

На правах рукописи

Морозов Сергей Иванович

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФАЗЫ
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СПЛАВАХ Fe–Mn–C и Fe–C–S

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Челябинск
1998

Работа выполнена на кафедре "Общей и теоретической физики" Южно-Уральского государственного университета.

Научные руководители:

доктор химических наук, член корр. РАН
Вяткин Герман Платонович

доктор химических наук, профессор
Привалова Татьяна Павловна

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Соколов Олег Борисович

доктор физико-математических наук, профессор
Мирзаев Джелал Аминулович

Ведущее предприятие – Уральский государственный технический
университет УГТУ-УПИ, г. Екатеринбург

Защита состоится 18 марта 1998 года, в 14.00,
на заседании диссертационного совета Д 053.13.03
при Южно-Уральском государственном университете.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Челябинского государственного технического университета.

Ваш отзыв, скрепленный гербовой печатью, просим направить по адресу: 454080, г.Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76, ЮУрГУ, ученый совет, тел. 39-91-23.

Автореферат разослан 12 февраля 1998 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор, д.ф.-м.н.

Б.Р. Гельчинский

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование фазового состояния адсорбционного слоя является одним из интересных направлений в физике и химии поверхности. Частицы, адсорбированные на поверхности, нередко образуют двумерные фазы – области с упорядоченной структурой. Подобная конденсация атомов какого-либо компонента в поверхностную фазу сопровождает и явление поверхностной сегрегации в металлических сплавах. Особое значение имеют поверхностные фазы в виде островков из-за их определяющего влияния на кинетику различных гетерогенных процессов, таких как десорбция, растворение и катализ.

Для диагностики поверхностных фаз применяют немногие из большого числа спектроскопических методов. Причиной этого является сложность интерпретации результатов эксперимента в случае структурной и энергетической неоднородности поверхности. Что касается высокотемпературных поверхностных фаз, которые могут существовать на поверхности жидкого металла, либо образуются при его кристаллизации, то экспериментальные сведения о них весьма ограничены. Последнее связано с тем, что в приливидусной области температур применимы лишь следующие методы: оже-электронная спектроскопия (ОЭС), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и температурно-программируемая десорбция (ТПД).

Метод ТПД является незаменимым инструментом для высокотемпературного исследования поверхности, так как его основу составляет процесс термической десорбции в вакуум частиц из поверхностного слоя металла. Методом ТПД получена информация о составе поверхности ряда двойных металлических сплавов как в твердом, так и в жидком состояниях. При этом обнаружено явление ускоренной десорбции примесной серы с поверхности меди, как следствие кристаллизации островков поверхностной сульфидной фазы. Но трехкомпонентные металлические сплавы методом ТПД до настоящего времени не исследовались.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР ЧГТУ и при поддержке грантов 1994–1997 гг. ГК РФ в области металлургии, международной образовательной программы ISSEP “Соросовские аспиранты” в области естественных наук № а96–1468 и гранта РФФИ №97–03–32483а.

Цель работы – экспериментальное изучение методом ТПД влияния третьего компонента в сплавах Fe–Mn–С и Fe–С–S на поверхностные фазы и кинетику процессов поверхностной сегregationи, термической десорбции компонентов сплава. Для достижения этой цели в работе поставлены следующие задачи:

1. Разработать метод расчета по данным ТПД эксперимента степени заполнения поверхности компонентами сплава с учетом островковых поверхностных фаз.
2. Исследовать поверхностные фазы в сплавах Fe–Mn–С с целью выявления корреляции между объемными и поверхностными фазовыми переходами.
3. Изучить кинетику высокотемпературной поверхностной сегregationи и десорбции примеси серы в сплавах Fe–С–S в двух аспектах:
 - выявить влияние поверхностных фаз графита и сульфида на кинетику поверхностных процессов;
 - оценить эффективность удаления серы из железоуглеродистых сплавов в вакуум при плавлении и кристаллизации металла.

Научная новизна. В диссертации впервые:

- получены экспериментальные данные о составе поверхностных фаз и о характере поверхностных фазовых переходов в сплавах $Fe_{82,7-x}Mn_xC_{17,3}$ ($x=0,3\dots1,0$);
- приведено экспериментальное подтверждение микронеоднородности поверхности исследуемых сплавов в твердом и жидком состояниях;
- выявлена стимулированная десорбция С- и S-содержащих частиц при фазовых превращениях в объеме сплавов $Fe_{82,7-x}C_{17,3}S_x$ ($x=0,01\dots0,2$).

Практическая ценность работы.

1. Разработано современное программно-аппаратное обеспечение методики ТПД эксперимента, которая охватывает управление экспериментом, организацию базы данных, графическую и аналитическую обработку результатов.
2. Предложен и апробирован метод расчета степени заполнения поверхности трехкомпонентного сплава по результатам ТПД эксперимента.
3. Разработан метод очистки поверхности металлов от серы в циклах плавление–кристаллизация, осуществляемых в вакууме.

На защиту выносятся:

1. Метод расчета по данным эксперимента заполнения поверхности трехкомпонентного сплава атомами компонентов, образующих поверхностные фазы. Методики оценки заполнений для случаев одного и двух последовательных фазовых переходов в поверхностном слое.
2. Результаты экспериментального исследования поверхности сплавов Fe-Mn-C в твердом и жидком состояниях:
 - данные об изменении скорости десорбции и состава поверхности при протекании объемных фазовых переходов;
 - результаты расчета степени заполнения поверхности атомами Mn и C;
 - корреляция между фазовыми составляющими сплава и типом поверхностного фазового перехода с участием островковой поверхностной фазы графита и квазикарбидной фазы Mn.
3. Результаты экспериментального изучения кинетики поверхностной сегрегации серы в сплавах Fe-C-S в приливидусной области температур:
 - информация о стимулировании десорбции серы при протекании фазовых переходов плавления и кристаллизации в объеме металла;
 - результаты оценок удаленной из металла серы в процессе стимулированной десорбции;
 - сведения о конкурирующей сегрегации серы и углерода в поверхностном слое сплава.

Апробация работы. Материалы диссертации обсуждались на следующих конференциях, совещаниях и семинарах:

1. Республикаанская научно-техническая конференция "Физико-химия металлических и оксидных расплавов" (Екатеринбург, 1993);
2. VIII Всероссийской конференция "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов" (Челябинск, 1994);
3. Российская межвузовская научно-техническая конференция "Фундаментальные проблемы металлургии" (Екатеринбург, 1995);
4. IX международная конференция "Современные проблемы электрометаллургии стали" (Челябинск, 1995);
5. Конференция при II международной специализированной выставке "Металлургия 96" (Челябинск, 1996);

6. Всероссийская конференция "Химия твердого тела и новые материалы" (Екатеринбург, 1996);
7. III Российский семинар "Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов" (Курган, 1996);
8. Международная конференция "Эвтектика VI" (Днепропетровск, 1997).
9. Российский семинар "Химия ТТ и физико-химия поверхности" (Екатеринбург, 1997).

Публикация результатов работы. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 8 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка (112 источников) и 2 приложения. Она содержит 106 страниц, включающих 15 таблиц и 43 иллюстраций.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении отмечена актуальность темы исследования, определена цель исследования, сформулированы задачи, решаемые в работе, обоснован выбор исследуемых систем, представлены положения, выносимые на защиту.

1. Литературный обзор

Обзор экспериментальных работ показывает, что для изучения поверхностных фазовых переходов наиболее часто применяют методы ДМЭ, ОЭС, ТПД и измерение РВЭ. При изучении этими методами сегregation компонентов в поверхности двойных металлических сплавов экспериментально наблюдали образование конденсированных фаз следующих типов:

- островковые фазы, которые появляются в результате поверхностного фазового расслоения; фазовый переход такого типа имеет место в эвтектических системах Cu-Ag, Cu-S, Fe-C;
- последовательность упорядоченных структур, которые образует сегрегирующий компонент; таковы поверхностные структуры при сегregation олова в сплавах Cu-Sn.

В диссертации отмечено, что поверхностная сегregation углерода в целом ряде металлов сопровождается конденсацией газа адсорбированных атомов С в поверхностную фазу графита. Эта фаза – сплошная или островковая пленка графита, покрывает либо всю поверхность, либо ее часть. Механизм послойного роста

толстых графитовых пленок реализуется благодаря конденсации адатомов углерода в межслойном промежутке под нижней атомной плоскостью графитового островка. Большое число экспериментальных работ свидетельствует о микронеоднородном строении систем на основе Fe–C как в твердом, так и в жидким состоянии, при этом углерод может находиться как в графитной, так и в карбидной составляющей эвтектики. Эксперимент и расчеты, выполненные для сплавов Fe–Mn–C, показывают существование в объеме кластеров, обогащенных марганцем и углеродом, и межкластерной области, в которой практически отсутствуют атомы Mn.

2. Метод температурно-программируемой десорбции для исследования поверхностных фаз в сплавах

Метод температурно-программируемой десорбции основан на явлении испарения в вакуум частиц с нагретой поверхности металла. В ходе эксперимента регистрируется спектр термодесорбции (ТПД спектр) – зависимость потока десорбции v частиц определенного типа от температуры T исследуемого образца. Метод ТПД реализован на масс-спектрометрическом комплексе и применялся ранее для изучения поверхностных процессов в однокомпонентных и двойных системах.

Измеряемый масс-спектрометром сигнал I для конденсирующихся веществ пропорционален потоку десорбировавшихся частиц:

$$I = \alpha \sigma \sqrt{\frac{m}{T}} A N^x C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где α – константа чувствительности прибора; σ и m – сечение ионизации и масса частицы; N – поверхностная концентрация (число частиц на единице площади поверхности); x – порядок десорбции; C – предэкспоненциальный (энтропийный) фактор; E – энергия активации десорбции; k – постоянная Больцмана; T – температура поверхности.

Экспериментальное исследование высокотемпературных поверхностных фаз и фазовых переходов в трехкомпонентных сплавах потребовало дополнительной модернизации установки. Она позволила существенно повысить эффективность эксперимента благодаря следующему. Возросла информативность эксперимента

в результате увеличения скорости регистрации потока десорбции до 8 значений в секунду. Усовершенствование процедуры настройки на центр пика повысило воспроизводимость результатов. Реализация изотермической десорбции в автоматическом режиме дала возможность получать дополнительную информацию.

Разработан комплекс программ для персонального компьютера, охватывающий весь экспериментальный цикл от управления аппаратурой, регистрации и хранения опытных данных, до статистической обработки результатов с извлечением параметров поверхностных фаз. База экспериментальных данных позволила оперативно обрабатывать информацию о поверхности, визуализируя ее как в ходе эксперимента, так и при статистической обработке результатов. Наряду с этим, на каждом этапе эксперимента и анализа результатов программы предусматривают графическое и табличное представление экспериментальных данных вплоть до получения материалов, предназначенных для публикации. В целом, создание комплекса программ привело к значительному увеличению интенсивности научного труда.

В работе предложен и апробирован для тройных металлических сплавов метод расчета заполнения поверхности компонентами по данным ТПД эксперимента. Метод предполагает протекание последовательности двух фазовых переходов в поверхностном слое. Аналогичная методика разработана и для случая одного поверхностного фазового перехода. Методы позволяют в одном эксперименте определять степень заполнения поверхности сплава в твердом и в жидком состояниях; применение этих методов дает возможность для каждого из компонентов сплава выявить состояние поверхностной фазы — адсорбированный газ или конденсированная островковая фаза.

Рассмотрим основные положения разработанной методики. ТПД спектры компонентов сплава содержат информацию, необходимую для нахождения величины Θ_i для трехкомпонентного сплава, определяемую как мольную долю:

$$\Theta_i = N_i \left/ \sum_{j=1}^3 N_j \right. . \quad (2)$$

Так согласно уравнению (1), интенсивность измеряемого сигнала I пропорциональна поверхностной концентрации N компонента сплава. Другие параметры уравнения (1) сокращаются, если запи-

сать для данного компонента отношение $a_i^{(j,1)}$ величин I при одинаковой температуре, т.е. провести экстраполяцию измеряемых сигналов к одной температуре (рис. 1):

$$a_i^{(2,1)} = \frac{I_i^{(2)}}{I_i^{(1)}} = \left(\frac{N_i^{(2)}}{N_i^{(1)}} \right)^x, \quad a_i^{(3,1)} = \frac{I_i^{(3)}}{I_i^{(1)}} = \left(\frac{N_i^{(3)}}{N_i^{(1)}} \right)^x, \quad (3)$$

где $I_i^{(j)}$ – измеряемый сигнал i -го компонента для j -го состояния; x – порядок десорбции компонента.

Метод определения заполнения поверхности предполагает, что при изменении фазового состояния поверхности частицы одного компонента заменяются частицами другого, при этом площадь поверхности, занятая компонентами сплава, остается постоянной. Исходя из этого, можно записать следующую систему уравнений для трех различных состояний поверхности (поверхностных фаз):

$$\sum_{i=1}^3 N_i^{(j)} \sigma_i = S, \quad (4)$$

где $N_i^{(j)}$ – количество атомов i -го компонента в первом монослое при j -состоянии поверхности ($j = 1, 2, 3$); σ_i – эффективное се-

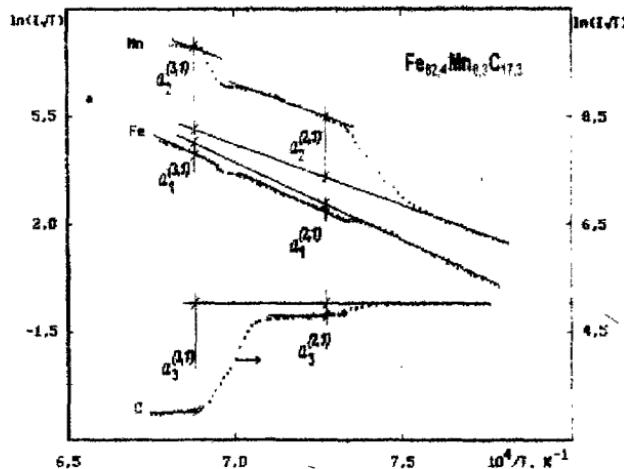


Рис. 1. К определению степени заполнения поверхности Θ :

чение атома; S — площадь поверхности, с которой регистрируется поток десорбции.

Решая методом Крамера систему уравнений (2)–(4), содержащую 9 неизвестных переменных, найдем формулы для расчета величин заполнения поверхности $\Theta_i^{(j)}$ i -компоненты в j -состоянии:

$$\Theta_i^{(1)} = \frac{D_i}{\sum_{k=1}^3 B_{ik} D_k}; \quad \Theta_i^{(2)} = \frac{a_i^{(2,1)} D_i}{\sum_{k=1}^3 a_k^{(2,1)} B_{ik} D_k}; \quad \Theta_i^{(3)} = \frac{a_i^{(3,1)} D_i}{\sum_{k=1}^3 a_k^{(3,1)} B_{ik} D_k}, \quad (5)$$

где

$$B_{ik} = \sigma_i / \sigma_k;$$

$$D_1 = a_2^{(2,1)} (a_3^{(3,1)} - 1) + a_3^{(2,1)} (1 - a_2^{(3,1)}) + a_2^{(3,1)} - a_3^{(3,1)},$$

$$D_2 = a_1^{(2,1)} (1 - a_3^{(3,1)}) + a_3^{(2,1)} (a_1^{(3,1)} - 1) + a_3^{(3,1)} - a_1^{(3,1)},$$

$$D_3 = a_2^{(2,1)} (1 - a_1^{(3,1)}) + a_1^{(2,1)} (a_2^{(3,1)} - 1) + a_1^{(3,1)} - a_2^{(3,1)}.$$

Таким образом, предложенный метод позволяет рассчитать степень заполнения поверхности компонентами по данным ТПД эксперимента как в твердом, так и в жидким состояниях, при условии последовательного протекания двух поверхностных фазовых переходов. Достоинства метода — отсутствие необходимости градуировки прибора по стандартным образцам и использование относительных величин $a_i^{(j,1)}$ и B_{ik} , — позволяют получать более достоверные результаты.

Поверхностные фазы и фазовые переходы при сегрегации марганца и углерода на свободной поверхности сплавов

Анализ большой совокупности ТПД спектров, полученных с разнообразными температурными режимами, показал, что характер десорбции компонентов с поверхности сплавов Fe_{82,7-x}Mn_xC_{17,3} ($x=0,3; 0,5; 1,0$) зависит от структуры эвтектики — преимущественно графитная или цементитная (рис. 2). В обоих случаях переход к жидкому состоянию сопровождается скачкооб-

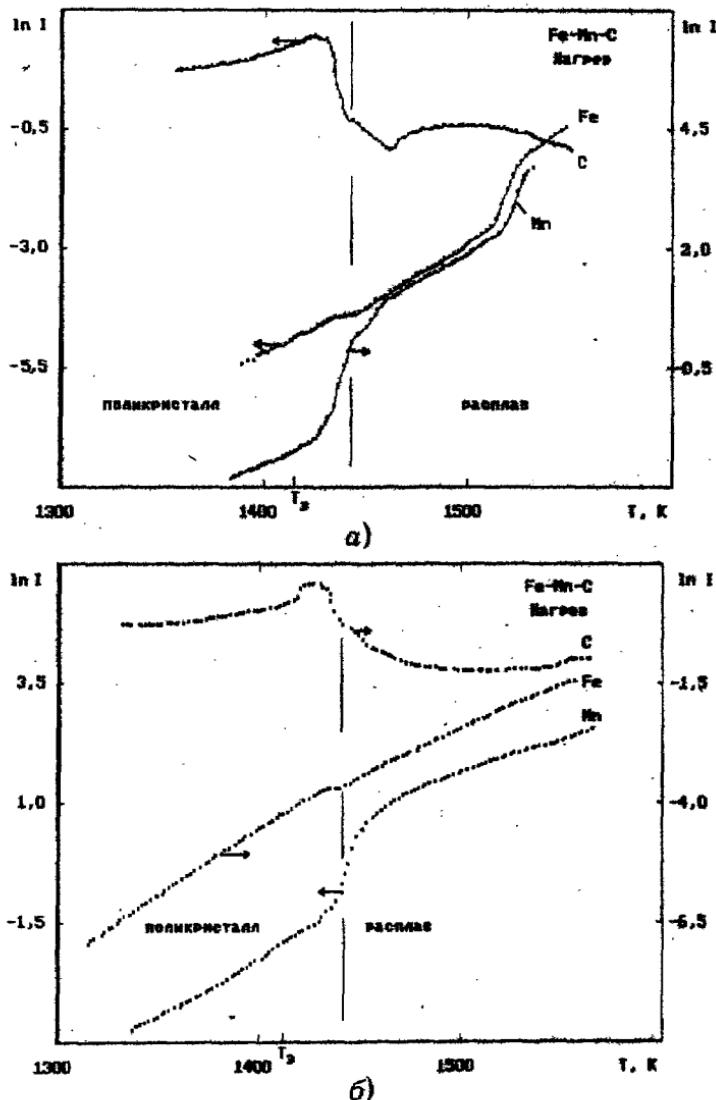


Рис. 2. Десорбция компонентов сплава
 $Fe_{82.2}Mn_{0.5}C_{17.3}$:

а – графито-карбидная эвтектика,

б – цементитная эвтектика;

T_3 – эвтектическая температура

разным снижением скорости десорбции С-содержащих частиц; при этом поток десорбции атомов Mn возрастает в 5–10 раз. Для графито-карбидной эвтектики аналогичные изменения скорости десорбции происходят и в расплаве при температурах на 80–100 К выше T_g . Взаимосогласованные изменения потоков десорбции частиц при нагреве и при охлаждении вызваны изменениями состава поверхностных фаз, что позволило рассчитать степень заполнения Θ_i поверхности сплавов его компонентами.

Расчет Θ_i по данным ТПД эксперимента (табл. 1 и 2) показал, что для атомов C и Mn велика степень поверхностной сегрегации, причем для углерода – в твердом состоянии, а для марганца, преимущественно, в жидком. Так в поликристаллическом состоянии сплава мольная доля углерода в поверхностном слое $\Theta_C=0,7\ldots0,85$; а при температурах выше 1500 К она снижается до объемного значения. Концентрация Mn в поверхностном слое поликристалла выше объемной всего лишь в 2–3 раза, так как поверхность занята графитом. Но в расплаве Θ_{Mn} достигает ~70 ат. %, при объемной концентрации Mn, равной 0,3…1,0 ат. %. Такая высокая степень сегрегации в расплаве, по-видимому, связана

Таблица 1

Заполнение поверхности компонентами сплавов
 $Fe_{82,7-x} - Mn_x - C_{17,3}$ ($x=0,3, 0,5$ и $1,0$ ат. %) с графито-карбидной
 эвтектикой в приликовидусной области температур

Компонент	Степень заполнения поверхности Θ		
	1200…1420 K $x_C=1/2$	1450…1500 K $x_C=1/2$	1520…1600 K $x_C=1$
0,3 ат. % Mn			
Fe	$0,12 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,08$
Mn	$0,011 \pm 0,002$	$0,20 \pm 0,03$	$0,56 \pm 0,07$
C	$0,87 \pm 0,05$	$0,70 \pm 0,02$	$0,178 \pm 0,010$
0,5 ат. % Mn			
Fe	$0,15 \pm 0,04$	$0,13 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,08$
Mn	$0,011 \pm 0,002$	$0,14 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,07$
C	$0,84 \pm 0,06$	$0,73 \pm 0,03$	$0,178 \pm 0,010$
1,0 ат. % Mn			
Fe	$0,14 \pm 0,04$	$0,11 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,05$
Mn	$0,018 \pm 0,002$	$0,13 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,05$
C	$0,84 \pm 0,05$	$0,76 \pm 0,03$	$0,175 \pm 0,010$

Таблица 2

Заполнение поверхности компонентами сплавов
 $\text{Fe}_{82,7-x}\text{-Mn}_x\text{-C}_{17,3}$ ($x=0,3; 0,5$ и $1,0$ ат. %) с цементитной
 эвтектикой в приливидусной области температур

Ком- по- нент	Степень заполнения поверхности Θ			
	$x_{Mn}=1/2; x_c=1/2$; островки графита и карбидной фазы Mn		$x_{Mn}=1/2; x_c=1$; углеродный газ и островки карбидной фазы Mn	
	1200...1420 K	1450...1600 K	1200...1420 K	1450...1600 K
0,3 ат. % Mn				0,3 ат. % Mn
Fe	0,28 \pm 0,03	0,27 \pm 0,03	0,134 \pm 0,010	0,135 \pm 0,006
Mn	0,009 \pm 0,003	0,556 \pm 0,005	0,024 \pm 0,006	0,688 \pm 0,006
C	0,71 \pm 0,03	0,174 \pm 0,030	0,842 \pm 0,010	0,177 \pm 0,010
0,5 ат. % Mn				0,5 ат. % Mn
Fe	0,25 \pm 0,05	0,23 \pm 0,03	0,116 \pm 0,007	0,119 \pm 0,005
Mn	0,004 \pm 0,001	0,60 \pm 0,007	0,026 \pm 0,004	0,714 \pm 0,004
C	0,75 \pm 0,05	0,174 \pm 0,04	0,858 \pm 0,008	0,168 \pm 0,010
1,0 ат. % Mn				1,0 ат. % Mn
Fe	0,23 \pm 0,02	0,236 \pm 0,020	0,240 \pm 0,020	0,242 \pm 0,020
Mn	0,0023 \pm 0,0010	0,589 \pm 0,002	0,019 \pm 0,004	0,584 \pm 0,010
C	0,77 \pm 0,02	0,175 \pm 0,020	0,740 \pm 0,030	0,174 \pm 0,020

с выходом в поверхность кластеров, обогащенных марганцем.

Рассмотрим какую информацию о поверхностных фазах дают результаты ТПД эксперимента. Совокупность ряда опытных фактов – высокое заполнение углеродом, дробный порядок десорбции также указывает на существование островков графита в исследуемых сплавах. Эксперимент выявляет два типа поверхностных островков (рис. 3). Островки первого типа K_1 выделяются на поверхности расплава при $T \approx 1520$ K и растут одновременно с кристаллизацией объемной фазы графита. Островки второго типа K_2 образуются в процессе эвтектической кристаллизации, а последующий послойный рост таких островков снизу приводит к формированию трехмерных островков в виде “башни”.

Результаты ТПД эксперимента приводят к выводу и о существовании на поверхности расплава квазикарбидной фазы, состав которой близок к объемному ϵ -карбиду Mn . Эта фаза с гексагональной плотной упаковкой атомов имеет параметры, близкие к

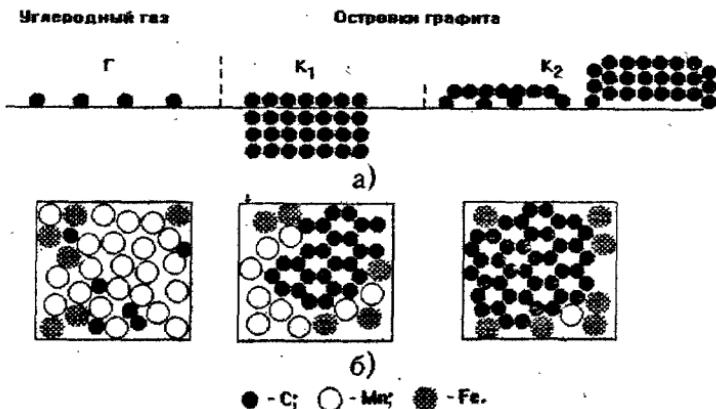


Рис. 3. Строение поверхностных фаз углерода:
а) профиль поверхности; б) вид сверху;

Γ – газообразная фаза; K_1 и K_2 – конденсированные фазы графита в структуре фазы графита, и существует в равновесии с ней, первоначально располагаясь под графитовыми островками. Выявлено две разновидности этой фазы (рис. 4), которые различаются параметрами десорбции атомов Мп. По линейным участкам ТПД спектров определена энергия активации десорбции (табл. 3).

Первая квазикарбидная фаза M_p существует выше линии ликвидус графитовой эвтектики. Для нее характерна более высокая энергия активации десорбции и порядок десорбции равен 1. Эта конденсированная фаза находится в равновесии с углеродными фрагментами, которые создают упорядоченную структуру. Вторая фаза существует в той же области температур на поверхности цементитной эвтектики. Для нее характерна десорбция

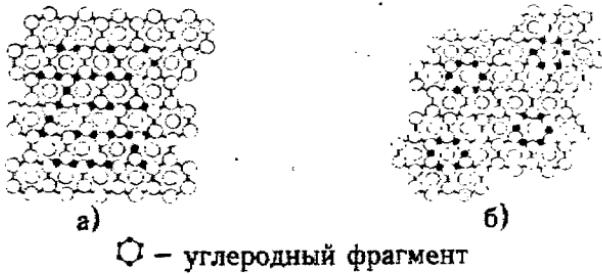


Рис. 4. Структура упорядоченной поверхностной фазы, богатой марганцем с хемосорбированным углеродным газом (а) и с углеродными фрагментами (б)

Таблица 3

Энергия активации десорбции E (кДж/моль) атомов компонентов Fe и Mn с поверхности сплавов $Fe_{82,7-x}Mn_xC_{17,3}$ в различных температурных интервалах

Интервал температур, К	Объемная концентрация марганца x, ат. %			
	0,00	0,30	0,50	1,0
Атомы марганца				
950...1300	-	250±20	260±20	250±20
1500...1600	-	320±30	320±20	310±30
Атомы железа				
1100...1400	415±20	415±30	425±30	425±30
1500...1600	-	385±30	425±30	415±30

марганца в основном с периметра островков, находящихся в равновесии с углеродным газом. Наиболее вероятным механизмом образования поверхностной квазикарбидной фазы Mn является нуклеация объемных кластеров, состоящих из Mn и C.

Эксперимент показывает, что превращения одной поверхностной фазы в другую протекают скачкообразно при определенных температурах: $T_1 = T_s + (10..20)$ К, $T_2 = T_s + (80..100)$ К, причем появление этих фаз имеет стадию образования зародышей. Это типичные признаки фазовых переходов первого рода. Данные фазовые переходы инициируются растворением или конденсацией поверхностной фазы углерода, вблизи которой сосредоточены кластеры марганца, а следовательно, являются результатом микронеоднородности приповерхностного слоя исследуемых сплавов.

Поверхностные фазы при сегрегации углерода и серы в сплавах Fe-C-S

При исследовании сплавов $Fe_{82,7-x}C_{17,3}S_x$ ($x=0,01..0,2$ ат. %) методом ТПД установлено, что с поверхности и при нагреве, и при охлаждении металла сера десорбируется в виде атомов и молекул S_2 , CS_2 и COS . При этом преобладающим является поток десорбции молекул сероуглерода, который на 1-2 порядка превышает потоки других S-содержащих частиц. Сравнение ТПД спектров атомов и димеров серы (рис. 5) показывает, что частицы

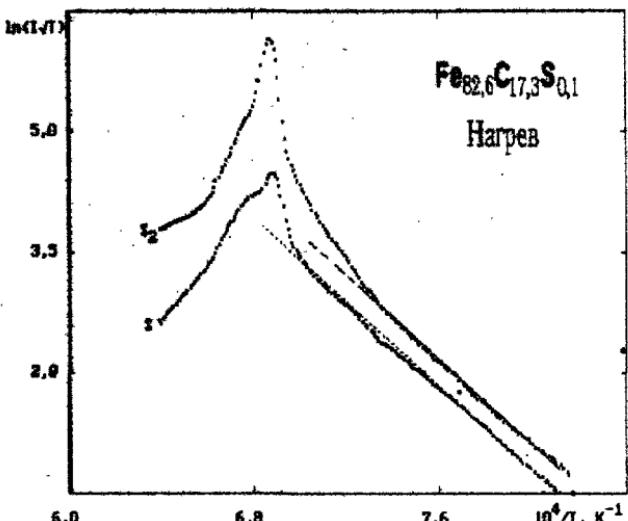


Рис. 5. ТПД спектры атомов и димеров серы

S не являются осколочными от десорбировавшихся молекул S_2 . Тем не менее энергия активации десорбции, найденная по ТПД спектрам, для атомов и димеров серы одинакова, равна $2,40 \pm 0,05$ эВ и совпадает с энергией диссоциации молекул S_2 . Эти факты находят объяснение в следующем механизме ассоциативной десорбции молекул S_2 , который пояснен на рис. 6.

Предложенный механизм десорбции включает в себя такие последовательные стадии: миграция адатомов S вдоль поверхности,

образование молекулы S_2 с возбуждением выделяющейся энергией связи ее вращательных степеней свободы, результатом которого является отрыв одного из атомов димера от первого мо-

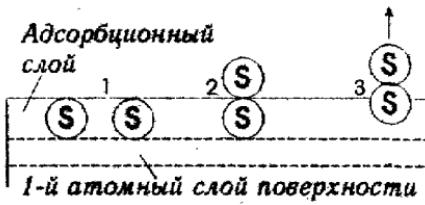


Рис. 6. Последовательные стадии S_2 механизма десорбции димеров

- 1 - миграция адатомов S ;
- 2 - образование димера с возбуждением молекулы;
- 3 - отрыв второго атома S

нослоя поверхности. И наконец заключительная стадия термодесорбции димера S_2 состоит в отрыве от поверхности второго атома димера и, по существу, в энергетическом аспекте она не отличается от элементарного акта термодесорбции адатома S .

Полуколичественные оценки степени поверхностной сегрегации серы и углерода, были выполнены путем сравнения потоков десорбции основного компонента сплава Fe, а также углерода с поверхности сплавов Fe-Mn-C и Fe-C-S. Такие оценки показывают, что в поверхностном слое исследуемых сплавов Fe-C-S преобладают атомы углерода и серы, а доля атомов матрицы Fe сравнительно мала; ее величина сопоставима с таковой в сплавах Fe-Mn-C ($\Theta_{Fe} = 10\ldots 15$ ат. %). Анализ ТПД спектров выявил, что совместной сегregation углерода и серы при содержании 0,1 ат. % S сопутствует конкуренция атомов C и S в заполнении поверхности сплава. Она проявляется в ряде опытных фактов: в резком снижении потока десорбции C-содержащих молекул при переходе к жидкому состоянию, в меньшей на порядок величине этого потока по сравнению с аналогичным для Fe-C сплава с примесью ~ 0,01 ат. % S и в изменении температурного интервала интенсивной сегregation углерода. Так рост графитовых островков при охлаждении смешен в область кристаллического состояния, так что заполнение ими поверхности становится преобладающим при температурах ниже 1000 К.

На поверхности расплавов $Fe_{82,7-x}C_{17,3}S_x$ ($x=0,1\ldots 0,2$ ат. %), напротив, преобладает сера. Причем переход к жидкому состоянию сопровождается резким и значительным снижением потоков десорбции всех частиц – атомов Fe, C, S и молекул, содержащих эти атомы, что указывает на заполнение поверхности расплава однородной в структурном отношении поверхностной фазой. Малая скорость десорбции частиц из этой поверхностной фазы обусловлена высокой энергией активации десорбции, что характерно, в частности, для сульфида FeS. По-видимому, такая сульфидная поверхностная фаза и вытесняет углерод с поверхности жидкого металла.

По специфическим изменениям параметров и формы ТПД спектров установлено стимулирование процессов сегregation и десорбции частиц, содержащих атомы сегрегирующих элементов S, C и O. Это явление сопровождает протекание эвтектического и эвтектоидного фазовых превращений. Причиной стимулирования, по-видимому, является интенсивная диссоциация сульфида FeS, протекающая на границах раздела фаз мелкодисперсной эвтектики. Механизм развития стимулированных процессов, предложенный ранее для двойных сплавов, имеет место и в данном случае.

В основе механизма лежит тесная взаимосвязь процессов поверхностной сегрегации и десорбции.

Стимулированная десорбция S-содержащих частиц находит практическое использование в осуществлении процесса очистки приповерхностных слоев путем удаления серы при вакуумировании металла в циклах плавление-криSTALLизация. Сделанные оценки показывают, что при объемной концентрации серы от примесной до 0,2 ат.% количество серы, удаленной из металла в вакуум в течение фазового перехода, достигает 1000 атомных слоев серы.

Заключение

При изучении высокотемпературных поверхностных фаз и поверхностных фазовых переходов в сплавах $Fe_{82,7-x}Mn_xC_{17,3}$ ($x=0,3\dots1,0$) и $Fe_{82,7-x}C_{17,3}S_x$ ($x=0,01\dots0,2$) получены следующие экспериментальные и теоретические результаты:

1. Разработана методика исследования поверхности трехкомпонентных сплавов методом ТПД. Она дает информацию о составе и строении поверхностного слоя твердого и жидкого металла и о кинетике поверхностных процессов, сопровождающих фазовые переходы в объеме. Анализ ТПД спектров основных и примесных компонентов исследованных сплавов позволяет выделить процессы термодесорбции и десорбции, стимулированной протеканием фазовых переходов в объеме сплавов.
2. Предложен и апробирован метод определения степени заполнения поверхности компонентами трехкомпонентного сплава. Этот метод не требует градуировки масс-спектрометра по стандартным образцам и дает информацию о поверхности металлических сплавов в жидком и поликристаллическом состояниях по результатам одного эксперимента. Определены на основе данных ТПД значения степени заполнения поверхности и кинетические параметры десорбции компонентов Mn и C в сплавах Fe-Mn-C. Установлено, что 1) в поликристаллическом состоянии заполнение поверхности металла углеродом достигает 80 ат.%; 2) при переходе в жидкое состояние Θ_C снижается до 17 ат.%, а возрастает при этом заполнение поверхности марганцем до 60 ат.%, при его концентрации в объеме от 0,3 до 1,0 ат.%.

Полученные сведения о составе поверхности и энергии связи частиц в поверхности составляют основу для разработки моделей

поверхностного слоя сплавов Fe-Mn-C и Fe-C-S в жидким и поликристаллическом состояниях.

3. Выявлена значительная микронеоднородность поверхности сплавов Fe-Mn-C и в твердом, и в жидким состоянии. Причиной этого является особенность межчастичного взаимодействия компонентов сплава – марганца и углерода, состоящая в образовании ковалентной связи Mn-C с участием преимущественно локализованных 3d-электронов марганца. Поверхность сплавов Fe-C-S в поликристаллическом состоянии отличается высокой степенью дисперсности малосернистой (~1 мас.% S) тройной эвтектики, которая образуется при кристаллизации в результате ликвации. А поверхность этих же сплавов в жидким состоянии более однородна и заполнена преимущественно сульфидной фазой.

4. Обнаружено стимулирование десорбции частиц, содержащих атомы S и C, при протекании фазовых переходов плавления, кристаллизации и полиморфных превращений эвтектоидного типа в трехкомпонентных сплавах Fe-C-S. Это явление составляет физико-химическую основу предложенного и запатентованного метода очистки приповерхностных слоев металла от серы.

5. Показано, что в сплавах Fe-C-S стимулирующим эффектом в процессах поверхностной сегрегации и десорбции, сопровождающих фазовый переход твердо-жидкое в объеме металла, является ускоренная диссоциация сульфида на границах раздела фаз мелкодисперсной эвтектики. Механизм развития стимулированных процессов, предложенный ранее для ряда двойных сплавов, имеет место при плавлении и кристаллизации в данном случае. Этот механизм также обеспечивается через взаимосвязь поверхности сегрегации и десорбции: сегрегация приводит к увеличению поверхностной концентрации и к возбуждению десорбирующихся частиц, а снижение их поверхностной концентрации, вследствие десорбции, вызывает ускорение процессов диффузии атомов к поверхности и их сегрегации.

6. Описанный механизм десорбции молекул S₂ через образование предстояния димера, возбужденного энергией образования ковалентной связи S-S, по-видимому, выявляет основную причину стимулирования десорбции молекул S₂ – не только в сплавах Fe-C-S, но и в двойных Cu-S и Ag-S, исследованных

ранее. Кроме того, экспериментальные данные о более значительной стимулированной десорбции в вакуум сероуглерода показывают, что аналогичный механизм стимулирования преобладает и в данном случае, несмотря на весьма малую энталпию образования CS_2 . Возможно, что немалую роль в этом стимулировании играет образование предсостояний CS_2^+ со слабосвязанными атомами С на краях поверхностных островков графита, поскольку молекула CS_2 образуется на границе раздела двух конденсированных поверхностных фаз.

7. Представленные структурные модели поверхностного слоя сплавов позволяют сопоставить адсорбционно-десорбционные свойства поверхности металла в жидком и поликристаллическом состояниях. Выявленный конкурентный характер одновременно протекающих процессов поверхностной сегрегации двух компонентов – Mn и C в одних сплавах, и S и C – в других, дает возможность прогнозирования кинетики поверхностных процессов при фазовых переходах в объеме металла.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях.

1. Адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности бинарных сплавов при протекании структурных и фазовых превращений: Препринт / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, С.И. Морозов и др. – Челябинск: ЧГТУ, 1993. – 72 с.
2. Влияние фазовых и структурных превращений в сплавах Fe-C на скорость десорбции частиц / Г.П. Вяткин, Т.П. Привалова, Д.В. Пастухов, С.И. Морозов и др. // Тез. докл. республ. научно-техн. конф. "Физико-химия металлических и оксидных расплавов", 21–22 сент. – Екатеринбург, 1993. – С. 62.
3. Морозов С.И., Чудаков А.Е., Пастухов Д.В. Применение ПЭВМ IBM PC для управления масс-спектрометрическим измерительным комплексом // Тез. докл. VIII Всеросс. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", 13–15 сент. 1994. – Челябинск: ЧГТУ, 1994. – Т. 2. – С. 63.
4. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Морозов С.И., Пастухов Д.В. О конкурирующей сегрегации углерода и серы в сплавах Fe-C-S // Тез. докл. Росс. межвуз. научно-техн. конф.

- “Фундаментальные проблемы металлургии”, Екатеринбург, 1995.-С. 4.
5. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Морозов С.И., Пастухов Д.В. Удаление примеси серы вакуумирование металла при плавлении и кристаллизации // Тез. докл. IX междунар. конф. “Современные проблемы электрометаллургии стали”, 17–19 окт. 1995.– Челябинск, 1995.-С. 22.
 6. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Морозов С.И., Пастухов Д.В. Поверхностная сегрегация и десорбция при фазовых превращениях в сплавах Fe–C–S // Высокотемпературные расплавы.–1995.-№ 1. –С. 25–29.
 7. Вяткин Г.П., Морозов С.И., Привалова Т.П., Алексеева Т.О. Очистка металла от примесей серы и кислорода вакуумированием в циклах “плавление-кристаллизация” // Тез. докл. конф. при II междунар. специал. выставке “Металлургия 96”, 11–14 июня 1996.– Челябинск, 1996.-С. 42–43.
 8. Вяткин Г.П., Алексеева Т.О., Привалова Т.П., Морозов С.И., Чудаков А.Е. Поверхностные оксидные фазы при сегрегации бора и олова в металлических сплавах // Тез. докл. Всеросс. конф. “Химия твердого тела и новые материалы”, 14–18 окт. 1996.–Екатеринбург, 1996.-Т. 2, С. 24.
 9. Вяткин Г.П., Морозов С.И., Алексеева Т.О., Привалова Т.П. Поверхностная сегрегация и десорбция компонентов расплавов на основе железа // Тез. докл. 3-го Росс. сем. “Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов”, 15–18 окт. 1996.–Курган, 1996.-С. 75.
 10. Вяткин Г.П., Морозов С.И., Привалова Т.П., Алексеева Т.О. Поверхностные фазы при сегрегации Mn в сплавах Fe–Mn–C // Докл. Акад. наук.–1996.- Т. 351, №6.-С. 773–775.
 11. Вяткин Г.П., Привалова Т.П., Морозов С.И., Алексеев А.О. Поверхностные фазы при сегрегации марганца и углерода в эвтектических сплавах $Fe_{82.7-x}Mn_xC_{17.3}$ ($x=0.3\dots 1$) // Тез. докл. междунар. конф. Эвтектика IV, 24–26 июня 1997.– Днепропетровск, 1997.-С. 21.



Издательство Южно-Уральского
государственного университета

ЛР № 020364 от 10.04.97. Подписано в печать 29.01.98. Формат
60x84 1/16. Печать офсетная. Усл.печ.л. 1,16. Уч.-изд. л. 1.
Тираж 100 экз. Заказ 35/49.

УОП издательства. 454080, г.Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.