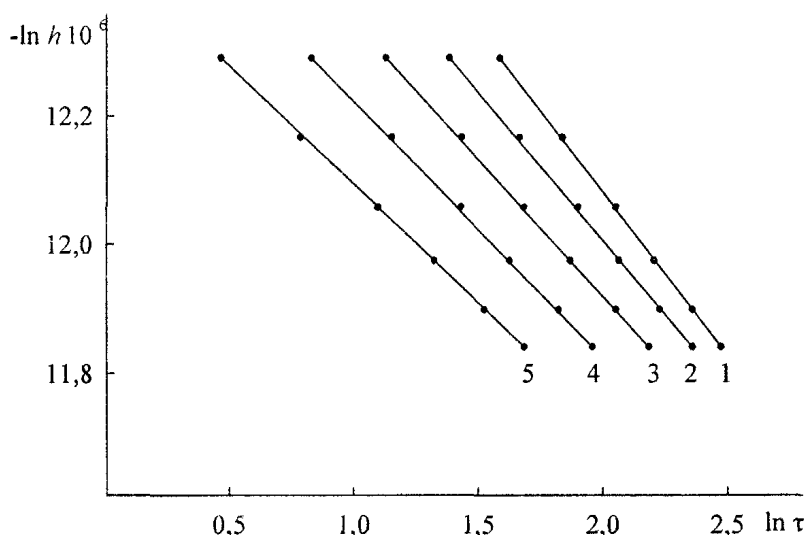


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии от температуры в аррениусовских координатах

$$\Delta S_{o-x} = \frac{R}{q} \ln \frac{kT_o}{h} = 49,090 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}; \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{o-x} &= \Delta G_{o-x} + T_o \Delta S_{o-x} = -196,359 + 0,29815 \cdot 49,090 = \\ &= -196,361 + 14,636 = -181,725 \pm 0,043 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, из зависимости толщины двухслойной пленки от времени окисления в изотермических условиях при температурах 580...600 °С определены параметры кинетического уравнения  $\ln D$  и  $n$ . Из линейной температурной зависимости  $n$  рассчитаны параметры уравнения, а из экспоненциальной  $D$  – энергия активации процесса диффузии  $E_o$  и  $D_o$ . Использование уравнений (22) и (23) позволяет определить изменение энтальпии исследованного процесса.

В аррениусовских координатах это уравнение прямой:

$$\ln D = \ln D_o - \frac{\Delta E_o}{RT}. \quad (20)$$

Экспериментальные данные позволяют по уравнению (20) определить  $D_o$  и  $\Delta E_o$ . На рис. 5 в координатах  $\ln D_{o-x} - 10^3/T$  представлены данные табл. 7.

Опытные точки хорошо укладываются на прямую

$$\ln D_{o-x} = 14,58054 \pm 0,00002,$$

$$D_{o-x} = 2,1491 \cdot 10^6,$$

$$\frac{\Delta E_{o-x}}{R} = -23,6170 \pm 0,005,$$

Это согласуется с нашими экспериментами.

Окисление железа в атмосфере воздуха в этой области температур происходит через двухслойную пленку  $\text{FeO}_{0,947} - \text{Fe}_3\text{O}_4$ . При этом продолжается эвтектическое превращение с образованием вюстита.

В литературе [11] отмечается, что соотношение толщин вюстита и магнетита остается примерно постоянным. Можно предположить, что в наших условиях транспорт кислорода осуществляется по принципу «домино» или по эстафетному механизму. Согласно работе [13]:



## 4. Расчеты с использованием кинетических данных

В табл. 8 систематизированы экспериментальные и расчетные данные. Результаты разделены по принципу контрольного механизма. Экспериментальные величины расположены в первой строке, рассчитанные – во второй.

Таблица 8

Кинетические и термодинамические характеристики процессов окисления железа [пленки  $(4,6+7,2) \cdot 10^8$ , см]

№ п/п	Механизм, контроль температура, °С	$-\Delta H$	$-\Delta G(\Delta E)$	$\Delta S$	$D_0$
1	Диффузия, диффузионный 520...570		48,044±0,129	-116,857±0,201	$2,214 \cdot 10^{-9}$
		82,851±0,073		-116,628±0,124	$2,201 \cdot 10^{-9}$
2	Химический, кинетический 575	265,089±0,229	244,02±0,340	-70,661±0,131	
				-70,661±0,143	
3	Диффузионно-кинетический, диффузионно-кинетический 580...600	181,725±0,043	196,361±0,064		$2,149 \cdot 10^6$
		182,667±0,101		49,090±0,124	$2,147 \cdot 10^6$

Из данных табл. 9 следует удовлетворительное согласие между экспериментально-расчетными величинами и величинами, полученными как разности между химическими и диффузионными константами.

Очевидно, что в нашем случае суммы диффузионных и диффузионно-кинетических констант будут равны термическим постоянным образования  $Fe_{0,947}O$ .

Таблица 9

Сравнение экспериментально-расчетных и разностных между химическим и диффузионным механизмами термических констант диффузионно-кинетического механизма

№ п/п		$-\Delta H$	$-\Delta G(\Delta E)$	$\Delta S$
1	Экспериментально-расчетные константы	181,725±0,043	195,977±0,193	49,090±0,124
2	Разности констант химического и диффузионного процессов	182,238±0,362	196,361±0,064	46,196±0,267

Таблица 10

Расчет термических констант образования вюстита  $Fe_{0,947}O$

№ п/п		$-\Delta H$	$-\Delta G$	$\Delta S$
1	Диффузионный контроль	82,851±0,073	48,044±0,129	-116,743±0,201
2	Диффузионно-кинетический контроль	181,725±0,043	49,361±0,064	49,089±0,359
3	Константы образования $FeO_{0,947}$ (эксп.)	265,089±0,229	244,021±0,340	-70,661±0,131
4	Константы образования $FeO_{0,947}$ (расч.)	264,576±0,116	244,405±0,193	-67,654±,560
5	Константы образования $FeO_{0,947}$ [9]	265,286±1,674	244,199±1,799	-70,659±0,126

Сравнение данных строк 3–5 табл. 10 показывает их вполне удовлетворительное согласие. Таким образом, по известным или определенным термическим константам двух процессов могут быть определены константы для третьего.

### Заключение

1. Изучены процессы окисления железа в области температур 520...600 °С.
2. Установлено, что до  $t = 570$  °С процесс коррозии определяется чисто диффузионным контролем с показателем степени  $n = 2$ .
3. Уточнена точка Шадрона, которая составляет  $575 \pm 0,2$  °С. В этом случае скорость процесса определяется термическими константами образования вюстита  $\text{FeO}_{0,947}$ .
4. Выше точки Шадрона скорость процесса лимитируется диффузионно-кинетическим режимом с показателем степени  $n \geq 2$ , возрастающим с повышением температуры.
5. Предложен метод определения термических констант образования оксида железа  $\text{FeO}_{0,947}$  из кинетических исследований оксидирования железа в области температур 520...600 °С.
6. Предложена методика определения термических констант одного из трех последовательных термических процессов по табличным данным или экспериментальным измерениям для двух других. Для проверки предложенной методики проводятся исследования окисления меди и никеля в атмосфере воздуха при соответствующих температурах.

### Литература

1. Рябухин А.Г., Тепляков Ю.Н., Кожаева А.А. Окисление железа в районе точки аллотропического перехода  $\alpha(\beta) - \gamma$  // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2001. – Вып. 1. – С. 31–33.
2. Рябухин А.Г., Тепляков Ю.Н., Пушкарева Т.А. Окисление железа в районе точки Шадрона // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2001. – Вып. 1. – С. 34–37.
3. Лыкасов А.А., Карел К., Мень А.Н. и др. Физико-химические свойства вюстита и его растворов // Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – 229 с.
4. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – С. 423.
5. Рябухин А.Г. Нормальные и обращенные шпинели. // Труды конференции «Современные проблемы электрометаллургии». – Челябинск: ЮУрГУ, 2001. – С. 55–58.
6. Рябухин А.Г. Оксид-шпинели типа 2–4 // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – Вып. 1(14). – С. 26–28.
7. Рябухин А.Г. Перовскиты (типа 2–4) // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – 2002. – Вып. 2(15). – С. 28–31.
8. Тепляков Ю.Н., Рябухин А.Г. Диспропорционирование вюстита // Сб. тр. Всерос. конф. «Химия твердого тела и новые материалы». – Екатеринбург, 1996. – Т. II. – С. 113.
9. Термические константы веществ: Справ. изд-е. В 10 т. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: АН СССР. – Т. VI, VII. – 1974.
10. Эванс Ю.Р. Коррозия и защита металлов. – М.: Машгиз, 1962. – 719 с.
11. Жук Н.П. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1968. – С. 31.
12. Эванс Ю.Р. Коррозия и защита металлов. – М.: Машгиз, 1962. – С. 51.
13. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций / Пер. с англ. – М.: ИИЛ, 1948. – 583 с.
14. Рябухин А.Г. Effective ionic radii. Ч 1: Высокотемпературные расплавы // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск: ЧГТУ. – 1996. – № 1. – С. 33–38.
15. Рябухин А.Г. Эффективные ионные радиусы. Энтальпия кристаллической решетки. Энтальпия гидратации ионов. – Челябинск: ЮУрГУ, 2000. – 115 с.
16. Рябухин А.Г. Электрохимическая термодинамика и кинетика. – Челябинск: ЮУрГУ, 2001. – 91 с.
17. Рябухин А.Г. Р-потенциал // Изв. ЧНЦ УрО РАН. – Челябинск, 1999. – Вып. 3. – С. 25–17.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. изд-е. в 4 т. / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Наука, 1978. – Т. I. – 495 с.
19. Тепляков Ю.Н. Паротермическое оксидирование малоуглеродистых сталей. – Челябинск: ЧГТУ, 1989. – 173 с.

Поступила в редакцию 20 апреля 2003 г.