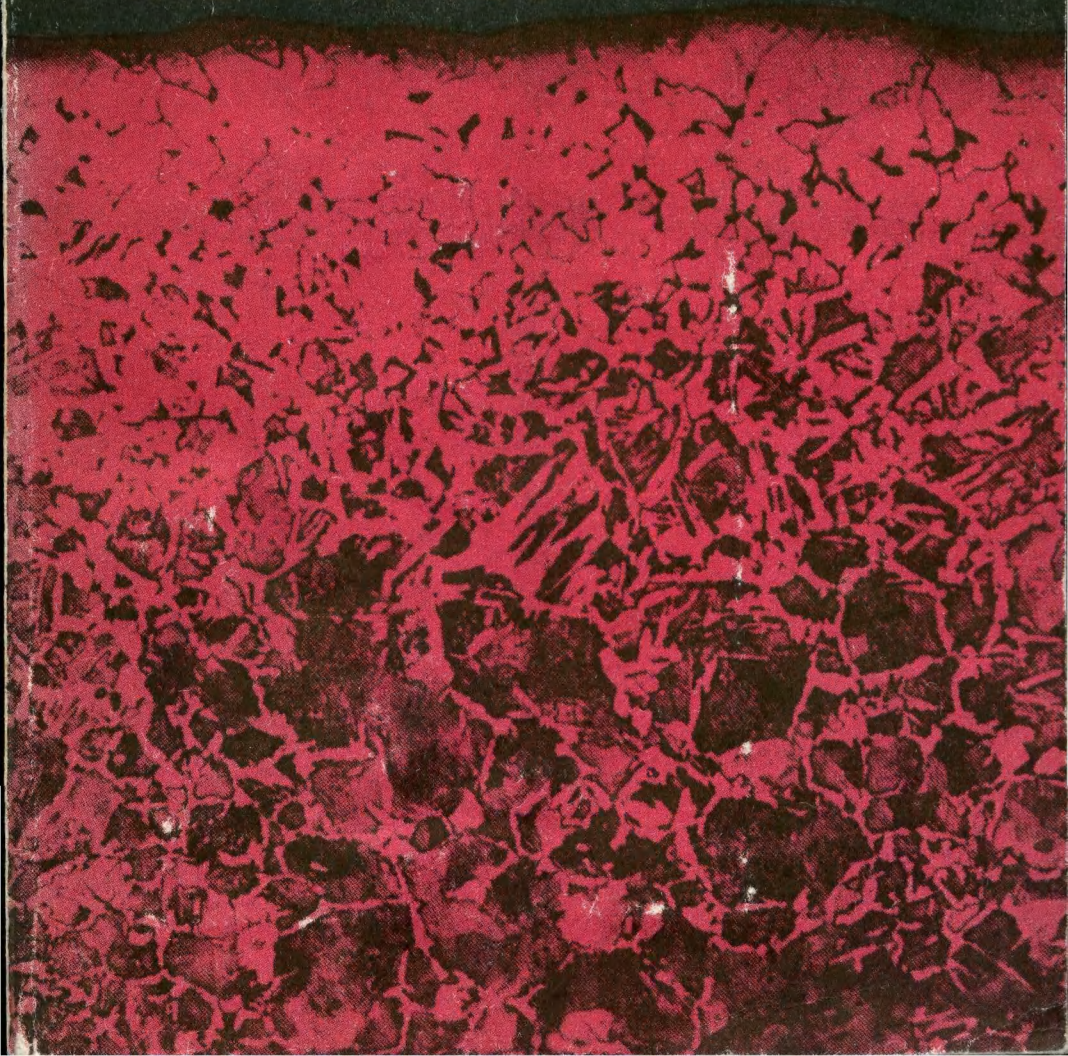


54.66

6644

Н.Биркс, Дж.Майер

Введение в высоко- температурное окисление металлов



Introduction to High Temperature Oxidation of Metals

N Birks and G H Meier
Professors of Metallurgical Engineering
University of Pittsburgh



Edward Arnold

Н.Биркс, Дж.Майер Введение в высоко- температурное окисление металлов

Перевод с английского
докт. техн. наук А.А. Штейнберга
Под редакцией
докт. техн. наук Е.А. Ульянина

02949



**Москва
«Металлургия»
1987**

Введение в высокотемпературное окисление металлов. Биркс Н., Майер Дж.
Пер. с англ./Под ред. Ульянина Е.А. — М.: Металлургия, 1987. 184 с.

Рассмотрены основные процессы, протекающие в металлах и сплавах при окислении, и их термодинамика. Описаны закономерности прямого окисления металлов и сплавов. Приведены различные реакции в смешанных средах и виды высокотемпературного окисления. Особое внимание уделено методам контроля защитной атмосферы и механизму воздействия примесей на структуру и свойства образующейся оксидной пленки.

Для научных работников и специалистов металлургической и машиностроительной промышленности. Ил. 104. Табл. 4. Библиогр. список: 190 назв.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к русскому изданию	7
Предисловие	8
1. Методы исследования	9
Прерывистые методы оценки кинетики реакций	10
Непрерывные методы оценки кинетики реакций	10
Методы проверки	14
2. Основы термодинамики	16
Основы термодинамического подхода	16
Построение и использование термодинамических диаграмм	17
3. Механизмы окисления	32
Механизмы переноса	33
Полупроводники <i>n</i> -типа (отрицательные)	34
Полупроводники <i>p</i> -типа (положительные)	39
Скорости окисления	41
Теория окисления Вагнера	43
Линейный закон скорости	55
Переход от линейного закона к параболическому	60
Логарифмические законы скорости	60
4. Окисление чистых металлов	66
Системы, образующие однослойные окалины	68
Системы, образующие многослойные окалины	72
Системы, в которых играют роль летучие вещества	79
Системы со значительной растворимостью кислорода в металле	86
Системы со значительным растрескиванием окалины	87
5. Окисление сплавов	89
Классификация типов реакций	89
Благородная основа с неблагородными легирующими элементами	90
Неблагородная основа с неблагородными легирующими элементами	101
Дополнительные факторы при окислении сплавов	111
Покрытия для защиты от окисления	120
6. Поведение металлов в смешанных средах	124
Система Fe—S—O	125
Другие среды	131
Факторы, влияющие на процесс проникновения сквозь защитную окалину	134

Б 2704070000—254 81—87
040 (01) —87

7. Горячая коррозия.	138
Основное флюсование	140
Кислое флюсование.	144
8. Контроль атмосферы для защиты металлов.	149
Предотвращение или регулирование образования оксидного слоя	150
Обеспечение защитных атмосфер в лаборатории	152
Обеспечение контролируемых атмосфер в промышленности	158
Типы атмосфер	159
Контроль и регулирование	163
Способы нагрева.	164
9. Обезуглероживание сталей	165
Одновременные изотермическое окалинообразование и обезуглеро- живание.	167
Влияние скорости окалинообразования на обезуглероживание	171
Влияние предварительного обезуглероживания.	172
Одновременные неизотермическое окалинообразование и обезуглеро- живание	172
Приложения	173

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными средами при высоких температурах являются ключевыми в современном материаловедении.

Фундаментальные представления о высокотемпературном окислении, обезуглероживании, диффузионном насыщении и других процессах, которые могут протекать в сплавах вследствие их контакта с различными газами, являются основой для разработки современных промышленных конструкционных материалов, применяемых в космической технике, авиастроении, энергетике и т.д.

Эти вопросы до настоящего времени недостаточно освещены в отечественной и учебной литературе. Авторы книги "Введение в высокотемпературное окисление металлов" Нейл Биркс и Джеральд Майер являются ведущими специалистами США по проблемам "горячей" коррозии, поэтому их представления о высокотемпературном окислении металлов и сплавов представляют несомненный интерес для специалистов металлов и сплавов представляют несомненный интерес для специалистов металлов и сплавов представляют несомненный интерес для специалистов металлов и сплавов.

Основное внимание авторы уделяют современным представлениям о механизме высокотемпературного окисления, или "горячей" коррозии, в аспекте их термодинамики и кинетики развития. Описывается теория окисления Вагнера, которая до настоящего времени широко используется специалистами на практике.

Весьма полезными могут быть для читателей представления о процессах разрушения защитных оксидных пленок в сложных окислительно-восстановительных газовых средах.

Нельзя не отметить важность для практики описания явлений избирательного окисления компонентов в промышленных сплавах.

В книге достаточно полно освещен математический аппарат, используемый при обработке экспериментального материала.

В то же время следует отметить, что авторы уделяют недостаточное внимание влиянию гетерогенности сплавов, зернограницной диффузии, рекристаллизации на процессы высокотемпературного окисления.

В какой-то мере этот недостаток компенсируется тем, что книга снабжена подробной библиографией, включающей работы до 1982 г.

Докт. техн. наук *Е.А. Ульянов*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Большинство используемых в технике металлов подвергаются разрушению либо вследствие коррозии, либо из-за окисления при высокой температуре. Склонность металлов к подобного рода разрушению изменяется в широких пределах. Например, железо окисляется и ржавеет очень быстро, в то время как такие металлы, как никель и хром, поддаются подобному воздействию сравнительно медленно. Как будет показано, решающее значение в поведении этих материалов в агрессивных атмосферах имеет характер окисления поверхностных слоев.

Проблема высокотемпературного окисления металлов поддается достаточно глубокой расшифровке и теоретическим оценкам. Теоретический подход, охватывающий широкий круг металлургических, химических и физических проблем, может осуществляться с разных позиций.

Первые исследования данной проблемы проводились с целью предотвратить разрушение применяемых на практике металлов от воздействия высоких температур и окислительных атмосфер. Исследовался широкий круг явлений, например, массоперенос через окалину; испарение оксидов или металлов; роль механических напряжений в окислении; рост окалины в сложных средах, содержащих более одного окислителя; взаимосвязь состава сплава, его микроструктуры и окисления. Подобная информация получена на основе применения многочисленных физических и химических методов исследования.

Настоящая книга посвящена проблеме высокотемпературного окисления металлов. Имея в виду эту цель, авторы не стремились к широкому и исчерпывающему обзору литературы, так как это увеличило бы только фактическое содержание, но роль книги как введения в предмет отнюдь бы не усилилась. По данной проблеме и по описанию методов исследования издано много книг и обзорных статей. Авторы данной книги ограничились таким уровнем изложения материала, который позволяет понять, как изучается данная проблема. После описания в первых пяти главах классических случаев непосредственного окисления металлов и сплавов рассмотрены реакции в смешанных средах, т.е. в средах, содержащих более одного окислителя, а также реакции с участием конденсированных фаз, как в случае горячей коррозии. Приведены примеры применения описанных принципов в главах, посвященных контролю атмосферы, а также процессам ржавления и обезуглероживания сталей, что представляет большой интерес для практики.

Питтсбург, 1982

Н. Биркс, Дж. Х. Майер

1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель экспериментов по окислению обычно заключается в установлении кинетики реакции и механизма окисления металла или сплава при каком-то конкретном наборе параметров воздействия, а именно: температуры, давления, состава газа и т.д. Простейший подход заключается в том, что образец известной массы и размеров помещают в печь на определенное время, затем его извлекают. После того как образец остыл его можно взвесить и определить степень окисления, а характер окисления можно проследить с помощью различных рентгеновских и металлографических методов.

Хотя подобная методика проста, она имеет тот недостаток, что не представляет возможным с достаточной точностью определить начальный момент реакции по времени. Обычно применяют различные формы начала эксперимента, для чего образец помещают: а) в нагретую печь с активной атмосферой; б) в холодную камеру с активной атмосферой и затем нагревают; в) в холодную камеру, которую затем откачивают, продувают инертным газом, нагревают и по достижении высокой температуры впускают активный газ.

Во всех случаях время начала реакции вызывает сомнения, так как, во-первых, для нагрева образца требуется определенное время, во-вторых, неизбежно образование тонких оксидных слоев даже в инертных газах или в вакууме, особенно в случае активных металлов, т.е. к моменту начала реакции при впуске активного газа оксидный слой уже существует.

Это затруднение пытались преодолеть путем предварительного нагрева в водороде, который затем вымывался активным газом. Это также требует затрат времени и приносит неопределенность в отношении начала реакции.

Для сведения к минимуму времени, необходимого для нагрева, можно применять тонкие образцы. Однако при этом нужно иметь в виду, что слишком тонкий образец может обладать столь низкой теплоемкостью, что быстро выделяющаяся в начальный период окисления теплота реакции вызовет значительный его перегрев.

Неопределенность в отношении начала реакции обычно влияет на результаты лишь в случае коротких времен выдержки — примерно до 10 мин. При более длительных выдержках неопределенность становится менее существенной. Однако в некоторых случаях, например при селективном окислении одного элемента в сплаве, это влияние может оказаться довольно длительным. На практике при выборе образцов и методик необходимо учитывать все эти факторы.

Многие ранние исследования посвящены скоростям окисления, а не его механизмам. Скорость образования оксида на металле по уравнению $2M + O_2 = 2MO$ можно исследовать различными способами. Степень развития реакции может быть измерена с помощью: а) количества окислившегося металла; б) количества затраченного кислорода, в) количества образовавшегося оксида.

а. Количество окислившегося металла на практике можно оценить либо по измерению потерь массы образца, либо по остаточной толщине металла. В обоих случаях образец нужно извлекать из печи, т.е. прерывать процесс.

б. Количество затраченного кислорода можно оценить либо по измерению привеса, либо по количеству использованного кислорода. Оба метода могут использоваться для непрерывной и автоматической записи.

в. Количество образовавшегося оксида можно оценить путем измерения массы образовавшегося оксида или его толщины. При этом как и в случае "а", нужно извлекать образец.

Из перечисленных методов только те, которые основаны на измерениях изменения массы и количества использованного кислорода, позволяют получать непрерывные результаты. В остальных случаях требуется нарушение хода процесса для осуществления измерений; в силу этого недостатка для получения серии из-

нетических данных берут несколько образцов. В тех случаях, когда образец и метод исследования таковы, что можно получать непрерывные результаты, один образец может дать полную кинетическую запись реакции.

При представлении кинетики реакций можно пользоваться любыми перечисленными выше параметрами; их можно измерять в зависимости от времени, поскольку они все дают оценку степени развития реакции. В настоящее время наиболее широко применяются измерения изменений массы образца, находящегося в окислительных условиях.

Экспериментально установлено, что существуют различные законы изменения скорости, главными из них являются линейный, параболический и логарифмический законы.

Линейный закон, при котором скорость реакции не зависит от времени, относится преимущественно к реакциям, скорость которых определяется стадией поверхностной реакции или диффузией через газовую фазу.

Параболический закон, при котором скорость обратно пропорциональна корню квадратному из времени, выполняется тогда, когда определяющим фактором процесса является диффузия через оксидную пленку.

Логарифмическому закону подчиняется образование тонких пленок оксидов (20—40 Å) в условиях низких температур.

В определенных условиях некоторые системы могут характеризоваться сложной кинетикой. Например, для ниобия, окисляющегося на воздухе примерно при 1000 °C, вначале применим параболический закон, а затем линейный (скорость реакции становится постоянной в течение длительного времени).

Прерывистые методы оценки кинетики реакций

В данном случае образец взвешивают и измеряют, после чего создают для него условия высокотемпературного окисления на определенное время, затем извлекают и вновь взвешивают. С помощью бромового раствора, действующего на металл у поверхности раздела с оксидом, ее можно снять для детального исследования. Степени развития реакции оценивают, измеряя либо привес окисленного образца (соответствует массе кислорода, связанного в оксиде), либо потерю массы освобожденного от оксидной пленки образца (соответствует количеству окислившегося металла, если только оксидную пленку можно удалить чисто и если отсутствует промежуточный слой и нет следов внутреннего воздействия, в противном случае можно измерять изменение размеров образца). Эти методы дают только одну точку на образце, им присущи следующие недостатки: для полного построения кинетики реакции в случае а) требуется много образцов; в случае б) вследствие отклонений условий эксперимента результаты для каждого образца могут также различаться, а для в) развитие реакции между этими точками наблюдать не удается. Однако очевидным преимуществом данных методов является их простота.

Непрерывные методы оценки кинетики реакций

Эти методы подразделяются на два типа: один основан на слежении за привесом, а другой — за потреблением газа.

Методы слежения за привесом

Простейший метод непрерывного слежения заключается в использовании пружинных весов. В этом случае образец подвешивают на чувствительной пружине и с помощью катетометра измеряют ее удлинение по мере увеличения массы образца в результате окисления; это обеспечивает полунепрерывное слежение за реакцией. Соответствующая аппаратура схематически изображена на рис. 1.1. Важной особенностью является устройство верхней точки подвеса, которая показана здесь в виде полый стеклянной трубки, служащей также для вывода газов. Эту трубку можно поворачивать, поднимать или опускать для облегчения точной установки образца и выравнивания пружины. Опора подвески жестко закрепляется на стеклянной трубке; она имеет зубчатую горизонтальную внутреннюю опорную плашку для пружины, точку подвески которой можно благодаря этому регулировать в горизонтальной плоскости. Эти тонкие приспособления необходимы, поскольку взаимная установка пирексовой трубы с пружиной и трубчатой печи никогда не бывает точной, и поэтому целесообразно предусматривать определенные средства регулировки положения пружины с целью обеспечения точного положения образца. Можно было бы, конечно, снабдить пружинные весы подвижным трансформатором, с помощью которого измерять привес электрически и автоматически его регистрировать. Использование простых пружинных весов следует рассматривать как полунепрерывный метод оценки, однако он обладает тем преимуществом, что позволяет получать полную кривую реакции с единственным образцом. Недостатком этих пружинных весов является то, что их использование вынуждает идти на компромисс между точностью и чувствительностью: для более высокой точности нужно брать крупные образцы, а для более высокой чувствительности следует пользоваться относительно тонкой пружиной. Очевидно, что крупный образец нельзя подвесить на весьма тонкой пружине, поэтому достижимая с помощью этого метода точность является результатом компромисса между этими двумя факторами.

Намного более популярным, наиболее удобным и, к сожалению, наиболее дорогим методом оценки реакций окисления является применение весов с непрерывной автоматической регистрацией. Для экспериментов с непосредственным окислением обычно достаточно выбрать весы, допускающие предельную нагрузку примерно 25 г при минимальной чувствительности около 100 мкг. Это не слишком чувствительные весы, поэтому многие исследователи пользуются гораздо более сложными и дорогими полумикровесами для исследований подобного рода. Фактически при использовании очень чувствительных весов возникает много трудностей, помимо необходимости брать малые образцы для достижения высокой точности. При этом возникают ошибки, обусловленные изменением архимедовой силы при изменении состава газов или температуры. Привносится также ошибка, обусловленная изменением

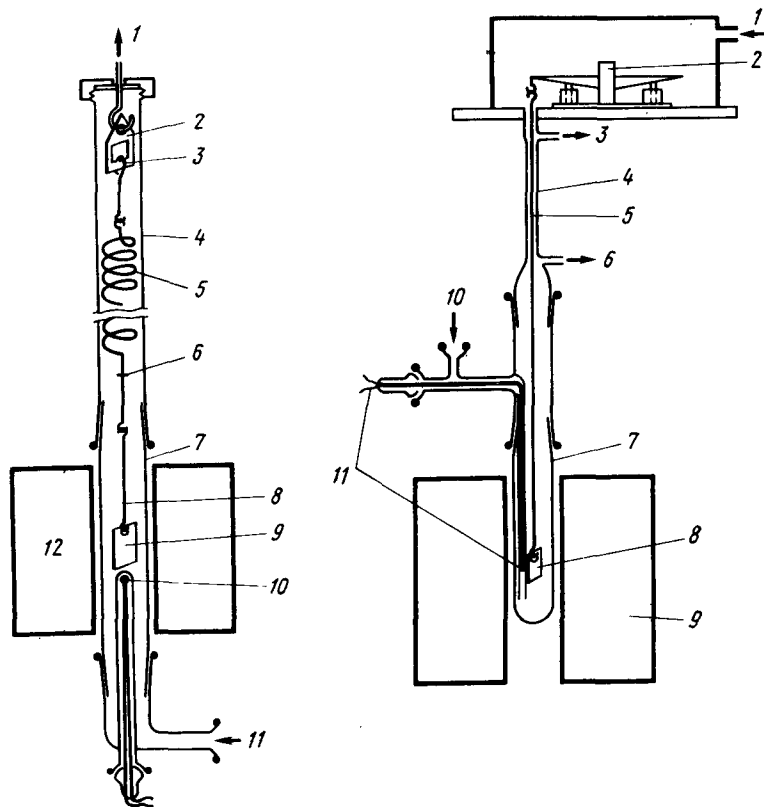


Рис. 1.1. Схематическое устройство простых пружинных весов (более совершенную конструкцию см. Мровец С., Стоклоза А. J. Thermal Anal., 1970, v. 2, p. 73):

1 — трубка выпуска газа (может быть повернута, поднята или опущена); 2 — жесткое соединение на эпоксидной смоле; 3 — зазубренное ребро (позволяет изменять точку подвески); 4 — пирексовая трубка; 5 — пирексовая или кварцевая спираль; 6 — точка наводки катетометра; 7 — кварцевая или огнеупорная труба с притертым соединением; 8 — подвеска в виде кварцевого стерженька; 9 — образец; 10 — термопара; 11 — подача газа; 12 — печь

Рис. 1.2. Типичное экспериментальное устройство для работы с весами с автоматической записью:

1 — подача уравнивающей газовой защиты; 2 — весы с автоматической записью; 3 — выпуск уравнивающей газовой защиты; 4 — пирексовая трубка с узким каналом; 5 — кварцевая подвеска; 6 — выход печного газа; 7 — реакционная трубка (кварц или огнеупор); 8 — образец; 9 — печь (может быть поднята или опущена); 10 — подача печного газа; 11 — термопара

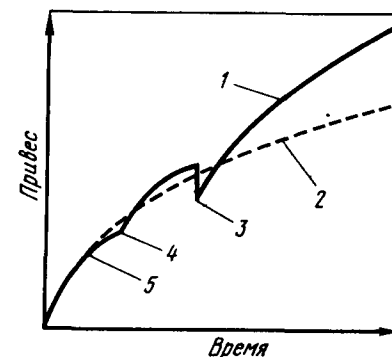


Рис. 1.3. Гипотетическая кривая временной зависимости привеса для реакции окисления, демонстрирующая в преувеличенном виде возможные особенности, которые должны выявляться при непрерывном слежении и которые остаются незамеченными при периодических наблюдениях, что приводит к ошибочной интерпретации:

1 — записанная кривая; 2 — параболическая экстраполяция начальных результатов; 3 — шелушение окислы; 4 — растрескивание окислы; 5 — начало отделения окислы от металла

динамического уравнивания при изменении скорости газового потока у образца. Рекомендуется брать крупный образец с большой плоской поверхностью, а также весы умеренной точности. На рис. 1.2 показана принципиальная схема термовесов с непрерывной регистрацией, используемых в лаборатории авторов.

При использовании весов с автоматической регистрацией массы можно получать непрерывную запись кинетики реакции и таким путем фиксировать многие детали, которые ускользают в случае иных методов; например, откалывание небольших количеств оксидного слоя сразу же обнаруживается, как только весы регистрируют мгновенные потери массы; отделение окислы от металлической поверхности фиксируется, когда весы показывают медленное снижение скорости существенно ниже тех значений, которых следует ожидать, исходя из нормального протекания реакции, а о растрескивании окислы свидетельствуют мгновенные небольшие скачки скорости привеса. Эти особенности показаны на рис. 1.3. Правильная интерпретация данных, полученных с помощью весов с автоматической регистрацией, требует навыков и терпения, однако почти всегда это себя оправдывает.

Методы, основанные на измерении потребления газа

Непрерывную оценку, основанную на измерении потребления газа можно осуществлять двумя путями. Если система выдерживается в условиях постоянного объема, то тогда непрерывно или прерывисто можно следить за падением давления. К сожалению, если допускать замет-

ные изменения давления окислителя в ходе реакции, то можно быть почти уверенным, что это будет приводить к изменениям скорости развития реакции. Второй метод заключается в поддержании постоянства давления в аппаратуре и измерении уменьшения объема по мере потребления окисляющего газа; это можно делать автоматически, а результаты фиксировать с помощью самописца. Подобный метод применим лишь тогда, когда атмосфера представлена чистым газом, например, чистым кислородом. В случае смеси газов, подобной воздуху, уменьшение объема будет отвечать количеству израсходованного кислорода, однако поскольку азот не расходуется, парциальное давление кислорода будет падать, т.е. возможно изменение скорости окисления. Это затруднение в определенной мере можно преодолеть путем использования очень большого объема газа по сравнению с его количеством, потребляемым в ходе реакции; в таком случае возникают трудности с измерением небольшого изменения значительного объема. Другие затруднения, связанные с измерением потребления газа, связаны с чувствительностью этих методов к изменениям комнатной температуры и атмосферного давления.

Методы проверки

Сначала образец следует проверять невооруженным глазом, обращая внимание на состояние поверхности окалины (плоская или чешуйчатая, содержит включения или нет, есть ли на ней трещины, а также место избыточного воздействия — по краям или в центре граней). Проверка подобного типа важна ибо последующее исследование под микроскопом обычно проводят со шлифом, сделанным в каком-то конкретном месте, и при этом важно знать, насколько оно типично и имеются ли отклонения вдоль поверхности образца. Весьма полезно использовать растровый электронный микроскоп (РЭМ) перед изготовлением шлифов, если только образец можно безопасно поместить в этот прибор и, как и при любых других исследованиях, если виден тот участок, который обладает существенными особенностями, его следует сфотографировать. Кроме того, современный РЭМ позволяет определять химический состав в местах, характеризующихся особенностями поверхности.

После обследования окалины небольшое ее количество нужно отделить для рентгеновских исследований; при этом необходимо следить за тем, чтобы окалина бралась из характерного участка. Если наблюдаются различия внешнего вида участков на краях и на поверхности окалины, то образцы следует брать из каждого участка. После этого с помощью рентгеновских исследований получают информацию о фазовом составе окалины.

Металлографическое исследование включает полировку шлифа, а под действием возникающих при этом напряжений весьма вероятно отделение окалины от образца. Поэтому образец вместе с образовавшейся на нем окалиной должен быть зафиксирован. До сих пор самой луч-

шей фиксирующей средой считались жидкие эпоксидные смолы. Способ очень прост: чашку смазывают жиром, располагают в ней образец и наливают смолу. Затем чашку откачивают в эксикаторе, оставляют на несколько минут в вакууме, после чего снова подают атмосферное давление. В результате этого удаляется воздух из полостей, образуемых трещинами в окалине, а при повторном воздействии давления смола вдавливаются в эти полости. Подобная методика подготовки шлифов требует несколько часов для затвердевания; лучше всего оставлять их в теплом месте на ночь, хорошее закрепление хрупких окалин вполне оправдывает эти дополнительные затраты времени и усилий.

Полировка

При выполнении данной операции необходимо помнить, что полировка проводится для оксидов, а не для металла. Обычная металлографическая полировка не выявляет все особенности оксида. Как правило, металл полируют, последовательно применяя все более тонкие полировальные бумаги; время, затрачиваемое на каждую бумагу, соответствует времени, необходимому для удаления царапин, оставленных бумагой предыдущего номера. Если действовать таким же образом, то почти наверняка будут получаться высокопористые окалины. Необходимо учитывать, что окалина из-за ее рыхлости разрушается на большую глубину, чем глубина у царапин на металле, и при переходе к более тонкой бумаге необходимо полировать соответственно дольше с тем, чтобы достичь глубины повреждений, вызванных бумагой предыдущего номера; следовательно, полировку каждой бумагой необходимо вести гораздо дольше, чем потребовалось бы для металлической поверхности. Если действовать таким образом, то выявятся совершенно плотные, свободные от пористости окалины. Полированные образцы могут быть исследованы с помощью обычной оптической металлографии или растровой электронной микроскопии.

Наконец, может оказаться необходимым протравить образец с целью выявления деталей в металле или в окалине. Это делают, следуя стандартной методике подготовки металлографических образцов за исключением того, что требуется тщательная и длительная промывка в нейтральном растворителе (спирте). Это необходимо вследствие наличия пор и трещин в оксиде, особенно на поверхности раздела окалины и металла, которые удерживают травитель под действием капиллярных сил. Поэтому рекомендуется достаточная выдержка в промывочных ваннах с последующей быстрой сушкой в потоке горячего воздуха во избежание загрязнения и ржавления.

Необходимо подчеркнуть, что квалифицированное исследование механизмов окисления требует применения как можно большего числа описанных выше методик, наблюдения кинетики и морфологии, а также тщательного согласования результатов.

2. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Достаточно полное применение реакции высокотемпературной коррозии требует ответа на вопрос, может или нет данный конкретный компонент металла или сплава реагировать с данным конкретным компонентом газовой или иной конденсированной фазы; кроме того, необходима расшивка наблюдаемых продуктов реакций. Встречающиеся на практике и подлежащие решению проблемы окисления часто окказываются сложными, относящимися к взаимодействию многокомпонентных сплавов с газами, содержащими две и более активных компоненты. Положение часто осложняется присутствием жидких или твердых осадков, образующихся в результате конденсации из паров или налипания частиц вещества. Важным средством анализа подобных проблем является равновесная термодинамика, которая, хотя и не предсказывает ситуацию, позволяет устанавливать, какие продукты реакции возможны, возможно или нет значительное испарение или конденсация данного вещества, в каких условиях данный продукт реакции может реагировать с конденсированными осадками и т.д. Сложность явлений обычно вынуждает представлять термодинамический анализ в графической форме.

Целью настоящей главы является обзор тех термодинамических концепций, которые имеют отношение к реакциям газа с металлом, описание строения термодинамических диаграмм, наиболее часто используемых при изучении коррозии, и затем представление иллюстративных примеров их применения. Рассматриваются следующие типы диаграмм:

- а) графики зависимости от состава свободной энергии Гиббса и активности, которые используются для описания термодинамики растворов;
- б) графики зависимости стандартной свободной энергии образования от температуры, которые позволяют представлять в компактном виде термодинамические данные для данного класса соединений, оксидов, сульфидов, карбидов и т.д.;
- в) диаграммы паровых веществ, которые позволяют представлять давления паров соединений в зависимости от такого удобного параметра, как давление газообразной компоненты;
- г) двухмерные диаграммы изотермической стабильности, которые представляют карту стабильных фаз в системах, содержащих одну металлическую и две активные неметаллические компоненты;
- д) двухмерные диаграммы изотермической стабильности, которые представляют карту стабильных фаз в системах, содержащих две металлических компоненты и одну активную неметаллическую компоненту;
- е) трехмерные диаграммы изотермической стабильности, которые представляют карту стабильных фаз в системах, содержащих две металлических и две активные неметаллические компоненты.

Основы термодинамического подхода

На вопрос о том, может или нет протекать какая-либо реакция, отвечает второй закон термодинамики. Поскольку в случае высокотемпературных реакций наиболее часто встречаются условия постоянства температуры и давления, второй закон термодинамики наиболее удобно записать с помощью свободной энергии Гиббса:

$$G' = H' - TS' \quad (2.1)$$

где H' — энтальпия; S' — энтропия системы. В таких условиях из второго закона следует, что при $\Delta G' < 0$ ожидается спонтанная реакция, при $\Delta G' = 0$ наблюдается равновесие и при $\Delta G' > 0$ процесс термодинамически невозможен.

Для химической реакции, например



$$\Delta G' = \Delta G^\theta + RT \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b), \quad (2.3)$$

где ΔG^θ — изменение свободной энергии, когда все вещества присутствуют в своих стандартных состояниях; a — термодинамическая активность, которая описывает отклонение от стандартного состояния для данного вещества и может быть выражена для вещества i таким образом:

$$a_i = p_i / p_i^\theta, \quad (2.4)$$

где p_i — либо давление паров над конденсированным веществом, либо парциальное давление газообразного вещества; p_i^θ — та же величина, отнесенная к стандартному состоянию i . Выражение a_i с помощью уравнения (2.4) соответствует разумному приближению с использованием свойств идеального газа при высоких температурах и обычно встречающихся низких давлениях. Изменение стандартной свободной энергии для реакции, подобной описываемой уравнением (2.2), записывается так:

$$\Delta G^\theta = c\Delta G_C^\theta + d\Delta G_D^\theta - a\Delta G_A^\theta - b\Delta G_B^\theta, \quad (2.5)$$

где $\Delta G_C^\theta, \Delta G_D^\theta, \Delta G_A^\theta, \Delta G_B^\theta$ — стандартные свободные энергии образования соответствующих веществ, полученные из табличных данных (см. в конце списка библиографии к гл. 2). Для специального случая равновесия ($\Delta G' = 0$) уравнение (2.3) сводится к виду:

$$\Delta G^\theta = -RT \ln (a_C^c a_D^d / a_A^a a_B^b)_{\text{равн.}} \quad (2.6)$$

Выражение в скобках называется константой равновесия (K) и используется для описания равновесного состояния реагирующей системы. Ниже описано построение и использование термодинамических диаграмм перечисленных типов.

Построение и использование термодинамических диаграмм

а. Графики зависимости от состава свободной энергии Гиббса и активности

Равновесное состояние системы при постоянных температуре и давлении характеризуется минимумом свободной энергии Гиббса данной системы. В случае многокомпонентной многофазной системы минимум свободной энергии отвечает однородности химического потенциала (μ) каждого компонента в системе. Для двойной системы молярная свободная энергия (G) и химические потенциалы связаны так:

$$G = (1 - X)\mu_A + X\mu_B, \quad (2.7)$$

где μ_A и μ_B — химические потенциалы компонент A и B соответственно; $(1 - X)$ и X — молярные доли соответственно A и B . На рис. 2.1, а представлен график зависимости G от состава для одной фазы, что отражает поведение простого раствора. Исходя из уравнения (2.7) можно видеть, что для заданного состава

$$\mu_A = G - X \frac{dG}{dX}, \quad (2.8)$$

$$\mu_B = G + (1-X) \frac{dG}{dX}. \quad (2.9)$$

Это означает, как показано на рис. 2.1, а, что касательная к кривой свободной энергии пересекает ось ординат при $X=0$ и вертикаль при $X=1$ в точках, соответствующих химическим потенциалам A и B . В противном случае, если свободную энергию несмешанных компонент в их стандартных состояниях $(1-X)\mu_A^\theta + X\mu_B^\theta$ вычесть из каждой части уравнения (2.7), то получим мольную свободную энергию смешивания

$$\Delta G^M = (1-X)(\mu_A - \mu_A^\theta) + X(\mu_B - \mu_B^\theta). \quad (2.10)$$

График зависимости ΔG^M от X может быть построен и при этом точки пересечения касательной будут соответственно $(\mu_A - \mu_A^\theta)$ и $(\mu_B - \mu_B^\theta)$. Эти величины — парциальные молярные свободные энергии смешивания непосредственно связаны с активностями данной компоненты соотношениями:

$$\mu_A - \mu_A^\theta = RT \ln a_A. \quad (2.11)$$

$$\mu_B - \mu_B^\theta = RT \ln a_B. \quad (2.12)$$

На рис. 2.1, б показаны графики зависимости свободной энергии от состава для двух фаз. Применение правила рычага показывает, что свободная энергия смеси двух фаз определяется точкой на хорде, проведенной между двумя кривыми индивидуальных свободных энергий, в которой она пересекает линию общего состава. Ясно, что для любого общего состава на центральном участке рис. 2.1, б двухфазная смесь будет иметь меньшую свободную энергию, чем единственный раствор, соответствующий каждой фазе, и наименьшая свободная энергия системы, т.е. наименьшая точка хорды, получается тогда, когда эта хорда фактически касается обеих кривых свободной энергии. Это "общее касательное построение" показывает, что точки X_1 и X_2 соответствуют равновесным составам двух сосуществующих фаз, а точки пересечения касательной при $X=0$ и $X=1$ свидетельствуют о том, что это построение эквивалентно равенству химических потенциалов, а именно

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta. \quad (2.13) \quad (2.14)$$

Уравнение (2.11) и (2.12) показывают, что такая же информация может быть выражена через активность. На рис. 2.2 показана зависимость активности от состава

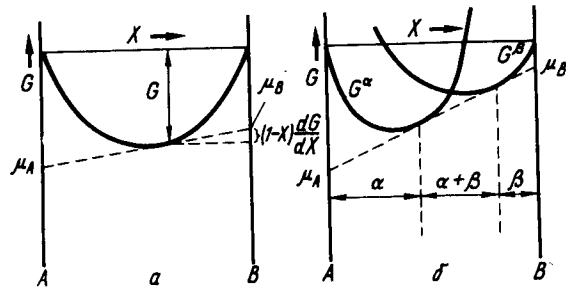


Рис. 2.1. Зависимость свободной энергии от состава для одной фазы (а) и двух сосуществующих фаз (б)

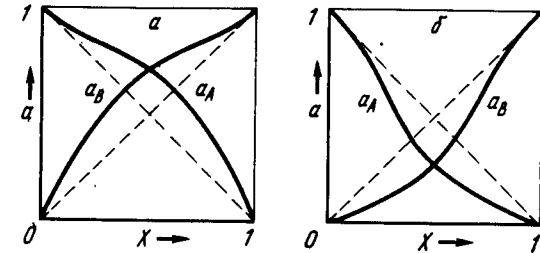


Рис. 2.2. Зависимость активности от состава для раствора, проявляющего положительное (а) и отрицательное (б) отклонения от закона Рауля

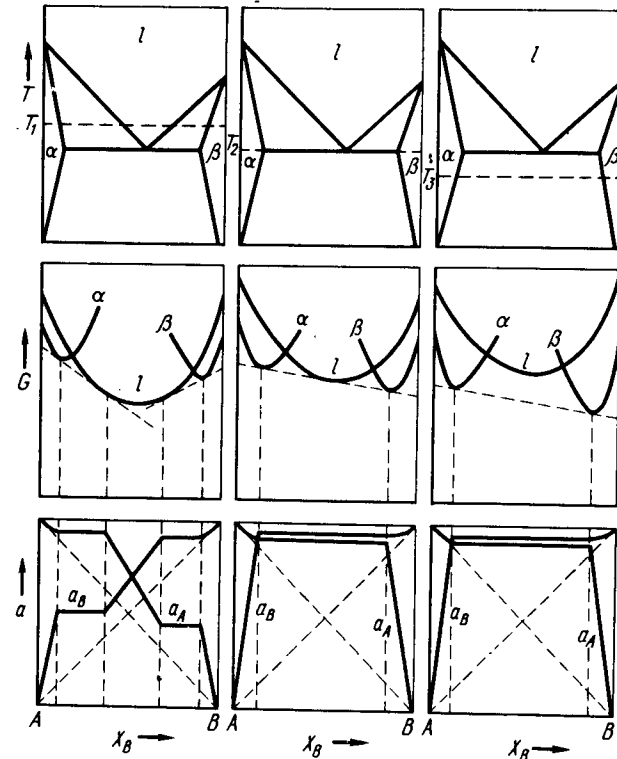


Рис. 2.3. Зависимость свободной энергии и активности от состава для гипотетической эвтектической системы

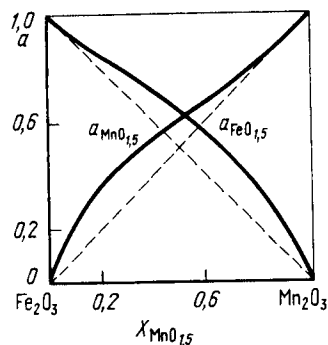


Рис. 2.4. Зависимость активности от состава для системы Fe_2O_3 – Mn_2O_3 при 1300°C [5]

ва для системы с такой кривой свободной энергии, как на рис. 2.1, а. График на рис. 2.2, а соответствует слегка положительному отклонению от закона Рауля ($a > X$), а на рис. 2.2, б — слегка отрицательному ($a < X$). В тех случаях, когда двухфазная смесь стабильна (рис. 2.1, б), уравнения (2.13) и (2.14) показывают, что активности постоянны во всей двухфазной области. На рис. 2.3 иллюстрируются вышеупомянутые точки и их связь с обычной диаграммой состояния для гипотетической двойной эвтектической системы. Исчерпывающие сведения о графиках свободной энергии и их применении к фазовым превращениям приведены в работе [3].

Ясно, что если с помощью экспериментальных измерений активности или расчетов с использованием численного моделирования можно установить зависимость G или ΔG^M от состава для любой системы, то для заданных температуры и состава можно предсказать фазовые равновесия. За последние годы значительные усилия были затрачены на расчеты с помощью ЭВМ диаграмм состояния, особенно для систем с тугоплавкими металлами (см., например, работу [4]). Кроме того, эта методология не обязательно ограничивается двойными элементами системы. Например, свободная энергия тройной системы может быть описана с помощью трехмерного графика, основанием которого служит треугольник Гиббса, а вертикальная ось представляет G (или ΔG^M). В этом случае равновесное состояние системы описывается скорее с помощью "обычной касательной плоскости", а не обычной касательной линии, однако принцип обсчета остается тем же. Системы с числом компонентов более трех также могут рассматриваться, однако графическая интерпретация становится более трудной. Точно также, описанная выше методология может быть применена к псевдодвойным системам, в которых компонентами являются соединения фиксированной стехиометрии. На рис. 2.4 показан график зависимости активности от состава [5] для подобной системы Fe_2O_3 – Mn_2O_3 . График подобного рода может быть построен для любых систем, встречающихся при рассмотрении высокотемпературной коррозии, например, для сульфидов, оксидов, сульфатов и так далее. Такие системы помогают при интерпретации продуктов коррозии и отложений, образующихся на металлических и керамических деталях.

6. Стандартная свободная энергия образования в зависимости от температуры

Часто требуется определить условия, в которых возможно образование данного продукта коррозии, например, при селективном окислении сплавов. Для этой цели годятся диаграммы Эллингама, а именно, графики зависимости стандартной свободной энергии образования (ΔG^θ) от температуры для соединений тако-

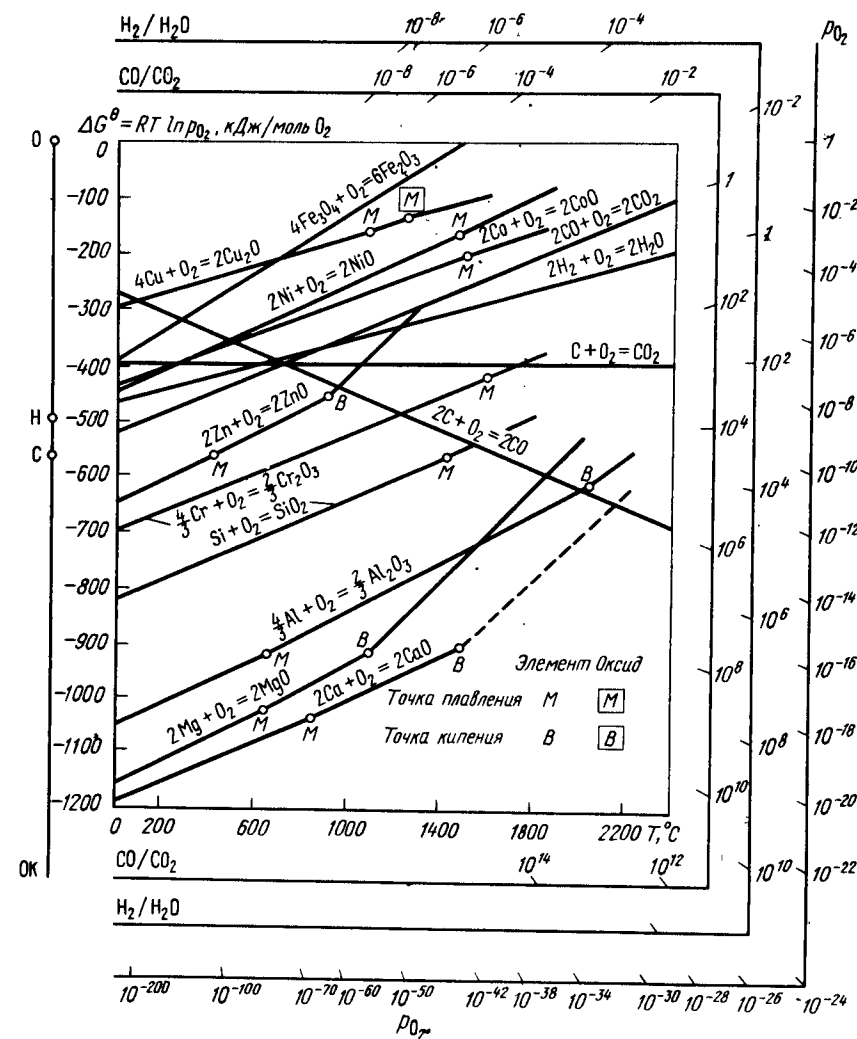


Рис. 2.5. Стандартная свободная энергия образования отдельных оксидов в зависимости от температуры

го типа, как например оксиды, сульфиды, карбиды и т.д. Графики позволяют сравнивать относительные стабильности каждой компоненты. На рис. 2.5. приведены такие графики для многих простых оксидов. Значения ΔG^θ выражены в килоджоулах на 1 моль O_2 , так что стабильности различных оксидов можно сравнивать непосредственно, а именно, чем ниже располагается данная линия на графике, тем более стабилен этот оксид. Возможен иной путь для заданной реакции

$$M + O_2 = MO_2, \quad (2.15)$$

если активности M и MO_2 принять равными единице. Уравнение (2.6) можно использовать для того, чтобы выразить парциальное давление кислорода, при котором сосуществуют металл и оксид, т.е. давление диссоциации оксида:

$$p_{O_2}^{M/MO_2} = \exp(\Delta G^\theta / RT). \quad (2.16)$$

Естественно, что при рассмотрении окисления сплавов необходимо также принимать во внимание активности металла и оксида, а именно:

$$p_{O_2}^{\text{равн}} = \frac{a_{MO_2}}{a_M} \exp \frac{\Delta G^\theta}{RT} = \frac{a_{MO_2}}{a_M} p_{O_2}^{M/MO_2}. \quad (2.17)$$

Значения $p_{O_2}^{M/MO_2}$ можно получить непосредственно из кислородной номограммы на графике, проводя прямую линию из начала координат, отмеченного как 0, через линию свободной энергии при требуемой температуре и определяя давление кислорода из ее пересечения со шкалой справа, отмеченной символом p_{O_2} . Значения соотношения давлений H_2/H_2O для равновесия между заданным металлом и его оксидом могут быть получены путем построения, подобной же линии. Значения соотношения давлений H_2/H_2O , а значения равновесного соотношения CO/CO_2 могут быть получены путем проведения линии из точки С к шкале CO/CO_2 . Более подробно это построение и применение диаграмм Эллингама для оксидов изложено в работе [2].

Диаграммы Эллингама могут быть конечно построены для любого класса соединений, например сульфидов [6], карбидов [7]. Диаграммы Эллингама для нитридов и хлоридов представлены в [1].

в. Графики для парообразных веществ

Парообразные вещества, образующиеся в определенных высокотемпературных коррозионных условиях, часто оказывают сильное влияние на скорость воздействия, которая обычно увеличивается в случае образования летучих продуктов коррозии. Как показано в [8], металл и летучие оксидные вещества играют роль в определении кинетики высокотемпературного окисления углерода, кремния, молибдена и хрома. Были установлены шесть типов окисления:

- 1) при низкой температуре — диффузия кислорода и металлических веществ сквозь компактную оксидную пленку;
- 2) при умеренных и высоких температурах — сочетание образования оксидной пленки и летучести оксидов;
- 3) при умеренных и высоких температурах — образование летучих металлических и оксидных веществ на поверхности раздела металл — оксид и перенос сквозь оксидную решетку с возникновением механически образующихся в оксидном слое трещин;
- 4) при умеренных и высоких температурах — непосредственное образование летучих газообразных оксидов;
- 5) при высоких температурах — газовая диффузия кислорода сквозь барьерный слой испарившихся оксидов;
- 6) при высокой температуре — отслаивание металлических и оксидных частиц.

Реакции сульфидирования протекают при такой же последовательности кинетических явлений, как это установлено для оксидов. К сожалению, мало исследований было посвящено фундаментальным кинетическим явлениям, проявляющимся в реакциях сульфидирования при высоких температурах. Аналогичным образом, летучие вещества в сульфатных и карбонатных системах играют роль в явлениях

испарения — конденсации, связанных с этими соединениями на поверхностях сплавов и керамик. По-видимому, лучшим примером такого поведения является быстрое разрушение защитных окалин на многих сплавах, называемое "горячей коррозией", которое наблюдается при конденсации на сплаве Na_2SO_4 или другой соли.

Данные о давлении паров в оксидных системах лучше всего представлять в виде графиков зависимости $\log p_{M_xO_y}$ при заданной температуре — T от $\log p_{O_2}$ и $\log p_{M_xO_y}$ при заданном p_{O_2} от $1/T$. Сущность этих графиков будет проиллюстрирована для системы Cr—O при 1250 К. В условиях высокотемпературного окисления образуется только один конденсированный оксид Cr_2O_3 . Термодинамические данные имеются для Cr_2O_3 (тв.) [9], Cr (r) [10] и для трех газообразных оксидных веществ CrO (r), CrO_2 (r) [11]. Эти данные можно выразить в виде стандартных свободных энергий образования (ΔG^θ), или более удобно в виде $\log K_p$ определяемого следующим образом:

$$\log K_p = -\Delta G^\theta / 2,303 RT. \quad (2.18)$$

Соответствующие данные для 1250 К таковы:

Вещество	Cr_2O_3 (тв.)	Cr (r)	CrO (r)	CrO_2 (r)	CrO_3 (r)
$\log K_p$	33,95	-8,96	-2,26	4,96	8,64

Давления паров веществ, находящихся в равновесии с металлическим хромом, должны определяться при низких давлениях кислорода, а веществ, находящихся в равновесии с Cr_2O_3 — при высоких давлениях кислорода. Границей между этими двумя областями является давление кислорода при равновесии Cr/ Cr_2O_3 , устанавливаемое из равновесия



для которого

$$\log p_{O_2} = -2/3 \log K_p^{Cr_2O_3} = -22,6. \quad (2.20)$$

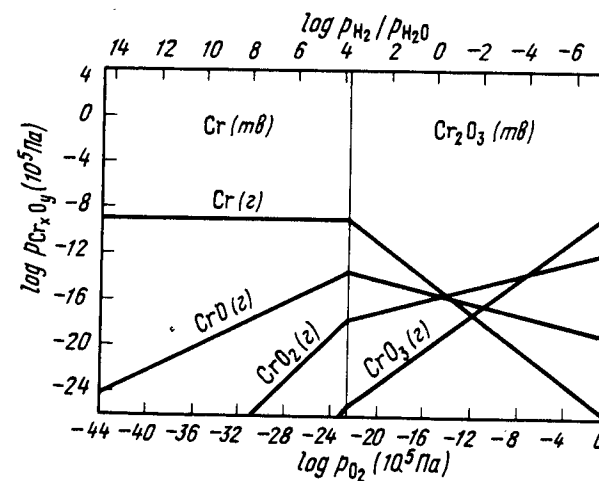


Рис. 2.6. Летучие вещества системы Cr—O при 1250 К

Эта граница представлена вертикальной линией на рис. 2.6. При более низких давлениях кислорода давление $\text{Cr} (г)$ не зависит от p_{O_2} :

$$\text{Cr} (тв) = \text{Cr} (г) \quad (2.21)$$

и

$$\log p_{\text{Cr}} = \log K_p^{\text{Cr} (г)} = -8,96. \quad (2.22)$$

При давлениях кислорода, больших равновесного для системы $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, давление паров хрома может быть получено из равновесия



с константой равновесия, определяемой из

$$\log K_{2,23} = 2 \log K_p^{\text{Cr} (г)} - \log K_p^{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 51,9. \quad (2.24)$$

Следовательно,

$$2 \log p_{\text{Cr}} + 3/2 \log p_{\text{O}_2} = 51,9, \quad (2.25)$$

или

$$\log p_{\text{Cr}} = 25,95 - 3/4 \log p_{\text{O}_2}. \quad (2.26)$$

Давление паров хрома представлено на рис. 2.6, путем построения графиков уравнений (2.22) и (2.26). Графики, относящиеся к другим газообразным веществам, получены таким же образом. Например, для CrO_3 при давлениях кислорода ниже равновесного системы $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$



и

$$\log K_{2,27} = \log K_p^{\text{CrO}_3 (г)} = 8,64. \quad (2.28)$$

Откуда находим

$$\log p_{\text{CrO}_3} = 8,64 + 3/2 \log p_{\text{O}_2}. \quad (2.29)$$

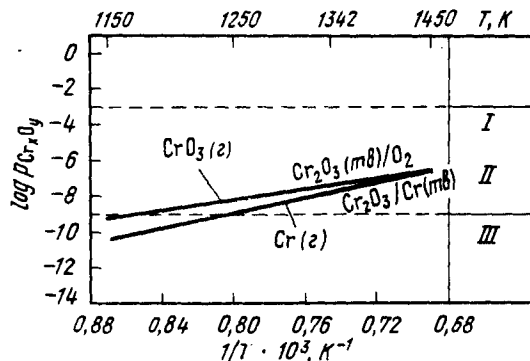


Рис. 2.7. Летучие вещества системы $\text{Cr}-\text{O}$ в зависимости от температуры:

I — совместные окисление и летучесть; II — усиленное окисление вследствие наличия паров хрома; III — нормальное окисление

Остальные графики на рис. 2.6 получены путем использования таких же уравнений равновесия. Из рис. 2.6 видно, что значительные давления паров хрома развиваются при низких p_{O_2} , а именно на поверхности раздела сплав — окалина для сплавов, образующих Cr_2O_3 , а очень большие давления CrO_3 развиваются при высоких p_{O_2} . Именно последним объясняется наблюдаемое явление, которое заключается в утончении окалины из Cr_2O_3 из-за потери паров в ходе окисления при высоких p_{O_2} , особенно при больших скоростях газовых потоков. На рис. 2.7 приведена температурная зависимость различных равновесий. Аналогичные графики могут быть построены для других оксидов, сульфидов, галогенидов и т.д.

2. Двухмерные графики изотермической стабильности одной металлической и двух неметаллических компонент

Если металл реагирует с газом, содержащим более одного окислителя, могут образовываться несколько различных фаз в зависимости от термодинамических и кинетических условий. Графики изотермической стабильности, которые обычно строятся в координатных осях, на которых откладываются логарифмы активностей или парциальных давлений двух неметаллических компонент, годятся для интерпретации образующихся конденсированных фаз. Чтобы проиллюстрировать построение графика подобного типа, рассмотрим систему $\text{Ni}-\text{S}-\text{O}$ при 1250 K. Соответствующие данные [11] таковы:

Вещество . .	NiO (тв)	NiS _y (ж)	NiSO ₄ (тв)	SO ₂ (г)	SO ₃ (г)	S (ж)
$\log K_p$	5,34	$\log p_{\text{S}_2} = -6,87$	15,97	11,314	10,563	-0,869

Эти координаты выбраны для того, чтобы выразить равновесия, а именно зависимость $\log p_{\text{S}_2}$ от $\log p_{\text{O}_2}$. (Для простоты рассматривается только один сульфид).

Принимается, что все конденсированные вещества обладают единичной активностью. Это предположение налагает серьезные ограничения на применение графиков для легированных систем, как будет показано в следующих разделах. Рассмотрим сначала равновесие Ni/NiO :



и

$$\log p_{\text{O}_2} = -2 \log K_p^{\text{NiO}} = -10,68, \quad (2.31)$$

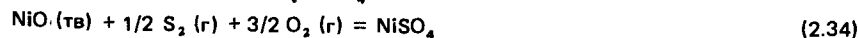
что дает вертикальную границу фаз на рис. 2.8. Аналогичным образом, для NiS_y (ж) ($y \approx 1$):



и

$$\log p_{\text{S}_2} = -6,87, \quad (2.33)$$

что дает горизонтальную границу на рис. 2.8. Следовательно, уравнения (2.31) и (2.33) определяют те условия для газовой фазы, при которых металлический никель стабилен. Аналогичным образом определяются другие границы фаз. Например, для равновесия NiO/NiSO_4



и

$$\log K_{2,34} = \log K_p^{\text{NiSO}_4} - \log K_p^{\text{NiO}} = 10,63, \quad (2.35)$$

что дает уравнение для границы фаз

$$\log p_{\text{S}_2} = 21,26 - 3 \log p_{\text{O}_2}. \quad (2.36)$$

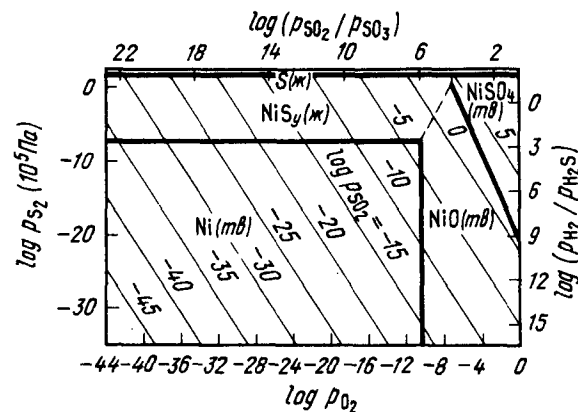


Рис. 2.8. Равновесия конденсированной фазы для системы Ni—O—S при 1250 К

Еще одной особенностью этих графиков являются налагающиеся изобары SO_2 , которые определяют те парциальные давления S_2 и O_2 , которые можно получить при фиксированном давлении SO_2 . Эти изобары получаются из равновесия



при

$$\log K_{2,37} = \log K_p^{SO_2} = 11,314, \quad (2.38)$$

что дает

$$\log p_{S_2} = -22,628 + 2 \log p_{SO_2} - 2 \log p_{O_2}. \quad (2.39)$$

Эти изобары имеют вид диагональных линий с наклоном -2 . Горизонтальная линия вблизи верхнего края графика показывает давление серы, при котором $S(ж)$ будет конденсироваться из газа. График подобного рода будет использоваться в следующих главах для интерпретации реакций металлов в сложных атмосферах.

Если на диаграммах стабильности существует значительная взаимная растворимость соседних фаз, то могут быть включены области растворов, как показано на рис. 2.9 [12]. (Следует обратить внимание на то, что оси ординат и абсцисс здесь поменялись местами по сравнению с рис. 2.8, а температура несколько ниже). Границы фаз на рис. 2.9 были вычислены, исходя из равновесий, подобных (2.31), (2.33) и (2.36), а границы областей растворов вычислены в предположении, что активности практически чистых веществ равны единице и активности веществ, присутствующих в незначительных количествах, служат некоторым предельным значениям. При построении графика на рис. 2.9 активность NiS была принята равной 10^{-2} в равновесии с практически чистым NiO , а активность NiO была принята равной 10^{-2} в равновесии с практически чистым NiS . Такие же приближения были сделаны и для других равновесий. Очевидно, что экспериментальные данные относительно степени взаимной растворимости фаз и активностей в растворе играют решающую роль при количественной интерпретации этих графиков.

В некоторых случаях при построении графиков стабильности оказываются более удобными иные координаты оси. Например, фазовое равновесие для системы $Ni-S-O$ на рис. 2.8 может быть так же хорошо представлено графиком зависимости $\log p_{O_2}$ от $\log p_{SO_3}$, поскольку задание этих двух параметров определяет $\log p_{S_2}$ в силу равновесия

Рис. 2.9. Диаграмма состояния системы Ni—O—S, на которой предполагается существование областей растворов между NiO , NiS и $NiSO_4$ [12]

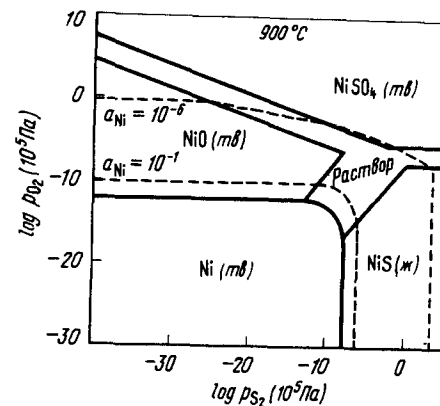


Рис. 2.10. Данные о стабильности системы Ni—O—S при 1250 К, выраженные в виде зависимости $\log p_{O_2}$ от $\log p_{SO_3}$

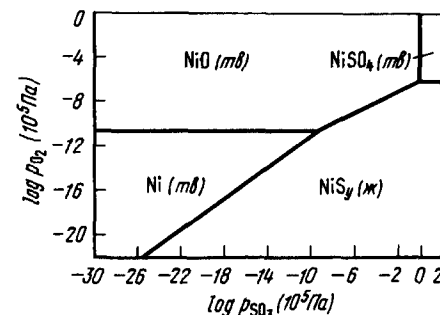
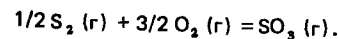
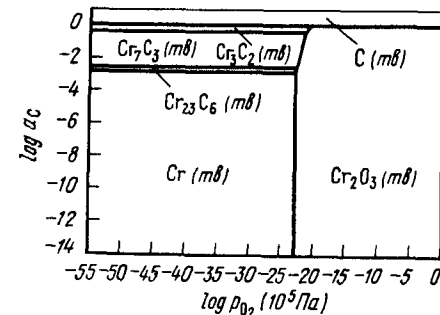


Рис. 2.11. Диаграмма состояния системы Cr—C—O при 1250 К



Равновесия, представленные на рис. 2.8, вновь построены на рис. 2.10 в других координатах. Подобный выбор координат особенно полезен при анализе случаев горячей коррозии, подобных наблюдаемому при окислении металла или сплава, покрытого сульфатом натрия, поскольку компоненты Na_2SO_4 могут быть взяты как Na_2O и SO_3 . Это явление будет рассмотрено в гл. 7.

Графики стабильности такого типа не ограничены применением лишь для системы металл — сера — кислород. В качестве примера на рис. 2.11 представлен график стабильности для системы Cr—C—O при 1250 К, когда активность углерода является важным параметром. Координатами служили $\log a_C$ и $\log p_{O_2}$, а построение и использование графиков в точности такие же, как в случае системы металл — сера — кислород. Применение графиков стабильности для ряда систем рассмотрены в [13, 14]; имеются собрания графиков для системы металл — сера — кислород [11] и для ряда металлов в сочетании с кислородом, серой, углеродом и азотом [15].

д. Двухмерные графики изотермической стабильности двух металлических компонент и одной неметаллической

При рассмотрении реакций однородных двойных сплавов с газами, содержащими смешанные окислители, термодинамическое описание равновесий конденсированных фаз усложняется добавлением активности или состава одной металлической компоненты как параметра. Однако прежде нужно рассмотреть равновесия конденсированных фаз, когда имеется только один окислитель. На рис. 2.12 показан график стабильности для системы Fe—Cr—O при 1300 °С [5]. Построение графика подобного типа требует как и в п. а, установления зависимости свободной энергии от состава для рассматриваемой системы, а затем оценки областей стабильности при заданной температуре путем минимизации свободной энергии системы, т.е. применения обычного построения касательных. Сравнительно мало экспериментальных данных о зависимости свободной энергии от составов в случае смешанных оксидных или сульфидных растворов, например $(Fe, Cr)_3O_4$ или $(Fe, Cr)_{1-x}S_x$, так что для получения соответствующих оценок приходится пользоваться различными способами моделирования [5, 16]. Кроме того, имеется мало данных относительно свободных энергий образования соединений четкой стехиометрии, таких как сульфидная шпинель $FeCr_2S_4$; для них необходимо получать оценки [16].

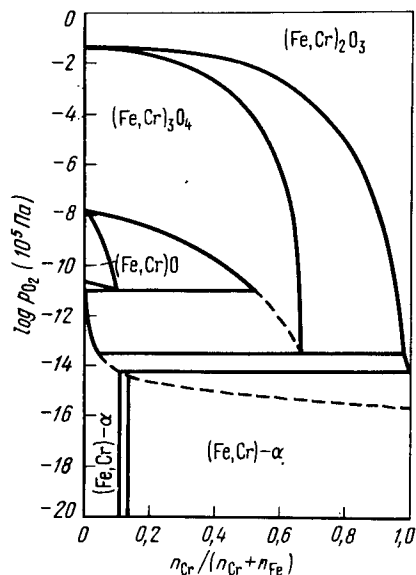


Рис. 2.12. Диаграмма состояния системы Fe—Cr—O при 1300 °С

Появление фаз переменного состава или таких промежуточных фаз, как шпинели, когда мольная доля данного металла, изменяется, весьма существенно. Как будет показано в следующем разделе, при наложении отдельных графиков для чистых металлов этими фазами следует пренебрегать. Например, при рассмотрении коррозии сплавов Fe—Cr в атмосферах S—O путем наложения графиков для Fe—S—O и Cr—S—O будут оставлены без внимания некоторые важные фазовые равновесия, а это возможно только при достаточно убедительном обосновании.

е. Трехмерные графики изотермической стабильности двух металлических и двух неметаллических компонент

Коррозия сплавов в газах, содержащих смешанные окислители, является наиболее важной проблемой. Правильный термодинамический подход к изучению проблемы подобного рода требует одновременного использования концепций, изложенных в пп. г и д. Это трудная задача, а отсутствие экспериментальных дан-

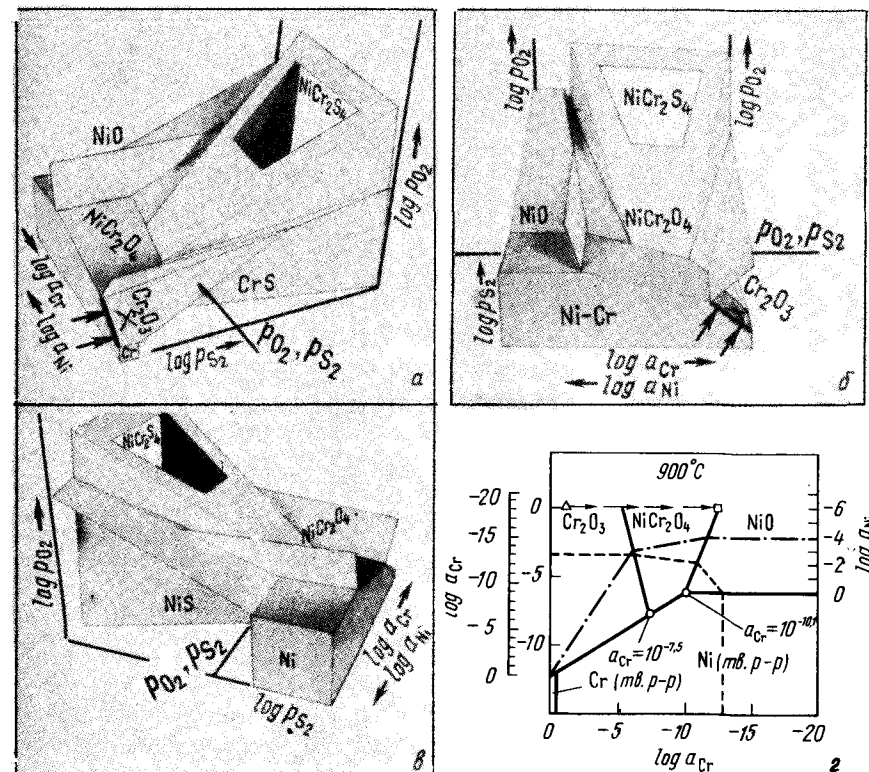


Рис. 2.13. Три вида (а, б, в) схематической трехмерной диаграммы для системы Ni—Cr—O—S (стержень, выступающий на диаграммах, показывает фазы, стабильные при фиксированном составе газа) и диаграмма состояния системы Ni—Cr—O (2) с линиями равной активности хрома (— — —) и никеля (— • —) (диаграмма 2 является обращенным вариантом передней плоскости вида (б) [12]; жирным шрифтом выделены фиксированные p_{O_2} и p_{S_2}

ных для тройных соединений служило препятствием для выполнения существенных расчетов такого типа. Исключением является работа [12], в которой построен упрощенный трехмерный график (зависимость между $\log p_{S_2}$, $\log p_{O_2}$ и $\log a_{Cr}$) для системы Ni—Cr—O (рис. 2.13).

Итак, рассмотрены основные типы термодинамических графиков, с помощью которых можно интерпретировать результаты экспериментов по высокотемпературной коррозии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Darken, L. S. and Gurry, R. W., *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953; Chapters 10 and 11
- 2 Gaskell, D. R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1981; Chapters 11 and 12
- 3 Hillert, M., The uses of Gibbs free energy-composition diagrams, in: *Lectures on the Theory of Phase Transformations*, ed. H. I. Aaronson, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1975
- 4 Kaufman, L. and Bernstein, H., Computer calculations of refractory metal phase diagrams, in: *Phase Diagrams, Materials Science and Technology*, Volume 1, ed. A. M. Alper, Academic Press, New York, 1970
- 5 Sticher, J. and Schmalzried, H., *Zur geometrischen Darstellung thermodynamischer Zustandsgrößen in Mehrstoffsystemen auf Eisenbasis*, Report, Institute für Theoretische Hüttenkunde und Angewandte Physikalische Chemie der Technischen Universität Clausthal, 1975
- 6 Shatynski, S. R., *Oxid. Metals*, **11**, 307, 1977
- 7 Shatynski, S. R., *Oxid. Metals*, **13**, 105, 1979
- 8 Gulbransen, E. A. and Jansson, S. A., in: *Heterogeneous Kinetics at Elevated Temperatures*, ed. G. R. Belton and W. F. Worrell, Plenum Press, New York, 1970
- 9 Wicks, C. E. and Block, F. E., Thermodynamic properties of 65 elements, their oxides, halides, carbides, and nitrides, *Bureau of Mines, Bulletin 605*, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1963
- 10 JANAF Thermochemical Tables, 1975 Supplement, *Reprint no. 60 from J. of Physical and Chemical Reference Data*, **4**, 1-175, 1975
- 11 Gulbransen, E. A. and Meier, G. H., Thermodynamic stability diagrams for condensed phases and volatility diagrams for volatile species over condensed phases in twenty metal-sulfur-oxygen systems between 1150 and 1450 K, *University of Pittsburgh, DOE Report on Contract no. DE-AC01-79-ET-13547*, May 1979
- 12 Giggins, C. S. and Pettit, F. S., *Oxid. Metals*, **14**, 363, 1980
- 13 Gulbransen, E. A. and Jansson, S. A., General concepts of oxidation and sulfidation reactions: a thermochemical approach, in: *High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and Its Compounds*, ed. Z. A. Foroulis, Electrochem. Soc., New York, 1970
- 14 Jansson, S. A. and Gulbransen, E. A., Thermochemical considerations of high temperature gas-solid reactions, in: *High Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments*, ed. S. A. Jansson and Z. A. Foroulis, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1973
- 15 Hemmings, P. L. and Perkins, R. A., Thermodynamic phase stability diagrams for the analysis of corrosion reactions in coal gasification/combustion atmospheres, *FP-539, Research Project 716-1, Interim Report*, December 1977, prepared by Lockheed Palo Alto Research Laboratories for Electric Power Research Institute, Palo Alto, California
- 16 Jacob, K. T., Rao, D. Bhogeswara and Nelson, H. G., *Oxid. Metals*, **13**, 25, 1979

ЛИТЕРАТУРА ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ

- 1 JANAF Thermochemical Data, including Supplements, Dow Chemical Co., Midland, Michigan; also *NSRDS-NBS 37*, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1971; Supplements 1974, 1975 and 1978
- 2 Schick, H., *Thermodynamics of Certain Refractory Compounds*, 2 volumes, Academic Press, New York, 1966
- 3 Wicks, C. E. and Block, F. E., Thermodynamic properties of 65 elements, their oxides, halides, carbides, and nitrides, *Bureau of Mines, Bulletin 605*, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1963
- 4 Hultgren, R., Orr, R. L., Anderson, P. D. and Kelley, K. K., *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Wiley, New York, 1967
- 5 Kubaschewski, O. and Alcock, C. B., *Metallurgical Thermochemistry*, 5th edition, Pergamon Press, Oxford, 1979
- 6 Wagman, D. D., and others, Selected values of chemical thermodynamic properties, elements 1 through 34, *NBS Technical Note 270-3*, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1968; elements 35 through 53, *NBS Technical Note 270-4*, 1969
- 7 Stern, K. H. and Weise, E. L. *High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part I. Sulfates*. National Standard Reference Data Series, National Bureau of Standards, no. 7, U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1966; *Part II. Carbonates*, 1969

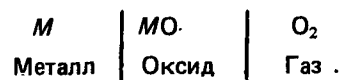
- 8 Stull, D. R. and Sinke, G. C., *Thermodynamic Properties of the Elements*, Monograph 18, Advances in Chemistry, American Chemical Society, Washington D.C., 1956
- 9 Mills, K. C., *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides, and Tellurides*, Butterworth, London, 1974
- 10 Dayhoff, M. O., Lippincott, E. R., Eck, R. V. and Nagarajan, G., *Thermodynamic Equilibrium in Prebiological Atmospheres of C, H, O, P, S, and Cl*, NASA SP-3040, 1964
- 11 Barin, I. and Knache, O., *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973; also Supplement, 1977

3. МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ

Ниже на типичных примерах полупроводниковых оксидов *n*- и *p*-типов описаны механизмы, с помощью которых осуществляется перенос ионов и электронов сквозь растущий оксидный слой. На основе такого подхода представлена классическая трактовка Вагнера скоростей окисления, определяемых ионной диффузией сквозь оксидный слой. Показано, как константа параболической скорости связана с такими фундаментальными свойствами, как парциальные ионные и электронные проводимости оксида и их зависимостью от химического потенциала металла или кислорода в оксиде. Наконец, рассмотрены механизмы, приводящие к наблюдению линейного и логарифмического законов скоростей.

Рассмотрение дефектной структуры упрощено в той мере, в какой это необходимо для понимания механизмов окисления. Исчерпывающий обзор теории дефектов представлен в [1], а современное состояние знаний о дефектных структурах многих оксидов описано в [2].

Из рассмотрения уравнения $M \text{ (тв)} + 0,5 \text{ O}_2 \text{ (г)} = MO \text{ (тв)}$ очевидно, что твердый продукт реакции (MO) должен разделять два реагента, как показано ниже:



Для того, чтобы реакция продолжалась дальше, один или оба реагента должны проникать сквозь окалину, т.е. через оксид должен переноситься либо металл к границе раздела оксид — газ и реагировать там, либо кислород — к границе оксид — металл и реагировать там.

Отсюда очевидно, что механизмы, с помощью которых реагенты могут проникать сквозь оксидный слой, являются важной составной частью механизма протекания высокотемпературного окисления. То же относится и к образованию и росту сульфидов и других подобных продуктов реакции.

Механизмы переноса

Поскольку все металлические оксиды и сульфиды имеют ионный характер, не имеет смысла рассматривать перенос через продукты реакции нейтральных металлических или неметаллических атомов. Имеется несколько механизмов для объяснения переноса ионов через ионные твердые тела и их можно подразделить на механизмы, относящиеся к стехиометрическим кристаллам и относящиеся к нестехиометрическим кристаллам. Фактически, хотя многие соединения принадлежат четко к той или иной группе, правильным будет считать, что во всех соединениях в той или иной мере присутствуют все возможные дефекты, но с преобладанием определенных типов в каждом конкретном случае.

Строго стехиометрические ионные соединения

В этих соединениях, представляющих один предельный случай, преобладающими являются дефекты Шоттки и Френкеля.

Дефекты Шоттки. Ионную подвижность объясняют существованием ионных вакансий. Для сохранения электронейтральности необходимо постулировать одинаковое число (или концентрацию) вакансий в обеих подрешетках — катионной и анионной. Дефекты подобного рода встречаются в галогенидах щелочных металлов. На рис. 3.1 показан пример для KCl . Поскольку вакансии существуют в обеих подрешетках, следует ожидать, что подвижны как анионы, так и катионы.

Дефекты Френкеля. Случай, когда подвижен только катион, можно объяснить в предположении, что анионная решетка совершенна, а катионная решетка содержит вакансии и атомы внедрения в равных концентрациях для сохранения электронейтральности кристалла в целом. Дефекты подобного рода обнаруживаются в галогенидах серебра. На рис. 3.2 приведен пример для $AgBr$. Катион в этом случае может свободно мигрировать как через вакансии, так и по механизму внедрения.

Однако очевидно, что ни один из этих дефектов не может быть использован для объяснения вещественного переноса в ходе реакций

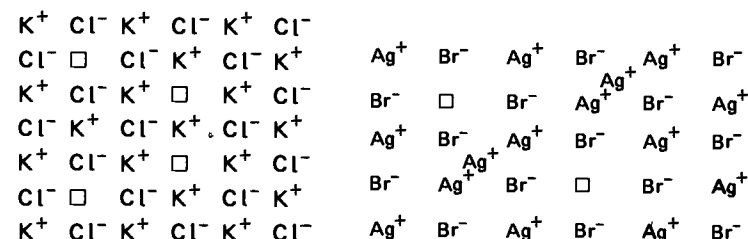


Рис. 3.1. Дефекты Шоттки в галогенидах щелочных металлов

Рис. 3.2. Дефекты Френкеля в галогенидах серебра

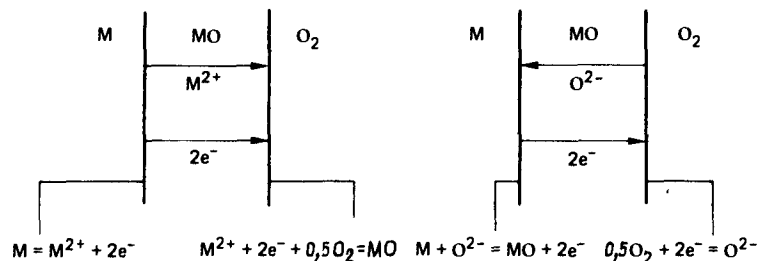


Рис. 3.3. Реакции на границах раздела и процессы переноса для механизмов высокотемпературного окисления в случаях подвижных катионов (а) и анионов (б)

окисления, поскольку никакая дефектная структура не обеспечивает механизма, за счет которого могут мигрировать электроны.

Если воспользоваться схематическим представлением процесса окисления, показанным на рис. 3.3, то ясно, что для развития реакции должны мигрировать либо нейтральные атомы, либо ионы и электроны. В этих случаях стадия переноса объединяет две реакции по границам фаз. Следует отметить, что имеется существенное различие между ростом окалина за счет миграции катионов и ее ростом за счет миграции анионов, а именно миграция катионов приводит к образованию окалина на поверхности раздела окалина — газ, а миграция анионов — на поверхности раздела металл — окалина.

Для объяснения одновременной миграции ионов и электронов необходимо принять, что оксиды и т.д., образующиеся во время окисления, являются нестехиометрическими соединениями.

Нестехиометрические ионные соединения

Под нестехиометрией понимают то, что соотношение атомов металла и неметалла точно не соответствует химической формуле, даже если соединение является электрически нейтральным. Это можно принять лишь в предположении, что либо анион, либо катион проявляет переменную валентность в своей подрешетке. Гораздо более вероятно, что переменной валентностью обладает металл, или катион.

Нестехиометрические ионные соединения классифицируются как полупроводники. Они могут обладать отрицательной или положительной проводимостью.

Полупроводники *n*-типа (отрицательные)

Эта классификация исходит из того, что электрический заряд переносится отрицательными носителями. Как показано ниже, это может быть обусловлено тем, что имеется избыток металла или дефицит неметалла.

Избыток металла

Химическая формула записывается так: $M_{1+\delta}O$. Показательным примером является оксид цинка ZnO . Для того чтобы в соединении мог находиться избыточный металл, необходимо постулировать существование катионов внедрения с таким же числом электронов в зоне проводимости. Эта структура может быть представлена так, как показано на рис. 3.4. Здесь и Zn^+ и Zn^{2+} показаны как возможные ионы внедрения. Катионная проводимость имеет место по междоузлиям, а электропроводность обусловлена наличием "избыточных" электронов, возбуждаемых в зону проводимости. Поэтому их называют "избыточными", или "квазисвободными", электронами.

Образование этого дефекта удобно представить как результат потери кислорода совершенным кристаллом ZnO ; оставшийся неспаренный ион Zn^{2+} покидает катионную решетку и входит в междоузлия, а два отрицательных заряда кислородного иона поступают в зону проводимости. Таким образом, одна ячейка кристалла ZnO разрушается, а образование дефекта может быть представлено, как:



с образованием $Zn_i^{''}$ — дважды заряженных атомов внедрения Zn , или



с образованием $Zn_i^{\bullet}$ — однократно заряженных атомов внедрения Zn . Эти процессы схематически изображены на рис. 3.5. Здесь используются обозначения Крёгера [1]: M_M — M -атом в M -узле; X_X — X -атом в X -узле; M_I — M -атом в междоузлии; X_I — X -атом в междоузлии; N_M — примесь N в M -узле; V_M — вакансия в M -узле; V_X — вакансии в X -узле; V_I — вакантное междоузлие; e' — электрон в зоне проводимости; h° — электронная дырка в зоне проводимости. Заряды дефектов измеряются относительно нормального занятого узла и обозначаются апострофами $\bullet$ и $'$ соответственно для положительных и отрицательных зарядов. Например, $Zn_i^{''}$ представляет собой двухвалентный

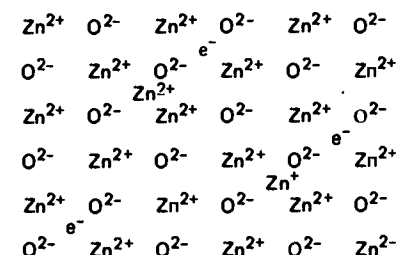


Рис. 3.4. Катионы внедрения и избыточные электроны в ZnO -полупроводнике *n*-типа с избытком металла

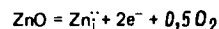
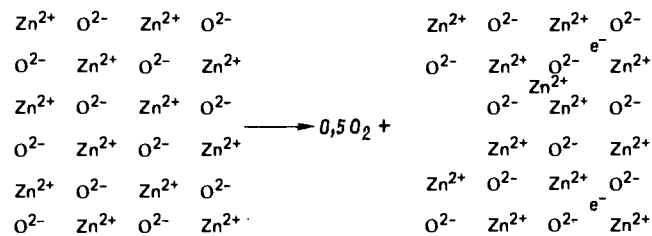


Рис. 3.5. Образование избыточного по металлу ZnO с избыточными электронами и ионами внедрения цинка; ионы Zn_i^{2+} из "совершенного" ZnO

ион цинка в междоузлии, который несет заряд +2 относительно обычного незанятого узла.

Указанные выше два равновесия приводят к термодинамической трактовке, дающей следующее соотношение для равновесия, отраженного уравнением (3.1):

$$K_{(3.1)} = a_{\text{Zn}_i^{2+}} a_e^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad (3.3)$$

или, поскольку эти дефекты присутствуют в виде весьма разбавленного раствора, можно принять, что это соответствует области, в которой выполняется закон Генри. Тогда, воспользовавшись концентрациями $C_{\text{Zn}_i^{2+}}$ и C_e , для этого равновесия можно записать:

$$K'_{(3.1)} = C_{\text{Zn}_i^{2+}} C_e^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}. \quad (3.4)$$

Если уравнение (3.1) описывает единственный механизм образования дефектов в ZnO, то

$$2 C_{\text{Zn}_i^{2+}} = C_e. \quad (3.5)$$

Следовательно, подставляя (3.5) в (3.4), получаем:

$$K'_{(3.1)} = 4 C_{\text{Zn}_i^{2+}}^3 p_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad \text{или}$$

$$C_{\text{Zn}_i^{2+}} = (K'_{(3.1)} / 4)^{1/3} p_{\text{O}_2}^{-1/6} = \text{const } p_{\text{O}_2}^{-1/6}, \quad (3.6)$$

$$\text{т.е. } C_e \sim p_{\text{O}_2}^{-1/6}. \quad (3.7)$$

Аналогично для реакции (3.2) получаем:

$$C_{\text{Zn}_i^{2+}} = C_e \sim p_{\text{O}_2}^{-1/4}. \quad (3.8)$$

Ясно, что каждый механизм характеризуется своей зависимостью концентрации дефектов от парциального давления кислорода. Поскольку электропроводность зависит от концентрации электронов зоны проводимости, измерения электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода должны служить для выявления связи между концентрацией дефектов и этим давлением, а также для выяснения типа преобладающего дефекта. Первоначальные эксперименты подобного типа, выполненные для интервала 500 и 700 °C [3], показали, что электропроводность подчиняется следующей зависимости от парциального давления кислорода: $\sim p_{\text{O}_2}^{[-1/4, 5 - (-1/5, 0)]}$.

Это свидетельствует о том, что ни один из механизмов образования дефектов не является преобладающим и что реальная структура может содержать как одно-, так и двукратно заряженные катионы внедрения.

Более поздней работой было подтверждено, что в ZnO существует значительный раствор атомов внедрения цинка; результаты различных исследований интерпретировались с привлечением нейтральных атомов внедрения цинка [4] и однократно заряженных ионов внедрения [5, 6]. В настоящее время отдают предпочтение второй интерпретации [2], хотя, исходя из измерений диффузии кислорода, было высказано предположение, что выше 1000 °C важную роль играют кислородные вакансии. В работе [2] сделан вывод, что в отношении ZnO пока нельзя достичь вполне согласованной интерпретации.

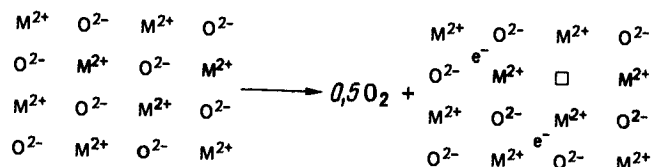
Расхождения результатов различных исследований относительно установления дефектной структуры часто можно объяснить наличием примесей в образце, особенно в случае соединений, характеризующихся лишь небольшими отклонениями от стехиометрии. По мере повышения чистоты имеющихся материалов целесообразно проводить повторные измерения.

Дефицит неметалла

Как отмечалось выше, свойства n -типа могут быть обусловлены дефицитом неметалла. Для оксидов это можно представить как разрядку и последующее испарение кислородного иона; электроны поступают в зону проводимости, а в анионной решетке возникает вакансия. Этот процесс показан на рис. 3.6 и его можно представить следующим образом:



Вакантный узел кислородного иона, окруженный положительными ионами, представляет собой узел с большим положительным зарядом, к которому может притянуться свободный электрон. Поэтому возможно объединение такой вакансии и свободных электронов:



$$O_O = V_O^{\bullet\bullet} + 2e^- + 0,5O_2$$

Рис. 3.6. Образование дефицитного по кислороду МО с вакансиями кислородных ионов и избыточными электронами из "совершенного" МО

$$V_O^{\bullet\bullet} + e' = V_O^{\bullet} \quad (3.10)$$

$$V_O^{\bullet} + e' = V_O \quad (3.11)$$

Следовательно, возможно существование одно- и двукратно заряженных вакансий, а также нейтральных вакансий.

Вопрос о зарядах дефектов не всегда очевиден и его следует рассматривать с точки зрения совершенной решетки. Если узел, который обычно занимает анион (O^{2-}), является вакантным, то в решетке в этом узле отсутствуют два отрицательных заряда по сравнению с нормальной решеткой. Поэтому вакантный анионный узел считается имеющим два положительных заряда по отношению к нормальной решетке. Естественно, что такой узел будет представлять энергетическую яму для электронов и поэтому он может захватывать электроны зоны проводимости; в результате этого относительный положительный заряд вакантного узла будет уменьшаться, как показано в (3.10) и (3.11).

Воспользовавшись соотношением между концентрациями анионных вакансий и электронов зоны проводимости, можно как это было сделано выше, вывести зависимость электропроводности от парциального давления кислорода. Для двукратно заряженных вакансий

$$\chi \sim C_{e'} \sim p_{O_2}^{-1/6}, \quad (3.12)$$

для однократно заряженных

$$\chi \sim C_e \sim p_{O_2}^{-1/4} \quad (3.13)$$

и для нейтральных

$$\chi \sim C_e, \text{ (не зависит от } p_{O_2} \text{)}. \quad (3.14)$$

Следует обратить внимание на то, что в (3.7), (3.8), (3.12) и (3.13) степень парциального давления кислорода является отрицательной. Это относится ко всем полупроводникам *p*-типа.

Полупроводники *p*-типа (положительные)

В этом случае заряд переносится положительными носителями. Это может быть обусловлено дефицитом металла или избытком неметалла (полупроводник с собственной проводимостью).

Дефицит металла

Полупроводник *p*-типа возникает в результате образования вакансий в катионной решетке вместе с электронными дырками, что и порождает проводимость. Формулу можно записать так: $M_{1-\delta}O$. Значение δ может изменяться в широких пределах: от 0,05 в случае $Fe_{0,95}O$ (вюстит) и 0,001 для NiO до очень малых отклонений в случае Cr_2O_3 и Al_2O_3 .

Возможность образования электронных дырок обусловлена способностью многих металлических ионов, особенно ионов переходных металлов, существовать в различных валентных состояниях. Чем ближе между собой различные валентные состояния по энергии ионизации, тем легче может происходить образование катионных вакансий по механизму дефицита металла *p*-типа.

Типичная структура оксидов такого класса представлена на рис. 3.7. Здесь в качестве примера взят NiO . Благодаря энергетически близким валентным состояниям катиона электрон сравнительно легко может переходить от Ni^{2+} к Ni^{3+} , в результате чего происходит обращение зарядов этих двух ионов. При этом узел Ni^{3+} предоставляет электрону положение с низкой энергией и его называют "электронной дыркой".

Образование подобной дефектной структуры можно легко интерпретировать, если рассмотреть взаимодействие решетки с кислородом, показанное на рис. 3.8.

На стадии *б* кислород хемосорбирует путем притяжения электрона из узла Ni^{2+} . Таким образом возникает Ni^{3+} , или дырка. На стадии *б* хемосорбированный кислород оказывается полностью ионизованным; благодаря этому образуется другая дырка, а ион Ni^{2+} выходит на поверхность для связи с O^{2-} и, таким образом, образует вакансию в катионной подрешетке. Обратите внимание на то, что в результате этого процесса образуется также дополнительная ячейка NiO на поверхности

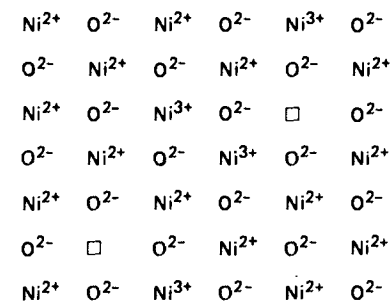
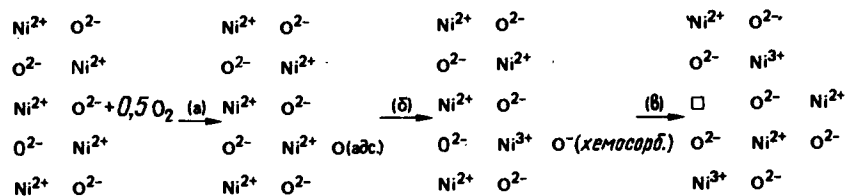


Рис. 3.7. Типичный дефицитный по металлу полупроводник *p*-типа NiO с катионными вакансиями и электронными дырками



(а) Адсорбция: $0,5 \text{O}_2 (г) = \text{O} (\text{адс.})$

(б) Хемосорбция: $\text{O} (\text{адс.}) = \text{O}^- (\text{хемосорб.}) + h^\circ$

(в) Ионизация: $\text{O}^- (\text{хемосорб.}) = \text{O}_0 + V_{\text{Ni}}'' + h^\circ$

Общая реакция: $0,5 \text{O}_2 = \text{O}_0 + V_{\text{Ni}}'' + 2h^\circ$

Рис. 3.8. Образование дефицитного по металлу полупроводника р-типа с катионными вакансиями и электронными дырками путем внедрения кислорода в "совершенную" решетку

оксида, что должно отражаться в изменениях плотности, если бы удалось выполнить достаточно чувствительные измерения.

Этот процесс можно представить уравнением



константу равновесия для которого можно записать, как показано ниже, если принять, что уравнение (3.15) отражает единственный механизм образования дефектов и что они подчиняются закону Генри:

$$\frac{C_{h^\circ}^2 C_{V_{\text{Ni}}''}}{V_{\text{Ni}}''} = K \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (3.16)$$

Из стехиометрии следует, что для электрической нейтральности

$$C_{h^\circ} = 2 C_{V_{\text{Ni}}''}, \text{ следовательно:}$$

$$C_{h^\circ} = \text{const} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (3.17)$$

Предполагается, что электропроводность должна изменяться пропорционально концентрации электронных дырок и корню степени 1/6 из парциального давления кислорода. Однако еще одна возможность заключается в том, что катионная вакансия может быть связана с электронной дыркой, т.е. в NiO Ni^{3+} может быть постоянно связан с Ni -вакансией. В таком случае образование вакансий и электронных дырок при окислении может иметь вид:



при этом

$$C_{h^\circ} = \text{const} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (3.19)$$

Экспериментальные результаты в отношении зависимости электропроводности от парциального давления кислорода подтвердили, что в

NiO существуют оба типа дефектов [2, 3, 8–11]. Очевидно, что уравнения (3.15) и (3.18) связаны уравнением

$$V_{\text{Ni}}'' + h^\circ = \tilde{V}_{\text{Ni}}' \quad (3.20)$$

Поскольку концентрация дважды заряженных вакансий должна возрастать пропорционально $p_{\text{O}_2}^{1/6}$, а концентрация однократно заряженных — пропорционально $p_{\text{O}_2}^{1/4}$, следует ожидать, что дважды заряженные вакансии будут преобладать при низких парциальных давлениях кислорода, а однократно заряженные вакансии — при высоких. Таким образом, следует ожидать, что электропроводность будет изменяться как корень степени 1/6 при низких парциальных давлениях и как корень степени 1/4 при высоких парциальных давлениях согласно уравнениям (3.17) и (3.19) соответственно. Имеются некоторые данные, подтверждающие этот вывод [12, 13, 23].

Необходимо отметить, что в уравнениях (3.17) и (3.19) степень парциального давления кислорода положительна. Это свойственно всем полупроводниковым оксидам р-типа.

Полупроводники с собственной проводимостью

Существуют оксиды иного типа, которые, хотя и весьма близки к стехиометрии, обладают относительно высокой электропроводностью, не зависящей от парциального давления кислорода. Подобные свойства типичны для так называемых "собственных", или "переходных" полупроводников, когда концентрация электронных дефектов намного превышает концентрацию ионных дефектов, а равновесие электронных дефектов может быть представлено возбуждением электрона из валентного состояния в зону проводимости, что дает "квазисвободный" электрон и электронную дырку согласно соотношению

$$\text{Нет носителей} = h^\circ + e' \quad (3.21)$$

Оксид CuO ведет себя таким образом при 1000°C . К этому классу относится очень небольшое число оксидов, и он не столь важен для первоначального изучения проблемы высокотемпературного окисления металлов.

Скорости окисления

Выше было показано, что для того, чтобы процесс окисления продолжался в условиях, когда два реагирующих вещества разделены продуктом реакции, необходимо принять, что процессы ионного и электронного переносов сквозь оксид сопровождаются реакциями ионизации на границах фаз и образованием нового оксида в зоне, положение которой зависит от того, переносятся ли сквозь оксидный слой катионы или анионы.

Приняв эту очень простую модель и сделав дополнительные упрощающие предположения, Вагнер [14] смог развить свою теорию высоко-

температурного окисления металлов. Фактически эта теория описывает закономерности окисления только для случая, когда кинетика определяется диффузией ионов, причем в весьма идеализированных условиях. Прежде чем перейти к выводу уравнений Вагнера, необходимо выявить особенности определяемого диффузией окисления. Этой цели служит приведенный ниже упрощенный подход.

Упрощенное рассмотрение окисления,

определяемого диффузией

Если принять, что ионный перенос сквозь растущий оксидный слой определяет скорость окалинообразования и что термодинамическое равновесие устанавливается на каждой поверхности раздела, то этот процесс можно проанализировать следующим образом. Катионный поток наружу $j_{M^{2+}}$ равен и противоположен потоку катионных дефектов внутрь (здесь вакансий). Эта модель показана на рис. 3.9. Таким образом,

$$j_{M^{2+}} = -j_{V_M} = D_{V_M} (C'_{V_M} - C''_{V_M}) / x, \quad (3.22)$$

где x — толщина оксида; D_{V_M} — коэффициент диффузии катионных вакансий; C'_{V_M} и C''_{V_M} — концентрации вакансий на границах раздела соответственно окалина — газ и окалина — металл. Поскольку на каждой поверхности раздела существует термодинамическое равновесие, величина $(C'_{V_M} - C''_{V_M})$ постоянна, откуда

$$j_{V_M} = \text{const} (dx/dt) = D_{V_M} (C''_{V_M} - C'_{V_M}) / x, \quad (3.23)$$

т.е. $dx/dt = k' / x$, где

$$k' = D_{V_M} (C''_{V_M} - C'_{V_M}) / \text{const}. \quad (3.24)$$

Интегрируя и учитывая, что $x=0$ при $t=0$, получим

$$x^2 = 2 k' t, \quad (3.25)$$

т.е. выполняется обычный параболический закон скорости.

Далее, поскольку было показано, что концентрация катионных вакансий связана с парциальным давлением кислорода таким образом:



Рис. 3.9. Упрощенная модель окисления, контролируемого диффузией

$$C_{V_M} = \text{const } p_{O_2}^{1/n},$$

можно установить, как изменяется константа параболического закона при изменении парциального давления кислорода:

$$k' \sim [(p''_{O_2})^{1/n} - (p'_{O_2})^{1/n}]. \quad (3.26)$$

Обычно p'_{O_2} пренебрежимо мало по сравнению с p''_{O_2} , поэтому можно считать:

$$k' \sim (p''_{O_2})^{1/n}. \quad (3.27)$$

Теория окисления Вагнера

На рис. 3.10 приведена общая картина условий, которые будут установлены ниже и при которых данная теория верна [14]. Принят ряд следующих предположений:

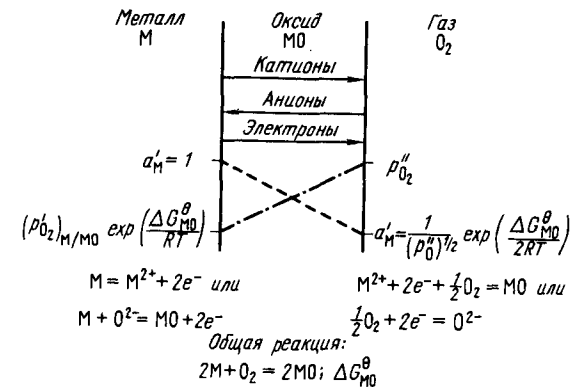


Рис. 3.10. Схема образования окалины согласно модели Вагнера

1. Оксидный слой представлен плотной, идеально прилегающей окалиной.
2. Миграция ионов или электронов сквозь окалину является определяющим кинетику процессом.
3. Термодинамическое равновесие устанавливается на обеих поверхностях раздела металл — окалина и окалина — газ.
4. Оксидная окалина лишь незначительно отклоняется от стехиометрии.
5. Термодинамическое равновесие устанавливается локально вдоль всей окалины.
6. Толщина окалины велика по сравнению с теми расстояниями, на которых сказывается воздействие объемного разряда (электрический двойной слой).

7. Растворимость кислорода в металле можно пренебречь

Предполагается, что на поверхностях раздела металл — окалина и окалина — газ устанавливается термодинамическое равновесие. Отсюда следует, что поперек слоя окалины возникают градиенты активности как металла, так и неметалла (кислорода, серы и так далее). Поэтому ионы металла и ионы кислорода будут стремиться мигрировать через окалину в противоположных направлениях. Так как эти ионы заряжены, подобная миграция приведет к возникновению электрического поля в окалине, а последнее вызовет перенос электронов сквозь окалину от металла в атмосферу. Поэтому относительные скорости миграции катионов, анионов и электронов уравниваются таким образом, чтобы в результате ионной миграции не было переноса общего заряда.

Будучи заряженными частицами, ионы должны реагировать на градиенты как химического, так и электрического потенциалов, которые совместно создают движущую силу ионной миграции.

На частицу i , переносящую заряд Z_i в положении, где градиент химического потенциала равен $\partial \mu_i / \partial x$, а градиент электрического потенциала равен $\partial \varphi / \partial x$, действует сила $\partial \mu_i / \partial x + Z_i F (\partial \varphi / \partial x)$, Дж/(моль·см), или, Дж/(частица·см):

$$\frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \quad (3.28)$$

где N_A — число Авогадро; F — постоянная Фарадея, Кл/моль. Двигаясь сквозь ионную решетку под действием постоянной силы, ион быстро приобретает постоянную скорость, известную как установившаяся дрейфовая скорость. Значение установившейся дрейфовой скорости, когда на ион действует единичная сила, известно как подвижность B_i частиц. Следовательно, поток под действием силы, определяемой уравнением (3.28), равен, частиц/(см²·с):

$$j_i = c_i B_i \frac{1}{N_A} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right), \quad (3.29)$$

где c_i — концентрация i , частиц/см³. Иначе поток равен, моль/(см²·с):

$$j_i = - \frac{c_i B_i}{N_A^2} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right). \quad (3.30)$$

Подвижность и парциальная электропроводность вещества связаны между собой

$$c_i B_i = \sigma_i / Z_i^2 e^2, \quad (3.31)$$

где σ_i — парциальная электропроводность i ; e — заряд электрона. Поэтому

$$j_i = - \frac{\sigma_i}{Z_i^2 F^2} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} + Z_i F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right). \quad (3.32)$$

Уравнением (3.32) можно воспользоваться для описания потока катионов, анионов или электронов сквозь оксидный слой. Благодаря своим различным подвижностям отдельные вещества стремятся двигаться с разными скоростями, однако это создало бы электрические поля, которые противодействовали бы подобной независимости. Фактически эти три вида частиц мигрируют со скоростями, определяемыми условием сохранения электронейтральности в окалине в целом, т.е. в оксидной окалине нигде не должно быть чистого заряда. Это условие обычно достигается благодаря очень высокой подвижности электронов или электронных дефектов.

Оригинальный подход Вагнера касается катионов, анионов и электронов. Однако большинство оксидов и сульфидов характеризуется высокой электронной подвижностью, а подвижности катионов и анионов обычно отличаются на несколько порядков величины. Поэтому можно пренебречь миграцией более медленно движущихся ионных частиц, и это в какой-то мере упростит рассмотрение.

Наиболее часто встречающийся случай относится к оксидам и сульфидам, в которых подвижными частицами являются катионы и электроны. Если через Z_c и Z_e обозначить соответственно заряды катионов и электронов и воспользоваться уравнением (3.32), то для соответствующих потоков получим:

$$j_c = - \frac{\sigma_c}{Z_c^2 F^2} \left(\frac{\partial \mu_c}{\partial x} + Z_c F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (3.33)$$

$$j_e = - \frac{\sigma_e}{Z_e^2 F^2} \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial x} + Z_e F \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right). \quad (3.34)$$

Условие электронейтральности записывается так:

$$Z_c j_c + Z_e j_e = 0. \quad (3.35)$$

Воспользовавшись уравнениями (3.33), (3.34) и (3.35), можно исключить $\partial \varphi / \partial x$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = - \frac{1}{F (\sigma_c + \sigma_e)} \left[\frac{\sigma_c}{Z_c} \frac{\partial \mu_c}{\partial x} + \frac{\sigma_e}{Z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right]. \quad (3.36)$$

Подставляя уравнение (3.36) в (3.33), получаем для потока катионов:

$$j_c = - \frac{\sigma_c \sigma_e}{Z_c^2 F^2 (\sigma_c + \sigma_e)} \left[\frac{\partial \mu_c}{\partial x} - \frac{Z_c}{Z_e} \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right]. \quad (3.37)$$

Поскольку заряд $Z_e = -1$, уравнение (3.37) приобретает вид

$$j_c = - \frac{\sigma_c \sigma_e}{Z_c^2 F^2 (\sigma_c + \sigma_e)} \left[\frac{\partial \mu_c}{\partial x} + Z_c \frac{\partial \mu_e}{\partial x} \right]. \quad (3.38)$$

Ионизация металла M записывается так: $M = M^{Z_c} + Z_c e$. Отсюда следует, что в условиях равновесия

$$\mu_M = \mu_c + Z_c \mu_e. \quad (3.39)$$

Следовательно, из уравнений (3.38) и (3.39)

$$j_c = -[\sigma_c \sigma_e / Z_c^2 F^2 (\sigma_c + \sigma_e)] (\partial \mu_M / \partial x). \quad (3.40)$$

Уравнение (3.40) является выражением для катионного потока в любом месте окислы; здесь σ_c , σ_e и $\partial \mu_M / \partial x$ — мгновенные значения в данном месте. Поскольку все эти величины могут изменяться в зависимости от положения в окисле, необходимо проинтегрировать уравнение (3.40) с целью определения j_c в зависимости от толщины окислы x и измеримых химических потенциалов металла на границах раздела металл — окисла μ'_M и окисла — газ μ''_M , а именно:

$$j_c = - \frac{1}{Z_c^2 F^2 x} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \frac{\sigma_c \sigma_e}{\sigma_c + \sigma_e} d\mu_M.$$

или поток моль/(см²·с)

$$j_c = \frac{1}{Z_c^2 F^2 x} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \frac{\sigma_c \sigma_e}{\sigma_c + \sigma_e} d\mu_M. \quad (3.41)$$

Если концентрация металла в оксидной окисле равна C_M , моль/см³, то поток может быть выражен как

$$j_c = C_M dx/dt. \quad (3.42)$$

где x — толщина оксидной окислы. Параболический закон скорости обычно записывается так:

$$dx/dt = k' / x', \quad (3.43)$$

где k' — константа параболической скорости, см²/с.

После сравнения уравнений (3.41), (3.42) и (3.43) константу параболической скорости можно выразить так:

$$k' = \frac{1}{Z_c^2 F^2 C_M} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \frac{\sigma_c \sigma_e}{\sigma_c + \sigma_e} d\mu_M. \quad (3.44)$$

Аналогичный подход в случае, когда анионы являются более подвижными, чем катионы, т.е. когда миграцией катионов можно пренебречь, дает:

$$k' = \frac{1}{Z_a^2 F^2 C_X} \int_{\mu'_X}^{\mu''_X} \frac{\sigma_a \sigma_e}{\sigma_a + \sigma_e} d\mu_X, \quad (3.45)$$

где σ_a — парциальная электропроводность анионов; X — неметалл, т.е. кислород или сера.

Вообще, установлено, что число переноса электронов или электронных дефектов близко к единице и по сравнению с ним числа переноса катионов или анионов пренебрежимо малы. В этих случаях уравнения (3.44) и (3.45) сводятся соответственно к выражениям, см²/с:

$$k' = \frac{1}{Z_c^2 F^2 C_M} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} \sigma_c d\mu_M \quad (3.46)$$

и

$$k' = \frac{1}{Z_a^2 F^2 C_X} \int_{\mu'_X}^{\mu''_X} \sigma_a d\mu_X. \quad (3.47)$$

Подвижность B_i и коэффициент диффузии D_i частиц i связаны уравнением Нернста — Эйнштейна:

$$D_i = B_i kT, \quad (3.48)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура. Подставляя уравнение (3.31), получаем

$$D_i = kT \sigma_i / Z_i^2 e^2 c_i, \quad (3.49)$$

где c_i — концентрация, частиц/см³. Отсюда

$$D_i = RT / Z_i^2 F^2 C_i, \quad (3.50)$$

где C_i — концентрация, моль/см³.

Следовательно, воспользовавшись уравнениями (3.46), (3.48) и (3.49) для константы параболической скорости, получаем, см²/с:

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu'_M}^{\mu''_M} D_M d\mu_M \quad (3.51)$$

и

$$k' = \frac{1}{RT} \int_{\mu'_X}^{\mu''_X} D_X d\mu_X, \quad (3.52)$$

где D_M , D_X — коэффициенты диффузии в окисле для металла M и неметалла X соответственно. Уравнения (3.51) и (3.52) записаны в тех переменных, которые могут быть сравнительно легко измерены,

хотя и предполагается, что коэффициент диффузии зависит от химического потенциала частиц.

Итак, чтобы иметь возможность вычислить значения константы параболической скорости, необходимо знать соответствующий коэффициент диффузии в зависимости от химического потенциала подвижных частиц. Подобные данные часто отсутствуют или являются неполными. Кроме того, обычно бывает легче измерить непосредственно константу параболической скорости, чем выполнять эксперименты по измерению диффузионных характеристик. Поэтому реальное значение анализа Вагнера заключается в том, что он обеспечивает полное феноменологическое понимание процесса высокотемпературного окисления в заданных условиях.

Теперь можно проверить предсказания теории Вагнера для оксидов n - и p -типа, в которых подвижными частицами являются катионы. Первый класс явлений представлен ZnO и окислением цинка.

Дефектная структура оксида цинка включает ионы внедрения цинка и избыточные, или квазисвободные, электроны в соответствии с уравнениями (3.1) и (3.2).

Предполагается, что парциальная проводимость ионов внедрения цинка должна зависеть от их концентрации. Как показано выше, предполагается, что она будет таким образом зависеть от парциального давления кислорода:

$$\sigma_{Zn_i^{..}} \sim C_{Zn_i^{..}} \sim p_{O_2}^{-1/6} \quad (3.53)$$

$$C_{Zn_i^{\circ}} \sim p_{O_2}^{-1/4}, \quad (3.54)$$

т.е.

$$\sigma_{Zn_i^{..}} = \text{const} \cdot p_{O_2}^{-1/6} \quad (3.55)$$

$$\sigma_{Zn_i^{\circ}} = \text{const} \cdot p_{O_2}^{-1/4}. \quad (3.56)$$

Поскольку ZnO характеризуется лишь небольшими отклонениями от стехиометрии,

$$\mu_{Zn} + \mu_O = \mu_{ZnO} \approx \text{const}. \quad (3.57)$$

Итак,

$$\mu_O = 0,5 \mu_{O_2}^{\theta} + 0,5 RT \ln p_{O_2}, \quad (3.58)$$

поэтому

$$0 = d\mu_{Zn} + 0,5 RT d \ln p_{O_2} \quad (3.59)$$

и

Воспользовавшись уравнениями (3.46), (3.55) и (3.58), получаем

$$k_{ZnO} = -\text{const} \int_{p_{O_2}''}^{p_{O_2}'} p_{O_2}^{-1/6} d \ln p_{O_2} = -\text{const} \int_{p_{O_2}''}^{p_{O_2}'} p_{O_2}^{-1/6} dp_{O_2},$$

и после интегрирования

$$k_{ZnO} = \text{const}' [(1/p_{O_2}')^{1/6} - (1/p_{O_2}'')^{1/6}]. \quad (3.60)$$

В противном случае, воспользовавшись уравнениями (3.46) и (3.56), получим:

$$k_{ZnO} = \text{const}'' [(1/p_{O_2}')^{1/4} - (1/p_{O_2}'')^{1/4}]. \quad (3.61)$$

Обычно p_{O_2}'' намного больше p_{O_2}' и поэтому следует ожидать, что константа параболической скорости для цинка должна быть практически независимой от приложенного извне парциального давления кислорода независимо от относительного присутствия $Zn_i^{..}$ и Zn_i° .

Аналогичным образом может быть рассмотрено окисление кобальта до CoO. CoO является полупроводником p -типа с дефицитом металла, в котором образуются катионные вакансии и электронные дырки [15, 16] в соответствии с



$$K = C_{V_{Co}'} C_{h^{\circ}} p_{O_2}^{-1/2}.$$

Исключая дефекты, обусловленные примесями и любым вкладом собственных электронных дефектов, из уравнения (3.62) получаем, что для сохранения как стехиометрии, так и электронейтральности необходимо, чтобы

$$C_{V_{Co}'} = C_{h^{\circ}} \sim p_{O_2}^{1/4} \quad (3.63)$$

и, следовательно, катионная парциальная проводимость

$$\sigma_{Co} \sim p_{O_2}^{1/4}. \quad (3.64)$$

Таким образом, подставляя уравнение (3.64) в уравнение (3.47), получаем для константы параболического окисления (для случая Co, ожидаемого до CoO):

$$k'_{Co} \sim \int_{p_{O_2}''}^{p_{O_2}'} p_{O_2}^{1/4} d \ln p_{O_2}, \quad (3.65)$$

или

$$k'_{Co} \sim \int_{p_{O_2}'}^{p_{O_2}''} p_{O_2}^{-3/4} dp_{O_2}. \quad (3.65a)$$

После интегрирования

$$k'_{\text{Co}} \sim [(p''_{\text{O}_2})^{1/4} - (p'_{\text{O}_2})^{1/4}]. \quad (3.66)$$

В уравнении (3.66) величиной p'_{O_2} для равновесия между Co и CoO можно пренебречь по сравнению с p''_{O_2} в атмосфере. Это вполне обоснованно, поскольку диффузионные ограничения скорости реакции окисления достигаются только в таких условиях, когда p''_{O_2} достаточно велико, ибо в противном случае скорость реакции будет определяться поверхностными реакциями или переносом через газовую фазу.

При таком предположении уравнение (3.66) упрощается до

$$k'_{\text{Co}} \sim (p''_{\text{O}_2})^{1/4}. \quad (3.67)$$

Можно также предположить существование двукратно заряженных катионных вакансий в соответствии с уравнением



откуда

$$K = C_{V''_{\text{Co}}} \cdot C_{h^\circ}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{-1/2}.$$

Если бы преобладали эти дефекты, то из тех же соображений следовало бы ожидать такую зависимость константы параболической скорости для окисления кобальта от парциального давления кислорода:

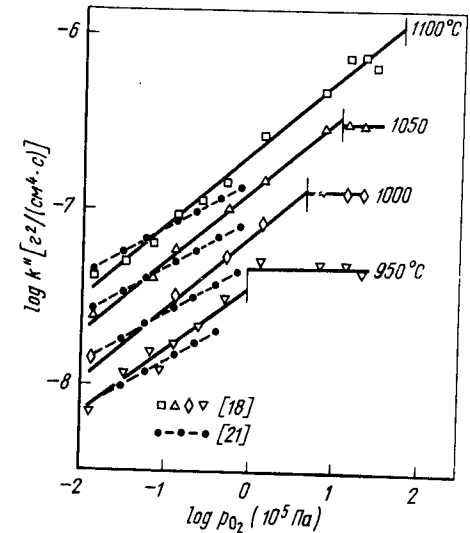
$$k'_{\text{Co}} \sim (p''_{\text{O}_2})^{1/6}. \quad (3.69)$$

Измерения электропроводности CoO в зависимости от парциального давления кислорода [15] показали, что модель двукратно заряженной вакансии в соответствии с уравнением (3.68) остается верной вплоть до значений парциального давления кислорода порядка 10^{-3} кПа. При более высоких давлениях верна модель однократно заряженной вакансии согласно уравнению (3.62). Поскольку парциальное давление кислорода, при котором происходит это изменение, низкое, можно полагать, что растущая на кобальте окалина CoO должна содержать преимущественно дефекты в соответствии с уравнением (3.62), за исключением очень тонкого слоя, непосредственно контактирующего с металлом. Его влиянием можно пренебречь.

Итак, если кобальт окисляется в таких атмосферах, когда парциальное давление кислорода существенно превосходит 10^{-3} кПа можно полагать, что константа скорости будет пропорциональна $p_{\text{O}_2}^{1/4}$. (Обратите внимание, что параболическое окалинообразование имеет место только при условии $p_{\text{O}_2} \gg 10^{-3}$ кПа).

Окисление кобальта было исследовано [17, 18] в определенной области парциальных давлений кислорода и температур. График зависимости $\log k'_{\text{Co}}$ от $\log p_{\text{O}_2}$ оказался представленным семейством прямых с наклоном 1/3,1 вместо ожидавшегося 1/4. Эти результаты представле-

Рис. 3.11. Зависимость константы параболической скорости от парциального давления кислорода и температуры для окисления кобальта [18, 21]



ны не рис. 3.11, и их можно объяснить присутствием в CoO также нейтральных катионных вакансий. Нейтральные катионные вакансии образуются в соответствии с уравнением:



Важно иметь в виду, что, поскольку их образование не связано с электрическими дефектами, присутствие нейтральных вакансий нельзя обнаружить с помощью измерений электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода. Однако нейтральные вакансии могут влиять и фактически влияют на диффузию катионов, и если уравнение (3.70) описывает главную часть дефектообразования в CoO, то можно полагать, что коэффициент диффузии кобальта и константа параболической скорости изменяются таким образом:

$$D_{\text{Co}} \sim p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (3.71a)$$

$$k_{\text{Co}} \sim p_{\text{O}_2}^{1/2}, \quad (3.71b)$$

Показанные на рис. 3.11 результаты, из которых следует, что показатель степени равен 1/3,1, свидетельствуют о том, что в CoO существенными частицами являются однократно заряженные и нейтральные вакансии. Из рис. 3.11 можно также видеть, что как только кислородный потенциал атмосферы превысит тот, при котором может образоваться Co_3O_4 , константа параболической скорости становится нечувствительной к внешнему парциальному давлению кислорода.

В качестве еще одного примера того, как присутствие дефектов

различных типов может влиять на результаты, рассмотрим окисление меди до Cu_2O . Cu_2O — это полупроводник p -типа с дефицитом металла, в котором образуются катионные вакансии и электронные дырки.

Образование этих дефектов можно описать уравнением



Однако вакансии и электронные дырки могут также объединяться с образованием незаряженных вакансий меди в соответствии с уравнением



В противном случае образование нейтральных катионных вакансий можно представить, объединяя уравнения (3.72) и (3.73):



Следуя таким же путем, как и в случае CoO , получаем, что если уравнение (3.72) представляет дефектную структуру Cu_2O , то константа параболической скорости окисления меди до Cu_2O должна изменяться таким образом:

$$k''_{\text{Cu}} \sim p_{\text{O}_2}^{1/8} \quad (3.75)$$

В противном случае, если дефектная структура описывается уравнением (3.74), т.е. если преобладают нейтральные катионные вакансии, то соотношение для константы параболической скорости должно быть таким:

$$k''_{\text{Cu}} \sim p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (3.76)$$

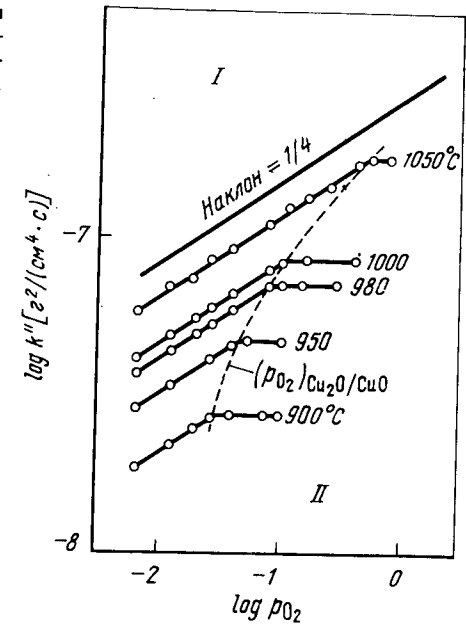
Результаты исследований окисления Cu до Cu_2O в интервале температур и парциальных давлений кислорода [19, 20] приведены на рис. 3.12. Из этих данных следует, что показатель степени очень близок к $1/4$, т.е. преобладающими дефектами в Cu_2O являются нейтральные катионные вакансии.

Более полная проверка механизма и трактовки Вагнера была выполнена в работах [21–23]. Получены значения коэффициента диффузии никеля в NiO и кобальта в CoO из измерений константы параболической скорости окисления. Эта константа может быть выражена как (3.51) т.е., зная зависимость коэффициента диффузии D_M от химического потенциала $M \mu_M$, можно вычислить k' . Однако легче измерить парциальное давление кислорода, чем химический потенциал металла, и уравнение (3.51) можно соответствующим образом преобразовать. Например, если оксид металла образуется в соответствии с общим уравнением



Рис. 3.12. Зависимость константы параболической скорости от парциального давления кислорода и температуры для окисления меди [19, 20]:

I — однослойная окалина; II — двухслойная окалина



то в предположении, что отклонения от стехиометрии малы и, следовательно, химический потенциал $M_2\text{O}_{Z_c}$ постоянный, получаем:

$$2 \mu_M + Z_c \mu_{\text{O}} = \mu_{M_2\text{O}_{Z_c}} = \text{const.} \quad (3.78)$$

Отсюда, поскольку $\mu_{\text{O}} = 0,5 (\mu_{\text{O}_2}^\theta + RT \ln p_{\text{O}_2})$, имеем

$$d\mu_M = -(Z_c/4) RT d \ln p_{\text{O}_2} \quad (3.79)$$

Подставляя уравнение (3.73) в (3.51), получаем

$$k' = \frac{Z_c}{4} \int_{p_{\text{O}_2}'}^{p_{\text{O}_2}''} D_M d \ln p_{\text{O}_2} \quad (3.80)$$

Трудность использования уравнения (3.80) для расчета значений k' заключается в необходимости знать, как зависит D_M от концентрации дефектов и, следовательно, от кислородного потенциала.

В работе [23] это затруднение преодолено путем использования дифференциальной формы уравнения (3.80) в отношении внешнего парциального давления кислорода, поскольку значение p_{O_2}' остается постоянным за счет равновесия на границе раздела металл — окалина, а именно

$$dk'/d \ln p''_{O_2} = (Z_c/4) D_M. \quad (3.81)$$

Следовательно, если величина k' измеряется в зависимости от внешнего парциального давления кислорода p_{O_2} при постоянной температуре, то D_M можно получить из наклона графика зависимости k' от $\ln p''_{O_2}$. В работе [23] коэффициент диффузии никеля в NiO в зависимости от парциального давления кислорода определен именно таким путем. Результаты измерений показали, что D_{Ni} пропорционален $p_{O_2}^{1/6}$ при 1000 °C, $p_{O_2}^{1/4}$ при 1300 °C и $p_{O_2}^{1/3,5}$ при 1400 °C. Это свидетельствует о том, что при 1000 °C преобладают двукратно заряженные вакансии, при 1300 °C — однократно заряженные, а при более высоких температурах — нейтральные.

В [21, 22] этот метод применен к системе Co—O, поскольку в этом случае дефектная структура хорошо известна, а коэффициент самодиффузии кобальта был точно измерен с помощью радиоактивных изотопов [24, 25].

Диски кобальта окисляли в интервале от 900 до 1300 °C и при давлении кислорода от 0,1 Па до 0,1 МПа [21]. Полученный график зависимости k'' от $\log p_{O_2}$ оказался искривленным, откуда в соответствии с уравнением (3.81) следует, что k'' изменяется при изменении парциального давления кислорода. Наклон кривой $dk''/d \log p_{O_2}$ был использован для получения значений D_{Co} , что послужило убедительной демонстрацией правильности предложенного Вагнером анализа параболического окисления, как показано ниже: результаты, полученные с радиоактивными изотопами, см²/с: $D_{Co} = 0,0052 \exp(-19200/T)$ [24], $D_{Co} = 0,0050 \exp(-19400/T)$ [25]; измерения окисления, см²/с: $D_{Co} = 0,0050 \exp(-19100/T)$ [22].

Таким образом, представление о механизмах переноса, благодаря которым протекают реакции окисления, достигается путем изучения зависимости скоростей окисления от давления кислорода и температуры. Сами по себе абсолютные скорости находят применение при срав-

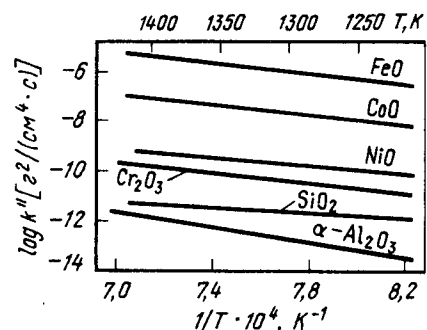


Рис. 3.13. Константы параболической скорости с точностью до порядка величины для роста различных оксидов

нении кинетик окисления различных металлов. Некоторые из этих результатов представлены на рис. 3.13, из которого можно видеть, что наибольшие скорости окисления в общем случае наблюдаются в системах, в которых оксиды обладают наибольшими концентрациями дефектов. Ясно, что при разработке стойких к окислению сплавов цель заключается в нахождении такого состава, на котором в качестве окалины образуется один из медленно растущих оксидов. Это обычно достигается тем, что способствуют образованию Al_2O_3 , SiO_2 или Cr_2O_3 и редко, если вообще это бывает, путем использования преимуществ легирования, что является ненадежным.

Линейный закон скорости

В определенных условиях окисление металла происходит с постоянной скоростью и тогда считают, что оно подчиняется "линейному закону скорости", а именно:

$$x = k_1 t, \quad (3.82)$$

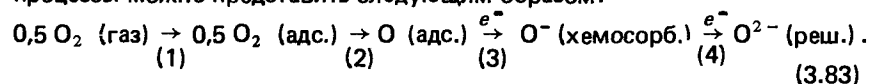
где x — толщина окалины; k_1 — константа линейной скорости. Размерность k_1 зависит от метода, используемого для слежения за реакцией. Если измеряется толщина оксидной окалины, как в случае уравнения (3.82), то k_1 имеет размерность см/с, а если измеряется прирост массы, то соответствующая константа линейной скорости должна иметь размерность г/(см²·с), и т.д.

Линейный закон скорости обычно наблюдается в таких условиях, когда стадией, определяющей скорость реакции, является процесс на границе фаз, хотя другие стадии механизма окисления могут приводить к тому же результату.

В принципе, маловероятно, чтобы на начальных стадиях окисления, когда окалина тонкая, диффузия сквозь окалину являлась определяющим кинетику процессом. В этом случае нельзя считать, что поверхности раздела металл — оксид и оксид — газ находятся в термодинамическом равновесии, хотя не известны такие случаи, когда было бы установлено, что реакция на поверхности раздела металл — окалина играет определяющую роль в кинетике. Поэтому можно предположить, что реакции, происходящие на поверхности раздела металл — окалина, а именно ионизация металла в случае катионных проводников или ионизация металла и образование оксида в случае анионнопроводящих окалин, являются быстрыми, и вообще для интерпретации линейного закона скорости следует обратиться к процессам, происходящим на границе раздела окалины — газ.

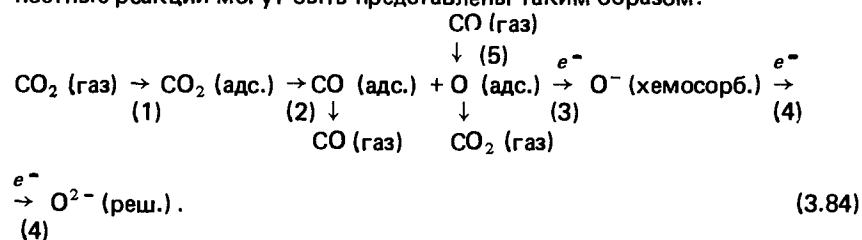
Протекающие на границе раздела окалины — газ процессы можно разбить на несколько стадий. Молекулы реагирующих газов должны приблизиться к поверхности окалины и адсорбироваться там; после этого адсорбированные молекулы расщепляются с образованием адсорбированного кислорода, который затем притягивает электроны из оксид-

ной решетки, становится хемосорбированным и внедряется в решетку. Удаление электронов из окалина вызывает изменение концентрации электронных дефектов в оксиде на границе раздела окалина — газ. Эти процессы можно представить следующим образом:



Уравнение (3.83) основано на том, что активными окисляющими частицами в газовой фазе являются кислородные молекулы. За исключением случаев очень низкого парциального давления кислорода реакции, протекающие в подобных атмосферах, не приводят к кинетике с постоянной скоростью. Следовательно, можно считать, что стадии (2), (3) и (4), реализующиеся на поверхности оксида, являются быстрыми реакциями.

Однако, если окисляющей средой является смесь CO—CO₂, то кинетика с постоянной скоростью легко наблюдается. В этом случае поверхностные реакции могут быть представлены таким образом:



Прежде всего CO₂ адсорбируется на поверхности оксида и диссоциирует там на адсорбционные CO и O. Адсорбированный кислород затем проходит через стадию ионизации, уже приведенную в уравнении (3.83).

Двумя дальнейшими процессами являются десорбция адсорбированного монооксида углерода и возможное удаление адсорбированного кислорода путем реакции с молекулами монооксида углерода из газовой фазы. Поскольку исходя из вышеприведенного можно полагать, что стадии (3) и (4) являются быстрыми, а скорость соударения молекулы CO₂ с поверхностью окалина из атмосфер, содержащих высокие концентрации CO₂, велика, наиболее вероятно, что определяющей кинетикой является стадия (2) (диссоциация адсорбированного диоксида углерода с образованием адсорбированных молекул монооксида углерода и атомов кислорода на поверхности оксидной окалина).

Исследованием окисления железа в смесях CO—CO₂ в интервале от 900 до 1000 °C [26] установлено, что при общем давлении газа 100 кПа скорость была постоянной и пропорциональной $(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})^{2/3}$, т.е. $p_{\text{O}_2}^{1/3}$. При этом сделан вывод, что это может свидетельствовать о том, что определяющей кинетикой стадий является хемосорбция кислорода.

Ту же реакцию более подробно исследовали в работе [27]. Высказано предположение, что определяющей кинетикой стадий является диссоциация CO₂ с образованием CO и адсорбированного кислорода в соответствии с реакцией



Если это предположение верно, то скорость реакции на единицу площади $\dot{n}/A$ должна составить

$$\dot{n}/a = k' p_{\text{CO}_2} - k'' p_{\text{CO}} \quad (3.86)$$

где k' и k'' — константы скорости соответственно прямой и обратной реакций. По крайней мере на начальных стадиях реакции окалина находится в основном в равновесии с железной подложкой, поэтому значительных изменений в концентрациях оксидных дефектов на границе раздела окалина — газ не наблюдается. Следовательно, этот фактор не играет роли в уравнении (3.86).

Если бы газ имел состав, находящийся в равновесии с железом и вюститом, то скорость реакции равнялась бы нулю, т.е. $\dot{n}/A = 0$. Следовательно:

$$k''/k' = (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) K, \quad (3.87)$$

а отсюда и из уравнений (3.86) и (3.87) скорость при соотношениях CO₂/CO, превышающих те, которые отвечают условиям равновесия, равна:

$$\dot{n}/A = k' (p_{\text{CO}_2} - K p_{\text{CO}}). \quad (3.88)$$

Фигурирующие здесь парциальные давления можно выразить через соответствующие молярные доли N_{CO_2} и N_{CO} и общее давление P :

$$p_{\text{CO}_2} = P N_{\text{CO}_2}; \quad (3.89)$$

$$p_{\text{CO}} = P N_{\text{CO}} = P (1 - N_{\text{CO}_2}). \quad (3.90)$$

Подстановка (3.89) и (3.90) в (3.88) дает выражение

$$\dot{n}/A = k' P [(1 + K) N_{\text{CO}_2} - K],$$

которое после преобразования имеет вид:

$$\dot{n}/A = k' P (1 + K) [N_{\text{CO}_2} - N_{\text{CO}_2} \text{ (равновесн.)}], \quad (3.91)$$

где $N_{\text{CO}_2} \text{ (равновесн.)}$ относится к молярной фракции CO₂ в смеси CO₂/CO в равновесии с железом и вюститом. В соответствии с уравнением (3.91) скорость окисления при заданной температуре должна быть пропорциональна как молярной доле CO₂ в газе, так и общему давлению газа.

Приведенные на рис. 3.14 экспериментальные результаты для 925 °C

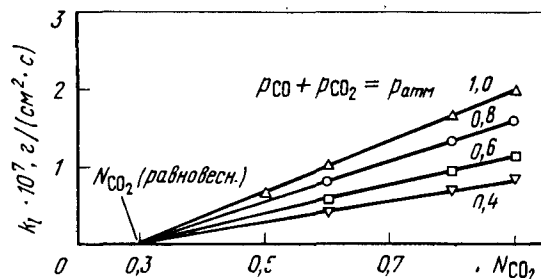


Рис. 3.14. Зависимость скорости окисления железа в атмосферах CO—CO₂ от мольной доли CO₂ (N_{CO_2}) [27]

подтверждают, что оба вышеприведенных условия выполняются и, следовательно, определяющей кинетику стадий реакции является разложение диоксида углерода на монооксид и адсорбционный кислород.

Разреженные атмосферы

Постоянные скорости реакции могут иметь место также при взаимодействии металла с разреженными атмосферами или с активными газами, разбавленными инертным, неактивным газом.

Хорошим примером такого случая является термообработка металлов в частичном вакууме, когда атмосфера состоит из молекул азота и кислорода при низком давлении, а определяющей стадией наиболее вероятно является скорость поступления кислородных молекул к поверхности образца. Эту скорость можно рассчитать с помощью уравнения Герца — Кнудсена — Ленгмюра из кинетической теории газов:

$$j_{O_2} = \alpha p_{O_2} / (2 \pi M_{O_2} R T)^{1/2}, \quad (3.92)$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода в частичном вакууме; M_{O_2} — относительная молекулярная масса кислорода; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; α — коэффициент прилипания. Максимальное значение α равно единице, когда все налетающие молекулы адсорбируются и вступают в реакцию. Таким образом, максимально возможная скорость реакции получается при $\alpha = 1$ из уравнения (3.92). При использовании этого уравнения необходимо пользоваться согласованными единицами измерения, приведенными ниже:

Поток j_{O_2}	Давление p_{O_2}	R	M_{O_2}
моль/(см ² ·с)	атм	см ³ ·атм/(моль·К)	г/моль
моль/(см ² ·с)	дин/см ²	эрг/(моль·К)	г/моль
моль/(м ² ·с)	Н/м ²	Н·м/(моль·К)	кг/моль

Оценивая с помощью уравнения (3.92) для реакции металла с кислородом, присутствующим при парциальном давлении 0,1 Па в частичном

вакууме при 1000 К, получаем для максимальной возможной скорости реакции $j_{O_2} = 2,45 \cdot 10^{-7}$ моль/(см²·с), или $7,8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·с).

Согласно уравнению (3.92) скорость реакции при заданном парциальном давлении кислорода должна зависеть от температуры следующим образом:

$$j_{O_2} = \text{const} \cdot T^{-1/2}. \quad (3.93)$$

Разбавленные газы

Если металл реагирует с атмосферой, состоящей из активных газов, разбавленных неактивными или инертными газами, то активные молекулы быстро исчерпываются в газовых слоях, непосредственно примыкающих к поверхности образца. В дальнейшем реакция может развиваться только в той мере, в какой молекулы активных газов смогут диффундировать сквозь обедненный слой к металлической поверхности. Если концентрация активных газов в такой атмосфере мала, эта стадия может стать определяющей кинетику. Обедненный газовый слой у металлической поверхности можно рассматривать как граничный слой толщины δ . Если концентрации активных составляющих у металлической поверхности и в объеме газа выразить соответственно парциальными давлениями p'' и p' , то скорость, с какой активная составляющая i диффундирует сквозь этот граничный слой, можно записать таким образом:

$$j_i = -D_i (p_i' - p_i'') / \delta, \quad (3.94)$$

что дает максимально возможную скорость реакции, наблюдаемую в этих условиях. В большинстве случаев, по крайней мере в начале реакции величина p'' очень мала и ею можно пренебречь:

$$j_i \approx -D_i p_i' / \delta, \quad (3.95)$$

т.е. скорость реакции прямо пропорциональна p_i' — парциальному давлению активной составляющей всей атмосферы. Чувствительность скорости реакции к температуре обусловлена исключительно в той мере, в какой D_i и δ (последняя в меньшей степени) зависят от температуры.

Определяющую роль этой стадии для скорости реакции наиболее надежно можно установить по чувствительности скорости реакции к скорости потока газа. Если скорость потока газа возрастает, толщина граничного слоя δ убывает и скорость реакции соответственно увеличивается согласно уравнению (3.94).

Необходимо отметить, что концентрация адсорбированных молекул и, следовательно, скорости поверхностных реакций, в которых участвуют эти молекулы, также изменяются в зависимости от парциального давления этих активных молекул в газовой фазе. Итак, для подтверждения того, что перенос через граничный слой является процессом, опреде-

ляющим постоянство скорости, необходимо установить чувствительность этой скорости как к парциальному давлению активной составляющей, так и к скорости газового потока.

Переход от линейного закона к параболическому

Выше было установлено, что кинетика с постоянной скоростью наблюдается в случае тонких окалин. Очевидно, что это относительное понятие относится к начальным стадиям реакции, которые могут длиться долгое или короткое время в зависимости от условий, при которых протекает реакция.

Сначала, когда окалина только образуется и очень тонкая, диффузия сквозь нее обеспечивает быстро устанавливающееся фактическое равновесие с металлом на границе раздела окалина — газ. Другими словами, активность металла на этой границе будет сохраняться на высоком уровне, первоначально близком к единице, за счет быстрой диффузии внутри окалины. В таких условиях скорость реакции вероятно будет определяться одной из рассмотренных выше стадий. По мере развития реакции с постоянной скоростью слой окалины становится толще, и при этом поток ионов сквозь окалину должен соответствовать скорости поверхностной реакции. Для поддержания этого постоянного потока активность металла на границе раздела окалина — газ должна уменьшаться с ростом толщины окалины и в конце концов она приблизится к значению, соответствующему равновесию с атмосферой. Поскольку активность металла не может оказаться ниже этого значения, дальнейший рост толщины окалины должен приводить к уменьшению градиента активности металла в окалине и, следовательно, к уменьшению ионного потока и скорости реакции. В этот момент перенос ионов сквозь окалину становится определяющим кинетику процессом, а сама скорость спадает со временем в соответствии с параболическим законом.

Логарифмические законы скорости

При температурах примерно до 400 °C образование оксида толщиной до 1000 Å характеризуется быстрой реакцией, которая очень скоро переходит к реакции с очень низкой скоростью. Установлено, что подобное поведение отвечает законам, описываемым логарифмическими функциями, а именно:

прямой логарифмический закон

$$x = k_{\log} \log(t + t_0) + A, \quad (3.96)$$

обратный логарифмический закон

$$1/x = B - k_{1/\log} \log t, \quad (3.97)$$

где A , B , t_0 , $k_{\log}$ и $k_{1/\log}$ — константы при постоянной температуре. Были предложены различные интерпретации поведения такого типа; с подробными их описаниями и анализом можно познакомиться в работах

[28, 29]. В принципе, это явление наблюдается при низких температурах; здесь будет дано только качественное описание этих различных интерпретаций, поскольку эта фаза реакции окисления обычно наблюдается в период нагрева в ходе исследования образования толстых окалин при высоких температурах.

Интерпретации логарифмических законов строятся на основе адсорбции активных составляющих, влияния электрических полей, возникающих в оксидных слоях, квантовомеханического туннелирования электронов сквозь тонкие окалины, последовательного перекрывания путей быстрой диффузии, неизотермических условий в оксидном слое и процессов зародышеобразования и роста. Краткий обзор этих теорий дан в [28].

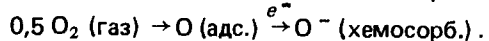
Необходимо иметь в виду следующее. Во-первых, трудно экспериментально получить точные и надежные результаты измерений скоростей реакций, относящихся к образованию начальных оксидных слоев, хотя за последнее время современная высоковакуумная техника позволяет точно фиксировать начало реакции путем достижения теплового равновесия перед впуском реагирующего газа. Во-вторых, при любом термодинамическом рассмотрении, проводимом для оценки концентраций дефектов или концентрационных градиентов, в случае таких тонких пленок может оказаться необходимым учет поверхностных или граничных энергий, так что фактические отклонения от стехиометрии в этой пленке могут быть неизвестны; точно так же физические свойства пленки могут существенно отличаться от свойств массивного материала. Вследствие подобных трудностей интерпретация логарифмической скорости является наименее проработанной областью в изучении окисления металлов.

Было принято предположение, что на ранней стадии образования оксидной пленки адсорбция является определяющим кинетику процессом. Когда воздействию окисляющего газа подвергается чистая поверхность, каждая молекула, соударяющаяся с поверхностью, может либо отскочить, либо адсорбироваться. Доля α оставшихся адсорбированными на металлической поверхности молекул должна быть постоянной при постоянных температуре и парциальном давлении кислорода. Поэтому в таких условиях ожидается постоянная скорость реакции. Однако значение α заметно ниже на тех участках поверхности, которые покрыты монослоем оксидных зародышей, поэтому в ходе адсорбции или оксидного зародышеобразования скорость реакции, как ожидается, должна убывать соответственно вплоть до полного покрытия поверхности оксидом, после чего должна наблюдаться намного меньшая скорость.

Эти начальные процессы адсорбции и зародышеобразования были исследованы в работе [30], в которой убедительно показано, что начальное зародышеобразование оксида происходит в дискретных местах на металлической поверхности. Оксидные островки продолжают быстро

расти вдоль металлической поверхности, пока не покроют ее полностью. Кроме того, показано, что стадия адсорбции начинается с парциальных давлений кислорода, существенно более низких, чем давление разложения оксида.

Когда окисляющий газ хемосорбируется на оксидной поверхности, растущей на металле, он захватывает или вытягивает электроны из оксидной решетки в соответствии с реакцией:



В результате создаются дополнительные электронные дырки на поверхности оксида p -типа или уменьшается число избыточных электронов на поверхности оксида p -типа. Электроны вытягиваются с глубины примерно на 100 Å, на которой, следовательно, существует сильное электрическое поле, известное как пространственный заряд. Такой подход был использован в [31] для объяснения обратного логарифмического закона в случае образования тонких оксидных пленок очень точной стехиометрии и, следовательно, с низкими скоростями ионной миграции при низких температурах вследствие низких концентраций дефектов (предполагается, что электронная подвижность больше ионной). Электрическое поле, устанавливающееся благодаря хемосорбции кислорода, которому помогает квантовомеханическое туннелирование электронов из металла через оксид к адсорбированному кислороду, оказывает воздействие на подвижные ионы и увеличивает скорость миграции. Ясно, что, поскольку разность потенциалов между металлом и адсорбированным кислородом предполагается постоянной, чем тоньше оксидный слой, тем сильнее поле и быстрее ионная диффузия. По мере роста толщины пленки напряженность поля спадает и скорость реакции снижается. Когда толщина оксидного слоя превышает примерно 100 Å, туннелирование электронов из металла через окалину оказывается невозможным и полная разность потенциалов больше не оказывает влияния. Таким образом, в конце концов наблюдаются очень низкие скорости реакций.

Об обратных логарифмических скоростях сообщалось в работах [32] для меди при 70 °C, [33] для алюминия при 20 °C и [34] для железа при температурах до 120 °C. В [35] предложена интерпретация прямого логарифмического закона, в дальнейшем предусмотренная [36]. Эта интерпретация основана на утверждении, что начальные высокие скорости реакции обусловлены квантовомеханическим туннелированием электронов сквозь тонкий оксидный слой. В общем случае электроны в оксидах при низких температурах не являются подвижными, однако электропроводность тонких оксидных слоев на металлах неожиданно оказывается гораздо более высокой, чем можно было бы ожидать из объемных электрических свойств. Итак, если бы определяющей кинетику стадией был перенос электронов, то скорость реакции была бы удивительно высокой на начальных стадиях, когда эта пленка очень

тонкая. По мере роста толщины пленки превышает та максимальная толщина, при которой возможно туннелирование электронов, и наблюдаемая скорость реакции заметно снижается.

В других интерпретациях логарифмических законов было отвергнуто предположение об однородных характеристиках переноса в оксидных слоях и вместо этого принято, что существуют пути быстрого ионного переноса, например, вдоль границ зерен или дислокационных трубок, или же по поверхности пор. По мере роста пленки эти пути последовательно перекрываются из-за рекристаллизации или роста зерен, или же вследствие закрывания пор возникающими в ходе роста напряжениями в оксиде или вследствие сочетания всех этих трех процессов. Возможно также, что поры могут действовать как стоки вакансий в оксиде и вырастать в полости, достаточно большие, чтобы они могли эффективно препятствовать ионному переносу из-за уменьшения поперечного сечения компактного оксида, через который может осуществляться этот перенос. Образование оксидов второй фазы сплава с низкой ионной проводимостью также может создавать такое же последовательно возрастающее сопротивление ионной миграции. Эти теории были рассмотрены главным образом Эвансом с сотр. [37].

Вследствие наличия многочисленных интерпретаций очевидно, что на практике имеет смысл тщательно исследовать и обсудить каждый случай во всех его аспектах, а не выносить решение, исходя только из простого исследования кинетики.

Приведенное здесь изложение подхода Вагнера к высокотемпературному окислению металлов весьма близко к оригиналу. Одно из предположений, принимаемых в этом подходе, заключается в том, что рассматриваемая оксидная окалина велика по толщине по сравнению с расстоянием, на котором действует пространственный заряд, упомянутый выше. В [38–40] рассмотрено влияние наличия пространственных зарядов на границах раздела окалина — газ и металл — окалина. Выводы заключаются в том, что эти заряды должны приводить к изменению константы скорости с толщиной окалины в интервале 5000–10000 Å. Этот анализ не будет здесь рассматриваться, поскольку обычно встречающиеся оксидные окалины имеют намного большую толщину.

Соотношения между константами параболической скорости

В вышеприведенном подходе константу параболической скорости получают в единицах, относящихся к изменению толщины оксида как параметра реакции. Как отмечено выше, существуют различные методы слежения за реакцией, зависящие от выбора параметра реакции, каждый из которых дает свою собственную константу параболической скорости. Ниже это демонстрируется с использованием обозначений Вагнера [14] для различных констант параболической скорости.

а. Измерения толщины окалины x

Таблица 3.1. Соотношения между различным образом определенными константами параболической скорости окисления

В	А			
	k^1 , см ² /с	k'' , г ² /(см ⁴ ·с)	k_c , см ² /с	k , г-экв/(см·с)
k^0 , см ² /с	1	$2[M_X/\bar{V}Z_X]^2$	$[\bar{V}_M/\bar{V}]^2$	$1/\bar{V}$
k'' , г ² /(см ⁴ ·с)	$1/2[\bar{V}Z_X]^2/M_X^2$	1	$1/2[\bar{V}Z_X/M_X]^2$	$1/2[Z_X/M_X]^2$
k_c , см ² /с	$[\bar{V}/\bar{V}_M]^2$	$2[M_X/\bar{V}M_ZX]^2$	1	$\bar{V}/\bar{V}_M^2$
k , г-экв/(см·с)	$\bar{V}$	$2/\bar{V}[M_X/Z_X]^2$	$\bar{V}_M^2/\bar{V}$	1

П р и м е ч а н и е. Переводной множитель приведен в соответствии с $A = FB$, где A и B — параметры соответственно по горизонтали и по вертикали. Обозначения имеют следующий смысл: $\bar{V}$ — эквивалентный объем окарины; $\bar{V}_M$ — эквивалентный объем металла; M_X — относительная атомная масса неметалла X (кислорода, серы и т.д.); Z_X — валентность X .

$$dx/dt = k^1/x, \text{ т.е. } x^2 = 2k^1t, \quad (3.98)$$

где k^1 — “практическая константа потускнения”, или “константа окаринообразования”, см²/с.

б. Измерения прироста массы образца m . Константа параболической скорости k'' определяется следующим образом:

$$(m/A)^2 = k''t, \quad (3.99)$$

где A — площадь, на которой развивается реакция; k'' — “практическая константа потускнения”, или “константа окаринообразования”, г/(см⁴·с).

в. Измерения смещения поверхности металла l . Измерение толщины расходуемого металла приводит к соотношению, определяющему k_c :

$$l^2 = 2k_c t, \quad (3.100)$$

где k_c — “коррозионная константа”, см²/с.

г. Скорость роста окарины единичной толщины. Соответствующая константа скорости определяется как скорость роста на единичной площади в грамм-эквивалентах в секунду окарины единичной толщины, т.е.

$$k = (x/A) (dn/dt), \quad (3.101)$$

где $\bar{n}$ — число грамм-эквивалентов в оксидном слое толщиной x ; k — “теоретическая константа потускнения”, 1/(см·с). (Ее иногда называют рациональной константой скорости и обозначают k_r .)

Иными словами, в такой ситуации, когда существует так много различных способов выражения констант параболической скорости и так много различных обозначений, легко запутаться. Поэтому необходимо очень тщательно проверять определение константы скорости при оценке количественных результатов.

Легко вычислить значение любой константы скорости из любой другой, поскольку они все описывают один и тот же процесс. Эти соотношения приведены в табл. 3.1.

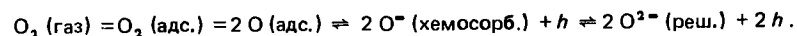
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Kröger, F. O., *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1964
- 2 Kofstad, P., *Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley, New York, 1972
- 3 von Baumbach, H. H. and Wagner, C., *Z. phys. Chem.*, **22**, 199, 1933
- 4 Mohanty, G. P. and Azaroff, L. V., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1268, 1961
- 5 Thomas, D. G., *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 229, 1957
- 6 Scharowsky, E., *Z. Physik*, **135**, 318, 1953
- 7 Hoffmann, J. W. and Lauder, I., *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 2346, 1970
- 8 Bransky, I. and Tallan, N. M., *J. Chem. Phys.*, **49**, 1243, 1968
- 9 Eror, N. G. and Wagner, J. B., *J. Phys. Stat. Sol.*, **35**, 641, 1969
- 10 Mitoff, S. P., *J. Phys. Chem.*, **35**, 882, 1961
- 11 Meier, G. H. and Rapp, R. A., *Z. phys. Chem. N.F.*, **74**, 168, 1971
- 12 Koel, G. J. and Gellings, P. J., *Oxid. Metals.*, **5**, 185, 1972
- 13 Pope, M. C. and Birks, N., *Corros. Sci.*, **17**, 747, 1977
- 14 Wagner, C., *Z. phys. Chem.*, **21**, 25, 1933
- 15 Fisher, B. and Tannhäuser, D. S., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1663, 1966
- 16 Eror, N. G. and Wagner, J. B., *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1597, 1958
- 17 Carter, R. E. and Richardson, F. D., *TAIME*, **203**, 336, 1955
- 18 Bridges, D. W., Baur, J. P. and Fassell, W. M., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 619, 1956
- 19 Mrowec, S. and Stoklosa, A., *Oxid. Metals*, **3**, 291, 1971
- 20 Mrowec, S., Stoklosa, A. and Godlewski, K., *Crystal Lattice Defects*, **5**, 239, 1974
- 21 Mrowec, S. and Przybylski, K., *Oxid. Metals*, **11**, 365, 1977
- 22 Mrowec, S. and Przybylski, K., *Oxid. Metals*, **11**, 383, 1977
- 23 Fueki, K. and Wagner, J. B., *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 384, 1965
- 24 Carter, R. E. and Richardson, F. D., *J. Metals*, **6**, 1244, 1954
- 25 Chen, W. K., Peterson, N. L. and Reeves, W. T., *Phys. Rev.*, **186**, 887, 1969
- 26 Hauffe, K. and Pfeiffer, H., *Z. Elektrochem.*, **56**, 390, 1952
- 27 Pettit, F. S., Yinger, R. and Wagner, J. B., *Acta Met.*, **8**, 617, 1960
- 28 Kofstad, P., *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York, 1966
- 29 Hauffe, K., *Oxidation of Metals*, Plenum Press, New York, 1965

- 30 Bénéard, J., *Oxydation des Métaux*, Gautier-Villars, Paris, 1962
 31 Cabrera, N. and Mott, N. F., *Rept. Progr. Phys.*, **12**, 163, 1948
 32 Young, F. W., Cathcart, J. V. and Gwathmey, A. T., *Acta Met.*, **4**, 145, 1956
 33 Hart, R. K., *Proc. Roy. Soc.*, **236A**, 68, 1956
 34 Roberts, M. W., *Trans. Farad. Soc.*, **57**, 99, 1961
 35 Mott, N. F., *Trans. Farad. Soc.*, **36**, 472, 1940
 36 Hauffe, K. and Ilschner, B., *Z. Elektrochem.*, **58**, 382, 1954
 37 Evans, U. R., *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London, 1960
 38 Fromhold, A. T., *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 95, 1972
 39 Fromhold, A. T. and Cook, E. L., *Phys. Rev.*, **175**, 877, 1968
 40 Fromhold, A. T., *J. Phys. Soc. Japan*, **48**, 2022, 1980

4. ОКИСЛЕНИЕ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Нижеследующее обсуждение будет в известной степени идеализированным, поскольку трудно найти такие системы, которые полностью отвечали бы какому-то единственному определяющему кинетику механизму. Это соответственно затрудняет выбор примеров, которые бы исчерпывающе иллюстрировали любой единственный определяющий кинетику процесс. Даже такие факторы, как форма образца, могут оказывать влияние на детальный механизм, действующий на протяжении жизни образца. Например, если металл подвергается воздействию окислительной атмосферы при высокой температуре, то следует ожидать, что начальная реакция будет очень быстрой, поскольку образующийся оксидный слой очень тонок. Однако, если параболический закон скорости экстраполировать к нулевой толщине окисной пленки, то получится бесконечная скорость. Ясно, что это не так и что начальная стадия окисления должна определяться каким-то процессом, отличным от ионного переноса сквозь тонкие оксидные окалины, например взаимодействием газовых молекул на оксидной поверхности в соответствии с уравнением:



Здесь описаны адсорбция, диссоциация, хемосорбция и ионизация кислорода и что касается кинетики процесса окисления, то это должно приводить к постоянной скорости реакции. Однако данные процессы протекают настолько быстро, что тот период окисления, в течение которого они определяют скорость реакции, наблюдается редко. Фактически, наблюдение этого раннего периода чрезвычайно затруднительно, так как в большинстве случаев оксидная окалина, образующаяся в ходе нагрева образца до заданной температуры, обычно имеет достаточную толщину, чтобы ионная диффузия сквозь окалину определяла кинетику к моменту, когда начинается спеление за реакцией в изотермических условиях.

Однако начальную стадию, определяемую процессами на поверхности, можно наблюдать в особых условиях. Это было продемонстрировано Пети, Йингером и Вагнером (описано выше), которые выбрали газовую систему с очень медленной поверхностной реакцией. В противном случае можно сделать так, чтобы образец нагревался в неактивной атмосфере или вакууме, а затем по достижении изотер-

мических условий сразу подать окисляющие компоненты. Ни о каких результатах экспериментов подобного рода не сообщалось.

Как только окисление металла достигает такой стадии, когда кинетику начинают определять ионная диффузия, параболический закон скорости начинает выполняться в течение периода, длительность которого зависит от таких факторов, как геометрия образца и механические свойства окалины.

Геометрия образца играет роль потому, что по мере развития реакции металлическая сердцевина становится меньше и вместе с ней уменьшается площадь границы раздела металл — окалина. Поэтому, если скорость реакции выражать через прирост массы на единицу площади и начальную площадь поверхности металлического образца считать постоянной, то это может приводить к небольшим, но существенным ошибкам. Эта сторона дела была тщательно изучена [1–3] и показано, что если не вводить поправки на уменьшение площади границы окалина — металл, то скорость реакции будет казаться падающей ниже тех значений, которые получаются на основе параболического закона скорости.

Вышеприведенные соображения справедливы в той мере, в какой сохраняется контакт между металлом и окалиной на их общей границе. Однако по мере развития реакции в оксиде развиваются напряжения, которые называются напряжениями роста. Они будут подробно рассмотрены в следующей главе, однако здесь необходимо на них кратко остановиться. В тех системах, в которых подвижны катионы, в окалине возникают напряжения роста, потому что она должна релаксировать для сохранения контакта с металлом в ходе пересечения металлическими атомами границы раздела окалина — металл, чтобы могла осуществляться диффузия наружу в виде катионов и электронов. Если окалина не релаксирует, то на границе раздела окалины с металлом будут образовываться пустоты. На плоской границе раздела отсутствуют силы, препятствующие такой релаксации, однако на ребрах и углах окалина не может релаксировать в двух или даже в трех направлениях. Геометрия окалины на таких участках стабилизирована, и она сопротивляется такой релаксации почти так же, как картонная коробка смятию в углах. На этих геометрически стабилизированных участках окалина должна ползти для сохранения контакта с металлом, причем со скоростью, определяемой скоростью окисления металла, т.е. со скоростью удаления металла. Адгезия между окалиной и металлом определяет ту максимальную силу, которая может действовать в условиях ползучести окалины и сохранения контакта. Таким образом, если исключить случаи, когда скорость окисления мала или окалина довольно пластична, контакт между окалиной и металлом будет теряться по мере развития реакции. С ростом толщины окалины контакт в конце концов будет утерян в любой реальной ситуации, когда имеются углы. В случае цилиндрических образцов наблюдаемая картина аналогична.

По мере развития окисления и потери контакта между окалиной и металлом на ребрах и углах, что с течением времени распространяется и на грани, площадь, через которую могут поступать катионы, уменьшается. Это означает, что для питания границы раздела окалина — газ на отдельных участках катионы должны преодолевать большую длину диффузии (рис. 4.1). В результате скорость реакции падает, т.е. конкретные скорости реакции меньше тех, которые ожидаются на основе использования в расчетах начальной площади поверхности металла.

Подобная потеря контакта часто приводит к образованию пористой зоны окалины между наружным компактным слоем и металлом. Механизм ее образования довольно прост, как описано ниже и показано на рис. 4.2. Когда окалина отделяется, активность металла у ее внутренней поверхности велика и при этом катионы еще продолжают мигрировать наружу. Однако это приводит к падению активности металла и соответственно к росту активности кислорода. По мере роста последней парциальное давление кислорода в локальном равновесии с внутренней поверхностью окалины возрастает и кислород "испаряется" в поры, диффундирует

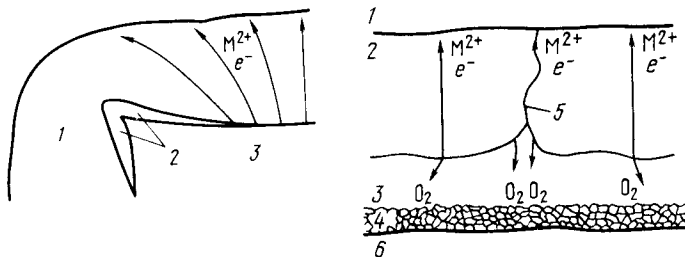


Рис. 4.1. Схема, демонстрирующая более длинные пути диффузии катионов, поступающих к границе раздела окалина — газ, когда происходит отделение окалины от металла на краях и на углах:

1 — оксидная окалина; 2 — пустоты; 3 — металл

Рис. 4.2. Механизм образования пористой зоны вследствие разделения окалины и металла (следует обратить внимание на то, что окалина легче распадается по границам зерен оксида, чем на поверхности зерен):

1 — газ; 2 — окалина; 3 — зазор; 4 — пористая зона; 5 — граница зерен; 6 — металл

через них и образует оксид на поверхности металла. Таким путем может образовываться пористый слой непосредственно у границы раздела окалины — металл при сохранении диффузии катионов наружу. Эта оксидная окалина быстрее диссоциирует на границах зерен, а не на их поверхности.

Вышеприведенное обсуждение демонстрирует физические аспекты того, как конфигурация окалины и границы раздела окалины — металл может оказывать заметное влияние на кажущиеся кинетические характеристики и на реальную скорость реакции. Необходимы тщательные металлографические и иные исследования для точной и правильной интерпретации наблюдаемой кинетики. Это свидетельствует также о том, что размеры образца могут влиять на характер кинетики. Поэтому экстраполяция результатов, полученных на малых образцах, с целью предсказания поведения крупных образцов или образцов иной геометрии может оказаться непростой или даже невозможной. Эти и иные аспекты будут рассмотрены ниже при обсуждении окисления отдельных чистых металлов.

Системы, образующие однослойные окалины

Окисление никеля

Никель является идеальным металлом для изучения окисления, поскольку при нормальных температуре и давлении он образует только один оксид NiO, являющийся полупроводником *p*-типа с катионным дефицитом. Поэтому предполагается, что механизм окисления никеля включает просто миграцию наружу катионов и электронов, образующих однофазную окалину.

Первые измерения окисления никеля в температурном интервале 700–1300 °C дали неожиданное изменение константы параболической скорости, которая изменялась на четыре порядка величины [4–6]. Более поздние определения с использованием никеля значительно более

высокой чистоты [7, 8] показали, что константа параболической скорости для никеля, содержащего примерно 0,002 % примесей, надежно воспроизводится и оказывается ниже, чем для использовавшихся ранее образцов менее чистого никеля. Поскольку большинство обнаруженных в никеле примесных элементов двух- или трехвалентны, при растворении в оксиде они либо не оказывают влияния, либо увеличивают подвижность катионов в NiO. Поэтому понятно, что загрязненные примесью никелевые образцы вообще окислялись быстрее, чем чистый никель. Энергия активации этого процесса оставалась довольно постоянной независимо от уровня содержания примесей, а это свидетельствует о том, что определяющая кинетику стадия оставалась неизменной. Было обнаружено, что морфология окалины также существенно изменяется с изменением чистоты металла. Это особенно хорошо иллюстрируется результатами, полученными при 1000 °C [9].

При использовании никеля высокой чистоты образуется компактная плотно прилегающая однослойная окалина NiO. Платиновые метки, нанесенные на металлическую поверхность перед реакцией, в дальнейшем обнаруживаются на границе раздела окалины — металл. Это очень четкое подтверждение того, что окалина образуется целиком за счет миграции наружу катионов и электронов.

Более ранняя работа, в которой использовался никель, содержащий низкие концентрации примесей (0,1 %), показала, что в этом случае образовывалась совершенно иная окалина. Она состояла из двух слоев NiO, причем внешний был компактным, а внутренний — пористым. Кроме того, обнаружено, что платиновые метки располагались на границе раздела между "внешним компактным и внутренним пористым слоями NiO после окисления" [10–12].

Присутствие этих меток на границе между компактным и пористым слоями окалины свидетельствует о том, что внешний слой растет за счет миграции катионов наружу, а внутренний пористый слой — за счет миграции кислорода внутрь. В соответствии с механизмом, предложенным для объяснения образования подобной окалины [10], предполагается, что оксид отделяется от металла на ранних стадиях процесса окисления вследствие недостаточной пластичности оксида; эта ситуация дополнительно усложняется более высокими скоростями окалинообразования в случае загрязненного примесью никеля. Как только окалина теряет контакт с металлом, активность кислорода на внутренней поверхности возрастает, и окалина диссоциирует с соответствующей скоростью. Кислород мигрирует сквозь поры или зазор и начинает образовывать новый оксид никеля на металлической поверхности. В [10] показано, что парциальные давления кислорода, которые по-видимому, сопровождают этот механизм, достаточны для объяснения наблюдаемой скорости реакции. Схематическое представление этого процесса такое же, как показано на рис. 4.2.

Кроме того, в работе [13] сделано предположение, что, поскольку диссоциация оксида на границах зерен происходит быстрее, чем на их гранях, то внешний компактный слой пронизан микротрещинами по границам зерен и, следовательно, перенос кислородных молекул из атмосферы внутрь также играет роль.

Как указывалось выше, NiO является полупроводником p -типа с катионным дефицитом, поэтому во время окисления катионы должны мигрировать с электронами от границы раздела окалина — металл к границе раздела окалина — газ. Соответственно в противоположном направлении должен существовать поток дефектов, катионных вакансий и электронных дырок. Поэтому отражением движущей силы реакции должен быть градиент концентраций катионных вакансий в окалине. Никелевые вакансии образуются по схеме:



откуда

$$C''_{V_{Ni}} = \text{const} \cdot p_{O_2}^{1/6} \quad (4.2)$$

Если имеют значения связанные вакансии V'_{Ni} , то реакция должна иметь вид:



откуда

$$C'_{V_{Ni}} = \text{const} \cdot p_{O_2}^{1/4} \quad (4.4)$$

Градиент концентраций катионных вакансий поперек окалины очень чувствителен к парциальному давлению кислорода в атмосфере, как схематически показано на рис. 4.3. В соответствии с этим предполагается, что константа скорости окисления должна возрастать с ростом парциального давления кислорода в газе.

При окислении никеля в интервале парциальных давлений кислорода от давления диссоциации NiO до 0,1 МПа при температурах от 900 до 1400 °С [14] показано, что наблюдаемая константа параболической скорости фактически не зависит от давления кислорода в атмосфере. Значение n изменялось от меньшего 6 при 1000 °С до 3,5 при 1400 °С. Был определен также коэффициент самодиффузии никелевых ионов

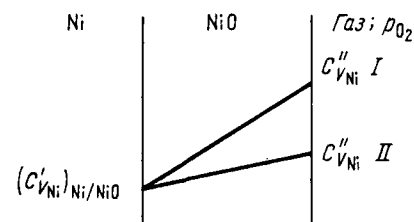


Рис. 4.3. Изменение концентрации катионных вакансий поперек окалины NiO при высоком (I) и низком (II) парциальных давлениях кислорода

в оксиде никеля в зависимости от парциального давления кислорода. Значения коэффициентов самодиффузии оказались не зависящими от парциального давления кислорода в области низких давлений кислорода и пропорциональными $p_{O_2}^{1/6 \div 1/3,5}$ при промежуточных его давлениях.

Сделан вывод [14], что значения n , равные 6 и 3,5, согласуются с образованием дву- и однократно заряженных вакансий в соответствии с уравнениями (4.1) и (4.2). Однако, если учесть описанные ниже результаты в отношении окисления кобальта, можно предположить, что здесь играют роль также собственные дефекты.

Окисление цинка

Цинк также образует один оксид ZnO, поэтому при окислении чистого цинка следует ожидать образования однофазной однослойной окалины. Однако ZnO является полупроводником n -типа с катионным избытком, т.е. с наличием ионов внедрения и электронов в зоне проводимости.

В соответствии с равновесиями, устанавливающимися при такой дефектной структуре, градиент концентраций ионов внедрения цинка поперек слоя окалины должен зависеть также от парциального давления кислорода в атмосфере, т.е. для двухвалентных ионов внедрения, образующихся в соответствии с уравнением



$$C_{Zn_i^{\circ}} = \text{const} \cdot p_{O_2}^{-1/6} \quad (4.6)$$

а для одновалентных ионов внедрения, образующихся в соответствии с уравнением



$$C_{Zn_i^{\circ}} = \text{const} \cdot p_{O_2}^{-1/4} \quad (4.8)$$

В обоих случаях повышение парциального давления кислорода приводит к снижению концентрации дефектов. Так, разность концентрации ионов внедрения цинка можно представить таким образом:

$$C_{Zn_i^{\circ}}^0 - C_{Zn_i^{\circ}} = \text{const} [(p_{O_2}^0)^{-1/n} - (p_{O_2})^{-1/n}] = \text{const}' [1 - (p_{O_2}/p_{O_2}^0)^{1/n}] \quad (4.9)$$

где $C_{Zn_i^{\circ}}^0$ — концентрация при $p_{O_2}^0$ — парциальном давлении кислорода в равновесии с Zn и ZnO, т.е. на границе окалина — металл; $C_{Zn_i^{\circ}}$ и p_{O_2} — условия на границе раздела окалина — газ; $n=6$ (или 4). Для практических случаев $p_{O_2} \gg p_{O_2}^0$ и величина $(p_{O_2}/p_{O_2}^0)^{-1/n}$ очень мала по сравнению с единицей, поэтому градиент концентраций ионов внедрения цинка поперек слоя окалины нечувствителен к парциальному давлению кислорода в атмосфере. Следовательно, константа скорости окалинообразования цинка должна быть нечувствительна к внешнему парциальному давлению кислорода до тех пор, пока оно остается большим по

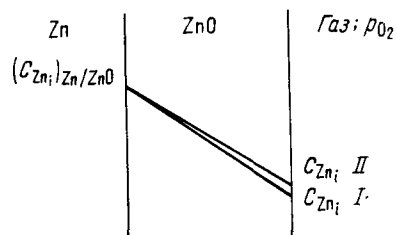


Рис. 4.4. Изменение концентрации одно- и двукратно заряженных ионов внедрения цинка поперек окалины ZnO при высоком (I) и низком (II) парциальном давлении кислорода

сравнению с давлением, отвечающим равновесию Zn/ZnO. Эта ситуация отражена на рис. 4.4.

Независимость константы параболической скорости для цинка в кислороде при 390 °C была продемонстрирована в [15]. Получены значения $7,2 \cdot 10^{-9}$ и $7,5 \cdot 10^{-9}$ г²/(см⁴·ч) для парциальных давлений кислорода соответственно при 0,1 и 0,0022 МПа. Эти результаты убедительно подтверждают выводы, сделанные при обсуждении дефектной структуры.

Системы, образующие многослойные окалины

Окисление железа

Когда железо окисляется на воздухе при высокой температуре, на нем вырастает окалина, состоящая из слоев FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃, и это является хорошим примером образования многослойных окалин. Окисление железа было подвергнуто подробным исследованиям, в результате по этому вопросу имеется весьма обширная литература.

Из диаграммы состояния Fe—O, приведенной на рис. 4.5, следует, что фаза вюстит FeO не образуется ниже 570 °C. Поэтому при окислении железа ниже этой температуры нужно ожидать образования двухслойной окалины из Fe₃O₄ и Fe₂O₃, причем Fe₃O₄ следует сразу за металлом. Выше 570 °C последовательность оксидных слоев в окалине такова: FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ (FeO следует за металлом).

Вюститная фаза FeO является полупроводником *p*-типа с дефицитом металла, который может существовать согласно [16] в широких стехиометрических пределах от Fe_{0,95}O до Fe_{0,88}O при 1000 °C. При таких высоких концентрациях катионных вакансий подвижность катионов и электронов (благодаря вакансиям и электронным дыркам) чрезвычайно высока.

Фаза магнетит Fe₃O₄ является обратной шпинелью, которая поэтому имеет двухвалентные ионы Fe²⁺, занимающие октаэдрические узлы, и половину трехвалентных ионов Fe³⁺, занимающих тетраэдрические узлы. Дефекты возникают в обоих видах узлов, и поэтому железные ионы могут диффундировать как по тетраэдрическому, так и по октаэдрическому узлам. Выявляется определенная степень собственных полупроводниковых свойств, и электроны могут диффундировать наружу по электронным дыркам и как избыточные электроны в зоне

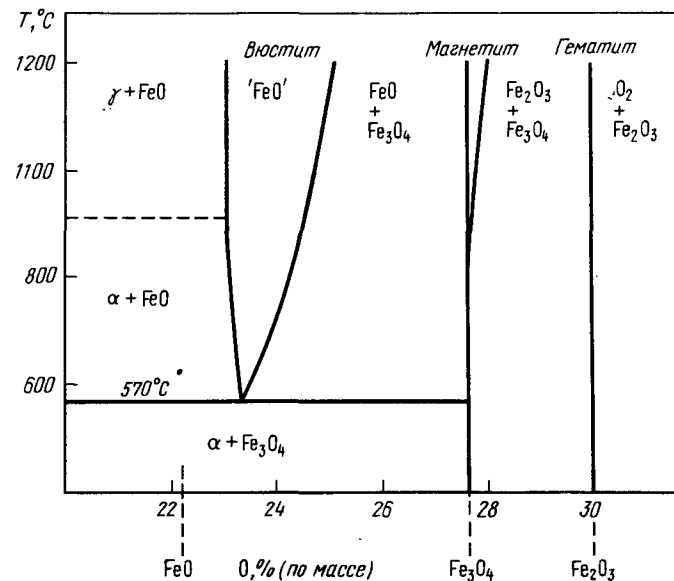


Рис. 4.5. Диаграмма состояния Fe—O

проводимости. За исключением высоких температур обнаружено лишь небольшое изменение стехиометрии.

Гематит Fe₂O₃ существует в двух формах: α-Fe₂O₃, имеющий ромбоэдрическую структуру, и γ-Fe₂O₃ с кубической структурой. Однако Fe₃O₄ окисляется с образованием α-Fe₂O₃ выше 400 °C и следует рассматривать только эту структуру [17]. В ромбоэдрическом кристалле кислородные ионы существуют в плотноупакованной гексагональной конфигурации с железными ионами в междоузлиях. Для такой структуры можно ожидать, что железные ионы должны быть подвижными. Однако в работе [18] сообщалось, что в α-Fe₂O₃ разупорядочение имеет место только в анионной подрешетке, откуда следует ожидать, что подвижными должны быть только кислородные ионы. Более поздние результаты подтвердили, что рост Fe₂O₃ происходит за счет миграции катионов наружу [19]. Эта сторона проблемы заслуживает дальнейшего выяснения и окончательного исследования.

Исходя из вышеприведенного описания структуры и диффузионных свойств оксидов железа для объяснения окисления железа можно предложить довольно простой механизм, схематически показанный на рис. 4.6. На границе раздела железо — вюстит железо ионизуется в соответствии с реакцией



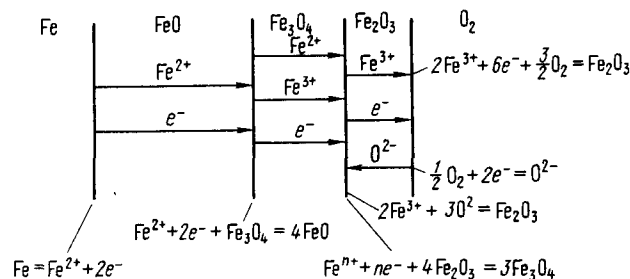


Рис. 4.6. Механизм окисления железа с образованием трехслойной окалины FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃ выше 570 °С, демонстрирующий стадии диффузии и реакции на границах раздела

Ионы железа и электроны мигрируют наружу через слой FeO соответственно по железным вакансиям и электронным дыркам. На границе раздела вюстит — магнетит последний восстанавливается ионами железа и электронами по реакции



Избыточные по отношению к этой реакции ионы железа и электроны следуют наружу через слой магнетита по вакансиям железных ионов в тетраэдрических и октаэдрических узлах, а также по электронным дыркам и избыточным электронам соответственно.

На границе раздела магнетит — гематит магнетит образуется в соответствии с реакцией:



где n принимает значение 2 и 3 соответственно для ионов Fe²⁺ и Fe³⁺.

Если ионы железа подвижны в гематите, то они должны мигрировать через эту фазу по вакансиям ионов железа V_{Fe}''' вместе с электронами, а новый гематит должен образовываться на границе раздела Fe₂O₃ — газ в соответствии с



На этой границе раздела также ионизируется кислород в соответствии с уравнением



Если ионы кислорода подвижны в гематитовом слое, то ионы железа и электроны, находящиеся в избытке по сравнению с тем, что необходимо для восстановления гематита в магнетит, должны реагировать с кислородными ионами, диффундирующими внутрь сквозь слой Fe₂O₃ по кислородным вакансиям с образованием нового Fe₂O₃ в соответствии с уравнением



Соответствующие электроны затем мигрируют наружу сквозь Fe₂O₃ и принимают участие в ионизации кислорода на границе раздела Fe₂O₃ — газ. Вследствие гораздо большей подвижности дефектов в вюстите этот слой оказывается значительно толще слоев магнетита и гематита. Фактически относительные толщины FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃ при 1000 °С находятся в соотношениях приблизительно 95:4:1 [20].

При температурах ниже 570 °С вюститная фаза не образуется, и в окалине наблюдаются только магнетитовый и гематитовый слои. Соответственно скорость окалинообразования в отсутствие вюстита низка.

Вследствие высокой скорости реакции железа выше 570 °С быстро образуется толстая окалина и, несмотря на относительно высокую пластичность слоя FeO, адгезия к металлу утрачивается и образуется пористый внутренний слой FeO, непосредственно примыкающий к металлу. Механизм его образования описан выше. Напряжения, связанные с быстрым ростом окалины, несомненно создают физические дефекты во внешней окалине, и в процессе окалинообразования начинает играть роль проникновение газовых молекул, особенно относящихся к окислительно-восстановительным системам CO/CO₂ и H₂/H₂O.

Поскольку образующаяся на железе выше 570 °С окалина является преимущественно вюститом, рост этого слоя определяет общую скорость окисления. Однако, так как концентрация дефектов в вюстите на границах раздела железо — вюстит и вюстит — магнетит фиксирована достигаемым там равновесием, при заданной температуре на константу параболической скорости почти не влияет внешнее парциальное давление кислорода. Рост парциального давления кислорода в газовой фазе теоретически должен приводить к росту относительной толщины гематитового слоя. Однако, поскольку этот слой составляет всего лишь ~1 % общей толщины окалины, изменение константы скорости при изменении парциального давления кислорода трудно наблюдается.

Аналогичные соображения действительны и при температурах ниже 570 °С в атмосферах с низким парциальным давлением кислорода; низкие концентрации дефектов на границах раздела магнетит — железо и магнетит — гематит фиксированы достигаемыми там равновесиями.

Если бы оказалось возможным окислять железо выше 570 °С в атмосферах с низким парциальным давлением кислорода в пределах области существования вюстита в таких условиях, которые приводят к установлению равновесия на границе раздела вюстит — газ, то при изменении парциального давления кислорода наблюдалось бы изменение констант параболической скорости. К сожалению, необходимые для демонстрации этого парциальные давления кислорода настолько низкие (10⁻¹³ МПа при 1000 °С), что они могут быть достигнуты только при использовании окислительно-восстановительных газовых систем. Пети, Йингер и Вагнер воспользовались системой CO/CO₂ для исследования

окисления железа в подобных условиях и обнаружили, что скорость реакции определялась разложением адсорбированной CO_2 на поверхности окалина, что приводило к постоянству этой скорости, как было описано выше. По этой причине оказывается невозможным наблюдать изменение константы параболической скорости при изменении парциального давления кислорода, когда железо окисляется с образованием окалина, состоящей только из вюстита.

Окисление кобальта

Кобальт образует два оксида — CoO и Co_3O_4 — соответственно со структурой NaCl и шпинели. Оксид CoO является полупроводником p -типа с катионным дефицитом, сквозь который катионы и электроны мигрируют по катионным вакансиям и электронным дыркам. Помимо обычных примесных дефектов, обусловленных отклонениями от стехиометрии, выше 1050°C присутствуют также собственные дефекты Френкеля [20]. Поэтому следует ожидать, что зависимость константы скорости окисления от парциального давления кислорода и температуры должна быть довольно сложной. В связи с этим важно убедиться в том, что для реакций окисления получены очень точные данные в широком интервале давлений кислорода и температур.

Результаты, полученные до 1966 г., приведены в работах по высокотемпературному окислению металлов, в основном в [13, 21].

В [22] очень тщательно исследовано окисление кобальта в интервале между 940 и 1300°C при давлениях кислорода от $6,58 \cdot 10^{-5}$ до $0,0658$ МПа. При этом внесены следующие усовершенствования в измерения: а) учитывалось тепловое расширение металла, которое может увеличить площадь при повышенной температуре примерно на 10 % по сравнению с площадью, измеренной при комнатной температуре; б) использовались плоские тонкие ($19 \times 15 \times 0,5$ мм) образцы, так что площадь поверхности вследствие расходования металла в ходе реакции изменялась не более чем на 3 %. Платиновые метки, нанесенные на кобальтовые образцы перед окислением, были обнаружены на границе раздела металл — окалина после реакции во всем интервале исследованных давлений кислорода и температур. Это подтверждает, что компактный слой CoO образуется за счет диффузии металла наружу.

Поскольку использовавшиеся давления кислорода были на несколько порядков величины больше давления разложения CoO , изменение константы параболической скорости k_p'' при изменении парциального давления кислорода

$$k_p'' = \text{const} \cdot [p_{\text{O}_2}^{1/n} - (p_{\text{O}_2}^0)^{1/n}] \quad (4.16)$$

можно записать так:

$$k_p'' = \text{const} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/n} \quad (4.17)$$

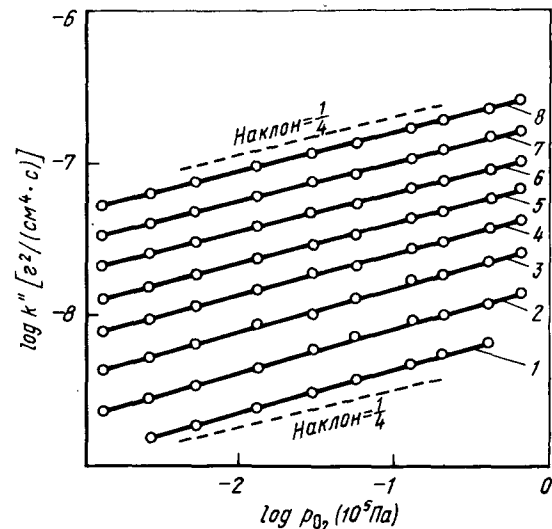


Рис. 4.7. Константа параболической скорости для окисления кобальта до CoO (см. рис. [21] в гл. 3) при различных парциальных давлениях кислорода и температурах, $^\circ\text{C}$:

1 — 950; 2 — 1000; 3 — 1050; 4 — 1100; 5 — 1150; 6 — 1200; 7 — 1250; 8 — 1300

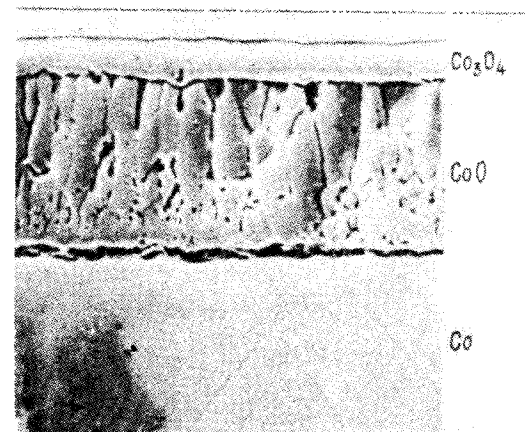


Рис. 4.8. Двухслойная окалина, образовавшаяся на кобальте спустя 10^4 ч пребывания в кислороде при 750°C

Константа скорости должна зависеть от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса, поэтому зависимость k_p'' от парциального давления кислорода и температуры может иметь вид

$$k_p'' = \text{const}' \cdot p_{O_2}^{1/n} \exp(-Q/RT). \quad (4.18)$$

Из приведенных на рис. 4.7 данных [22] следует, что n изменяется от 3,4 при 950 °С до 3,96 при 1300 °С, в то время как Q возрастает от 159,6 кДж/моль при $p_{O_2} = 65,8$ кПа до 174,7 кДж/моль при $6,58 \cdot 10^{-2}$ кПа. Согласно [22] эти изменения можно удовлетворительно объяснить только в предположении, что CoO содержит дефекты, возникающие собственным путем, т.е. дефекты Френкеля, а также дефекты, возникающие внешним образом в результате отклонений от стехиометрии.

Вышеприведенная работа была выполнена целиком в пределах области существования CoO. В более ранней работе [23] изучалось окисление кобальта в более широком интервале давлений кислорода (уже в пределах существования Co_3O_4) и в температурном интервале 950–1150 °С. Для этих результатов характерен гораздо больший разброс, чем для результатов Мровца и Пржибыльского в области существования CoO, однако также ясно продемонстрировано, что константа скорости окисления перестает изменяться при изменении давления кислорода, как только образуется двухслойная окалина CoO– Co_3O_4 , подобная показанной на рис. 4.8.

Аналогичный пример, приведенный для меди [24], ясно продемонстрировал зависимость константы параболической скорости от парциального давления кислорода до тех пор, пока окалина представлена единственным слоем Cu_2O . Как только образуется внешний слой CuO, константа параболической скорости перестает зависеть от парциального давления кислорода.

Теория роста многослойной окислы

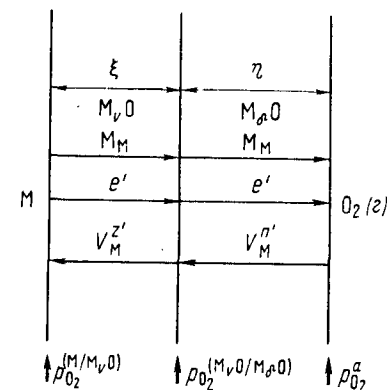
Как упоминалось выше, образование многослойных окислов характерно для железа, кобальта и меди и др.

Теория роста многослойной окислы на чистых металлах была разработана Юреком и др. [25]. Они рассматривали гипотетическую систему, изображенную на рис. 4.9. Предполагалось, что рост обеих окислов определяется диффузией с миграцией катионов наружу, относительно большей, чем миграция анионов внутрь. Предполагалось также, что поток катионов в каждом оксиде не зависит от расстояния. Каждый оксид проявляет преимущественно электронную проводимость, а на границах фаз существует локальное равновесие. Общая скорость окисления равна

$$(vw + \delta y)M + [(w + y)/2]O_2 \rightarrow wM_vO + yM_\delta O, \quad (4.19)$$

где w и y — парциальные доли двух оксидов в окисле. Скорость роста толщины одного слоя оксида M_vO равна

Рис. 4.9. Схематическое изображение гипотетической двухслойной окислы



$$d\xi/dt = J_M (V_{M_vO}/v), \quad (4.20)$$

где J_M — поток катионов наружу, моль/(см²·с). Однако в случае роста двухслойной окислы только доля $wv/(\delta y + vw)$ катионов, переносимых сквозь M_vO , приводит к их росту, а остальные катионы переносятся дальше сквозь внешнюю фазу $M_\delta O$. Расчеты для этого случая дают:

$$d\xi/dt = k_p (M_vO) / [1 + (\delta y/vw)], \quad (4.21)$$

где k_p — константа параболической скорости для исключительного роста M_vO , а член в скобках отражает участие катионов. Аналогичный расчет для роста внешнего слоя дает:

$$d\eta/dt = k_p (M_\delta O) / \eta [1 + (w/y)]. \quad (4.22)$$

Объединение уравнений (4.21) и (4.22) позволяет рассчитать общую скорость роста окислы, а интегрирование этих двух уравнений позволяет определить соотношение толщин этих двух слоев.

В [26] показано, что эта теория описывает рост CuO и Cu_2O на Cu, а по данным [27], она описывает рост Fe_3O_4 и FeO на Fe.

Системы, в которых играют роль летучие вещества

Окисление хрома

Окисление чистого хрома в принципе является простым процессом, поскольку, согласно наблюдениям, образуется единственный оксид Cr_2O_3 . Однако в определенных условиях взаимодействия возникают некоторые осложнения, которые существенны для окисления как чистого хрома, так и многих важных технических сплавов, защита от окисления которых основывается на наличии защитного слоя Cr_2O_3 . Двумя наиболее важными особенностями являются утончение окислы из-за испарения CrO_3 и коробление окислы в результате развития сжимающих напряжений.

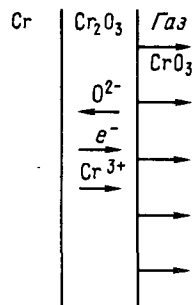


Рис. 4.10. Схематическое изображение роста окисной пленки, сопровождающегося испарением оксида из хрома

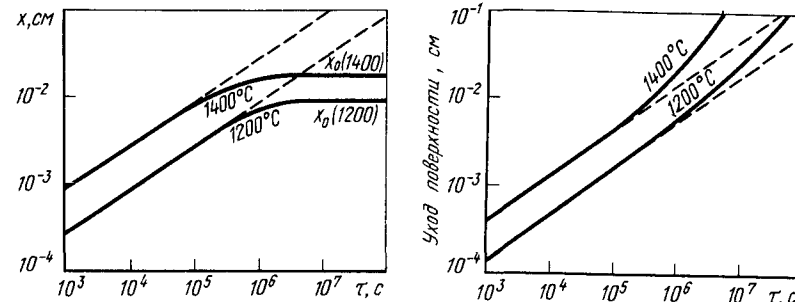


Рис. 4.11. Толщина окисной пленки (x) в зависимости от времени для окисления хрома

Рис. 4.12. "Уход" поверхности металла в зависимости от времени для окисления хрома

$$x_0 = k'_d / k'_s. \quad (4.28)$$

Поскольку k'_d и k'_s отвечают различные энергии активации, значение x_0 будет зависеть от температуры. Возникновение предельной толщины окисной пленки означает появление защитных свойств, однако фактически количество израсходованного металла возрастает вплоть до достижения постоянной скорости. Это становится более ясным, если рассматривать понижение уровня металла y , а не толщину окисной пленки:

$$dy/dt = (k_d/y) + k_s. \quad (4.29)$$

После интегрирования это выражение имеет вид:

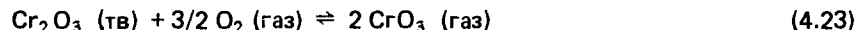
$$t = \frac{k_d}{k_s^2} \left[\frac{k_s}{k_d} y - \ln \left(1 + \frac{k_s}{k_d} y \right) \right]. \quad (4.30)$$

При нанесении $\log y$ относительно $\log t$ получают кривую, показанную на рис. 4.12.

Отсюда видно, что расход металла ускоряется. Эта проблема, которая имеет большое значение в быстро текущих газах, налагает одно из главных ограничений на высокотемпературное использование образующих Cr₂O₃ сплавов и покрытий.

Вторым важным моментом в связи с окислением хрома является явная зависимость скорости окисления от подготовки поверхности и коробление окисной пленки Cr₂O₃ из-за развития сжимающих напряжений [29]. Последнее наблюдение иллюстрируется на рис. 4.13. Эти результаты в какой-то мере сбивали с толку вплоть до появления тщательно выполненной работы [30], в которой монокристаллы хрома после электрополировки и травления окислялись в среде 0,1 МПа O₂ при

Образование CrO₃ в результате реакции



становится существенным при высоких температурах и высоких давлениях кислорода. Это иллюстрируется рис. 2.6 и 2.7. Испарение CrO₃ (рис. 4.10) приводит к непрерывному утончению защитной окисной пленки Cr₂O₃, так что диффузионный перенос через нее происходит быстро. Влияние испарения на кинетику окисления было проанализировано в [28]. Мгновенное изменение толщины окисной пленки является суммой двух вкладов — утолщения вследствие диффузии и утончения вследствие испарения:

$$dx/dt = (k'_d/x) - k'_s, \quad (4.24)$$

где k'_d — константа, описывающая процесс диффузии; k'_s — константа, описывающая скорость испарения. Уравнение (4.24) можно преобразовать, тогда

$$dx \left[(k'_d/x) - k'_s \right] = dt. \quad (4.25)$$

После интегрирования это дает

$$(-x/k'_s) - [(k'_d/k'_s)^2] \ln (k'_d - k'_s x) + C = t, \quad (4.26)$$

где C — постоянная интегрирования, которую можно определить из начальных условий. Принимая $x=0$ при $t=0$, получим:

$$t = \frac{k'_d}{k_s'^2} \left[- \frac{k'_s}{k'_d} x - \ln \left(1 - \frac{k'_s}{k'_d} x \right) \right]. \quad (4.27)$$

Сначала, когда диффузия сквозь тонкую окисную пленку происходит быстро, влияние испарения CrO₃ несущественно, но по мере роста толщины окисной пленки скорость испарения становится сравнимой со скоростью диффузионного роста, а затем равной ей. Подобная ситуация — квазилинейное окисление — приводит к предельной толщине окисной пленки x_0 , при которой $dx/dt = 0$. Схематически это показано на рис. 4.11. Подстановка этого условия в (4.24) дает:

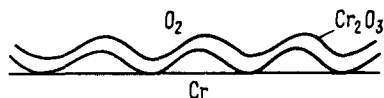


Рис. 4.13. Схематическое изображение коробления окислы на хроме

980, 1090 и 1200 °С. Электрополированные образцы окислялись относительно быстро и в образовавшейся на них поликристаллической окислы Cr_2O_3 появлялись признаки сжимающих напряжений. Травленные образцы вели себя аналогичным образом в отношении окислы, образовавшейся на отдельных участках, однако местами на них наблюдалась очень тонкая монокристаллическая Cr_2O_3 без признаков сжимающих напряжений. Был сделан вывод, что этот монокристаллический оксид рос за счет переноса как катионов наружу, так и анионов внутрь. Последний перенос, очевидно, происходит вдоль границ зерен оксида и приводит к возникновению сжимающих напряжений из-за образования оксида на границе раздела оксид — металл. Явление переноса сквозь Cr_2O_3 нуждается в дальнейшем изучении, однако результаты [30] свидетельствуют о важности переноса по границам зерен при высокотемпературном окислении.

Окисление молибдена и вольфрама

Испарение оксидов играет особенно большую роль при окислении молибдена и вольфрама при высоких температурах и высоких давлениях кислорода. В отличие от хрома, на котором развивается окислы,

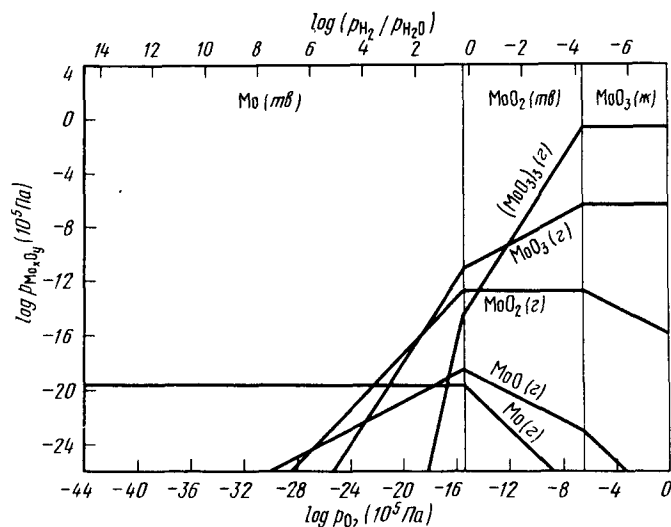


Рис. 4.14. Летучие вещества системы Mo—O при 1250 К

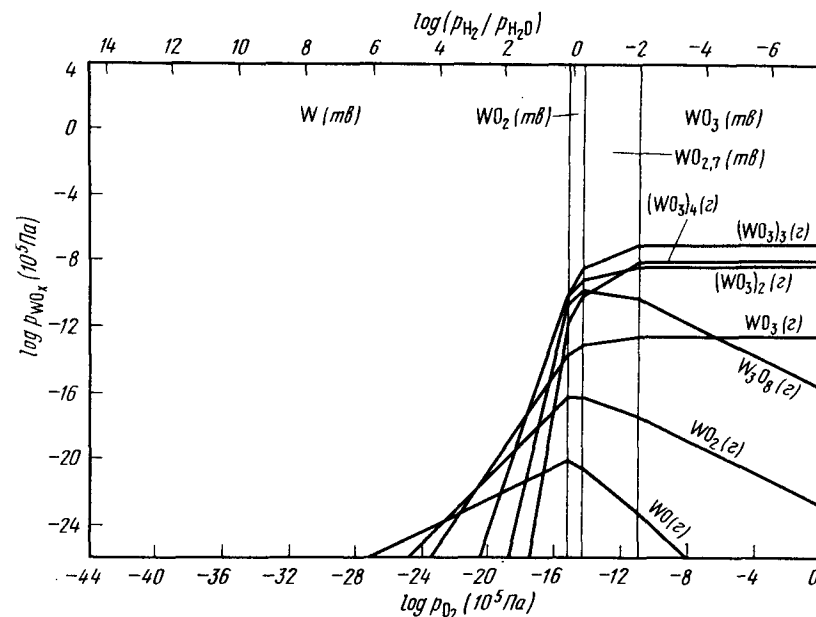


Рис. 4.15. Летучие вещества системы W—O при 1250 К

имеющая предельную толщину, в этих системах может происходить полное испарение оксидов. Конденсированные и газообразные компоненты систем Mo—O и W—O были рассмотрены в [31]. На рис. 4.14 и 4.15 представлены диаграммы летучих веществ для температуры 1250 К. Влияние летучести оксидов на окисление молибдена наблюдалось [32] при низких температурах (475 °С), а скорость испарения оксидов выше 725 °С была такой, что определяющим кинетику процессом становилась диффузия через газовую фазу [33]. Естественно, что в таких условиях скорость окисления оказывается катастрофической. Аналогичное поведение наблюдалось при окислении вольфрама, однако при более высоких температурах вследствие более низкого давления паров оксидов вольфрама [31]. Поведение вольфрама при окислении было рассмотрено детально в [21].

Окисление платины

На окисление платины и металлов платиновой группы оказывает влияние летучесть оксидов, поскольку летучими являются только стабильные оксиды. Это приводит к непрерывной потере массы.

В [34] исследована потеря массы платины и родия при 1400 °С в зависимости от давления кислорода. Эти результаты представлены на

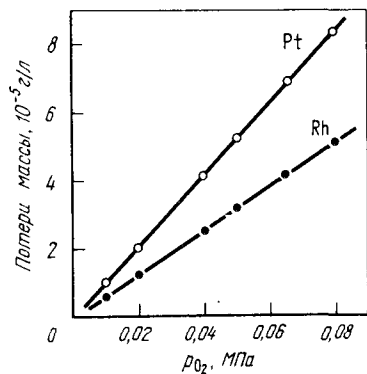


Рис. 4.16. Потери массы газообразных оксидов платины и родия в зависимости от p_{O_2} при 1400 °C [34]

рис. 4.16, из которого можно видеть, что потеря массы прямо пропорциональна давлению кислорода. Было установлено, что газообразными соединениями являются PtO_2 и RhO_2 .

Окисление кремния

Образование SiO_2 на кремнии или кремнийсодержащих сплавах приводит к очень низким скоростям окисления. Однако эта система также относится к тем, на которые могут оказывать заметное влияние газообразные оксидные соединения. В то время как на окисление хрома подобные вещества оказывают влияние при высоких давлениях кислоро-

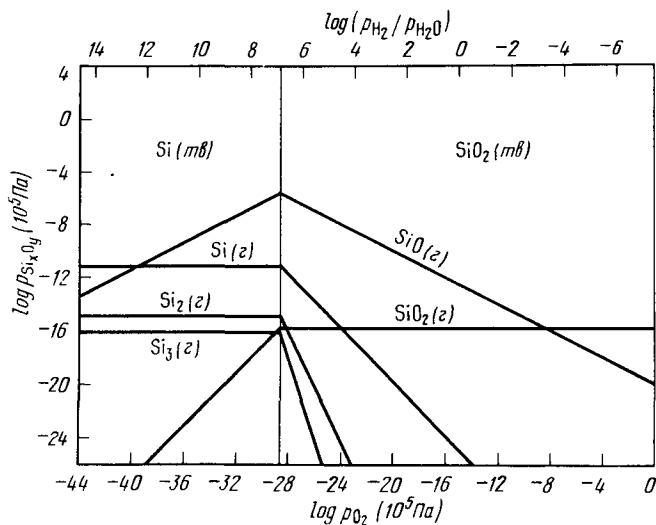


Рис. 4.17. Летучие вещества системы Si—O при 1250 К

да, в случае кремния их влияние существенно при низких давлениях кислорода. Причину этого можно видеть из диаграммы летучих соединений для системы Si—O (рис. 4.17); SiO при значительном давлении находится в равновесии с SiO_2 (тв) и с Si (тв) при давлениях кислорода, близких к давлению диссоциации SiO_2 . Это может приводить к возникновению быстрого потока SiO от поверхности образца и к последующему образованию не оказывающего защитного действия дыма SiO_2 . Образование SiO_2 в виде дыма, а не сплошного слоя, позволяет продолжаться быстрой реакции.

Условия, при которых происходит такое "активное" окисление, проанализированы в [35, 36]. Ниже приводится упрощенный вариант этого анализа [36]. Поток O_2 и SiO через гидродинамический пограничный слой (для обоих веществ толщина равна) составляют:

$$J_{O_2} = p_{O_2} D_{O_2} / \delta RT, \quad (4.31)$$

$$J_{SiO} = p_{SiO} D_{SiO} / \delta RT, \quad (4.32)$$

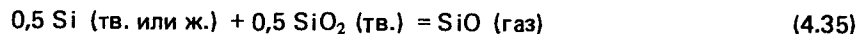
где p_{SiO} — давление SiO у поверхности кремния; p_{O_2} — давление кислорода в объеме газа. В стационарных условиях общая скорость переноса кислородных атомов должна исчезать. Поэтому

$$2J_{O_2} = J_{SiO}, \quad (4.33)$$

что после подстановки уравнений (4.31) и (4.32) и принятия $D_{SiO} \approx D_{O_2}$ дает:

$$p_{SiO} = 2p_{O_2}. \quad (4.34)$$

Если равновесное давление SiO из реакции



больше давления SiO в уравнении (4.34), то поверхность кремния останется голой и кремний будет непрерывно расходоваться. Поэтому существует критическое давление кислорода

$$p_{O_2} \text{ (критич.)} \approx 0,5 p_{SiO} \text{ (равновесн.)}, \quad (4.36)$$

ниже которого будет происходить "активное" окисление, а скорость расходования металла будет определяться потоком от поверхности:

$$J_{SiO} = 2p_{O_2} D_{O_2} / \delta RT. \quad (4.37)$$

Более строгое рассмотрение этой проблемы [35] дает несколько отличное выражение для критического давления кислорода

$$p_{O_2} \text{ (критич.)} = 0,5 (D_{SiO}/D_{O_2})^{1/2} p_{SiO} \text{ (равновесн.)} \quad (4.38)$$

В [37] проверены выводы Вагнера [36] относительно окисления кремния в некотором интервале температур и давлений кислорода и обнаружено хорошее соответствие с экспериментом. Скорость расходо-

вания кремния была приблизительно в 300 раз больше при давлениях кислорода ниже p_{O_2} (критич.), чем выше этого давления. Интересно, что это явление редко встречается при высокотемпературном окислении и является гораздо более обычным для водной коррозии, а именно скорость реакции оказывается ниже при больших движущих силах (пассивное состояние), чем при меньших (активное состояние).

Системы со значительной растворимостью кислорода в металле

Окисление титана

Окисление титана является довольно сложным, поскольку в системе Ti—O существует ряд стабильных оксидов, а из диаграммы состояния на рис. 4.18 можно видеть высокую растворимость кислорода. Характерные для окисления титана кинетические законы изменяются с температурой [21]. Однако в температурном интервале от 600 до 1000 °C

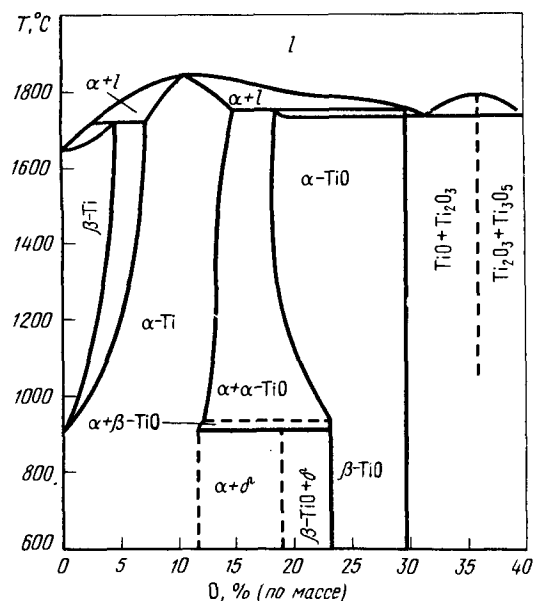


Рис. 4.18. Часть диаграммы состояния системы Ti—O со стороны титана

окисление является параболическим, но это есть следствие сочетания двух процессов — роста оксидной окалины и растворения оксида в металле. Изменение массы на единице площади дается выражением:

$$\Delta m/A = k_p (\text{роста оксида}) t^{1/2} + k_p (\text{растворения}) t^{1/2}. \quad (4.39)$$

Аналогичное поведение наблюдается при окислении циркония и гафния [21].

Системы со значительным растрескиванием окалины

Окисление ниобия

Высокотемпературное окисление ниобия характеризуется диффузией кислорода внутрь через окалину. Сначала образуется защитный слой, однако по мере роста окалины образование оксида на границе раздела окалина — металл приводит к напряжениям в оксиде, в результате чего окалина растрескивается, и линейное окисление "отпадает". В [38] это показано с помощью тонкого эксперимента, в котором ниобий окислялся в отпаянных кварцевых трубках, содержащих смесь порошков Cu и Cu_2O при 1000 °C. Кислород переносился от порошка молекулами Cu_2O и в точке восстановления отлагалась медь. На рис. 4.19

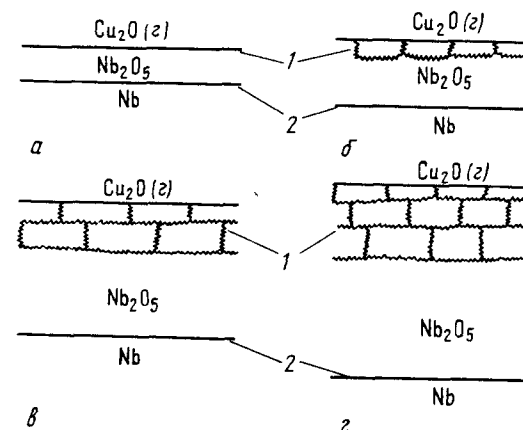


Рис. 4.19. Схематическое изображение высокотемпературного окисления ниобия кислородом, поступающим из смеси Cu/ Cu_2O [38]:

1 — медь в местах восстановления; 2 — тонкий слой низших оксидов

a—2 схематически изображены результаты этих экспериментов. Сначала медь находили на границе раздела окалина — газ, что свидетельствовало о росте сплошного слоя Nb_2O_5 над низшими оксидами ниобия за счет миграции кислорода внутрь. С течением времени медь обнаруживалась в трещинах, пронизывавших верхнюю часть окалины. Это свидетельствовало о том, что причиной ускоренного линейного окисления являлось все усиливавшееся растрескивание окалины. Аналогичное поведение при окислении наблюдалось также для тантала. Итак, ни ниобий, ни тантал нельзя применять при высокой температуре в течение сколь угодно длительного периода без защитного покрытия.

- 1 Romanski, J., *Corros. Sci.*, **8**, 67, 1968; also **8**, 89, 1968
- 2 Bruckmann, A., in: Reaction Kinetics in Heterogeneous Chemical Systems, ed. P. Barret, p. 409, *Proc. 25th Int. Meeting of Societe Chem. Physique*, Dijon, July, 1974; Elsevier, 1975
- 3 Mrowec, S. and Stoklosa, A., *Oxid. Metals*, **3**, 291, 1971
- 4 Kubaschewski, O. and van Goldbeck, O., *Z. Metallkunde*, **39**, 158, 1948
- 5 Matsunaga, Y., *Japan Nickel Rev.*, **1**, 347, 1933
- 6 Moore, W. J., *J. Chem. Phys.*, **19**, 255, 1951
- 7 Gulbransen, E. A. and Andrew, K. F., *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 128, 1954
- 8 Philips, W., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 1014, 1963
- 9 Wood, G. C. and Wright, I. G., *Corros. Sci.*, **5**, 841, 1965
- 10 Birks, N. and Rickert, H., *J. Inst. Metals*, **91**, 308, 1962
- 11 Ilschner, B. and Pfeiffer, H., *Naturwissenschaft*, **40**, 603, 1953
- 12 Czerski, L. and Franik, F., *Arch. Gorn. Hutn.*, **3**, 43, 1955
- 13 Mrowec, S. and Werber, T., *Gas Corrosion of Metals*, U.S. Dept. of Commerce, Nat. Tech. Inf. Service, Springfield, VA 22161, 1978; p. 383
- 14 Fueki, K. and Wagner, J. B., *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 384, 1965
- 15 Wagner, C. and Grunewald, K., *Z. Phys. Chem.*, **40B**, 455, 1938
- 16 Engell, H. J., *Acta Met.*, **6**, 439, 1968
- 17 Davies, M. H., Simnad, M. T. and Birchenall, C. E., *J. Metals*, **3**, 889, 1951
- 18 Bevan, D. J. M., Shelton, J. P. and Anderson, J. S., *J. Chem. Soc.*, 1729, 1948
- 19 Bruckman, A. and Simkovich, G., *Corros. Sci.*, **12**, 595, 1972
- 20 Mrowec, S. and Przybylski, K., *Oxid. Metals*, **11**, 383, 1977
- 21 Kofstad, P., *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York, 1966
- 22 Mrowec, S. and Przybylski, K., *Oxid. Metals*, **11**, 365, 1977
- 23 Bridges, D. W., Baur, J. P. and Fassel, W. M., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 619, 1956
- 24 Mrowec, S. and Stoklosa, A., *Oxid. Metals*, **3**, 291, 1971
- 25 Yurek, G. J., Hirth, J. P. and Rapp, R. A., *Oxid. Metals*, **8**, 265, 1974
- 26 Garnaud, G., *Oxid. Metals*, **11**, 127, 1977
- 27 Garnaud, G. and Rapp, A., *Oxid. Metals*, **11**, 193, 1977
- 28 Tedmon, C. S., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 766, 1966
- 29 Caplan, D., Harvey, A. and Cohen, M., *Corros. Sci.*, **3**, 161, 1963
- 30 Caplan, D. and Sproule, G. I., *Oxid. Metals*, **9**, 459, 1975

- 31 Gulbransen, E. A. and Meier, G. H., Mechanisms of oxidation and hot corrosion of metals and alloys at temperatures of 1150 to 1450 K under flow, *Proc. of 10 Materials Research Symposium, National Bureau of Standards Special Publications 561*, 1979; p. 1639
- 32 Gulbransen, E. A. and Wysong, W. S., *TAIME*, **175**, 628, 1948
- 33 Gulbransen, E. A., Andrew, K. F. and Brassart, F. A., *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 952, 1963
- 34 Alcock, C. B. and Hooper, G. W., *Proc. Roy. Soc.*, **254A**, 551, 1960
- 35 Wagner, C., *J. Appl. Phys.*, **29**, 1295, 1958
- 36 Wagner, C., *Corros. Sci.*, **5**, 751, 1965
- 37 Gulbransen, E. A., Andrew, K. F. and Brassart, F. A., *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 834, 1966
- 38 Roberson, J. A. and Rapp, R. A., *TAIME*, **239**, 1327, 1967

5. ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВОВ

Многие факторы из описанных в отношении окисления чистых металлов играют роль также и при окислении сплавов. Однако окисление сплавов обычно оказывается гораздо более сложным по следующим причинам:

- а. Металлы в сплавах обладают различным сродством к кислороду, что отражается в различных свободных энергиях образования оксидов;
- б. Могут образовываться тройные и более сложные оксиды;
- в. Между оксидами может наблюдаться определенная степень растворимости в твердом состоянии;
- г. Различные металлические ионы должны обладать разными подвижностями в оксидных фазах;
- д. Различные металлы должны обладать не одинаковыми коэффициентами диффузии в данном случае;
- е. Растворение кислорода в сплаве может приводить к подповерхностному выделению оксидов одного или более легирующих элементов (внутреннее окисление).

В гл. 5 описаны главные эффекты, наблюдающиеся при окислении сплавов, и их связь с вышеуказанными факторами. Здесь не делается попыток дать полный обзор обширной литературы по данному вопросу; изложение скорее основывается на примерах, иллюстрирующих принципиальные основы рассматриваемых явлений. Сначала вводится классификация типов встречающихся реакций, затем описываются дополнительные факторы, которые оказывают существенное влияние на процесс окисления, и, наконец, описывается применение покрытий для защиты от окисления. В последующих главах будет описано окисление сплавов в сложных средах, таких, как смешанные газы, и в присутствии жидких осадков. Прежние обзоры проблемы окисления сплавов сделаны в работах [1-7].

Классификация типов реакций

Вагнер [8] представил четкую классификацию простых типов окисления сплавов в соответствии с морфологиями реакций. Приводимая здесь классификация является видоизмененным вариантом классификации Вагнера, согласно которой сплавы подразделяются на две группы:

- а) благородная основа с неблагородными легирующими элементами и
 б) неблагородная основа с неблагородными легирующими элементами.

Благородная основа с неблагородными легирующими элементами

К этой группе относятся сплавы на основе золота, серебра, платины и т.п. Элементы основы не образуют стабильных оксидов в обычных условиях, а легирующие компоненты (медь, никель, железо, кобальт, хром, алюминий, титан, индий, бериллий и т.п.) образуют стабильные оксиды. Однако при пониженных давлениях кислорода такие металлы, как медь, никель и кобальт, обладающие лишь умеренно стабильными оксидами (см. гл. 2), могут вести себя, как и благородные металлы основы.

Хорошим примером сплавов подобного класса является система Pt—Ni. Важными факторами являются низкая растворимость кислорода в платине и малая отрицательная стандартная свободная энергия образования NiO. Если этот сплав сначала подвергнуть воздействию окислительной атмосферы, то кислород начинает растворяться в сплаве. Однако вследствие низкой растворимости кислорода и лишь умеренной стабильности NiO этот оксид не может зарождаться внутри. Это приводит к миграции наружу никеля с образованием сплошного слоя NiO на поверхности сплава. Так как платина не участвует в образовании оксида, то она неизбежно должна концентрироваться на границе раздела окалина — металл, где соответственно будет происходить обеднение никелем. На рис. 5.1. схематически показаны градиенты концентрации. Скорость реакции может ограничиваться либо поступлением никеля из сплава к оксиду, либо скоростью диффузии никелевых ионов через оксид к границе раздела окалина — газ, где происходит дополнительное оксидообразование. Если содержание никеля в сплаве низкое, кинетику опре-

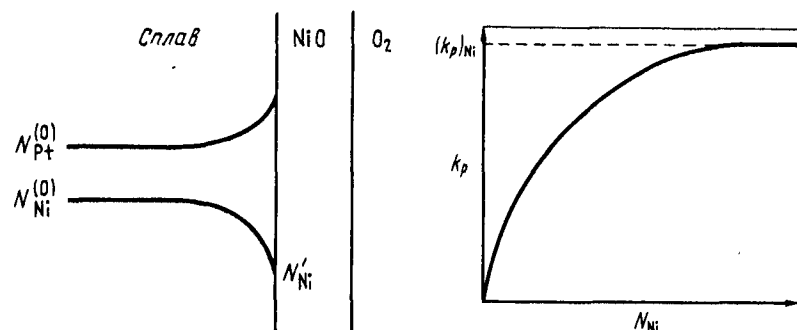


Рис. 5.1. Распределение концентраций при окислении сплавов платины с никелем

Рис. 5.2. Влияние содержания никеля на константу параболической скорости при окислении сплавов платины с никелем

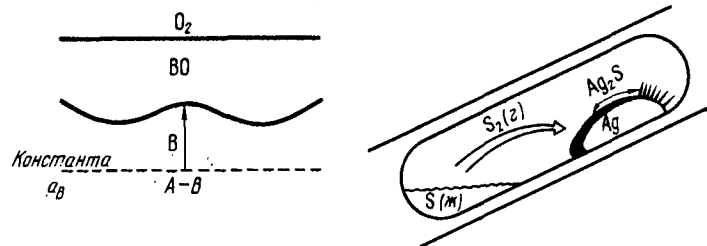


Рис. 5.3. Схематическое представление неплоской границы раздела окалина — металл, возникающей в условиях, когда скорость окисления определяется взаимодиффузией в сплаве

Рис. 5.4. Рост усов в ходе реакции между серебром и серой в условиях, когда определяющей является диффузия в газовой фазе

деляет диффузия в сплаве. Если содержание никеля велико, определяющей является диффузия через оксид. Это было проанализировано Вагнером [9], и его выводы хорошо согласуются с экспериментом. Оба процесса определяются диффузией, и поэтому они приводят к параболической кинетике. С ростом содержания никеля константа параболической скорости стремится к значениям, типичным для чистого никеля (рис. 5.2).

Если скорость роста окалины определяется диффузией в сплаве, то граница раздела окалина — металл может стать неустойчивой для гипотетического сплава A—B (рис. 5.3), где A — благородный элемент. Поскольку любые направленные внутрь выступы границы раздела окалина — металл будут укорачивать длину диффузии через зону, обедненную элементом B, такой выступ будет расти, и в результате граница раздела окалина — металл станет волнистой. Эта проблема описана Вагнером [10]. Подобные соображения применимы и к границе раздела окалина — газ, не которой могут вырастать оксидные усы, если кинетика определяется диффузией окислителя к поверхности через газовую фазу. В [11] показано, что это наблюдается в процессе реакции серебра и серы. Схема этого эксперимента приведена на рис. 5.4. Серебряный образец поместили в один конец отпаянной откачанной трубки, в другой конец которой поместили некоторое количество серы. Трубку нагревали до 400 °C в наклонной печи. Перенос серы в виде паров вызвал рост слоя Ag₂S на ближайшей к сере части серебра. Однако, поскольку сера потреблялась из паров этой реакцией, скорость переноса серы в виде паров к дальнему участку серебра начинала определять кинетику и в результате на этом участке росли усы Ag₂S, как показано на рис. 5.4.

Сплавы на основе серебра с растворенными в них менее благородными элементами, такими как индий или бериллий, представляют другой интересный случай этой классификации. В этом случае растворимость

кислорода в серебре значительна, так что в разбавленных сплавах может происходить внутреннее окисление.

Внутреннее окисление

Внутреннее окисление является процессом, благодаря которому кислород диффундирует в сплав и вызывает подповерхностное выделение оксидов одного или более легирующих элементов. Этому вопросу посвящены обзоры [12–14].

Необходимые условия реализации этого явления сводятся к следующему:

а) ΔG^θ образования (на моль O_2) оксида растворенного металла BO_v должна быть более отрицательна, чем ΔG^θ образования (на моль O_2) оксида металла основы;

б) ΔG для реакции $B + v \bar{O} = BO_v$ должна быть отрицательна. Следовательно, металл-основа должен характеризоваться растворимостью кислорода и его коэффициентом диффузии, достаточными для установления требуемой активности растворенного кислорода $\bar{O}$ у фронта реакции;

в) концентрация растворенного в сплаве элемента должна быть ниже той, которая требуется для перехода от внутреннего окисления к внешнему;

г) никакой поверхностный слой не должен препятствовать растворению кислорода в сплаве в начале окисления.

Процесс внутреннего окисления происходит следующим образом. Кислород растворяется в металле-основе (через внешнюю поверхность образца или через границу раздела сплав — окалина, если имеется наружная окалина) и диффундирует внутрь через металлическую матрицу, содержащую ранее выделившиеся оксидные частицы. Критическое произведение растворителей $a_B a_{\bar{O}}$ для зародышеобразования выделений устанавливается у фронта реакции (параллельном поверхности образца) за счет диффундирующего внутрь кислорода и диффузии наружу растворенного элемента. Происходит зарождение оксидных выделений и какое-то выделение растет до тех пор, пока фронт реакции движется вперед и ослабляет поступление растворенного элемента B к этому выделению. Последующий рост происходит только за счет обусловленного капиллярными силами укрупнения (созревание по Оствальду).

Кинетика

Скорость внутреннего окисления будет выведена здесь для образца с плоской геометрией с помощью квазистационарного приближения. Будут представлены результаты подобных вычислений для цилиндрических и сферических образцов. Более строгий вывод кинетики внутреннего окисления представлен в приложении А.

Рассмотрим плоский образец бинарного сплава $A-B$, в котором B — растворенный элемент, образующий очень стойкий оксид. Примем,

что внешнее давление p_{O_2} слишком мало для окисления A , но достаточно велико для окисления B (рис. 5.5).

В квазистационарном приближении предполагается, что концентрация растворенного кислорода изменяется линейно вдоль зоны внутреннего окисления. Поэтому поток кислорода через эту зону определяется первым законом Фика, моль/(см²·с):

$$J = dm/dt = D_O N_O^{(s)} / X V_m, \quad (5.1)$$

где $N_O^{(s)}$ — растворимость кислорода в A , атомная доля; V_m — мольный объем металла-растворителя или сплава, см³/моль; D_O — коэффициент диффузии кислорода в A , см²/с. Если принять, что противодиффузией растворенного элемента B можно пренебречь, то количество кислорода, накопленного в зоне внутреннего окисления, на единицу поверхности фронта реакции будет равно, моль/см²:

$$m = N_B^{(0)} v X / V_m, \quad (5.2)$$

где $N_B^{(0)}$ — начальная концентрация растворенного элемента. Дифференцирование уравнения (5.2) по времени дает другое выражение для потока:

$$dm/dt = (N_B^{(0)} v / V_m) (dX/dt). \quad (5.3)$$

Приравнявая (5.1) и (5.3)

$$D_O (N_O^{(s)} / X V_m) = (N_B^{(0)} v / V_m) (dX/dt) \quad (5.4)$$

и преобразуя уравнение (5.4), получаем:

$$XdX = (N_O^{(s)} D_O / v N_B^{(0)}) dt. \quad (5.5)$$

Интегрирование (5.5) в предположении, что $X = 0$ при $t = 0$, дает:

$$1/2 X^2 = (N_O^{(s)} D_O / v N_B^{(0)}) t, \quad (5.6)$$

или

$$X = [(2 N_O^{(s)} D_O / v N_B^{(0)}) t]^{1/2}. \quad (5.7)$$

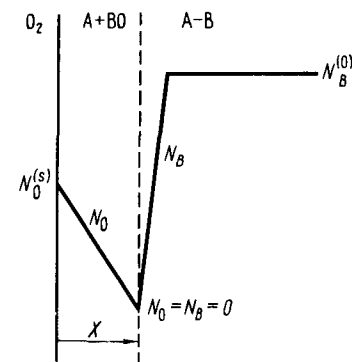


Рис. 5.5. Упрощенные концентрационные профили для внутреннего окисления $A-B$

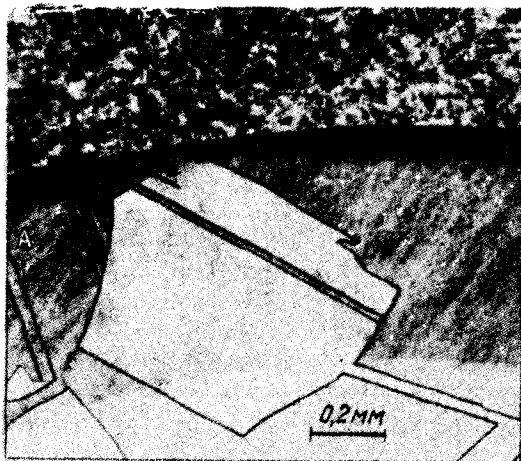


Рис. 5.6. Микроструктура сплава Cu — 0,47 % (по массе) Ti, внутренне окисленного при 800 °C в течение 97 ч (A — зона внутреннего окисления)

Уравнение (5.7) характеризует глубину проникновения зоны внутреннего окисления в зависимости от длительности окисления. Представляют интерес следующие особенности этого уравнения:

а) глубина проникновения характеризуется параболической зависимостью от времени: $X \sim t^{1/2}$; б) глубина проникновения для заданного момента времени обратно пропорциональна корню квадратному из атомной доли элемента, растворенного в объеме сплава; в) тщательные измерения глубины проникновения фронта реакции в зависимости от времени для сплава с известной концентрацией растворенного элемента могут дать значение произведения растворимости и коэффициента диффузии $N_O^{(s)} D_O$ (проницаемость) кислорода в металл-основу. Результаты аналогичных вычислений дают:

для цилиндрического образца [13]

$$[(r_1)^2/2] - (r_2)^2 \ln(r_1/r_2) + 0,5 = (2 N_O^{(s)} D_O / \nu N_B^{(0)}) t, \quad (5.8)$$

для сферического образца [13]

$$[(r_1)^2/3] - (r_2)^2 + [(2/3)(r_2)^3/(r_1)] = (2 N_O^{(s)} D_O / \nu N_B^{(0)}) t, \quad (5.9)$$

где r_1 — радиус образца; r_2 — радиус неокисленной сердцевины сплава. На рис. 5.6 показан снимок отполированного и протравленного микрошлифа внутренне окисленного цилиндра сплава Cu—Ti, на котором видно проникновение зоны внутреннего окисления [15]. Частицы TiO_2 слишком малы по сравнению с разрешением оптического микроскопа. Измерения r_2 по таким снимкам для различных времен окисления позволяют определять скорость проникновения. На рис. 5.7 приведены результаты таких измерений для сплавов Cu—Ti при 850 °C.

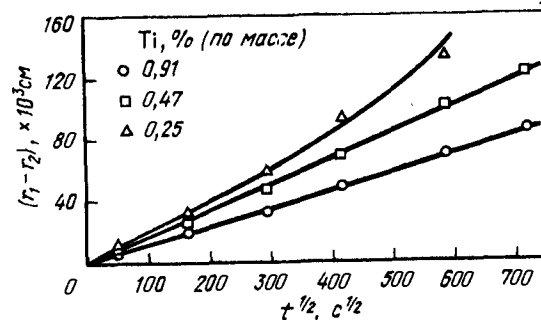


Рис. 5.7. Проникновение зоны внутреннего окисления в зависимости от времени при 850 °C

Кривизна кривой определяется уравнением (5.8). Если построить левую часть уравнения (5.8) в зависимости от времени, то получим прямую линию с наклоном $2 N_O^{(s)} D_O / \nu N_B^{(0)}$. Отсюда можно вычислить $N_O^{(s)} D_O$ [15].

Морфология выделений

Многие эффекты внутреннего окисления как в отношении общего коррозионного процесса для некоторого сплава, так и в отношении влияния на механические, магнитные и другие его свойства тесно связаны с морфологией оксидных выделений. Ниже следует в основном качественное рассмотрение тех факторов, которые влияют на размеры и форму внутренних оксидов.

В общем случае размеры оксидных частиц определяются конкурирующим влиянием скорости зародышеобразования по мере прохождения фронта внутреннего окисления и скоростей последующего роста и укрупнения этих частиц. Чем больше времени зарождающаяся частица должна расти от момента подхода кислорода и растворенного элемента к ее поверхности до момента следующего образования зародыша, которое ослабляет поступление растворенного элемента, тем крупнее будет эта частица. В дальнейшем укрупнение может иметь место, но этим явлением пока можно пренебречь. Поэтому факторы, способствующие высоким скоростям зародышеобразования, должны уменьшать размеры частиц, в отличие от факторов, которые благоприятствуют высоким скоростям роста, — они способствуют увеличению размеров частиц.

Если принять, что возникновение зародышей выделений определяется скоростью фронта окисления (т.е. скоростью, с которой может нарастать критическое перенасыщение), а рост определяется величиной того интервала времени, в течение которого может расти выделение, то размеры должны быть обратно пропорциональны скорости фронта, т.е. $r \sim 1/\nu$. Если переписать уравнение (5.5), то для скорости в случае плоского образца получим:

$$v = dX/dt = (N_O^{(s)} D_O / v N_B^{(0)}) (1/X). \quad (5.10)$$

Таким образом, при прочих равных условиях следует считать, что размеры частиц будут возрастать пропорционально, во-первых, X , во-вторых, $N_B^{(0)}$ и, в-третьих, $1/N_O^{(s)} \sim (1/p_{O_2})^{1/2}$.

Влияние температуры оценить трудно, однако очевидно, что на скорость зародышеобразования рост температуры оказывает гораздо меньшее влияние, чем на скорость роста частиц, так что ее размеры увеличатся с повышением температуры внутреннего окисления. По мере увеличения проникновения фронта скорость в конце концов снизится до значения, при котором диффузия растворенного элемента к растущей частице становится достаточно быстрой для предотвращения зарождения новой частицы. Это приведет к росту удлиненных, или игольчатых частиц [16] (рис. 5.8).

Влияние свободной энергии границы частица — матрица часто не учитывают, однако она играет особенно важную роль при зарождении и укрупнении внутренних оксидов. Рассмотрим классическую задачу зародышеобразования при образовании сферических зародышей. Изменение свободной энергии при образовании зародыша радиусом r равно

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + (4/3)\pi r^3 \Delta G_v, \quad (5.11)$$

где σ — свободная энергия границы на единицу площади; ΔG_v — изменение свободной энергии на единицу объема выделения или частиц, образующихся в ходе реакции. На рис. 5.9 приведены графики зависимости от r поверхностного и объемного членов, а также ΔG . Зародыши с радиусом, большим r^* , будут расти спонтанно. При r^*

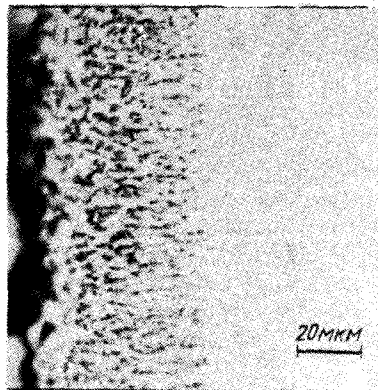


Рис. 5.8. Сплав Co — 5 % (по массе) Ti, внутренне окисленный в течение 528 ч при 900 °C. Нетравленный

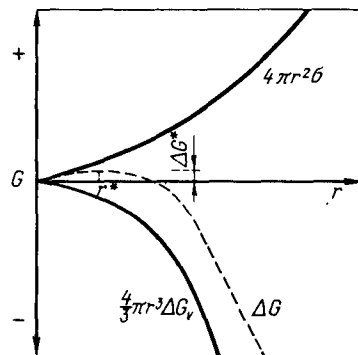


Рис. 5.9. График зависимости свободной энергии от радиуса частицы-зародыша

$$d\Delta G/dr = 8\pi r^* + 4\pi r^{*2} \Delta G_v = 0. \quad (5.12)$$

Решение относительно r^* дает:

$$r^* = -2\sigma/\Delta G_v. \quad (5.13)$$

Подстановка в (5.11) дает ΔG^* — высоту активационного порога зародышеобразования:

$$\Delta G^* = 4\pi \frac{4\sigma^3}{\Delta G_v^2} - \frac{4}{3}\pi \frac{8\sigma^3}{\Delta G_v^3} \Delta G_v = (16 - \frac{32}{3})\pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{16}{3}\pi \frac{\sigma^3}{\Delta G_v^2}. \quad (5.14)$$

Именно эта величина ΔG^* входит в выражение для скорости зародышеобразования, полученное из теории абсолютных скоростей реакций:

$$J = vC^* = vC_O e^{-\Delta G^*/RT}. \quad (5.15)$$

Ясно, что, поскольку скорость зародышеобразования пропорциональна экспоненте какой-то величины, которая в свою очередь зависит от куба свободной поверхностной энергии, этот параметр должен оказывать критическое влияние на скорость зародышеобразования, а размеры частиц должны возрастать с ростом σ . Это влияние будет ощущаться и дальше в виде укрупнения частиц, поскольку свободная энергия границы раздела является движущей силой этого процесса.

Аналогичным образом относительная стабильность внутреннего оксида ΔG^0 должна влиять на ΔG_v и $N_O^{(s)}$, причем более стабильные оксиды будут приводить к более высоким скоростям зародышеобразования и к меньшим частицам.

В целом размеры внутренних оксидов должны определяться рядом факторов, причем образованию более крупных частиц способствуют следующие: а) более глубокие проникновения фронта X ; б) более высокие концентрации растворенного элемента $N_B^{(0)}$; в) меньшие растворимости кислорода и более низкие p_{O_2} ; г) более высокая температура; д) более высокие свободные энергии границы раздела частица — матрица; е) менее стабильные оксиды. Эти заключения могут быть выведены из ограниченного числа исследований морфологии частиц, освещенных в литературе [15–18].

Переход от внутреннего окисления к внешнему

Из уравнения (5.10) следует, что скорость проникновения зоны внутреннего окисления убывает с ростом $N_B^{(0)}$ и уменьшением $N_O^{(s)}$ (т.е. при уменьшении p_{O_2}). Таким образом, должна существовать предельная концентрация растворенного элемента в сплаве, выше которой диффузия B наружу будет достаточно интенсивной для образования сплошного барьерного слоя BO_v и прекращения внутреннего окисления.

На этом переходе от внутреннего к внешнему окислению базируется

создание технических сплавов на основе железа, никеля и кобальта, содержащих достаточно высокие концентрации и растворенных элементов (например, Cr, Al, Si) для образования стойкого медленно растущего слоя оксида (например, Cr_2O_3 , Al_2O_3 или SiO_2), предотвращающего окисление основного металла. Этот процесс, известный как "селективное окисление", будет рассмотрен ниже, однако здесь необходимо обсудить принципиальные основы перехода от внутреннего окисления к внешнему. Анализ этой проблемы был выполнен Вагнером [19]. Рассмотрим концентрационные профили, показанные на рис. 5.10. Проникновение зоны внутреннего окисления может быть выражено таким образом (см. приложение А) :

$$X = 2 \gamma (D_O t)^{1/2}. \quad (5.16)$$

Второй закон Фика для диффузии кислорода через внутренне окисленную зону записывается так:

$$\partial N_O / \partial t = D_O \partial^2 N_O / \partial x^2 \quad (5.17)$$

при начальных условиях $t = 0$, $N_O = N_O^{(s)}$ для $x \leq 0$ и $N_O = 0$ для $x > 0$, а граничные условия: $t > 0$ $N_O = N_O^{(s)}$ для $x = 0$. Решение (5.17) (согласно приложению А) имеет вид:

$$N_O(x, t) = N_O^{(s)} \left[1 - \frac{\text{erf} \left(\frac{x}{2(D_O t)^{1/2}} \right)}{\text{erf} \gamma} \right]. \quad (5.18)$$

Аналогичным образом, второй закон Фика для противодиффузии В имеет вид

$$\partial N_B / \partial t = D_B \partial^2 N_B / \partial x^2 \quad (5.19)$$

при начальных условиях $t = 0$, $N_B = 0$ для $x < 0$ и $N_B = N_B^{(0)}$ для $x > 0$. Решение (5.19) таково:

$$N_B(x, t) = N_B^{(0)} \left[1 - \frac{\text{erfc} \left(\frac{x}{2(D_B t)^{1/2}} \right)}{\text{erfc} (\theta^{1/2} \gamma)} \right], \quad (5.20)$$

где $\theta = D_O / D_B$. Если f — мольная доля BO_v в зоне внутреннего окисления; V_m — мольный объем BO_v , то f — концентрация, моль/объем, а число молей в элементе объема AdX будет равно $(f/V_m) Adx$, где A — поперечное сечение диффузии. Эта величина должна быть равна числу молей В, поступающих к $x = X$ в течение времени dt благодаря диффузии изнутри образца, т.е. при $x > X$. Следовательно:

$$f AdX / V_m = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[(AD_B / V_m) (\partial N_B / \partial x) \right]_{x=X+\epsilon} dt \quad (5.21)$$

Подстановка уравнений (5.16) и (5.20) дает коэффициент обогащения α , равный

$$\alpha = \frac{f}{N_B^{(0)}} = \frac{1}{\gamma \pi^{1/2}} \left(\frac{D_B}{D_O} \right)^{1/2} \frac{\exp(-\gamma^2 \theta)}{\text{erfc}(\gamma \theta^{1/2})}. \quad (5.22)$$

Для представляющего здесь интерес случая $D_O N_O^{(s)} \ll D_B N_B^{(0)}$, т.е. проникновение кислорода гораздо меньше, чем проникновение В, и произведение $\gamma \theta^{1/2} \ll 1$. Поэтому

$$\alpha \approx (2 \nu / \pi) [N_B^{(0)} D_B / N_O^{(s)} D_O]. \quad (5.23)$$

Если коэффициент α велик, следует ожидать накопления и поперечного роста внутренних оксидов с образованием сплошного слоя, т.е. перехода к внешнему окислению. На рис. 5.11 показано, как это происходит в сплаве $\text{Co} - 7,5 \% \text{Ti}$ [16]. Вагнер утверждает, что, когда объемная доля оксида $g = f(V_{ox} / V_m)$ достигает критического значения g^* , должен наблюдаться переход от внутреннего окаинообразования к внешнему. Преобразование уравнения (5.23) дает критерий внешнего окаинообразования:

$$N_B^{(0)} > \left[\frac{\pi g^*}{2 \nu} N_O^{(s)} \frac{D_O V_m}{D_B V_{ox}} \right]. \quad (5.24)$$

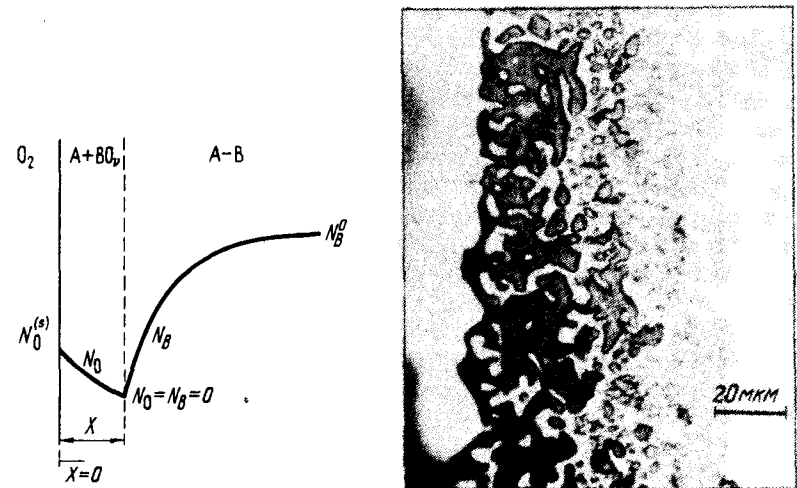


Рис. 5.10. Концентрационные профили для внутреннего окисления А—В

Рис. 5.11. Переход от внутреннего окисления к внешнему для сплава $\text{Co} - 7,5 \% \text{Ti}$ (по массе) Ti, внутренне окисленного в течение 528 ч при 900°C . Нетравленный

Уравнение (5.24) позволяет определять, каким образом изменение условий, воздействию которых подвергается сплав, отражается на концентрации растворенного элемента, необходимой для образования внешней окалины. Те факторы, которые снижают поток кислорода внутрь, т.е. приводят к меньшим $N_O^{(s)}$ (т.е. к меньшим p_{O_2}), и те, которые увеличивают поток B наружу, например холодная обработка сплава (повышение D_B за счет увеличения вклада коротких путей диффузии), способствуют переходу к внешнему окислению при меньших концентрациях растворенного элемента. В [20] теория Вагнера проверялась для сплавов серебра с индием. Установлено, что при $p_{O_2} = 0,1$ МПа и температуре 550°C переход происходит при $g^* = 0,30$ ($N_{In} = 0,16$). Это значение использовалось затем для оценки влияния пониженного давления p_{O_2} (сниженной $N_O^{(s)}$) на концентрацию индия, необходимую для этого перехода [20]. Согласно эксперименту с уравнением (5.24) было превосходным. Эксперименты также косвенно подтвердили влияние повышенного вследствие холодной обработки D_B на этот переход. Образцы, содержащие 6,8 % In, в этих опытах испытывали переход к внешнему образованию In_2O_3 вокруг нанесенных меток в условиях воздействия при 15 % In того количества индия, которое требовалось для перехода в случае недеформированных образцов.

Другим фактором, который может оказывать явно выраженное влияние на переход, является присутствие второго растворенного элемента, стойкость оксида которого занимает промежуточное положение между стойкостями оксидов A и B . Если p_{O_2} достаточно велико для образования оксида второго растворенного элемента, то это фактически будет ослаблять поток кислорода внутрь и способствовать внешнему образованию BO_y при меньших концентрациях растворенного элемента [21]. Это заключение было проверено для сплавов Cu—Zn—Al [21] и Ag—Zn—Al [22]. В [22] установлено, что сплавы Ag — 3 % (ат.) Al окисляются внутренне, в то время как в тех же условиях сплав Ag — 21 % (ат.) Zn — 3 % (ат.) Al дает внешнюю окалину Al_2O_3 . Эта концепция оказывается полезной при разработке высокотемпературных сплавов, так как элемент, который обеспечивает защиту благодаря селективному окислению (например, Al), часто губительно влияет на другие свойства сплава, особенно на механические, и его следует вводить в минимально возможных количествах. Так, при введении заметных концентраций цинка будет усиливаться образование внешних окалин Al_2O_3 .

Рассмотрение вышеприведенных систем объясняется тем, что они позволяют выявлять некоторые особенности окисления сплавов без усложняющего общую картину одновременного образования двух оксидов. В принципе, таким путем может быть исследована любая система сплавов при условии, если внешнее парциальное давление кислорода ниже того, которое требуется для образования наинизшего оксида наиболее благородной компоненты.

Неблагородная основа

с неблагородными легирующими элементами

Эта классификация представляет наиболее часто встречающиеся на практике системы, и для нее необходимо рассмотрение образования двух и более оксидов. Принципиальные основы окислений сплавов этого класса будут рассмотрены на конкретных примерах.

Сплавы Cu—Be

Окисление разбавленных сплавов меди с бериллием в кислороде или на воздухе приводит к внутреннему окислению растворенного элемента с образованием частиц BeO и внешнего окисления медной матрицы с образованием Cu_2O , которая в некоторых случаях покрыта слоем CuO. Частицы BeO не реагируют с окалиной Cu_2O с образованием тройных оксидов. Кинетика этого процесса проиллюстрирована на рис. 5.12 для гипотетического сплава $A—B$, образующего оксиды AO и BO_y [23]. Положениями границы раздела окалина — металл и фронта внутреннего окисления в момент t являются соответственно Y и X , которые измеряются от первоначальной поверхности сплава, помещенной для x в начало координат. Ясно, что уравнения (5.17) и (5.19) применимы к этой задаче при следующих условиях:

$$N_O = 0 \text{ при } x > X, \quad t > 0, \quad N_O = N_O^{(s)} \text{ при } x = X, \quad t > 0$$

и для уравнения (5.19)

$$N_B = 0 \text{ при } x \leq X, \quad t < 0, \quad N_B = N_B^{(0)} \text{ при } x \geq 0, \quad t = 0.$$

Принимая параболическое окисление A , получаем

$$Y = (2 k_c t)^{1/2} \quad (5.25)$$

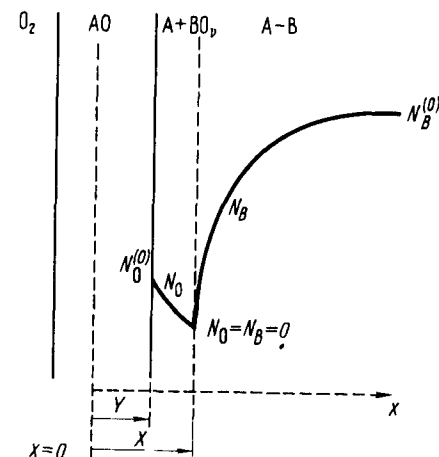


Рис. 5.12. Концентрационные профили для окисления сплавов Cu—Be

и на основании приложения А принимаем

$$X = 2 \gamma (D_O t)^{1/2}. \quad (5.26)$$

Решение уравнения (5.17) для этого случая имеет вид:

$$N_O(x, t) = N_O^{(s)} \left[\frac{\operatorname{erf} \gamma - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2(D_O t)^{1/2}} \right)}{\operatorname{erf} \gamma - \operatorname{erf} \left(\frac{k_c}{2 D_O} \right)^{1/2}} \right], \quad (5.27)$$

а для уравнения (5.19)

$$N_B(x, t) = N_B^{(0)} \left[1 - \frac{\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2(D_B t)^{1/2}} \right)}{\operatorname{erfc} (\gamma \theta^{1/2})} \right]. \quad (5.28)$$

Стехиометрия внутреннего оксида BO_v требует равных потоков растворенного элемента и кислорода у фронта внутреннего окисления, поэтому

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left[-D_O \left(\frac{\partial N_O}{\partial x} \right)_{x=X-\epsilon} = v D_B \left(\frac{\partial N_B}{\partial x} \right)_{x=X+\epsilon} \right]. \quad (5.29)$$

Подстановка (5.27) и (5.28) в (5.29) дает:

$$\frac{N_O^{(s)} D_O^{1/2} \exp(-\gamma^2)}{\operatorname{erf} \gamma - \operatorname{erf} \left(\frac{k_c}{2 D_O} \right)^{1/2}} = \frac{v N_B^{(0)} D_B^{1/2} \exp(-\gamma^2 \theta)}{\operatorname{erfc} (\gamma \theta^{1/2})}. \quad (5.30)$$

Обычно $N_O^{(s)} \ll N_B^{(0)}$, $\gamma \ll 1$ и $Y/2 (D_O t)^{1/2} = (k_c/2 D_O)^{1/2} \ll 1$, что позволяет, таким образом, преобразовать уравнение (5.30):

$$X(X - Y) = \frac{N_O^{(s)} D_O}{\gamma N_B^{(0)}} 2 t \frac{1}{\pi^{1/2} (\gamma \theta^{1/2}) \exp(\gamma^2 \theta) \operatorname{erfc}(\gamma \theta^{1/2})}. \quad (5.31)$$

Тщательные измерения X и Y в зависимости от времени позволяют использовать уравнение (5.31) для расчета проницаемости кислорода в А, однако эти результаты обычно несколько неточны вследствие пористости у границы раздела окалина — металл. Метод Маака [23] был также распространен на описание одновременного движения двух фронтов внутреннего окисления в сплаве [16].

Сплавы Ni—Cr

Широкие исследования закономерностей окисления сплавов никеля с хромом были опубликованы рядом авторов [24, 25]. Для сплавов этой системы с низкими содержаниями хрома характерно внутреннее окисление хрома с образованием островков Cr_2O_3 в матрице почти

чистого никеля. Внешняя окалина NiO образуется с внутренним, иногда пористым, слоем NiO, содержащим островки $NiCr_2O_4$, как показано на рис. 5.13.

Внутренний двойной слой состоит из NiO с растворенным в нем некоторым количеством хрома, который дает дополнительные катионные вакансии, повышая тем самым подвижность никелевых ионов в этой зоне. Это легирующее влияние, которое объяснено в приложении Б, приводит к росту константы наблюдаемой скорости окисления по сравнению с чистым никелем, которая также возрастает благодаря избыточному кислороду, связанному в Cr_2O_3 в зоне внутреннего окисления.

Поскольку внешняя окалина продвигается в металл, островки внутреннего оксида Cr_2O_3 поглощаются NiO, и в ходе твердофазной реакции образуется $NiCr_2O_4$:



Эти островки $NiCr_2O_4$ остаются в окалине в качестве второй фазы в случае всех наиболее разбавленных в отношении хрома сплавов, а их протяженность отмечает положение начальной металлической поверхности.

Поскольку диффузия катионов сквозь шпинель $NiCr_2O_4$ намного медленнее, чем сквозь NiO, островки шпинели действуют как диффузионные барьеры для мигрирующих наружу никелевых ионов. Следовательно, по мере роста содержания хрома в сплаве увеличивающаяся объемная доля шпинели ослабляет общий поток никеля сквозь окалину

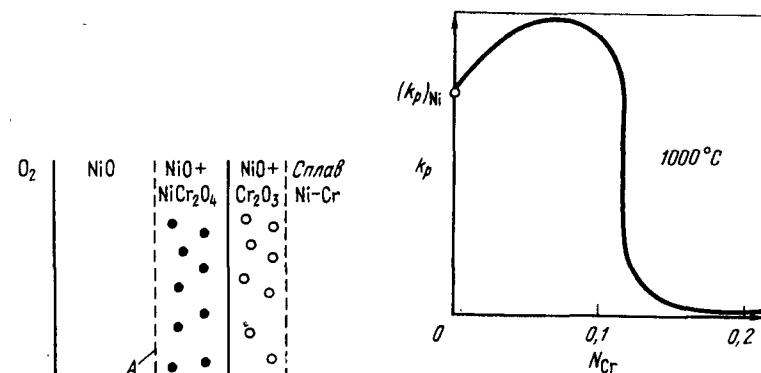


Рис. 5.13. Схематическое изображение морфологии окисления разбавленных сплавов Ni—Cr (А — исходная поверхность металла)

Рис. 5.14. Зависимость константы параболической скорости окисления сплавов Ni—Cr от содержания хрома

и константа скорости снижается. По мере дальнейшего роста содержания хрома — примерно до 10 % — при 1000 °С характер окисления изменяется, как и в случае сплавов серебра с индием, и начинает образовываться только внешняя окалина Cr_2O_3 . При этой и более высоких концентрациях хрома скорость окисления резко уменьшается до значений, более типичных для хрома, чем для никеля (рис. 5.14).

Отмеченное влияние хрома применимо к стационарному окислению. Фактически, если чистую поверхность сплава, даже при избыточной по сравнению с критической концентрацией хрома, подвергнуть воздействию окислительной атмосферы, то будут образовываться оксиды, содержащие как никель, так и хром. Так как никельсодержащие оксиды растут гораздо быстрее, чем Cr_2O_3 , то значительные количества NiO и NiCr_2O_4 могут появиться прежде, чем начнет образовываться сплошной слой Cr_2O_3 . Это явление, известное как "переходное окисление", наблюдается почти для всех систем сплавов, у которых оксиды более чем одной компоненты характеризуются отрицательными изменениями свободной энергии при их образовании в данной атмосфере. Характер переходного окисления часто оказывает влияние на конечный процесс селективного окисления, когда образуется только самый стабильный оксид. Длительность переходного периода убывает под действием тех факторов, которые способствуют селективному окислению. Например, в случае сплавов никеля с хромом количество богатого никелем оксида оказывается меньше при более высоких содержаниях хрома, при пониженных давлениях кислорода и в случае сплавов, подвергнутых холодной обработке.

При содержаниях хрома, близких к критическому, обусловленная окалиной Cr_2O_3 защита может оказаться не очень длительной, так как селективное окисление хрома с образованием этой окалины может снизить содержание хрома в сплаве под окалиной в такой мере, что его концентрация окажется ниже критической. Поэтому при любом разрыве или механическом повреждении окалины произойдет "раскрытие"

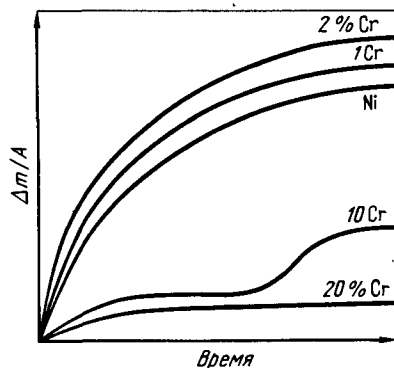


Рис. 5.15. Изменение массы в зависимости от времени для никеля с различными содержаниями хрома (см. цифры у кривых)



Рис. 5.16. Обедненная хромом зона для сплава Ni — 50 Cr, окисленного в течение 21 ч при 1100 °С в кислороде:

1 — сплав; 2 — зона, обедненная хромом; 3 — Cr_2O_3

сплава с пониженным содержанием хрома и возможно внутреннее его окисление с образованием окалины NiO , скорость реакции при этом возрастает (рис. 5.15). В сущности система вернется к периоду переходного окисления.

Явление обеднения элементом, испытывающим селективное окисление, носит общий характер, и оно уже упоминалось применительно к сплавам платины с никелем; на рис. 5.16 оно проиллюстрировано для сплавов Ni — 50 % Cr. Так как эти сплавы содержат две фазы, богатую никелем матрицу с г.ц.к. решеткой и богатую хромом фазу выделений с о.ц.к. решеткой, обеднение хромом ограничивается глубиной, на которую растворена богатая хромом вторая фаза. Степень обеднения селективно окисляемым элементом зависит от ряда факторов: его концентрации, скорости роста окалины, а также коэффициента взаимной диффузии сплава, который наиболее важен. Вследствие этого явления обеднения стойкие к окислению сплавы на основе системы никель — хром обычно содержат не менее 18—20 % хрома.

Сплавы Fe—C

Как и в предыдущем случае, эту систему удобно рассматривать в порядке возрастания содержания хрома. При низких содержаниях хрома зона внутреннего окисления не наблюдается. Это обусловлено тем, что скорость образования внешней окалины настолько велика, что толщина зоны внутреннего окисления оказывается пренебрежимо

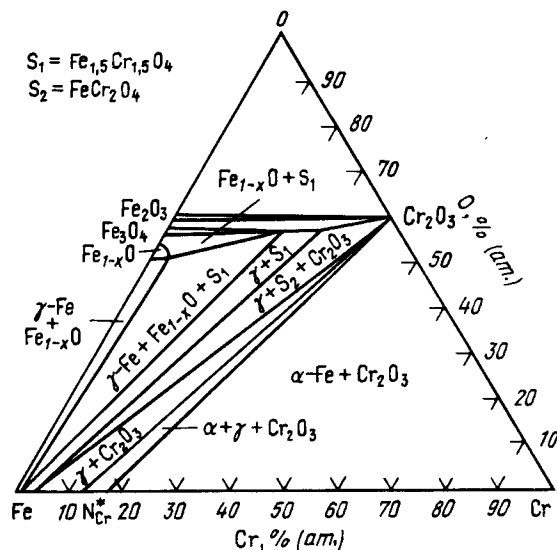


Рис. 5.17. Изотермическое сечение диаграммы состояния Fe—Cr—O при 1200 °C

малой. Эту систему лучше описывать с помощью диаграммы состояния Fe—Cr—O (рис. 5.17). Ромбоэдрические оксиды Fe_2O_3 и Cr_2O_3 дают непрерывный ряд твердых растворов. Железный и хромовый оксиды реагируют с образованием шпинелей, дающих твердые растворы с Fe_3O_4 .

При низких содержаниях хрома на поверхности образуются как богатые хромом оксиды, так и оксиды железа. Некоторое количество хрома входит в раствор в фазе FeO, однако вследствие стойкости шпинели его растворимость ограничена, как и в случае сплавов Ni—Cr (рис. 5.18). Кроме того, влияние несколько большего количества вакансий в FeO с высокой плотностью дефектов не наблюдается. Поэтому рост константы скорости редко обнаруживается. С увеличением содержания хрома ионы Fe^{2+} постепенно оказываются блокированными островками FeCr_2O_4 , и слой FeO соответственно становится тоньше по сравнению со слоем Fe_3O_4 . На этих стадиях скорость реакции еще довольно велика и типична для чистого железа. По мере дальнейшего роста содержания хрома образуется окалина из смешанной шпинели $\text{Fe}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, а константа параболической скорости оказывается меньше. Очевидно, что ионы железа намного более подвижны в этом оксиде, чем ионы Cr^{3+} , так как спустя более длительное время на внешней поверхности окалины можно найти довольно чистые железные оксиды, когда скорость окисления определяется диффузией ионов железа сквозь внутренний слой смешанной шпинели.

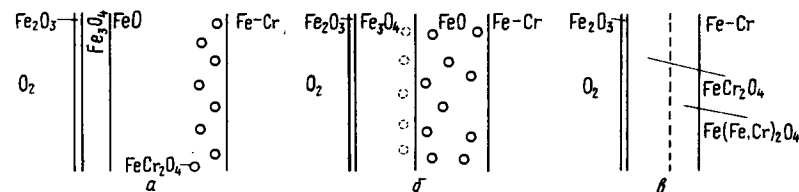


Рис. 5.18. Морфология окалины на сплавах:
а — Fe—5 Cr; б — Fe—10 Cr; в — Fe—15 Cr

После превышения концентрацией хрома значения N_{Cr}^* (см. рис. 5.17) внешняя окалина образуется сначала из Cr_2O_3 с соответствующим снижением константы параболической скорости. Длительно существующую защитную окалину нельзя получить без превышения N_{Cr}^* , и большинство систем Fe—Cr, созданных как жаростойкие, содержит более 20 % хрома. Необходимо подчеркнуть, что популярные "нержавеющие стали" с 8 % Ni и 18 % Cr были разработаны с расчетом на коррозионную стойкость только в водных средах и их не следует рассматривать как стойкие к окислению при высоких температурах, что является распространенной ошибкой. Фактически система Fe—Cr не является подходящей в качестве основы для сплавов, стойких к высокотемпературному окислению при длительных выдержках, вследствие существования ряда твердых растворов, образуемых ромбоэдрическими оксидами Fe_2O_3 — Cr_2O_3 . Даже при высоких уровнях содержания хрома ионы железа будут растворяться в окалине Cr_2O_3 и быстро диффундировать сквозь нее, в результате чего в итоге будет образовываться внешний слой довольно чистых железных оксидов. Это показано на рис. 5.19 для сплава железа с 25 % хрома, который окислялся при 1150 °C в течение 24 ч. Можно видеть выступы Fe_3O_4 (I), проходящие сквозь окалину Cr_2O_3 (II). Использование содержаний хрома, превышающих 20—25 %, не может быть реализовано без введения других легирующих добавок во избежание образования сигма-фазы с вызываемым ею охрупчиванием сплава.

Сплавы Fe—Si

Как и в случае сплавов железа с хромом, для этой системы внутреннее окисление не наблюдается по тем же причинам. К присутствующим в этой системе оксидам относится SiO_2 , образующий силикат Fe_2SiO_4 с FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 .

При низких содержаниях кремния SiO_2 образуется на поверхности сплава. Распределение оксида дисперсное, поскольку он не окружается растущей окалиной из оксидов железа, а выносится ею и накапливается на поверхности сплава. Одновременно он реагирует с FeO с образованием фаялита Fe_2SiO_4 , а когда эти частицы становятся крупнее, они поглощаются окалиной. Эти островки лежат в слое FeO как метки,

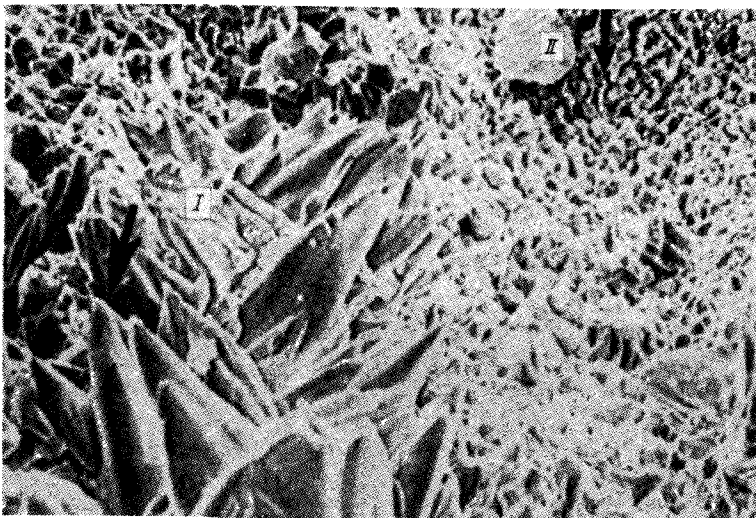


Рис. 5.19. Граница раздела окалина — газ сплава Fe— 25 Cr, окисленного в течение 24 ч при 1150 °С

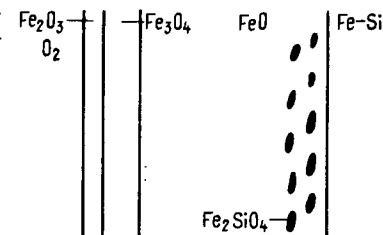
но они не определяют точного положения первоначальной границы раздела металл — окалина. Фактически фаялит часто наблюдается в виде цепочек, параллельных поверхности металла (рис. 5.20) .

Содержание кремния можно повысить для получения сплошной защитной окалины из SiO_2 . Однако при необходимых для этого концентрациях Si образование интерметаллидных соединений делает сплав весьма хрупким и практически непригодным.

Внутреннего окисления сплавов Fe—Cr и Fe—Si можно добиться путем ослабления или предотвращения движения внутрь внешней окалины. Это можно продемонстрировать путем окисления на воздухе для образования окалины и последующего помещения образца в вакуум. Внутреннее окисление можно наблюдать на участках, где происходит отделение окалины от металла, обычно на углах и ребрах.

В рассмотренных выше системах легирующий элемент гораздо более активен по отношению к кислороду, чем металл-основа, и поэтому он стремится сегрегировать преимущественно в образующийся оксид. Если в таком сплаве внутреннее окисление проявляется как реакционная характеристика, то сегрегация оказывается почти полной; это приводит к острому дефициту легирующего элемента в матрице. Если, несмотря на сильную сегрегацию, образуется только внешняя окалина, то это обычно не приводит к значительному обеднению металлической фазы легирующим элементом при условии, что коэффициент взаимной диффузии сплава не слишком мал. Кроме того, в условиях, когда сле-

Рис. 5.20. Схематическое изображение окалины, образующейся на разбавленных сплавах Fe—Si



дует ожидать внутреннего окисления, очень большая скорость образования внешней окалины может уменьшить толщину зоны внутреннего окисления до пренебрежимо малых значений, в результате обедненный слой в сплаве не сможет развиваться.

Дополнительная классификация, выраженная через поведение в результирующую морфологию, возникает из случая, когда легирующий элемент более благороден, чем элемент-основа. Хорошим примером этого, имеющим промышленное значение, является система железо — медь.

Сплавы Fe—Cu

Когда окисляются сплавы Fe—Cu, медь не входит в оксидную фазу, а обогащает металл, приводя к образованию богатого медью ободка у границы раздела окалина — металл. Это обогащение развивается по мере продолжения окалинообразования вплоть до превышения предела растворимости меди в железе при данной температуре, когда у границы раздела металл — окалина появляются выделения второй металлической богатой медью фазы. Если температура окисления ниже точки плавления меди, эта вторая фаза твердая и вследствие ее низкой растворимости в железе может действовать как барьер для диффузии железа, приводя тем самым к более низким скоростям окисления.

Однако, если температура окалинообразования выше точки плавления меди, эта новая фаза выделяется как жидкость. Эта жидкая фаза затем проникает внутрь сплава вдоль границ его зерен. Подобная ситуация может возникнуть при повторном нагреве медьсодержащих сталей перед прокаткой. Медь может присутствовать в виде примеси, оставшейся либо в результате восстановления следов медных минералов в железной руде в доменной печи, либо после переплава медьсодержащего лома, а иногда и введенной преднамеренно как элемент, повышающий коррозионную стойкость. Если такую сталь затем прокатать, то пропитанные жидкостью границы зерен, неспособные противостоять напряжениям сдвига и растяжения, открываются и поверхность стали оказывается покрытой волосяными трещинами. Полученные сляб, сутунку или слиток невозможно нормально обрабатывать; их приходится отправлять в лом или на зачистку поверхности. Это явление известно как "горячая хрупкость". Подобная горячая хрупкость может быть еще усилена

присутствием в стали других относительно благородных элементов, таких как олово, мышьяк, висмут и сурьма, которые также обогащаются вместе с медью и снижают точку плавления второй фазы, тем самым ухудшая положение.

Возможны различные варианты решения проблемы горячей хрупкости. Сначала можно проследить за уровнем содержания меди в шихте сталеплавильной печи и в случае необходимости разбавить ее горячим металлом или чугунами чушками. Кроме того, можно регламентировать температурно-временную программу повторного нагрева с тем, чтобы металл подвергался воздействию температур, к которым он чувствителен, максимально короткое время. Возможен также случай, когда нагрев при очень высоких температурах приводит к тому, что обратная диффузия меди будет более быстрой, чем окалинообразование, т.е. концентрация меди на поверхности значительно не вырастет. Этот метод менее желателен, так как он сопряжен с чрезмерным снижением выхода годного металла из-за окалинообразования. Наконец, присутствие никеля, который также обогащает основу, способствует повышению растворимости меди в обогащенных поверхностных слоях и таким путем замедляет ее выделение. В противном случае выделяющаяся фаза может быть богатой никелем и не является жидкой. Из этих вариантов первые два, а именно предотвращение загрязнения и строго регулируемые программы повторного нагрева, наиболее выгодны и обычно оказываются единственными экономически приемлемыми решениями.

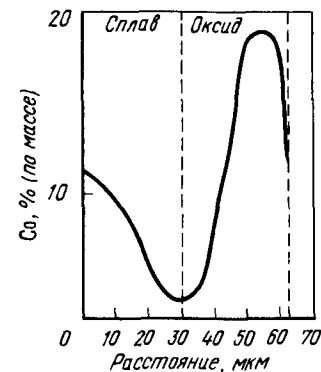
Сплавы типа Nb—Zr

Сплавы ниобия с небольшими добавками циркония проявляют внутреннее окисление циркония под внешней окалиной из богатых ниобием оксидов. Сплавы этого класса несколько отличаются от таких, как разбавленные сплавы никеля с хромом или меди с бериллием, в том отношении, что внешняя богатая ниобием окалина растет скорее с линейной, а не с параболической скоростью. Анализ кинетики этого процесса [27] показал, что он должен включать определяемое диффузией внутреннее окисление в сочетании с линейным ростом окалины, т.е. что это квазилинейный процесс. В стационарном состоянии предельное значение проникновения внутренней зоны ниже границы раздела окалина — металл предсказуемо. Эти выводы проверены для сплавов ниобия с цирконием [28].

Сплавы Ni—Co

Сплавы этого типа окисляются таким же образом, как чистый никель, поскольку CoO лишь не намного более стоек, чем NiO, и эти два оксида образуют однофазную твердорастворимую окалину [29]. Однако скорость окисления несколько больше, чем в случае чистого никеля, и поперек окалины наблюдается сегрегация катионов. Эта сегрегация проиллюстрирована на рис. 5.21, на котором показаны концентрационные

Рис. 5.21. Концентрационные профили кобальта поперек окалины (Ni, Co)O, образовавшейся на сплаве Ni—10,9 Co спустя 24 ч при 0,1 МПа O₂ и 1000 °C



профили кобальта в сплаве и в окалине [29]. Рост концентрации кобальта вблизи границы раздела окалина — газ является результатом более высокой подвижности ионов кобальта по сравнению с ионами никеля в оксидной решетке. Более высокая подвижность кобальта обусловлена двумя причинами: более высокой концентрацией катионных вакансий в CoO по сравнению с NiO и меньшей энергией активации движения ионов кобальта. Последний фактор согласуется с расчетами, основанными на разности энергий в октаэдрических и тетраэдрических узлах плотноупакованной кислородно-анионной решетки [30]. Наиболее вероятный диффузионный путь из одного октаэдрического узла в другой вакантный предполагается через промежуточный тетраэдрический узел, что и объясняет тот факт, почему эта разность энергий влияет на энергию активации движения катионов. Поскольку богатый кобальтом оксид имеет более высокую концентрацию катионных вакансий и характеризуется меньшей энергией активации движения, рост концентрации CoO вблизи границы раздела окалина — газ ответствен за более высокую скорость роста окалины.

Распределение катионов в однофазной окалине, связанное с их различной подвижностью, и результирующее влияние состава сплава на скорость роста окалины были проанализированы Вагнером [31]. Измерение концентрационных профилей и скоростей роста для ряда сплавов никеля с кобальтом [32] показало хорошее соответствие с моделью Вагнера.

Дополнительные факторы при окислении сплавов

развитие и снятие напряжений в оксидных пленках

Рассмотрение окисления сплавов в настоящей главе и окисления чистых металлов в гл. 4 показало, что для стойкости к высокотемпературному окислению необходимо развитие оксидного барьера, который должен отделять окружающую среду от основы. Длительная стойкость требует сохранения этого защитного барьера. Поэтому возникно-

вление и снятие напряжений в оксидных пленках и способность сплава восстанавливать защитную окалину, если происходит обусловленное напряжениями ее отслаивание или растрескивание, являются важными факторами высокотемпературного окисления металлов. Этот вопрос рассмотрен в обзорах [33–35].

Возникновение напряжений

Двумя главными источниками напряжений являются *напряжения роста*, которые развиваются при изотермическом образовании окалины, и *термические напряжения*, которые возникают вследствие различий в тепловом расширении или сжатии основы и окалины.

Напряжения роста

Напряжения роста могут возникать по ряду причин. Наиболее важными из них являются: а) различия в объемах оксида и металла, из которого он возникает; б) эпитаксиальные напряжения; в) изменения состава сплава или окалины; г) напряжения из-за точечных дефектов; д) образование оксида внутри окалины; е) рекристаллизационные напряжения; ж) геометрия образца.

Каждый из этих механизмов будет рассмотрен.

а. Различия в объемах оксида и металла. Причина возникновения напряжений в этом случае связана с тем фактом, что удельный объем оксида редко такой же, как у металла, израсходованного на его образование. Знак напряжений в оксиде можно связать с соотношением Пиллинга — Бедурса (СПБ) [36]:

$$\text{СПБ} = V \text{ (на ион металла в оксиде)} / V \text{ (на атом металла в металле)} \quad (5.33)$$

В табл. 5.1 приводятся СПБ для ряда систем [35]. Предполагается, что оксид будет находиться в условиях сжатия, если $\text{СПБ} > 1$ (что имеет место для большинства металлов), и в условиях растяжения, если $\text{СПБ} < 1$. Обычно, те системы, которые создают в оксиде напряжения растяжения, например калий, магний, натрий, не могут сохранять защитных пленок. Оксиды на большинстве металлов и сплавов образуются в условиях сжатия, как это следует из СПБ. Однако подобный механизм вероятен в том случае, когда оксид растет на границе раздела окалина — металл вследствие миграции внутрь кислородных ионов. В окалинах, образующихся на границе раздела оксид — газ, не должны развиваться напряжения вследствие объемных различий между металлом и оксидом. Точно так же величины этих напряжений не всегда следуют в том порядке, какой можно ожидать исходя из СПБ [35]. Ясно, что, хотя объемное соотношение и может служить причиной возникновения напряжений роста, другие механизмы также должны оказывать влияние во многих системах.

Т а б л и ц а 5.1. Объемные соотношения оксида и металла для некоторых обычных металлов [35]

Оксид	СПБ	Оксид	СПБ
K ₂ O	0,45	TiO ₂	1,70–1,78
MgO	0,81	CoO	1,86
Na ₂ O	0,97	Cr ₂ O ₃	2,07
Al ₂ O ₃	1,28	Fe ₃ O ₄ (на α-Fe)	2,10
ThO ₂	1,30	Fe ₂ O ₃ (на α-Fe)	2,14
ZrO ₂	1,56	Ta ₂ O ₅	2,50
Cu ₂ O	1,64	Nb ₂ O ₅	2,68
NiO	1,65	V ₂ O ₅	3,19
FeO (на α-Fe)	1,68	WO ₃	3,30

б. Эпитаксиальные напряжения. Условия зародышеобразования могут требовать того, чтобы первый образующийся оксид находился в эпитаксиальном соотношении с подложкой. Это ограничение должно приводить к развитию напряжений вследствие различия параметров решеток металла и оксида. По мере утолщения окалины эпитаксиальные ограничения ослабевают, так что этот механизм возникновения напряжений, вероятно, играет роль лишь при коротких временах окисления или при низких температурах.

в. Изменения состава сплава или окалины. Изменения состава могут приводить к возникновению напряжений роста различными путями. Изменения параметра решетки сплава по мере обеднения его одним или более элементами из-за селективного окисления могут создавать напряжения, как и изменения состава окалины. Растворение кислорода в таких металлах, как тантал и ниобий, для которых характерна высокая растворимость кислорода, может вызывать развитие напряжений. Таким же образом, объемные изменения, связанные с внутренним образованием оксида или карбида, могут создавать напряжения в некоторых сплавах.

г. Напряжения, обусловленные точечными дефектами. Напряжения могут возникать в окалинах, для которых наблюдаются значительные отклонения от стехиометрии, например в FeO, вследствие градиента точечных дефектов поперек окалины, который является результатом изменения параметра решетки поперек окалины. Точно так же в металлах, которые окисляются за счет миграции катионов наружу, может развиваться градиент вакансий в подложке вследствие поступления из окалины. Вызываемые этим градиентом изменения параметра решетки вследствие релаксации вокруг вакансий могут приводить к напряжениям в подложке. Однако эти вакансии могут также служить причиной снятия напряжений благодаря усилению ползучести металла [35]. Но все же вероятно, что влияние подобного перенасыщения вакансий мало, поскольку его трудно поддерживать, а вакансии стремятся конденсироваться в поры на границе раздела окалина — металл и на границах зерен

подложки. На рис. 5.22 это показано для никеля. Наиболее важное влияние вакансий заключается в том, что они уменьшают площадь контакта окарины и металла вследствие образования пор.

д. Образование оксидов внутри окарины. Миграция окислителя внутрь вдоль границ зерен оксида и сквозь микротрещины может приводить к зарождению сжимающих напряжений внутри окарины, если она вызывает образование оксида в местах внутри окарины. Это предположение выдвинуто [37] для объяснения удлинения никелевых стержней и увеличения площади никелевого листа при окислении; оба эти факта свидетельствуют о наличии сжимающих напряжений в окарине. Кроме того, установлено [38], что поверхности монокристаллического оксида, образующегося на хrome, были гладкими, без признаков больших напряжений, в то время как поликристаллические участки оксида на тех же образцах были волнистыми, что свидетельствовало о больших сжимающих напряжениях внутри окарины. Возможность образования нового оксида внутри окарины вызывает определенные возражения. Однако, по-видимому, существует вероятностный механизм зарождения сжимающих напряжений в окаринах на ряде металлов и сплавов.

е. Рекристаллизационные напряжения. Было высказано предположение, что рекристаллизация является причиной напряжений [39, 40]. Однако это явление скорее приводит к снятию напряжений роста, чем к их зарождению. Один подобный случай, для которого сообщалось о зарождении напряжений, относится к окислению мелкозернистых сплавов железа с хромом [41]. Наблюдалось, что рост зерен этого сплава приводит к локальным разрывам окарины Cr_2O_3 и появлению толстых шаровидных выделений богатых железом оксидов. Окисление крупнозернистого сплава приводит к образованию сплошной окарины Cr_2O_3 без шаровидных включений.

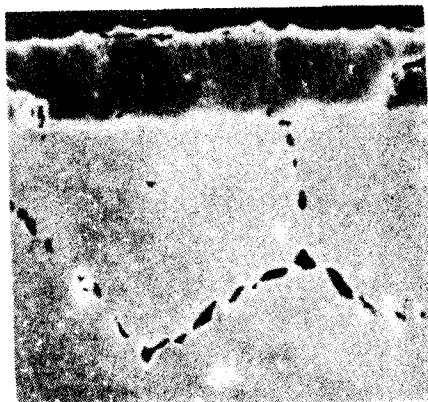


Рис. 5.22. Зернограничные поры, образовавшиеся в никеле в результате конденсации во время окисления при 950°C

ж. Геометрия образца. Рассмотренные механизмы были применены к крупным плоским образцам. Однако важный источник напряжений роста обусловлен конечными размерами образцов и вытекающей отсюда кривизной. Характер возникающих напряжений должен зависеть от кривизны и механизма роста окарины. Эти эффекты были подразделены на четыре группы [35]: катионное окисление выпуклых поверхностей, анионное окисление выпуклых поверхностей, катионное окисление вогнутых поверхностей и анионное окисление вогнутых поверхностей. В первом случае, когда оксид растет на выпуклой поверхности за счет катионной миграции, металл отступает по мере образования оксида на границе раздела окарина — газ. Если окарина остается на подложке, то в оксиде возникают сжимающие напряжения, когда он пытается следовать за металлической поверхностью. В случае образования окарины на выпуклых поверхностях за счет анионной миграции продолжающееся ее образование на границе раздела окарина — металл может приводить к возникновению растягивающих напряжений во внешних участках окарины. Если оксид образуется на вогнутых поверхностях за счет катионной миграции, то сначала он появляется, по-видимому, в условиях сжатия, однако геометрия может приводить к уменьшению и в конечном счете к изменению знака этих напряжений, так что спустя длительное время окарина на границе раздела металл — оксид будет находиться в условиях растяжения. Наконец, в случае образования оксида на вогнутых поверхностях за счет анионной миграции окарина сначала появляется в условиях сжатия и по мере образования новой окарины на границе раздела окарина — металл эти напряжения будут возрастать.

Приведенная классификация эффектов геометрии образца чрезмерно упрощена, однако она позволяет подчеркнуть важность этого фактора для возникновения напряжений при изотермическом окислении.

Термические напряжения

Если даже при температуре окисления напряжения отсутствуют, они будут возникать в ходе охлаждения вследствие различий коэффициентов теплового расширения металла и оксида. Величину такого напряжения в оксиде можно выразить следующим образом [42]:

$$\sigma_{ox} = \frac{E_{ox} \Delta T (\alpha_{ox} - \alpha_m)}{1 + 2 \left(\frac{E_{ox}}{E_m} \frac{t_{ox}}{t_m} \right)}, \quad (5.34)$$

где E — модуль упругости оксида (индекс ox) и подложки из металла (m); α — коэффициент теплового расширения; t — толщина.

Коэффициент теплового расширения оксида обычно меньше, чем у металла (табл. 5.2), поэтому в ходе охлаждения в оксиде должны возникать сжимающие напряжения. Величина этих напряжений будет про-

Таблица 5.2. Коэффициенты линейного теплового расширения металлов и оксидов [35]

Система	$\alpha : 10^{-6}$		Соотношение α_{Me}/α_{ox}
	оксид	металл	
Fe/FeO	12,2	15,3	1,25
Fe/Fe ₂ O ₃	14,9	15,3	1,03
Ni/NiO	17,1	17,6	1,03
Co/CoO	15,0	14,0	0,93
Cr/Cr ₂ O ₃	7,3	9,5	1,30
Cu/Cu ₂ O	4,3	18,6	4,32
Cu/CuO	9,3	18,6	2,00

порциональна разности коэффициентов теплового расширения. Это согласуется с наблюдениями, показавшими, что окарины, образующиеся на таких металлах, как никель и кобальт, стремятся сохранить связь с подложкой после охлаждения, в отличие от окарины на меди и хrome. Адгезионная связь между металлом и оксидом обычно слабее когезионных связей как в металле, так и в оксиде, поэтому в результате действия больших термических напряжений обычно происходит отслаивание оксида от металлической поверхности. Этот процесс оказывается особенно губительным для сплавов, которые испытывают серьезное обеднение защитными оксидообразующими элементами в ходе изотермического окисления, поскольку последующему воздействию подвергается менее стойкая к окислению поверхность сплава.

Снятие напряжений

Возникающие при окислении напряжения роста и термические напряжения могут ослабляться за счет ряда механизмов. Наиболее важными из них являются: а) растрескивание оксида; б) отслаивание оксида от поверхностей сплава; в) пластическая деформация подложки; г) пластическая деформация оксида. Все эти механизмы наблюдались в действии в различных системах. Конкретный механизм должен сложным образом зависеть, вероятно, от всех параметров, определяющих процесс окисления.

Методы улучшения сцепления окарины с подложкой

Существуют три метода, которые были использованы для улучшения сцепления окарины с металлами и сплавами. Это введение в сплавы активных по отношению к кислороду элементов (например, Y, Hf и PЗМ), или дисперсных частиц оксида (например, ThO₂), или благородных металлов (например, Pt). Третий метод дает улучшенное сцепление окарины [43], но требует довольно больших количеств дорогих металлов, так что его применение ограничено специальными случаями.

Кроме того, причина такого действия не до конца понятна, поэтому данный метод здесь рассматриваться не будет.

Первые два метода применяют шире, они в некоторой степени взаимосвязаны, так как активные по отношению к кислороду элементы должны внутренне окисляться ниже границы раздела окарина — сплав вследствие высокой стойкости их оксидов. Обзор этих методов дан в [44]. Влияние как активных по отношению к кислороду металлов, так и дисперсных включений оксидов имеет место при очень малых добавках и не ограничивается улучшением сцепления окарины, особенно в случае сплавов, образующих Cr₂O₃. Вкратце это влияние включает следующее: а) более быстрое образование сплошной окарины Cr₂O₃; б) изменение локализации оксидообразующей реакции от границы раздела окарина — газ к границе раздела окарина — металл; в) уменьшение во многих случаях размеров зерен оксида.

Влияние церия на сцепление окарины сплава Ni — 50 Cr проиллюстрировано результатами циклического окисления (рис. 5.23) [45]. В сплаве без церия наблюдаются ощутимые массопотери вследствие отслаивания окарины, в то время как для церийсодержащего

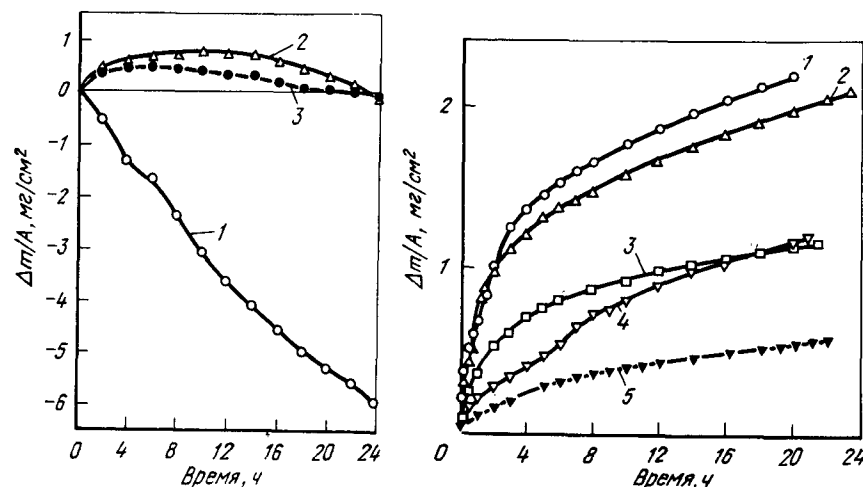


Рис. 5.23. Влияние содержания церия на потери массы при циклическом окислении (воздух, 1100 °С) сплава:

1 — Ni-50 Cr; 2 — Ni-49 Cr-0,01 Ce; 3 — Ni-49 Cr-0,08 Ce

Рис. 5.24. Влияние содержания церия на скорость окисления в кислороде ($p_{O_2} = 10^5$ Па, 1100 °С) сплава:

1 — Ni-50 Cr; 2 — Ni-50 Cr-0,004 Ce; 3 — Ni-49 Cr-0,01 Ce; 4 — Ni-49 Cr-0,03 Ce; 5 — Ni-49 Cr-0,08 Ce

сплава отслаивание окалины слабое или вообще не наблюдается, а долговременные массопотери обусловлены хотя бы частично испарением CrO_3 . Влияние церия в виде снижения скорости изотермического роста окалины на том же сплаве можно видеть на рис. 5.24, а в виде сохранения мелкозернистого оксида — на рис. 5.25.

Главное влияние добавок к образующим Al_2O_3 сплавам заключается в улучшенном сцеплении окалины и в сведении к минимуму пористости на границе раздела окалина — металл, хотя период переходного окисления также сокращается. Обнаруживается слабое влияние на скорость роста окалины; фактически, она иногда несколько возрастает.

Для объяснения влияния активных по отношению к кислороду

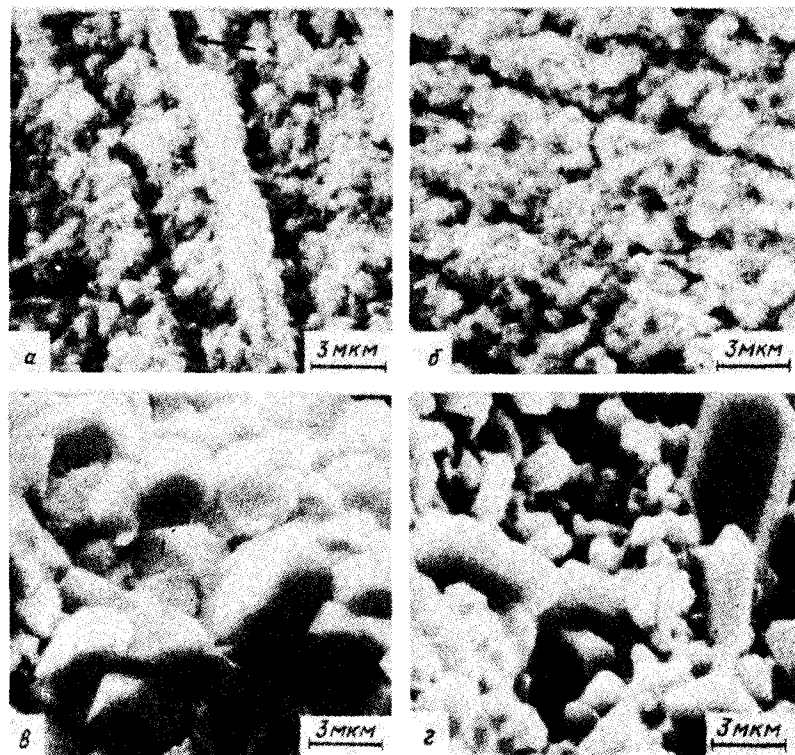


Рис. 5.25. Растровые электронно-микроскопические снимки, показывающие влияние церия на замедление роста зерен оксидов:

а, б — через 1 мин при 1100°C в кислороде, в, г — то же, через 21 ч [размеры зерен оксидов, выросших на Ni-50 Cr (а) и на Ni-49 Cr-0,09 Ce (б), аналогичны, однако через 21 ч размеры зерен оксида на Ni-50 Cr (в) намного больше, чем на Ni-49 Cr-0,09 Ce (г)]

элементов и дисперсных включений стабильных оксидов были предложены многочисленные механизмы. Наиболее важное влияние на сцепление окалины оказывает процесс образования столбиков стабильного оксида, выступающих из металла в окалину и скрепляющих ее с поверхностью. Особенно это относится к окалинам Al_2O_3 . Главным дополнительным фактором в отношении окалин Cr_2O_3 является уменьшенная скорость роста и сопровождающие ее пониженные уровни напряжений. Наиболее вероятные объяснения влияния этих факторов на переходное окисление, размеры зерен оксида и скорость роста окалины в случае образующих Cr_2O_3 сплавов связаны с зародышеобразованием оксида и короткими путями переноса.

Высказано предположение [46], что оба фактора обусловлены дисперсными частицами оксидов, действующими как места гетерогенного зародышеобразования зерен оксида, уменьшающими междзародышевые расстояния, способствуя тем самым более быстрому образованию сплошной пленки Cr_2O_3 и уменьшению размеров зерен оксида. Снижение скорости было объяснено тем, что устраняются короткие пути диффузии катионов (вероятно, дислокации), так что скорость реакции начинает определяться анионной диффузией. Позже было высказано предположение [45], что границы зерен являются важными короткими путями диффузии и что они блокируются ионами активного по отношению к кислороду элемента.

Вышеприведенное обсуждение показывает, что необходимо еще проделать большую работу для понимания механизмов влияния активных по отношению к кислороду элементов. Кроме того, их влияние на окалины, отличные от Cr_2O_3 и Al_2O_3 , еще в значительной мере не ясно.

Катастрофическое окисление из-за добавок тугоплавких металлов

Литература по окислению содержит несколько примеров катастрофического окисления, вызываемого высокими содержаниями тугоплавких металлов в сплавах на железной и никелевой основе. Установлено [47], что молибденсодержащие сплавы Fe-25 Ni — 16 Cr испытывают катастрофическое окисление при 900°C в неподвижном воздухе даже несмотря на то, что их стойкость к окислению в воздушном потоке хорошая. Обнаружено [48], что двойные сплавы никеля с молибденом и железа с молибденом, содержащие 30 % Mo, не окислялись катастрофически при 1000°C . Однако ряд сплавов Fe-Ni-Mo и Fe-Cr-Mo испытывали катастрофическое воздействие [49]. Предложенный механизм этого воздействия заключается в образовании слоя MoO_2 на границе раздела окалина — сплав, который окисляется до жидкого MoO_3 с последующим растрескиванием окалины. (MoO_3 плавится при 801°C , но образует легкоплавкие

эвтектики с большинством оксидов). Этот расплавленный оксид может приводить к растворению и разрыву защитной окалины.

Предположение о жидкой фазе, присутствующей при катастрофическом разрушении, согласуется с более ранней работой [50], в которой показано, что вызываемое молибденом ускоренное воздействие начинается при температурах, близких к эвтектическим температурам для оксидов, образующихся на этих сплавах, и оксидов молибдена. Коррозия сплавов, образующих Cr_2O_3 , была связана с растворением Cr_2O_3 жидкими оксидами молибдена.

Еще одной важной особенностью вызываемого молибденом воздействия является высокая летучесть оксидов молибдена (как показано на рис. 4.14 для 1250 K). Влияние летучести наблюдалось в работе [51]. Отмечено, что сплавы Ni — 15 Cr — Mo, содержащие > 3 % Mo, подвергались катастрофическому воздействию в неподвижном кислороде при 900 °C. Богатый молибденом оксид наблюдался на границе раздела окалины — сплав, что подчеркивало роль накопления MoO_3 . Однако на том же сплаве образовывалась защитная окалины в быстром потоке кислорода и сплав окислялся примерно с той же скоростью, что и сплав Ni — 15 Cr без молибдена. Очевидно, что испарение MoO_3 в проточной атмосфере предотвращает значительное накопление оксидов молибдена, вызывающее катастрофическую коррозию.

В случае добавок вольфрама катастрофическое окисление сплавов на никелевой и кобальтовой основе не наблюдалось, по-видимому, вследствие более высоких температур плавления оксидов вольфрама по сравнению с оксидами молибдена, а именно для WO_3 $T_{\text{пл}} = 1745$ K. Однако установлено, что добавки вольфрама вызывают определенное разрушение окалины на сплавах никеля с хромом [52]. Добавки вольфрама к сплавам кобальта с хромом оказываются полезными, поскольку уменьшают период переходного окисления и способствуют образованию сплошного слоя Cr_2O_3 [53].

Было выполнено сравнительно немного работ, посвященных влиянию добавок тугоплавких металлов на окисление сплавов, образующих Al_2O_3 , хотя и наблюдалось, что они вызывают серьезную коррозию, когда на сплаве находится расплавленный сульфатный осадок [54]. Это явление будет рассмотрено в гл. 7.

Покрывтия для защиты от окисления

Изложенные сведения позволяют заключить, что многие материалы, необходимые для высокотемпературных применений, не обладают соответствующей стойкостью против окисления. Такие тугоплавкие металлы, как молибден и вольфрам, быстро окисляются вследствие образования летучих оксидов; тантал и ниобий характеризуются высокой растворимостью кислорода, и окалины на них непрерывно трескаются; нелегированные углеродистые стали образуют богатые железом окси-

ды, которые растут с неприемлемой скоростью, а большинство сплавов на никелевой и кобальтовой основах имеют диктуемые их механическими свойствами ограничения составов, которые не позволяют воспользоваться преимуществами оптимальной стойкости к окислению, достигаемой для этих систем. Эти проблемы обычно решаются путем применения покрытий, которые не обладают такими же механическими свойствами, как подложка, но обеспечивают стойкость к окислению за счет селективного окисления элементов, например алюминия, хрома или кремния.

Весь комплекс требований к покрытию зависит от того конкретного применения, для которого оно предназначено. Однако эти требования можно перечислить в общем порядке следующим образом. Покрытие должно содержать элементы, которые будут обеспечивать стойкость к изотермическому окислению за счет селективного окисления в данной среде. Кроме того, в силу того факта, что большинство применений связано с изменениями температуры, необходимо, чтобы покрытие было также стойким к циклическому окислению. Изменения температуры требуют также, чтобы покрытие было стойким к термической усталости и чтобы коэффициент теплового расширения его был достаточно близок к соответствующему коэффициенту подложки во избежание отслаивания покрытия. В некоторых применениях покрытие должно быть также стойким к вызываемой твердыми частицами эрозии. Наконец, покрытие не должно оказывать отрицательного влияния на механические свойства подложки при комнатной и повышенной температурах.

Покрывтия могут быть нанесены различными методами; обзор этих методов сделан в [55]. Сюда входит механическое плакирование, погружение в горячий расплав, напыление горячего металла, шликерное нанесение, электрофорез, гальваническое нанесение, металлизация, нанесение из газовой фазы, плазменное нанесение, распыление, пропитка в газовом разряде и цементация в засыпке.

Существуют два основных типа покрытий, применяемых для обеспечения коррозионной стойкости; диффузионные покрытия, в которых один или более элементов диффундируют в подложку с образованием стойкого к окислению слоя, и налагаемые покрытия, в случае которых слой стойкого к окислению сплава наносят на подложку при минимальной взаимной диффузии. Наилучшими примерами диффузионных покрытий являются силицидные покрытия на тугоплавких металлах — молибдене и вольфраме [55] и алюминидные покрытия на жаропрочных сплавах на никелевой и кобальтовой основах [56]. В первом случае на поверхность наносят кремний, который диффундирует внутрь с образованием силицидов молибдена и вольфрама, а именно MoSi_2 и WSi_2 . Эти соединения окисляются с образованием богатых кремнием оксидов, которые обеспечивают

намного лучшую стойкость к окислению. В случае алюминиевых покрытий алюминий диффундирует в верхние слои жаропрочных сплавов с образованием NiAl и CoAl. Эти соединения затем образуют в ходе окисления защитные окалины Al_2O_3 . В создании диффузионных покрытий участвует нижележащий сплав, и поэтому они несколько ограничены по составам, которые могут быть получены. В случае покрытий второго типа, т.е. в наносимых покрытиях эта трудность в значительной мере преодолевается. Наиболее важными наносимыми покрытиями являются материалы MCrAlY (здесь M — один или более элементов из группы, включающей железо, никель и кобальт). Иттрий присутствует в небольших количествах и служит для улучшения сцепления окалины. Эти покрытия образуют окалины Al_2O_3 за счет селективного окисления и представляют наиболее разработанные защитные системы для жаропрочных сплавов в настоящее время.

Поведение покрытий при окислении подчиняется тем же принципам, что и поведение сплавов, как это было рассмотрено выше в настоящей главе, а именно они обеспечивают защиту за счет селективного окисления с образованием окалин Al_2O_3 , Cr_2O_3 и SiO_2 . Однако поведение покрытий при окислении оказывается в какой-то мере более сложным вследствие их малых толщин. Это означает, что обеднение селективно окисляемым элементом является важным фактором, особенно если при термоциклировании происходит отслаивание окалины. Дополнительным фактором, который может приводить к усиленному разрушению, является взаимная диффузия между покрытием и подложкой. Она может приводить к обеднению важными элементами, такими, как кремний и алюминий, и к поступлению в покрытие из подложки вредных элементов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Kubaschewski, O. and Hopkins, B. E., *Oxidation of Metals and Alloys*, Butterworth, London, 1962
- 2 Hauffe, K., *Oxydation von Metallen und Metallegierungen*, Springer, Berlin, 1957
- 3 Bénard, J., *Oxydation des Métaux*, Gauthier-Villars, Paris, 1962
- 4 Pfeiffer, H. and Thomas, H., *Zunderfeste Legierungen*, Springer, Berlin, 1963
- 5 Kofstad, P., *High Temperature Oxidation of Metals*, Wiley, New York, 1966
- 6 Birchenall, C. E., Oxidation of alloys, in: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D. L. Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, 1971; Chapter 10
- 7 Mrowec, S. and Werber, T., *Gas Corrosion of Metals*, National Bureau

of Standards and National Science Foundation, translated from Polish, 1978

- 8 Wagner, C., *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **63**, 772, 1959
- 9 Wagner, C., *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 369, 1952
- 10 Wagner, C., *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 571, 1956
- 11 Rickert, H., *Z. phys. Chem. N. F.*, **21**, 432, 1960
- 12 Rapp, R. A., *Corrosion*, **21**, 382, 1965
- 13 Swisher, J. H., Internal oxidation, in: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D. L. Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, 1971; Chapter 12
- 14 Meijering, J. L., Internal oxidation in alloys, in: *Advances in Materials Research*, Volume 5, ed. H. Herman, Wiley, New York, 1971; p. 1–81
- 15 Wood, S., Adamonis, D., Guha, A., Soffa, W. A. and Meier, G. H., *Met Trans.*, **6A**, 1793, 1975
- 16 Megusar, J. and Meier, G. H., *Met. Trans.*, **7A**, 1133, 1976
- 17 Bohm, G. and Kahlweit, M., *Acta Met.*, **12**, 641, 1964
- 18 Bolsaitis, P. and Kahlweit, M., *Acta Met.*, **15**, 765, 1967
- 19 Wagner, C., *Z. Elektrochem.*, **63**, 772, 1959
- 20 Rapp, R. A., *Acta Met.*, **9**, 730, 1961
- 21 Wagner, C., *Corros. Sci.*, **5**, 751, 1965
- 22 Pickering, H. R., *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 64, 1972
- 23 Maak, F., *Z. Metallkunde*, **52**, 545, 1961
- 24 Giggins, C. S. and Pettit, F. S., *TAIME*, **245**, 2495, 1969
- 25 Birks, N. and Rickert, H., *J. Inst. Met.*, **91**, 308, 1962–63
- 26 Ecer, G. M. and Meier, G. H., *Oxid. Metals*, **13**, 119, 1979
- 27 Rapp, R. A. and Colson, H., *TAIME*, **236**, 1616, 1966
- 28 Rapp, R. A. and Goldberg, G., *TAIME*, **236**, 1619, 1966
- 29 Wood, G. C., The structures of thick scales on alloys, in: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D. L. Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, 1971; Chapter 11
- 30 Cox, M. G. C., McEnaney, B. and Scott, V. D., *Phil. Mag.*, **26**, 839, 1972
- 31 Wagner, C., *Corros. Sci.*, **9**, 91, 1969
- 32 Bastow, B. D., Whittle, D. P. and Wood, G. C., *Corros. Sci.*, **16**, 57, 1976
- 33 Douglass, D. L., Exfoliation and the mechanical behavior of scales, in: *Oxidation of Metals and Alloys*, ed. D. L. Douglass, ASM, Metals Park, Ohio, 1971
- 34 Stringer, J., *Corros. Sci.*, **10**, 513, 1970
- 35 Hancock, P. and Hurst, R. C., The mechanical properties and break-

- down of surface oxide films at elevated temperatures, in: *Advances in Corrosion Science and Technology*, ed. R. W. Staehle and M. G. Fontana, Plenum Press, New York, 1974
- 36 Pilling, N. B. and Bedworth, R. E., *J. Inst. Met.*, **29**, 529, 1923
- 37 Rhines, F. N. and Wolf, J. S., *Met. Trans.*, **1**, 1701, 1970
- 38 Caplan, D. and Sproule, G. I., *Oxid. Metals*, **9**, 459, 1975
- 39 Jaenicke, W. and Leistikow, S., *Z. phys. Chem.*, **15**, 175, 1958
- 40 Jaenicke, W., Leistikow, S. and Stadler, A., *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1031, 1964
- 41 Horibe, S. and Nakayama, T., *Corros. Sci.*, **15**, 589, 1975
- 42 Oxx, G. D., *Prod. Eng.*, **29**, 61, 1958
- 43 Felten, E. J. and Pettit, F. S., *Oxid. Metals*, **10**, 189, 1976
- 44 Whittle, D. P. and Stringer, J., *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **295A**, 309, 1980
- 45 Ecer, G. M. and Meier, G. H., *Oxid. Metals*, **13**, 159, 1979
- 46 Stringer, J., Wilcox, B. A. and Jaffee, R. I., *Oxid. Metals*, **5**, 11, 1972
- 47 Leslie, W. C. and Fontana, M. G., *Trans. ASM*, **41**, 1213, 1949
- 48 Brenner, S. S., *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 7, 1955
- 49 Brenner, S. S., *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 16, 1955
- 50 Rathenau, G. W. and Meijering, J. L., *Metallurgia*, **42**, 167, 1950
- 51 Peters, K. R., Whittle, D. P. and Stringer, J., *Corros. Sci.*, **16**, 791, 1976
- 52 El-Dashan, M. E., Whittle, D. P. and Stringer, J., *Corros. Sci.*, **16**, 83, 1976
- 53 El-Dashan, M. E., Whittle, D. P. and Stringer, J., *Corros. Sci.*, **16**, 77, 1976
- 54 Goebel, J. A., Pettit, F. S. and Goward, G. W., *Met. Trans.*, **4**, 261, 1973
- 55 Chatterji, D., DeVries, R. C. and Romeo, G., Protection of superalloys for turbine application, in: *Advances in Corrosion Science and Technology*, ed. M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, New York, 1976; Chapter 1
- 56 Goward, G. W., Protective coatings for high temperature alloys – state of technology, in: *Properties of High Temperature Alloys*, ed. Z. A. Foroulis and F. S. Pettit, Electrochem. Soc., Princeton, New Jersey, 1976; p. 806

6. ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СМЕШАННЫХ СРЕДАХ

В этой главе рассматриваются реакции, возникающие, когда металл подвергается воздействию атмосферы, содержащей более одной компоненты, с которыми этот металл может образовывать соединения, а также механизмы этих реакций. Такие условия существуют, конечно, в большинстве промышленных

атмосфер. Следует выделить три главных аспекта данной проблемы. Во-первых, образуется сложная окалина, состоящая из двух или более продуктов реакций, появляющихся непосредственно в результате реагирования с атмосферой. Во-вторых, начальная реакция приводит к образованию окалины из одного соединения, обычно оксида, а соединения второго реагента обнаруживаются на границе раздела металл — окалина или внутри металла. В противном случае второй реагент просто растворяется в металле. В этом случае механизм реакции включает проникновение второй компоненты в первоначально образовавшуюся окалину. В-третьих, диффузия наружу катионов растворенного элемента через окалину с образованием соединений со второй компонентой на границе раздела окалина — газ.

Подобные случаи возникают обычно тогда, когда металл подвергается воздействию атмосферы, являющейся в основном окислительной (т.е. оксидообразующей), но содержащей другие элементы, с которыми металл может реагировать. Примерами служат воздух (если металл характеризуется растворимостью азота или может образовывать стабильные нитриды) и атмосферы, содержащие водяной пар или диоксид углерода (обычные для продуктов сгорания), которые могут приводить к растворению водорода и углерода, образованию карбидов и даже к отложениям углерода. Особенно серьезная реакция может возникнуть в случае присутствия в атмосфере серы, а поскольку большинство металлов образует сульфиды, это приводит к быстрым реакциям вследствие образования жидких фаз или же к удалению защитных элементов со сплава в виде отдельных сульфидных частиц или просто вследствие быстрой диффузии катионов сквозь сульфидную фазу.

Система Fe—S—O

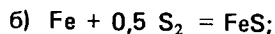
Полное понимание этих процессов требует рассмотрения как термодинамического, так и кинетического аспектов механизмов реакций; к этой проблеме удобно подойти путем рассмотрения реакции металла с атмосферой, содержащей и серу и кислород [1–3]. Во избежание излишней путаницы лучше также рассматривать один конкретный случай, такой, как система железо — сера — кислород, поскольку используемые при этом принципы могут быть аналогичным образом применены и к другим системам. Тем самым исключается путаница, связанная с анонимными обозначениями и фиктивными соединениями.

Прежде всего следует выяснить, могут ли и оксид, и сульфид образовываться из атмосферы совместно, но независимо. Это означает, что должны выполняться три условия: а) парциальное давление кислорода в атмосфере должно быть выше давления кислорода для разложения оксида; б) парциальное давление серы должно быть выше давления серы для разложения сульфида; в) оксид и сульфид должны сосуществовать в равновесии с атмосферой.

Рассмотрим систему железо — кислород — сера. Первые два условия легко выполняются, и это можно выразить так:

$$\begin{aligned} \text{а) } \text{Fe} + 0,5 \text{O}_2 &= \text{FeO}, \\ \Delta G_{(6.1)}^\theta &= -259370 + 62,5 T, \text{ Дж}, \\ (p_{\text{O}_2})_{\text{атмосферы}} &> (1/a_{\text{FeO}}^2) \exp(2 \Delta G_{(6.1)}^\theta / RT, \text{ т.е. } > (1/a_{\text{Fe}}^2) \exp \times \end{aligned} \quad (6.1)$$

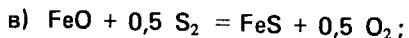
$$\times (15,32 - 63590/T);$$



$$\Delta G_{(6.2)}^\theta = -150100 + 51,5 T, \text{ Дж}, \quad (6.2)$$

$$(p_{\text{S}_2})_{\text{атмосферы}} > (1/a_{\text{Fe}}^2) \exp(2 \Delta G_{(6.2)}^\theta / RT), \text{ т.е. } > (1/a_{\text{Fe}}^2) \exp \times \\ \times (12,63 - 36800/T).$$

Третье условие можно записать так:



$$\Delta G_{(6.3)}^\theta = 109270 - 11,0 T, \text{ Дж}. \quad (6.3)$$

Для равновесия между FeO и FeS состав атмосферы должен быть ограничен определенным условием, записываемым так:

$$(p_{\text{O}_2}/p_{\text{S}_2})_{\text{FeO/FeS}} = \exp(2,40 - 26272/T).$$

Это условие нелегко выполнить. Это легче понять, если рассмотреть диаграмму состояния Fe—S—O (рис. 6.1), на которой условия а), б) и в) соответствуют атмосферам следующим образом:

а) соответствует атмосферам в области фазовых полей FeO и Fe₃O₄, т.е. сплава от линии ACDE;

б) соответствует атмосферам в пределах фазового поля FeS, т.е. выше линии BCDE;

в) соответствует только тем атмосферам, составы которых лежат на линии CDE.

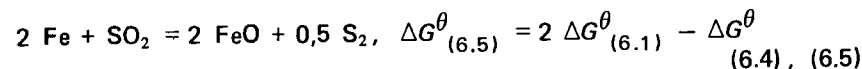
Поскольку условие в) может быть удовлетворено только при тщательном и точном регулировании состава атмосферы, маловероятно, чтобы образовывалась смешанная (или двойная) окалина при сохранении равновесия на границе раздела окалина - газ, если там газ по составу отвечает всей атмосфере.

Из рис. 6.1 следует, что многие атмосферы отвечают условиям, при которых либо оксид, либо сульфид является стабильной фазой. Рассмотрим кусок железа, находящийся в атмосфере в пределах поля Fe₃O₄ в точке X. Сначала образуется Fe₃O₄, однако эта реакция обеднит атмосферу кислородом вблизи поверхности образца, что приведет к локальному ее изменению в сторону более низких парциальных давлений кислорода. В атмосферах, содержащих диоксид серы, это приведет к локальному росту парциального давления серы, поскольку парциальные давления серы, кислорода и диоксида серы в равновесии подчиняются уравнению

$$0,5 \text{ S}_2 + \text{O}_2 = \text{SO}_2, \quad \Delta G_{(6.4)}^\theta = -364000 + 72,6 T, \text{ Дж}. \quad (6.4)$$

Таким образом, состав газа на границе раздела окалина - газ (или у поверхности металла на этих ранних стадиях) следует по ли-

нии XYZ, попадая в область поля фазы FeO в точке Y. На этой стадии образовавшийся ранее Fe₃O₄ восстанавливается до FeO, и затем реакция продолжается в соответствии с уравнением



При этом происходит потребление SO₂, образование FeO и выделение S₂ в пограничном слое на поверхности образца, где благодаря этому состав изменяется вдоль линии YZ. По достижении точки Z как оксид FeO, так и сульфид FeS могут образовываться совместно. Так как SO₂ потребляется, линия реакции XYZ должна пересекать изобары SO₂, которые показаны штриховыми линиями. Это свидетельствует об установлении градиента парциального давления диоксида серы через пограничный слой в газе у поверхности образца, как показано на рис. 6.2. Диоксид серы SO₂ поступает к образцу, диффундируя из объема газа через этот пограничный слой.

Термодинамически это означает, что локальное парциальное давление серы у поверхности окалина определяется для условий равновесия из уравнения (6.5) таким образом:

$$p_{\text{S}_2}^{*1/2} a_{\text{FeO}}^2 / a_{\text{Fe}}^2 p_{\text{SO}_2}^* = \exp(-\Delta G_{(6.5)}^\theta / RT), \quad (6.6)$$

$$p_{\text{S}_2}^* = a_{\text{Fe}}^4 p_{\text{SO}_2}^{*2} \exp(-\Delta G_{(6.5)}^\theta / RT) \quad (6.7)$$

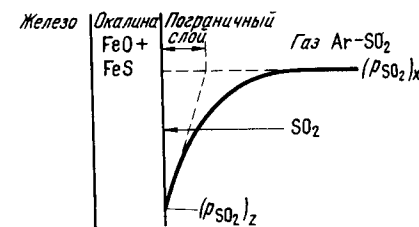
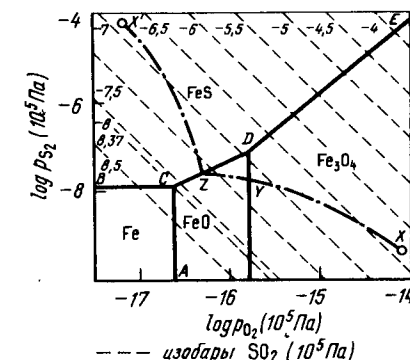


Рис. 6.1. Диаграмма состояния Fe—S—O при 900 °C, показывающая пути реакций образования двойной окарины

Рис. 6.2. Образование двойной оксидно-сульфидной окарины на железе в атмосфере Ar—SO₂. Быстрая реакция "истощает" SO₂ у границы раздела окалина - газ, создавая градиент SO₂ в пограничном слое

в предположении, что $a_{\text{FeO}}^* = 1$. Звездочкой отмечены значения на границе раздела окалина — газ.

Согласно уравнению (6.2) FeS может образовываться, если

$$p_{\text{S}_2}^* > (1/a_{\text{Fe}}^*) \exp(2 \Delta G_{(6.2)}^\theta / RT),$$

т.е. если

$$a_{\text{Fe}}^4 p_{\text{SO}_2}^2 \exp(-2 \Delta G_{(6.5)}^\theta / RT) > \frac{1}{a_{\text{Fe}}^2} \exp(2 \Delta G_{(6.2)}^\theta / RT).$$

Совершая перестановки и подставляя $\Delta G_{(6.5)}^\theta = 2 \Delta G_{(6.1)}^\theta - \Delta G_{(6.4)}^\theta$ получаем:

$$a_{\text{Fe}}^3 p_{\text{SO}_2}^* \exp[(\Delta G_{(6.4)}^\theta - \Delta G_{(6.2)}^\theta - 2 \Delta G_{(6.1)}^\theta) / RT] > 1. \quad (6.8)$$

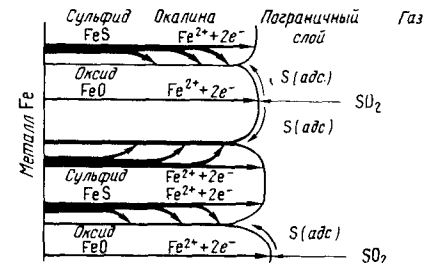
Таким образом, образование двойной окалины зависит от изменения локальной атмосферы вокруг образца в таком направлении, чтобы обеспечивались условия, благоприятствующие образованию обоих соединений. Это может происходить лишь в том случае, если определяющим кинетикой процессом является диффузия сквозь газовую фазу или же если определяющей кинетику стадией является реакция на границе фаз. В любом случае должна наблюдаться постоянная скорость реакции, и по мере утолщения двойной окалины значение a_{Fe}^* на границе раздела окалина — газ — должно падать, становясь в конце настолько малым, что уравнение (6.8) перестает выполняться; при этом образование двойной окалины прекращается, и образуется внешний слой FeO, поскольку стадией, определяющей кинетику реакции, становится диффузия катионов сквозь окалину.

Точно так же из уравнения (6.8) следует, что ниже критического значения парциального давления диоксида серы образование серы происходить не может. Это можно установить путем расчета, принимая $a_{\text{Fe}}^* = 1$ в уравнении (6.8) и обращаясь к изобаре SO_2 , проходящей через точку C на рис. 6.1. Аналогичные соображения могут быть использованы для атмосферы, состав которой во всем объеме лежит в области FeS, когда сначала образуется сульфид по пути реакции X'Z на рис. 6.1.

Морфология этой двойной окалины может изменяться от слоистой структуры из чередующихся слоев FeS и FeO до, судя по виду, случайной смеси сульфида и оксида [4]. Однако вероятно, что во всех случаях сульфидная фаза является непрерывной, так как в противном случае не могли бы поддерживаться высокие скорости переноса для обеспечения наблюдаемых в этих случаях быстрых реакций.

Детальный механизм этой реакции представлен на рис. 6.3. Слоистая структура использована для представления непрерывной сульфидной сетки; можно видеть, что сульфид обеспечивает средство быстрого переноса катионов, благодаря которому на поверхности

Рис. 6.3. Механизм образования двойной окалины (FeO + FeS) на железе в атмосфере Ar-SO₂, показывающий быстрый перенос катионов через слои FeS и поступление их в примыкающие слои FeO



окалины за счет поперечного поступления катионов в соседние оксидные слои сохраняется высокое значение активности металла (a_{Fe}^*). На поверхности окалины оксид образуется путем реакции с молекулами SO_2 , при которой происходит выделение серы, диффундирующей затем за счет поверхностной диффузии или через газовую фазу с образованием FeS в соответствующем слое. Таким образом, этот механизм является кооперативным — необходимое поступление катионов обеспечивается сульфидной фазой, а условия, приводящие к образованию сульфида, создаются за счет оксидной фазы.

На рис. 6.4 приведены примеры двойной окалины, образующейся с помощью этого механизма на железе [4], никеле [5, 7] и кобальте [6] в атмосферах Ar-SO₂, т.е. следуя по пути XYZ на рис. 6.1. Слоистая структура на железе была также обнаружена в тех случаях, когда оно находилось в атмосферах C-O-S [3], а реакция следовала по пути X'Z, что подтверждает общий характер вышеприведенного анализа и механизмов [2].

Как известно, присутствие SO_2 в промышленных атмосферах приводит к увеличению скоростей реакций и образованию сульфидов вблизи металлической поверхности. Недавно было также установлено, что воздействие на сплавы атмосфер CO_2 приводит к образованию карбидов и к разрывам окалины вследствие отложения в ней углерода. Сначала это оказалось неожиданным, поскольку в подобных случаях должна образовываться защитная оксидная окалина и в соответствии с вышеприведенным анализом образование сульфида (или карбида) на границе раздела окалина — газ конечно не должно происходить, так как активность металла в равновесии с газовой фазой низка. Однако активность металла возрастает от границы раздела окалина — газ до границы раздела окалина — металл, и если частицы серы или углерода могут проникать через окалину, то они в конце должны достигнуть той части системы, где активность металла достаточно велика для образования сульфида или карбида [8]. Граница раздела металл — окалина характеризуется наивысшей активностью металла, и поэтому является наиболее подходящим местом для образования сульфида или карбида.

Существуют два пути, по которым сера или углерод могут быть

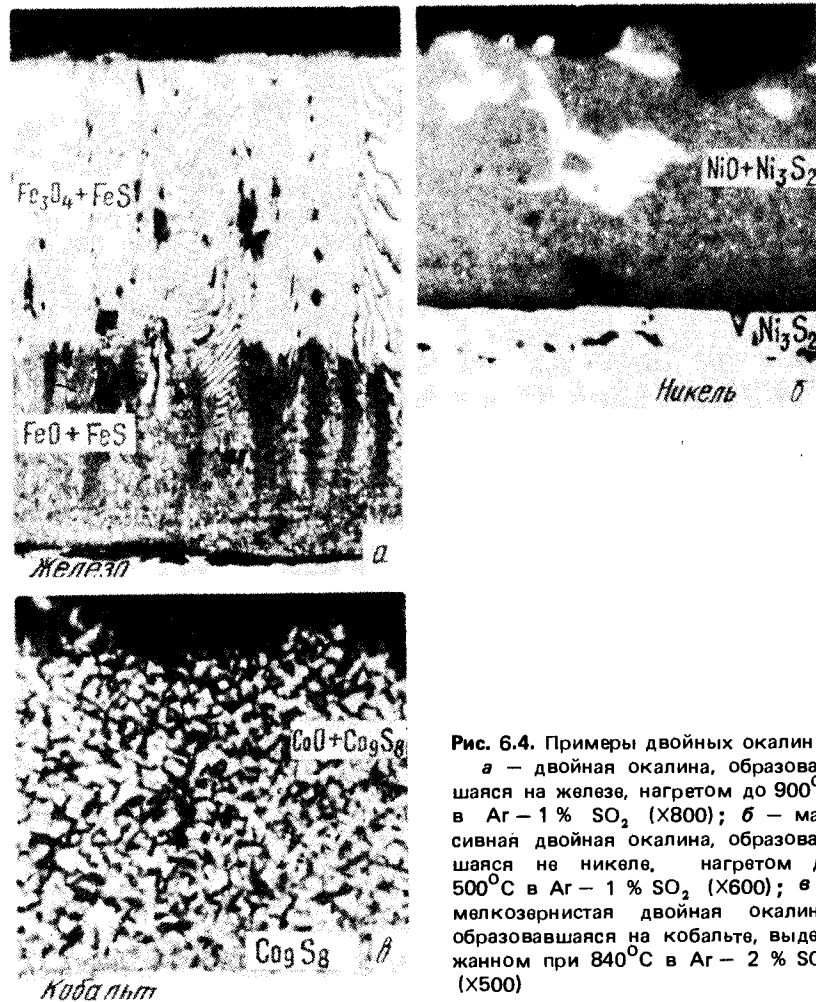


Рис. 6.4. Примеры двойных окалин:

а — двойная окалина, образовавшаяся на железе, нагретом до 900°C в Ar-1 % SO₂ (X800); б — массивная двойная окалина, образовавшаяся на никеле, нагретом до 500°C в Ar-1 % SO₂ (X600); в — мелкозернистая двойная окалина, образовавшаяся на кобальте, выдержанном при 840°C в Ar-2 % SO₂ (X500)

перенесены сквозь защитную окалину. Они могут растворяться и диффундировать через решетку оксида (растворение — диффузия) или в виде газа переноситься через поры и микротрещины (газовое проникновение) [8].

Исключить механизм растворение — диффузия невозможно, однако данные о растворимости серы в оксидах [$\sim 0,01$ % (по массе)] свидетельствуют о том, что этот процесс может протекать медленно. Более важно то, что из термодинамических соображений этот механизм может реализоваться лишь в ограниченном интервале условий, когда парциальное давление серы в атмосфере больше ее давления,

отвечающего равновесию с металлом и сульфидом металла. Это условие фигурирует в уравнении (6.2) и относится к атмосферам в области поля фазы FeO над экстраполяцией линии BC на рис. 6.1.

В противном случае проникновение, например, молекул SO₂ сквозь защитную оксидную окалину может происходить до тех пор, пока парциальное давление SO₂ в газе остается больше предельного значения, получаемого путем перестановки уравнения (6.8) и подстановки $a_{Fe}^* = 1$:

$$p_{SO_2} > \exp[(\Delta G_{(6.2)}^\theta + 2 \Delta G_{(6.1)}^\theta - \Delta G_{(6.4)}^\theta)]/RT. \quad (6.9)$$

Это, конечно, соответствует изобаре SO₂, проходящей через точку C на рис. 6.1. Такое образование сульфида на границе раздела окалина — металл возможно в атмосферах, являющихся сильно окислительными, но содержащих небольшие количества SO₂. Предельное количество SO₂ изменяется примерно от 4 % для системы Ni-S-O и до чрезвычайно малых значений для таких металлов, как железо (10^{-8} МПа) и хром (10^{-17} МПа). Это легко рассчитать, воспользовавшись в уравнении (6.9) данными, относящимися к этой системе. Обоснованность данного механизма была продемонстрирована в случаях никеля и кобальта, подвергнутых воздействию сернистых атмосфер после предварительного окисления в свободных от серы атмосферах [9, 10].

Другие среды

Анализ проникновения углерода в оксидные слои с последующими растворением, выделением карбидов в соответствующих сплавах и отложением углерода внутри окалины аналогичен приведенному выше. Углеродсодержащий газ, например CO₂, поступает в окалину и мигрирует вдоль микротрещин в направлении границы раздела металл — окалина. При этом его состав изменяется в соответствии с кислородным потенциалом в данном положении внутри окалины

$$CO_2 = CO + 0,5 O_2, \quad \Delta G_{(6.10)}^\theta = 282150 - 86,7 T, \text{ Дж.} \quad (6.10)$$

Поскольку парциальное давление кислорода непрерывно падает поперек слоя окалины до значения, отвечающего равновесию с металлом и оксидом на границе раздела металл — окалина, соотношение CO/CO₂ должно изменяться аналогичным образом, и газ по мере приближения к этой границе раздела обогащается CO. Если на этой границе есть участок образования пористого оксида, то восстановительно-окислительная смесь CO/CO₂ может вступать в серию реакций, переносящих кислород через пору следующим образом:



на поверхности металла



Металл, фигурирующий в уравнении (6.11), освобождается в виде ионов и электронов, которые мигрируют сквозь окалину в направлении границы раздела металл — окалина. Это показано на рис. 6.5.

Существует также возможность того, что углерод может растворяться в металле в ходе протекающей там реакции; при этом реакцию на металлической поверхности можно представить следующим образом:



Если этот металл находится в сплаве, содержащем элементы, которые образуют стабильные карбиды, то существует вероятность того, что карбиды металлов будут выпадать в поверхностных слоях металла, когда концентрация растворенного углерода возрастет в такой мере, что превысит предел растворимости карбида. Чем более стабилен карбид и чем выше концентрация металла в растворе, тем меньшая концентрация углерода требуется для того, чтобы вызвать это выделение.

Этот эффект особенно опасен, если металл, образующий карбид в сплаве, является также тем металлом, чей оксид образует защитную окалину. Например, это имеет место в случае сплавов, защита которых определяется присутствием хрома. Система CO/CO_2 проникает сквозь защитную окалину Cr_2O_3 , и углерод растворяется в сплаве, образуя дискретные выделения карбида хрома. Это приводит к удалению хрома из общего раствора и к его перераспределению в виде карбидов хрома. Когда эти карбиды в итоге окисляются, сплошной слой Cr_2O_3 больше не сможет образовываться и в результате получается незащищенная окалина. По этой причине хромистые стали, помещенные в углеродсодержащие атмосферы на длительное время при высокой температуре, склонны к окислению с высокими скоростями.

Наконец, при более низких температурах (500°C) обогащение газа внутри окалины монооксидом углерода по мере проникновения

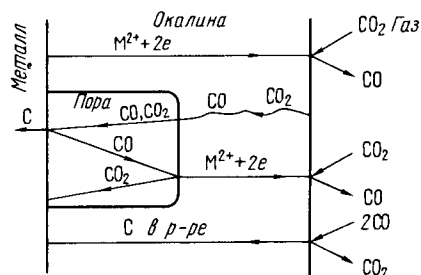
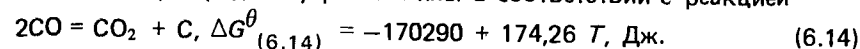


Рис. 6.5. Реакции с участием CO и CO_2 , включающие перенос через окалину и распространение кислорода через поры

газа в направлении границы раздела металл — окалина приводит к отложению углерода внутри окалины в соответствии с реакцией



Отложение углерода приводит к распуханию и последующему разрыву защитной окалины, которая в результате теряет свой защитный характер. После этого начинаются быстрые реакции.

При этом нижерасположенный металл может служить стоком для углерода [11], особенно если он содержит карбидообразующие легирующие элементы. Таким образом, захват углерода в металле предотвращает накопление монооксида углерода в порах окалины и замедляет отложение углерода. Итак, если только "емкость" металла в отношении углерода достаточно велика для обеспечения поглощения углерода на протяжении всего срока службы металла, то разрушение окалины по этому механизму не должно создавать затруднений. Однако это разрушение легко наблюдается в лаборатории для образцов металла с тонкими сечениями и низкой емкостью по углероду.

Еще одним относящимся к этому вопросу явлением служит "выметание металла", которое происходит в атмосферах с высоким содержанием углерода и низким кислородным потенциалом, например, типичных для процессов риформинга нефти. Образующийся в металле карбид разлагается с выделением графита; связанное с этим расширение приводит к отслаиванию как металла, так и углерода с поверхности в виде чешуек. Несмотря на высокую активность углерода на металлической поверхности, отложений углерода на ней не наблюдается, что обусловлено прежде всего трудностями зародышеобразования в сочетании с быстрым растворением в металле. Это явление наблюдается для железа, никеля и кобальта, а также их сплавов. Образование плотных оксидных окалин не предотвращает эту реакцию, а лишь создает определенный инкубационный период.

В случае сплавов, содержащих такие легирующие элементы, которые образуют стабильные карбиды, поступающий углерод реагирует с выделением этих карбидов и затем образует метастабильные карбиды матричного металла, которые после этого разлагаются до графита, приводя к описанному выше выметанию металла. Это наблюдается в случае сплавов $\text{Ni}-\text{Cr}$ и $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cr}$ в богатых CO атмосферах, типичных для процессов риформинга и газового синтеза. Возникающая при этом картина светло-зеленого пористого оксида никеля на подвергшихся воздействию участках породила широко применяемое название "зеленая гниль". Это обусловлено удалением хрома из общего раствора, разрушением защитного слоя Cr_2O_3 и образованием оксида никеля в подобных подходящих местах.

Поведение азота и водорода можно понять, исходя из вышеописанных механизмов, включающих проникновение через защитную

окалину азота и восстановительно-окислительных систем H_2/H_2O . В результате может происходить последующее образование нитридов в подходящих системах (например, в случае чистого хрома) и растворение водорода.

Факторы, влияющие на процесс проникновения сквозь защитную окалину

Выше было показано, как и при каких условиях газ может проникать сквозь растущую "защитную" оксидную окалину, приводя к образованию соединения на границе раздела окалины — металл и в металле.

Подобное проникновение влияет на металл или сплав, при этом имеет значение ряд факторов, перечисленных ниже, в частности:

- а) растворимость окисляющих компонент в металлической фазе;
- б) свободная энергия образования соответствующих соединений;
- в) выделяется ли внутри металла непрерывный слой соединения или дисперсная фаза;
- г) присутствие жидких фаз в рассматриваемых системах. Рассмотрим влияние этих факторов.

а. Растворимость. Растворимость окислительной компоненты Z зависит от ее коэффициента активности γ_Z в растворе. Она может быть ограничена образованием соединений, как показано ниже.

б. Свободная энергия образования соединений. Примем, что соединение образуется в соответствии с уравнением

$$M + Z = MZ, \quad (6.15)$$

где M — любой из металлических элементов в сплаве. Тогда растворимость Z в сплаве ограничена мольной долей X_Z , где

$$X_Z = \frac{1}{\gamma_Z} \frac{a_{MZ}}{a_M} \exp(\Delta G_{(6.15)}^\theta / RT). \quad (6.16)$$

В общем случае, если MZ — чистое соединение, то

$$X_Z = (1/\gamma_Z a_M) \exp(\Delta G_{(6.15)}^\theta / RT). \quad (6.17)$$

Могут, конечно, образовываться различные соединения; наиболее стабильное соединение образуется первым. По мере образования этого соединения количество металла M в сплаве убывает, значение a_M падает, а X_Z соответственно возрастает вплоть до образования следующего более стабильного соединения. Такие условия могут возникнуть на границе раздела окалины — металл; при этом более стабильные соединения оказываются находящимися глубже в сплаве, а смесь соединений находится ближе к поверхности металла.

в. Образование непрерывного слоя внутренних выделений. Если содержание металла M в сплаве достаточно велико, то соединение может образовывать непрерывный слой у границы

раздела металл — окалины и тем самым ограничивать дальнейший доступ к металлу, действуя как диффузионный барьер.

Вероятность обнаружения этого наибольшая в случае чистых металлов, например в случае окисления хрома на воздухе при 1200°C , когда образуется окалины Cr_2O_3 , под которой появляется слой Cr_2N . Это согласуется с вышесказанным, если нитрид образуется в результате проникновения азота в окалину Cr_2O_3 .

Как внутреннее воздействие, так и слой Cr_2N наблюдались, когда двойные сплавы хрома с титаном, цирконием, ниобием и т.д. окислялись на воздухе при 1150°C [12]. Помимо слоев Cr_2O_3 и Cr_2N , возникали зоны внутреннего азотирования.

Влияние целостности оксидной окалины было продемонстрировано в ходе циклического окисления сплавов $Ni - 25 Cr - 6 Al$ и $Co - 25 Cr - 6 Al$, приводившего к внутреннему выделению зоны внутренних оксидов, появившихся ближе к границе раздела металл — окалины [13].

Образование внутренних нитридов, карбидов и так далее особенно губительно, поскольку в этих соединениях часто фигурируют те металлы, которые участвуют в образовании защитных оксидных окалины. Когда эти элементы перемещаются из области равномерного распределения в сплаве и концентрируются в ряде дисперсных образований в виде выделившихся соединений, образование сплошного защитного оксидного слоя при последующем окислении становится невозможным.

г. Образование жидких фаз. Это явление особенно губительно. Во-первых, перенос как анионов, так и катионов в жидкой фазе возрастает. Во-вторых, если на границе раздела окалины — металл образуется непрерывная жидкая фаза, то адгезия окалины и металла в значительной мере ухудшается или же вообще теряется. В-третьих, этой жидкой фазой может быть не простое жидкое соединение, а наиболее вероятно эвтектическая жидкость. Если участвует эвтектика, содержащая основной металл сплава, то следует ожидать серьезного воздействия по границам зерен сплава. Последнее связано с тем, что, когда металл переносится через слои жидкости и окалины, он растворяется у поверхности для сохранения эвтектического состава. Скорость растворения наиболее велика у границ зерен, которые поэтому подвергаются наибольшему воздействию с катастрофическими последствиями для механических свойств металла или сплава. На рис. 6.6 показаны результаты пребывания чистого никеля в атмосфере, содержащей SO_2 , при 1000°C после образования защитного оксидного слоя в кислороде. Ясно, что сера проникла в оксидную окалину и, по-видимому, образовала тройную эвтектику $Ni - Ni_3S_2 - NiO$, что привело к широкому воздействию на границы зерен металла. В этой системе эвтектика $Ni - Ni_3S_2$ образуется при 637°C ; о тройной эвтектике $Ni - Ni_3S_2 - NiO$ не сообщалось, однако вид

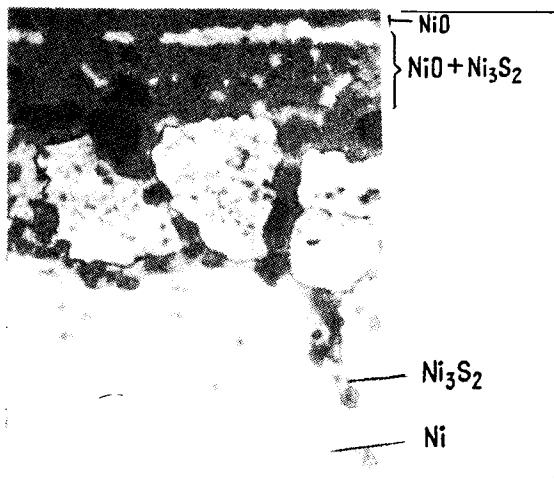


Рис. 6.6. Пример зернограничного проникновения эвтектической жидкости системы Ni-S-O вслед за проникновением SO_2 в слой предварительно образовавшегося оксида при 1000°C , $\times 500$

оксидной и сульфидной фаз на границах зерен никеля четко свидетельствует либо о ее существовании, либо о заметной растворимости оксида в эвтектике Ni-Ni₃S₂.

Помимо проникновения в окалины вторых окислительных элементов существует еще обратное явление миграции наружу катионов, отличных от тех, которые входят в состав окалины. Хорошим примером этого может служить окисление сплавов, содержащих хром, который образует защитную окалину Cr_2O_3 . После окисления в течение большого периода времени на этих окалинах обнаруживаются внешние слои, обогащенные железом, марганцем, никелем и т.д. Эти внешние слои обычно существуют в виде шпинельных фаз FeCr_2O_4 , MnCr_2O_4 или NiCr_2O_3 , однако в случае сплавов железа с хромом может развиться также Fe_2O_3 в качестве самого внешнего слоя. Ясно, что катионы, отличные от катионов хрома, могут мигрировать сквозь Cr_2O_3 , и катионы Mn^{2+} , Fe^{2+} и Co^{2+} оказываются наиболее подвижными (в порядке подвижности) [14]. Очевидная легкость, с какой марганец диффундирует сквозь окалину Cr_2O_3 , объясняет образование MnS на поверхности окалин Cr_2O_3 на сплавах, подвергшихся воздействию атмосфер, которые содержат кислород и серу при низких потенциалах, типичных для процессов конверсии угля и риформинга нефти.

Подобная миграция наружу катионов была обнаружена в Cr_2O_3 и Al_2O_3 . Имеются также некоторые признаки того, что этот процесс замедляется, когда начальный оксидный слой образуется в свобод-

ных от серы атмосферах, что свидетельствует о том, что если оксид вырастает в присутствии серы, его структура видоизменяется и становится приспособленной для переноса наружу катионов через этот оксид.

Вопрос о проникновении катионов и вторых окислителей через защитные оксидные окалины заслуживает более глубокого исследования.

Оба явления можно наблюдать, когда сплав Incoloy-800 предварительно окисляется на воздухе для образования окалины Cr_2O_3 с наросшем MnCr_2O_4 , а затем после выдержки в науглероживающей атмосфере $\text{Ar} - 10\% \text{CH}_4$ в металле находят зоны внутреннего выделения карбидов [15]. Термоциклирование или просто охлаждение до комнатной температуры усиливает это науглероживание, что подчеркивает физический характер механизма, с помощью которого науглероживающие газы проникают в окалину. В обычных условиях скорость такого проникновения может быть низкой, однако сплавы, о которых идет речь, предназначены для непрерывного пребывания в таких условиях в течение ряда лет.

Итак в данной главе показано, как сложные окалины могут возникать в сложных атмосферах в условиях, когда ненадежные термодинамические оценки предсказывают образование окалины только из одной компоненты. Правильное понимание образования двойных окалин может быть достигнуто только при учете не только термодинамикой тех факторов, которые относятся к кинетике. Другой важный момент заключается в том, что одним из наиболее существенных механических этапов разрушения защитных окалин является проникновение в эти окалины второй окислительной компоненты [8] или посторонних катионов [12]. Эти процессы в настоящее время все больше рассматриваются как главные этапы в начале разрушения деталей, которые, несмотря на весьма высокую стойкость к окислению в чистых атмосферах, чувствительны к присутствию углеродсодержащих или сернистых газообразных компонент в окружающей среде.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Pettit, F. S., Goebel, J. A. and Goward, G. W., *Corros. Sci.*, **9**, 903, 1969.
- 2 Birks, N., in: *High Temperature Gas-Metal Reactions in Mixed Environments*, ed. S. A. Jansson and Z. A. Foroulis, American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, New York, 1973; p. 322.
- 3 Rahmel, A. and Gonzalez, J. A., *Werkst. u. Korrosion*, **21**, 925, 1970; also **22**, 283, 1971.

- 4 Flatley, T. and Birks, N., *JISI*, **209**, 523, 1971
 5 Wootton, M. R. and Birks, N., *Corrosion*, **12**, 829, 1972
 6 Singh, P. and Birks, N., *Oxid. Metals*, **12**, 23, 1978
 7 Luthra, K. L. and Worrell, W. L., *Met. Trans.*, **9A**, 1055, 1978
 8 Birks, N., in: *Corrosion of High Temperature Alloys in Multicomponent Oxidative Environments*, ed. Z. A. Foroulis and F. S. Pettit, Electrochem. Soc., Las Vegas, 1976; p. 215
 9 Pope, M. C. and Birks, N., *Oxid. Metals*, **12**, 191, 1978
 10 Singh, P. and Birks, N., *Werkst. u. Korrosion*, **31**, 682, 1980
 11 Rowlands, P. C. et al., in: *Metal-Slag-Gas Reactions and Processes*, ed. Z. A. Foroulis and W. W. Smeltzer, Electrochem. Soc., Toronto, 1975; p. 409
 12 Perkins, R. A., *Corrosion in high temperature gasification environments*, 3rd Annual Conference on Materials for Coal Conversion and Utilization, DOE, October 1978
 13 Giggins, C. S. and Pettit, F. S., *Oxid. Metals*, **14**, 363, 1980
 14 Cox, M. G. C., McEnaney, B. and Scott, V. D., *Phil. Mag*, **26**, 839, 1972; also **29**, 595, 1974
 15 Meier, G. H. and Perkins, R. A., *Oxid. Metals*, **17**, 235, 1982

7. ГОРЯЧАЯ КОРРОЗИЯ

Помимо воздействия активных газов сплавы, используемые в промышленных средах, особенно содержащих продукты сгорания природных топлив, испытывают определенное воздействие, связанное с образованием солевого осадка, особенно сульфатного, на поверхности металла или оксида. Это называют горячей коррозией. Глубина воздействия горячей коррозии, которая может быть катастрофической, чувствительна к ряду параметров, включая состав осадка, атмосферу, температуру и термоциклирование, эрозию, состав сплава и его микроструктуру [1]. Цель настоящей главы заключается в изложении тех механизмов, с помощью которых протекает горячая коррозия. Будут использованы примеры, связанные с часто встречающимися осадками Na_2SO_4 .

Если только на поверхности сплава образовался осадок, степень его влияния на коррозионную стойкость сплава будет зависеть от того, плавится или нет этот осадок, насколько прочно он держится на поверхности сплава, в какой мере он смачивает эту поверхность. Для развития сильной горячей коррозии обычно необходим жидкий осадок, хотя отмечены случаи, когда значительная коррозия вызывалась плотными толстыми твердыми осадками. Связь между адгезией и смачиванием, с одной стороны, и горячей коррозией, с другой, пока еще не исследована.

Как только поверхность сплава частично или полностью смачивается расплавленной солью, возникают условия для коррозии. Согласно наблюдениям, горячая коррозия всех подверженных ей сплавов происходит в две стадии: начальная, в течение которой скорость коррозии мала, и стадия распространения, когда происходит быстрая, нередко катастрофическая коррозия. Это показано на рис. 7.1 для технического сплава IN-738. В течение начальной стадии происходят такие

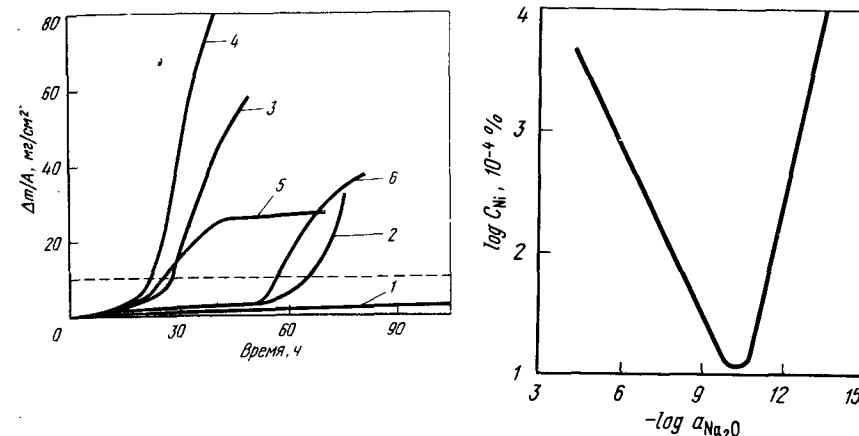


Рис. 7.1. Изменение массы сплава IN-738, покрытого Na_2SO_4 (1 mg/cm^2), в среде 10^{-5} O_2 при температуре, °C:
 1 – 900; 2 – 930; 3 – 950; 4 – 969; 5 – 977; 6 – 990

Рис. 7.2. Растворимость NiO в расплавленном Na_2SO_4 при 1200 К [2]

изменения сплава, которые делают его подверженным быстрому воздействию. Эти изменения могут включать обеднение элементом, ответственным за образование защитной окисной пленки (обычно алюминий или хром), образование сульфидов в сплаве вследствие проникновения серы сквозь окисную пленку, растворение оксидов в этой соли и развитие напряжений роста в окисной пленке. Эти изменения могут также приводить к сдвигам в составе соли в направлении создания более коррозионных условий. Продолжительность начальной стадии колеблется от секунд до тысяч часов и зависит от большого числа параметров, включая состав сплава, его микроструктуру, состав соли, атмосферу, температуру, пределы термоциклирования, толщину соли, геометрию образца, а также наличие или отсутствие эрозионного воздействия. Во многих случаях по окончании начальной стадии следует локальное проникновение соли сквозь окисную пленку с последующим ее распространением вдоль границы раздела окисной пленки – сплав. Подобная ситуация, когда соль достигает мест с низкой активностью кислорода и входит в контакт со сплавом, обедненным алюминием или хромом, обычно приводит к стадии быстрого распространения. За этой стадией можно проследить различными способами в зависимости от сплава и условий воздействия.

При этом различают несколько разновидностей распространения. Одна группа включает реакции солевого флюсования. Сульфат натрия можно считать состоящим из основной компоненты Na_2O (или ионов O^{2-}) и кислотной компоненты SO_3 . Реакции солевого флюсования включают основное флюсование, когда окисная пленка реагирует с Na_2O и растворяется в соли в виде анионной компоненты, и кислое флюсование, когда окисная пленка реагирует с SO_3 и растворяется в виде катионной компоненты. В жидком осадке сульфата натрия сульфатный ион разлагается в соответствии с



Поэтому расплав сульфата натрия имеет кислородный ион, или Na_2O , активность которого определяется потенциалами кислорода и диоксида серы. При кис-

лом флюсовании концентрация кислородного иона в расплаве мала по сравнению с той концентрацией, которая необходима для поддержания равновесия реакции диссоциации оксида металла



Соответственно, при низких концентрациях кислородного иона в сульфатном расплаве кислое флюсование может иметь место, если оксид металла просто растворяется в расплаве в соответствии с уравнением (7.2).

Если активность кислородного иона в сульфатном расплаве велика по сравнению с той активностью, которая необходима для образования комплексных анионов в соответствии с такими равновесиями, как



то комплексные ионы могут образовываться и оксид металла будет растворяться в сульфатном расплаве в виде комплексного аниона. Это известно как основное флюсование. Две реакции флюсования проиллюстрированы для NiO с помощью графика растворимости [2] (рис. 7.2). Существует минимальная растворимость при активности Na_2O , равной 10^{-10} . Растворимость возрастает с ростом активности Na_2O (с убыванием p_{SO_2}) в соответствии с реакцией



которая отвечает основному флюсованию, а также возрастает при убывании активности Na_2O в соответствии с реакцией



которая отвечает кислому флюсованию. Для других оксидов изменение растворимости аналогичное. Стабильность различных комплексных анионов, конечно, изменяется, и условия, которые могут приводить к кислому флюсованию одного оксида, могут точно так же вызывать основное флюсование другого оксида. Термины "кислое" и "основное" относительны и связаны с реакцией, которая определяется скорее сама по себе, а не точными условиями расплава; а именно, для каждого оксида существуют условия, подобные представленным на рис. 7.2, когда реализуется кислое или основное флюсование. Кривые для различных оксидов смещены влево или вправо относительно одна другой в зависимости от относительных стабильностей соответствующих соединений.

Основное флюсование

На рис. 7.3 показана скорость окисления никеля, испытывающего горячую коррозию; приведенные здесь же микроснимки демонстрируют последовательность реакций. Эта последовательность изображена схематически на рис. 7.4.

При нагревании образуется тонкая окалина NiO, которая покрывается Na_2SO_4 , когда оксид плавится. Продолжающееся образование оксида быстро снижает p_{O_2} в соли [3], а серный потенциал возрастает, что приводит к переносу сквозь этот тонкий оксид и образованию сульфида на границе раздела окалина — металл (рис. 7.4, а). Характер переноса серы до конца не выяснен, однако тот факт, что сульфиды наблюдаются при $900^\circ C$ через короткое время (10 с), свидетельствуют о том, что перенос происходит не за счет диффузии ионов серы в решетке NiO. В [4] установлено, что коэффициент диффузии

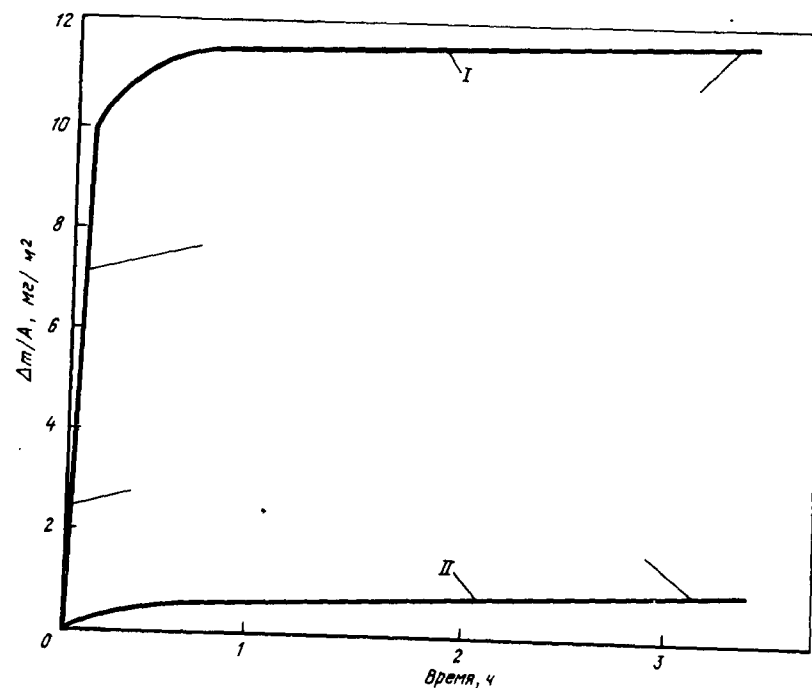


Рис. 7.3. Изменение массы никеля с осадком Na_2SO_4 (I) и без него (II)

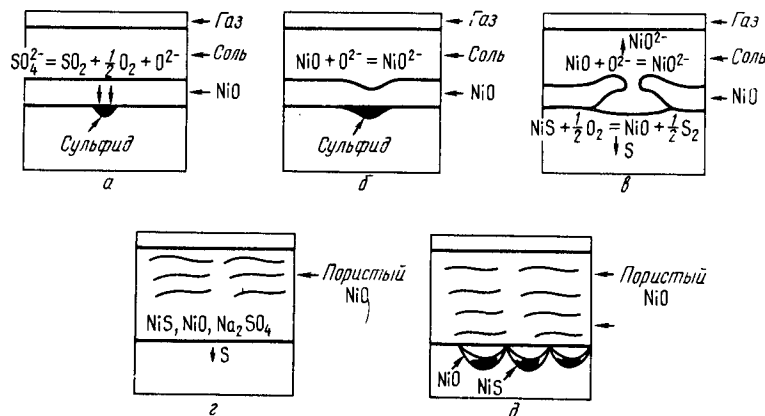
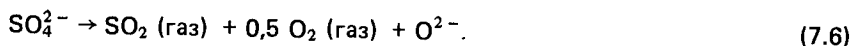


Рис. 7.4. Развитие горячей коррозии чистого никеля в среде 10^5 Па O_2 , вызываемой Na_2SO_4 .

серы в NiO должен быть порядка $10^{-14} - 10^{-12}$ см²/с в зависимости от парциального давления кислорода. Если принять значение 10^{-13} см²/с, то для диффузионного расстояния 10 с при 900 °C получим величину порядка 10^{-6} см, что мало по сравнению с толщиной начальной окалины NiO. Поэтому более вероятным механизмом представляется перенос молекул SO_2 , проникающих сквозь такие дефекты в окалине, как микротрещины, как это установлено для окисления никеля в смесях Ar- SO_2 [5]. Источником SO_2 является диссоциация сульфата



Кроме того, как можно видеть из уравнения (7.6), по мере расходования SO_2 и O_2 активность оксидного иона в соли будет возрастать для сохранения равновесия, а это приведет к тому, что соль станет более основной. Рост основности будет наибольшим в тех областях, где образуются сульфиды, т.е. там, где SO_2 расходуется наиболее быстро, и в этих участках окалина NiO будет реагировать с образованием растворимых ионов никеля в расплаве в соответствии с уравнением (7.4) (рис. 7.4, б), которые будут диффундировать в направлении границы раздела соль — газ, где концентрация оксидных ионов низка, и выпадать в виде NiO. Растворение окалины позволит затем соли проникнуть в нее и распространиться вдоль границы раздела окалина — металл (рис. 7.4, в), вызывая поднятие и растрескивание окалины. Это растрескивание фактически может быть вызвано образованием жидкой фазы Ni-S на границе раздела окалина — металл с большим молярным объемом, чем у никеля. Растрескивание окалины позволяет также проникать кислороду, который окисляет суль-

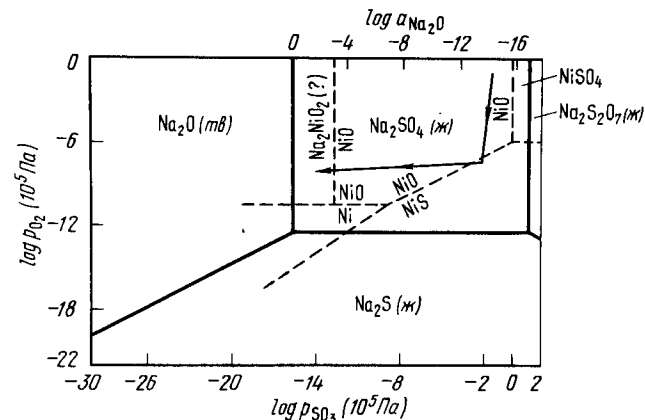


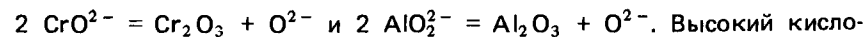
Рис. 7.5. Совмещённые диаграммы стабильности систем Ni-S-O и Na-S-O, на которых показан путь реакции в случае горячей коррозии никеля

фиды, тем самым освобождая серу для дальнейшего проникновения в металл. Повторение этого процесса приводит к появлению пористой сотовидной окалины NiO (рис. 7.4, з) и к диффузии серы, а следовательно, и кислорода вдоль границ зерен металла (рис. 7.4, д).

По мере захватывания Na_2SO_4 в пористой окалине быстрая реакция прекращается и образуется плотный защитный слой NiO. Этот путь реакции в Na_2SO_4 наложен на диаграмму стабильности Ni-S-O на рис. 7.5.

Аналогичный характер основного флюсования наблюдается также, когда защитным оксидом является Cr_2O_3 или Al_2O_3 , как в случае горячей коррозии сплавов Ni — 8 Cr — 6 Al [1]. Начальное образование Cr_2O_3 и Al_2O_3 обедняет расплав соли кислородом и снижает кислородный потенциал. В соответствии с этим, согласно уравнению (7.6), сульфатные ионы разлагаются дальше, и при низком кислородном потенциале активность серы возрастает, что приводит к образованию сульфидов никеля. Низкие серный и кислородный потенциалы соли, обусловленные образованием оксидов и сульфидов, приводят к росту активности оксидного иона, или Na_2O , в расплаве.

Таким путем устанавливаются условия для основного флюсования Cr_2O_3 и Al_2O_3 по реакциям: $Cr_2O_3 + O^{2-} = 2 CrO_2^{2-}$ и $Al_2O_3 + O^{2-} = 2 AlO_2^{2-}$ с образованием в растворе расплавленной соли соответственно хроматных и алюминатных ионов. Эти ионы мигрируют сквозь слой соли к местам с более высоким кислородным потенциалом вблизи границы раздела соли и атмосферы. Здесь они выпадают в виде Cr_2O_3 и Al_2O_3 , выделяя оксидные ионы, а именно:



родный потенциал в этом положении смещает уравнение (7.6) в обратном направлении, так что активность оксидного иона, или Na_2O , становится слишком низкой для обеспечения существования комплексных анионов, которые разлагаются, как показано выше. Как и в случае чистого никеля, это воздействие не является самоподдерживающимся и способствует образованию сульфидов в сплаве.

Кислое флюсование

Кислое флюсование можно дополнительно подразделить на обусловленное сплавом, когда кислые условия в соли устанавливаются за счет растворения компоненты сплава, которая сильно реагирует с Na_2O , и обусловленное газом, когда кислые условия устанавливаются за счет взаимодействия с газовой фазой.

Обусловленное сплавом кислое флюсование обычно является результатом растворения оксидов тугоплавких металлов в Na_2SO_4 (например, молибдена, вольфрама и ванадия, образующих молибдаты, вольфраматы и ванадаты соответственно), что сопровождается снижением концентрации оксидных ионов в расплаве соли. Это делает соль более кислой, и при этом может происходить растворение оксидов в соли благодаря диссоциации в соответствии с уравнением (7.2). Технический сплав В-1900 ($\text{Ni}-8\text{ Cr}-6\text{ Al}-6\text{ Mo}-10\text{ Co}-1,0\text{ Ti}-4,3\text{ Ta}-0,11\text{ C}-0,15\text{ B}-0,07\text{ Zr}$) служит особенно хорошим примером этого процесса. Существенное различие между стойкостью сплава В-1900 к окислению и горячей коррозии известно давно.

На рис. 7.6 показана скорость окисления В-1900 при 950°C в присутствии покрытия Na_2SO_4 в количестве 1 мг/см^2 . (Скорость простого окисления слишком мала, чтобы ее можно было отметить в масштабе рис. 7.6). Спустя короткое инкубационное время наблюдается быстро ускоряющийся прирост массы. Образующаяся на образцах в ходе этой реакции оксидная окалина очень пористая и толстая со слоистой текстурой, и она отшелушивается при охлаждении до комнатной температуры. Рентгенофазовый анализ отпавшей окалины показал наличие большого количества NiO и небольших количеств NiMoO_4 в шпинели. Остающийся на образцах оксид содержит большое количество NiMoO_4 . Отсюда очевидно, что оксид шелушится непосредственно над слоем NiMoO_4 , который близок к границе раздела сплав — оксид. Металлографическое исследование этого участка (рис. 7.7) показывает наличие участка богатых молибденом фаз, ограниченного узкой зоной между внешней пористой окалиной и внутренней матрицей. Этот слой содержит натрий, серу, тантал, молибден, никель, хром и алюминий. Эта зона может быть представлена раствором Al_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO и Ta_2O_5 в Na_2SO_4 и Na_2MoO_4 . За этой зоной слоистая окалина содержит в основном NiO . Внутренние оксиды на границе раздела металл — окалина состоят, главным образом, из оксидов хрома и алюминия. Ясно, что сплошной слой

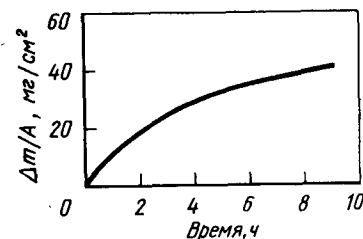


Рис. 7.6. Изменение массы сплава В-1900, покрытого Na_2SO_4 (1 мг/см^2) в среде 10^5 Па O_2 при 950°C

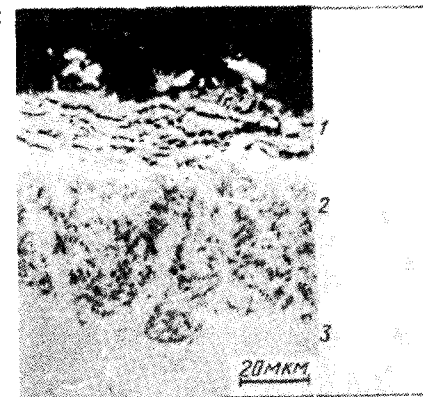


Рис. 7.7. Окалина сплава В-1900, покрытого Na_2SO_4 (1 мг/см^2) и окисленного при 950°C в течение 10 ч:

1 — богатая молибденом область; 2 — оксид; 3 — сульфид

Cr_2O_3 и Al_2O_3 на поверхности сплава не развивается. Перед цепочками внутренних оксидов образуются сферические частицы сульфида хрома.

Обусловленное газом кислое воздействие имеет место, когда атмосфера содержит относительно высокие парциальные давления SO_3 , кислой компоненты Na_2SO_4 . В таких условиях уравнение (7.3) смещается влево, что приводит к появлению солевого расплава с низкой активностью оксидного иона, или Na_2O . Подобный характер горячей коррозии преобладает при низких температурах — в интервале от 600 до 800°C . Точный механизм этого вида коррозии пока не совсем ясен, однако морфология коррозионных образований, часто имеющих вид язвочек, хорошо описана.

На рис. 7.8 показана морфология язвочки, образовавшейся в сплаве $\text{Co}-18\text{ Cr}-6\text{ Al}$, который подвергался воздействию кислорода с $p_{\text{SO}_3} = 2 \cdot 10^{-4}\text{ МПа}$ в течение 48 ч при 750°C с покрытием из Na_2SO_4 . Эта язвочка богата алюминием и хромом, имеет богатый кобальтом внешний слой и обогащенное серой основание. Хотя механизм этого еще не вполне установлен, однако известно, что имеют место следующие стадии. Реакция CoO с SO_3 приводит к получению CoSO_4 , образующего с Na_2SO_4 раствор с низкой точкой плавления. Жидкая соль затем проникает в окалину Al_2O_3 . Чередующиеся слои соединений алюминия и хрома формируются вследствие селективного удаления алюминия из сплава. Ободеженный алюминием сплав способствует превращению в Cr_2O_3 с образованием богатой хромом

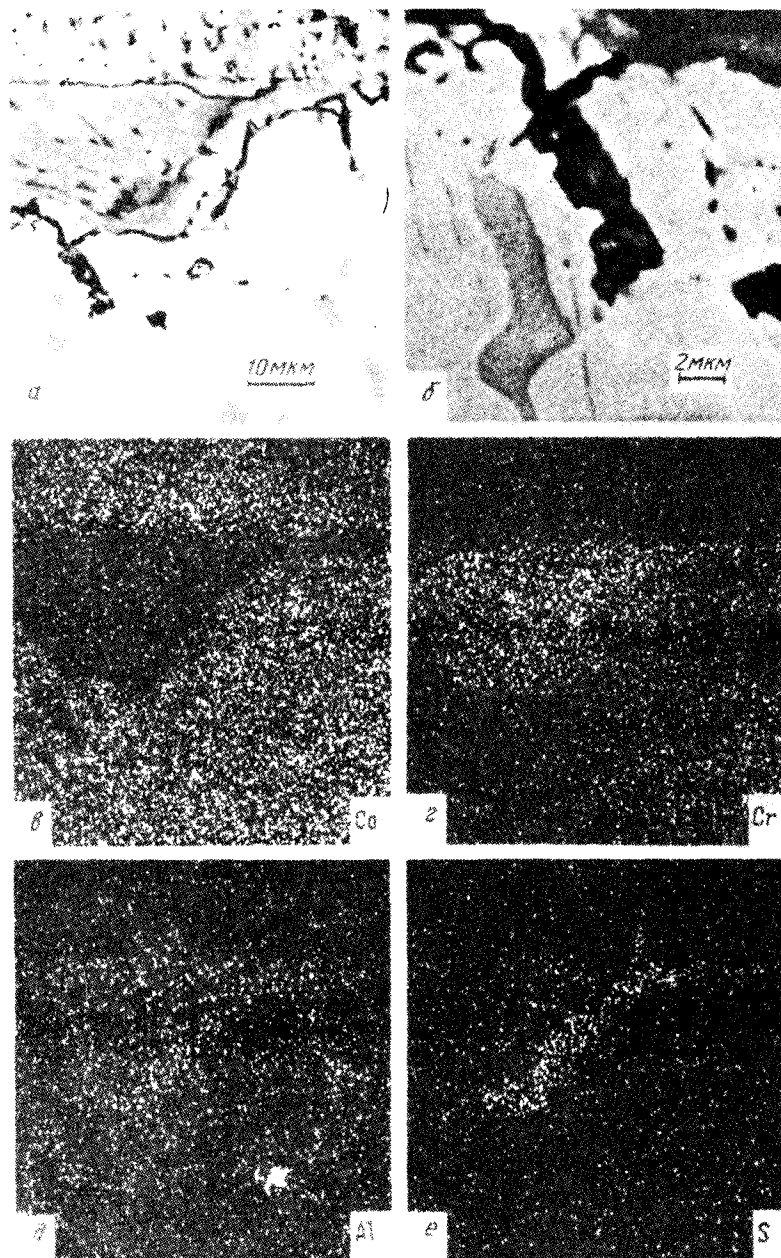


Рис. 7.8. Морфология коррозии покрытого Na_2SO_4 сплава Co—18 Cr—6 Al, выдержанного в атмосфере $\text{O}_2 + \text{SO}_3$ ($p_{\text{SO}_3} = 2 \cdot 10^2$ Па) в течение 48 ч при 750°C :

а, б — растровые электронно-микроскопические снимки; в-е — рентгено-спектральные карты распределения кобальта, хрома, алюминия и серы

области, а оставшийся кобальт диффундирует к границе раздела жидкость — газ, переходя в оксид или сульфат кобальта.

Распространение горячей коррозии может также продолжаться за счет реакций между сплавом и компонентами, поставляемыми солью. Наиболее важными из этих компонент являются сера, углерод и хлорид. Широкое сульфидирование таких элементов, как хром и алюминий, которые необходимы для образования защитной оксидной окалины, часто приводит к возникновению незащищающих оксидных слоев. Это происходит даже несмотря на то, что данные сульфиды могут вновь растворяться, способствуя тем самым образованию Cr_2O_3 и Al_2O_3 , поскольку локализация хрома и алюминия в сульфидах, очевидно, изменяет поток этих элементов к границе раздела сплав — окалина.

Присутствие углерода, который может появляться на некоторых стадиях процессов сжигания, часто ускоряет горячую коррозию. Главное влияние углерода заключается в снижении давления кислорода и повышении давления серы в соли. При этом ускоряются механизмы, чувствительные к данным условиям, а именно основное флюсование и обусловленная серой коррозия.

Присутствие NaCl в осадках может заметно ускорять горячую коррозию (рис. 7.9). Показано, что коррозия технического сплава FSX-414 (Co—29,5 Cr—7 W—10 Ni—2 Fe—0,35 C) замедляется в отсутствие соли (кривая 1) или в присутствии Na_2SO_4 (2) и ускоряется в присутствии NaCl (1 мг/см²) в осадке (3).

Даже несмотря на то, что абсолютный прирост массы, обусловленный содержащей NaCl солью, не является катастрофическим, рабочая толщина сплава быстро убывает. Это убывание проявляется в виде образования внутренних сульфидов и содержащих оксиды пор. В отсутствие NaCl (рис. 7.10) поры не образуются. Такая морфология

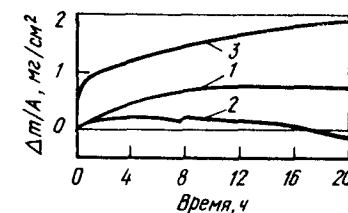


Рис. 7.9. Влияние состава осадка на скорость окисления сплава FSX-414 в среде 10^5 Па O_2 при 977°C

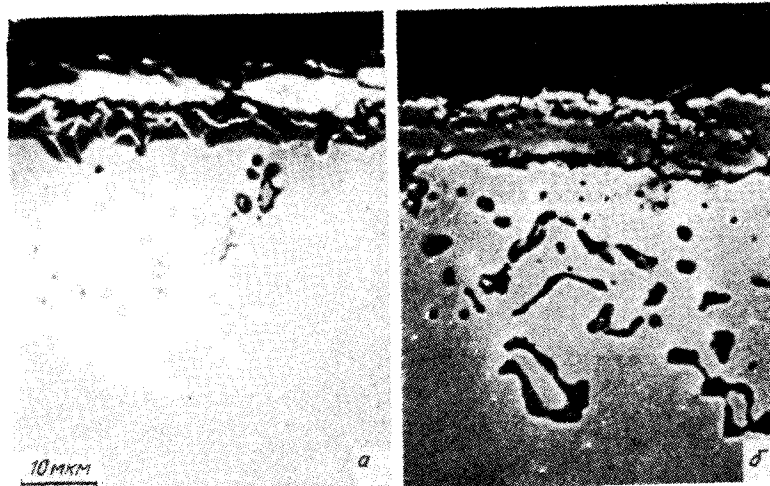


Рис. 7.10. Морфология оксидов в сплаве FSX-414, выдержанном при 977 °С в среде 10^5 Па O_2 с покрытиями из Na_2SO_4 (а) и $Na_2SO_4 + 20\% NaCl$ (б)

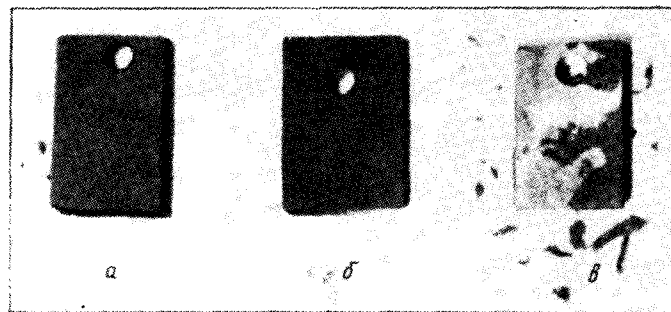


Рис. 7.11. Влияние Na_2SO_4 и $NaCl$ на шелушение окалины сплава FSX-414: а — без соли; б — Na_2SO_4 ; в — $Na_2SO_4 + NaCl$

является результатом проникновения хлора в сплав на такие глубины, где PO_2 мало и могут образовываться летучие хлориды хрома. Образование газообразных компонент приводит к пористости, а их последующее окисление по мере продвижения к границе раздела сплав — окалина приводит к образованию оксидных частиц. Присутствие $NaCl$ также вызывает значительное шелушение окалины при охлаждении, как можно видеть на рис. 7.11. Аналогичные результаты были получены для сплавов кобальта и никеля, образующих Cr_2O_3 и Al_2O_3 .

Итак, при описании морфологии коррозии, типичной для конкрет-

ных видов воздействия, необходимо учитывать, что многие из этих явлений могут наблюдаться последовательно в одной и той же точке или одновременно в различных точках на поверхности сплавов. Последовательные основное флюсование и сульфидирование наблюдались для сплавов $Ni-Cr-Al$ [1], а также для чистого никеля; часто отмечается, что начальное основное флюсование предшествует кислому флюсованию В-1900 [1]; наблюдалось также взаимодействие сульфидирования и кислого флюсования при разрушении IN-738 [6]. Из изложенного ясно также, что обусловленное углеродом и хлоридом влияние может наблюдаться для большинства иных видов воздействия. Следовательно, при расшифровке механизмов горячей коррозии важно детально отображать условия воздействия, микроструктуру сплава, толщину солевого осадка, термоциклирование, состав осадка, состав атмосферы и температуру.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Giggins, C. S. and Pettit, F. S., Hot corrosion degradation of metals and alloys — a unified theory, *Final Report to Air Force Office of Scientific Research on Contract no. F44620-76-C-0123*, Pratt and Whitney Aircraft, June 1979
- 2 Gupta, D. K. and Rapp, R. A., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2194, 1980
- 3 Goebel, J. A. and Pettit, F. S., *Met. Trans.*, **1**, 1943, 1970
- 4 Chang, D. R., Nemoto, R. and Wagner, J. B., Jr., *Met. Trans.*, **7A**, 803, 1976
- 5 Wootton, M. R. and Birks, N., *Corros. Sci.*, **12**, 829, 1972
- 6 Huang, T. T., *Ph.D. Thesis*, University of Pittsburgh, 1979

8. КОНТРОЛЬ АТМОСФЕРЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ

Воздействие газов на металлы при высоких температурах в ходе технологических процессов может быть в целом подразделено на две главные ситуации: а) повторный нагрев для последующей обработки или формирования; б) повторный нагрев для окончательной термообработки (иногда готовых изделий).

При повторном нагреве для последующей обработки или формирования главным требованием является по возможности более быстрый и экономичный нагрев деталей до рабочей температуры в рамках металлургических и ограничений с целью исключения перераспределения элементов и термического растрескивания. Кроме того, обычно металл находится под непосредственным воздействием атмосферы горения топлива, содержащей $\sim 1\%$ избыточного кислорода, необходимого для обеспечения полного сгорания и, следовательно, для наиболее экономичного использования топлива. В таких условиях, когда мала вероятность осуществления подхода, связанного с контролируемой атмосферой, повреждение поверхности вследствие окисления или окапинообразования, а в случае сталей и обезуглероживание должны устраняться на более поздней стадии процесса. Дей-

ствительно, если поверхность материала, подлежащего повторному нагреву, уже имеет определенные нежелательные признаки, то их можно устранить или уменьшить, допуская определенное окалинообразование.

Сплавы, подверженные поверхностному разрушению при повторном нагреве, могут быть защищены либо путем регулирования состава атмосферы с целью сведения к минимуму или устранения поверхностного разрушения либо путем нанесения покрытий для защиты сплава от воздействия атмосферы.

Покрyтия не являются экономичным решением в крупнотоннажном производстве подобного рода, однако их наносят для обеспечения селективного науглероживания и так далее в процессах поверхностного упрочнения. В противном случае нанесение покрытий обычно применяется в ходе эксплуатации, и это довольно успешный способ предотвращения повреждения низлежащего сплава в течение короткого времени.

Настоящая глава посвящена использованию газовых атмосфер для регулирования поверхностных реакций в ходе повторного нагрева для горячей обработки или термообработки.

Основное применение регулируемых атмосфер относится к области термообработки готовых механически обработанных деталей или изделий сложной формы, которые с трудом поддаются последующей обработке для удаления поверхностного повреждения. В этом плане регулирование атмосферы можно рассматривать с двух сторон: во-первых, когда обработка направлена просто на предотвращение поверхностной реакции и, во-вторых, когда имеется намерение обеспечить протекание какой-то конкретной поверхностной реакции, такой, как науглероживание или азотирование. Здесь будет рассмотрен только первый случай.

Предотвращение или регулирование образования оксидного слоя

Это прежде всего проблема регулирования парциального давления кислорода в атмосфере до достаточно низкого значения для предотвращения окисления. Очень просто в случае металла, который испытывает окисление в соответствии с реакцией



где MO — наименьший оксид M ; а именно; парциальное давление кислорода должно регулироваться таким образом, чтобы не превышалось значение

$$(p_{O_2})_{M/MO} = \exp(2 \Delta G_{(B.1)}^0 / RT). \quad (8.2)$$

К сожалению, $(p_{O_2})_{M/MO}$ является функцией температуры и имеет меньшие значения при более низких температурах. Таким образом, если атмосфера рассчитана быть эффективной при высоких температурах, она в то же время может стать окислительной при снижении температуры в ходе охлаждения. Поэтому поверхностный оксидный слой может возникать при охлаждении металла. Металлургическое повреждение поверхности будет пренебрежимо мало, однако поверхность может обесцветиться, т.е. потерять блеск. Этого можно в какой-то степени избежать путем быстрого охлаждения или замены

атмосферы с целью создания более низкого парциального давления кислорода непосредственно перед охлаждением или во время него.

В отношении сплавов ясно, что при выборе состава используемой атмосферы следует рассматривать наиболее критичную реакцию. Для этого необходимо знать активность компонент сплава, так как если металл M в уравнении (8.1) существует с активностью a_M , то соответствующее равновесное парциальное давление кислорода

$$(p_{O_2})_{a_M/MO} = (1/a_M^2) \exp(2 \Delta G_{(B.1)}^0 / RT). \quad (8.3)$$

Если активности металлов в сплаве неизвестны, то, принимая, что раствор идеальный, можно вместо активностей воспользоваться мольными долями для получения значения парциального давления кислорода, вблизи которого следует выполнить эксперименты для установления требуемого состава атмосферы.

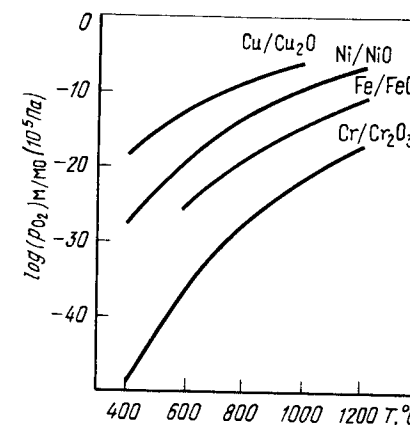


Рис. 8.1. Равновесные парциальные давления кислорода для некоторых систем металл — оксид

Т а б л и ц а В.1. Приближенные равновесные парциальные давления кислорода

Металл	Актив-ность	p_{O_2} (МПа) при температуре, °C				
		400	600	800	1000	1200
Cu	1	$4,8 \cdot 10^{-20}$	$3,4 \cdot 10^{-14}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$	Жидкость
	0,5	$7,6 \cdot 10^{-19}$	$5,6 \cdot 10^{-13}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	"
Ni	1	$1,7 \cdot 10^{-29}$	$9,1 \cdot 10^{-21}$	$2,7 \cdot 10^{-15}$	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$8,4 \cdot 10^{-9}$
	0,5	$6,8 \cdot 10^{-29}$	$3,6 \cdot 10^{-20}$	$1,1 \cdot 10^{-14}$	$6,2 \cdot 10^{-11}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$
Fe	1	$1,3 \cdot 10^{-35}$	$2,4 \cdot 10^{-26}$	$1,5 \cdot 10^{-20}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$
	0,5	$5,2 \cdot 10^{-35}$	$1,8 \cdot 10^{-25}$	$6,0 \cdot 10^{-20}$	$6,0 \cdot 10^{-16}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$
	0,1	$1,3 \cdot 10^{-33}$	$2,4 \cdot 10^{-24}$	$1,5 \cdot 10^{-18}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
Cr	1	$7,9 \cdot 10^{-51}$	$1,7 \cdot 10^{-37}$	$3,8 \cdot 10^{-29}$	$2,1 \cdot 10^{-23}$	$3,1 \cdot 10^{-19}$
	0,1	$3,7 \cdot 10^{-50}$	$7,9 \cdot 10^{-37}$	$1,8 \cdot 10^{-29}$	$9,7 \cdot 10^{-23}$	$1,4 \cdot 10^{-18}$
	0,01	$1,7 \cdot 10^{-49}$	$3,7 \cdot 10^{-36}$	$8,2 \cdot 10^{-28}$	$4,5 \cdot 10^{-22}$	$6,7 \cdot 10^{-18}$

На рис. 8.1 и в табл. 8.1 приведены значения равновесных парциальных давлений кислорода, характерных для меди, железа, никеля и хрома и их оксидов при различных активностях, полученные с помощью термодинамических данных [1].

Из рис. 8.1 и табл. 8.1 очевидно, что парциальные давления кислорода очень малы, особенно в случае хрома. Видна также тенденция к более низким парциальным давлениям кислорода при снижении температуры. Наконец, влияние низкой активности металлов, хотя оно и приводит к более высоким парциальным давлениям кислорода, однако фактически относительно мало.

Обеспечение защитных атмосфер в лаборатории

Вакуум

Проведение термообработки в вакууме является первым и возможно простейшим способом исключения образования поверхностных оксидов. Если вакуум представляет разреженный воздух, то парциальное давление кислорода можно снизить до таких малых значений, как 10^{-11} или 10^{-12} МПа. Сравнивая это со значениями на рис. 8.1, можно видеть, что такие условия должны быть эффективными для меди выше 670°C , для никеля выше 950°C и для железа выше 1200°C , однако для хрома они совершенно неэффективны. Однако вследствие очень низких скоростей реакций обычно можно расширить эти пределы до меньших температур в зависимости от длительности обработки.

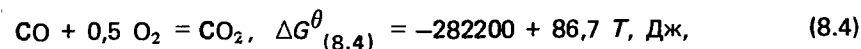
При вакуумной обработке всегда существует возможность, особенно при более высоких температурах, потери летучих металлов, таких как марганец, из поверхностных участков детали. Например, обрабатываемая таким путем латунь будет испытывать значительные потери цинка или же терять его полностью.

Даже при современном развитии техники вакуум указанных выше уровней может достигаться лишь в относительно небольших камерах, и этот метод в значительной мере ограничен лабораторным применением.

Газовые атмосферы

Могут применяться очищенные инертные газы, главным образом аргон. Однако вследствие трудности снижения парциального давления кислорода $< 10^{-7}$ МПа подобные атмосферы в основном обеспечивают меньшие скорости реакций при таких пониженных парциальных давлениях кислорода. Инертные атмосферы также дорого обходятся, и поэтому их применяют в основном для лабораторных исследований.

Низкие парциальные давления кислорода могут быть получены и, что более важно, регулируются с помощью "восстановительно-окислительных" газовых смесей. Существуют смеси окисленной и восстановленной компонент, которые уравниваются кислородом, например:



откуда

$$p_{\text{O}_2} = (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})^2 \exp(2 \Delta G_{(8.4)}^\theta / RT),$$

или в более удобной форме

$$p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}} = p_{\text{O}_2}^{1/2} \exp(-\Delta G_{(8.4)}^\theta / RT). \quad (8.5)$$

Таким образом, из уравнения (8.5) соотношение давлений диоксида и монооксида углерода может быть вычислено для любых парциальных давлений кислорода и температуры.

На рис. 8.2. соответствующие значения соотношения $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ и p_{O_2} отложены для температур 400, 600, 800, 1000 и 1200°C . Отложены также линии, соответствующие равновесиям между металлом и оксидом для никеля, железа и хрома. При значениях $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$ выше одной из этих линий металл будет окисляться, ниже ее соот-

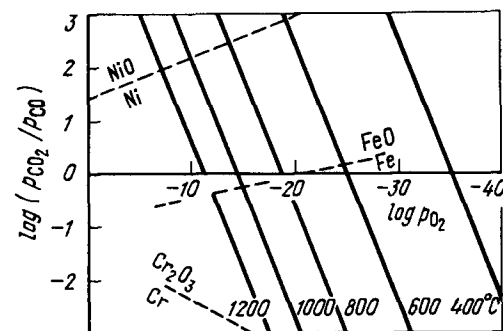


Рис. 8.2. Окислительно-восстановительные условия в атмосферах CO/CO_2

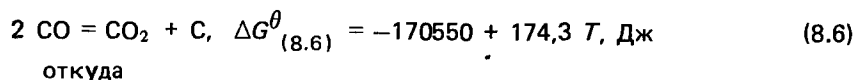
ветствующий оксид будет восстанавливаться. Поскольку линии, отображающие зависимость $\log(p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$ от $\log p_{\text{O}_2}$ параллельны, рассчитывая одну точку для любой промежуточной температуры, можно построить линию для этой температуры. Аналогичным образом были получены [2] в более удобном виде диаграммы, основанные на преобразованных диаграммах Эллинхэма [3] (см. гл. 2).

Однако различные факторы ограничивают применение восстановительно-окислительных атмосфер CO_2/CO . Применимость таких газовых систем основывается на их буферной емкости. Небольшие концентрации окислительных или восстановительных примесей или утечки кислорода в печь приводят к реакциям со смесью и к их удалению; таким путем поддерживается требуемый кислородный потенциал, особенно в проточном газе. Очевидно, что это лучше всего осуществляется, когда указанное соотношение близко к единице. Поэтому

му атмосферы, которые заметно отклоняются от единицы, будут в какой-то мере терять свою буферную емкость. Например (см. рис. 8.2), образование оксида никеля будет предотвращаться в температурном интервале 400–1200 °С при соотношениях $\text{CO}_2/\text{CO} \approx 10^3 \div 10^2$ в зависимости от температуры. Это соответствует содержанию СО лишь от 0,1 до 1 %, так что защита никеля осуществляется совсем легко.

Для железа соотношения CO_2/CO в том же температурном интервале изменяются примерно от 3 до 0,3. Такие атмосферы легко получаются либо путем смешивания газов, либо промышленным способом путем частичного сжигания горючего газа с воздухом для получения подобной смеси. Кроме того, поскольку это соотношение порядка единицы, эти смеси обладают хорошим буферным действием.

В случае хрома требуются соотношения CO_2/CO порядка $2 \cdot 10^{-4}$ при 1000 °С, причем они возрастают при уменьшении температуры. В таких атмосферах допустимы лишь ~0,02 % CO_2 , прежде чем начнется окисление, а такие смеси получать дорого и регулировать их трудно. Но если бы получение и регулирование этих атмосфер было бы легко осуществимо, возникают дополнительные затруднения в виде активности углерода, или углеродного потенциала, в газовой смеси. Смеси CO_2 и СО должны обладать углеродным потенциалом согласно реакции



$$a_{\text{C}} = (p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}) \exp(-\Delta G_{(8.6)}^\theta/RT),$$

или

$$a_{\text{C}} = (p_{\text{CO}}^2/p_{\text{CO}_2}) \exp[(20606/T) - 21,06]. \quad (8.7)$$

Поэтому защитные атмосферы, основанные на системе CO_2/CO , имеют тенденцию удалять углерод из металла или добавлять его туда в зависимости от состава обрабатываемого металла. Это особенно важно в случае сталей, в которых углерод является главной составляющей, а удаление углерода из поверхностных слоев, т.е. обезуглероживание, является нежелательным, так как определяет прочность стальной поверхности.

На рис. 8.3 активности углерода показаны в зависимости от соотношений $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ для различных температур; здесь же отложены соответствующие равновесия металл — оксид металла. Из данных рис. 8.3. можно сделать различные выводы. При температурах до 1200 °С равновесие $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ соответствует активности углерода более единицы, поэтому обработка хрома в таких атмосферах будет приводить к появлению копти в печи и к значительному науглеро-

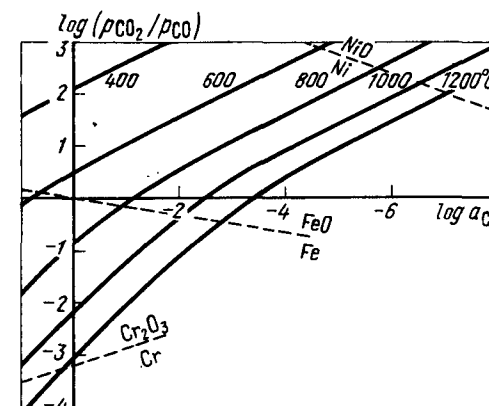


Рис. 8.3. Активность углерода в атмосферах CO/CO_2

живанию металла. Следовательно, такие атмосферы не годятся для полной защиты хрома. Что касается железа, то соотношения CO_2/CO , необходимые для предотвращения окисления, легко получаются и поддерживаются в пределах от 0,1 до 10 при всех обычных температурах. Трудность здесь заключается в том, что во время нагрева сталей приведенные соотношения CO_2/CO отвечают низким активностям углерода, т.е. способствуют обезуглероживанию. Следовательно, во избежание обезуглероживания необходимо использовать соотношения CO_2/CO , намного меньшие тех, которые требуются для защиты железа от окисления. Например, из рис. 8.2 следует, что при 1000 °С значение $\log (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}})$, необходимое для защиты железа, равно -0,3, что соответствует соотношению CO_2/CO , равному 0,50, однако это отвечает активности углерода 0,01, или содержанию углерода 0,021 % согласно зависимости между активностью углерода a_{C} , мольной долей углерода X_{C} и температурой T для нелегированных углеродистых сталей в аустенитной области [4]:

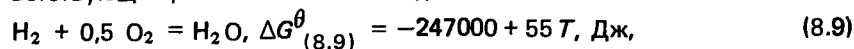
$$\log a_{\text{C}} = \log [X_{\text{C}}/(1 - 5 X_{\text{C}})] + (2080/T) - 0,64. \quad (8.8)$$

Таким образом, если содержание углерода в стали 0,8 %, что соответствует мольной доле 0,036, а из уравнения (8.8) активности углерода 0,433, то состав атмосферы, необходимой для предотвращения обезуглероживания, получаем, принимая $\log 0,433 = -0,364$ и устанавливая соответствующее значение $\log (p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}) = -1,75$ на линии для 1000 °С. Это соответствует атмосфере с соотношением CO_2/CO , равным 0,0178, или, поскольку $p_{\text{CO}_2} + p_{\text{CO}} = 1$, следующему составу: 98,25 % СО и 1,75 % CO_2 . Итак, чтобы защитить нелегированную углеродистую сталь, содержащую 0,8 % С, следует поддерживать указанную выше атмосферу. Если содержание CO_2 в ней

выше, то произойдет некоторое обезуглероживание, хотя атмосфера может содержать до 50 % CO₂, прежде чем железо начнет окисляться.

Аналогичные расчеты могут быть выполнены для никеля, однако из рис. 8.3 очевидно, что этот металл будет защищен атмосферными CO₂, содержащими лишь ≤ 1 % CO в зависимости от температуры.

Ясно, что для защиты от окисления сплавов, содержащих хром, атмосферы, основанные на системе CO₂—CO, применять нельзя, если необходимо избежать науглероживания. В этом и в иных случаях, когда участвуют сильные карбидообразующие, защита может быть обеспечена путем применения системы H₂—H₂O, для которой соответствующее равновесие имеет вид:



причем

$$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2}^{1/2} \exp(-\Delta G_{(8.9)}^\theta / RT),$$

или

$$p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = p_{\text{O}_2}^{1/2} \exp[(29844/T) - 6,65]. \quad (8.10)$$

Из уравнения (8.10) соотношение водяных паров и водорода в атмосфере можно рассчитать для любых парциальных давлений кислорода и температуры.

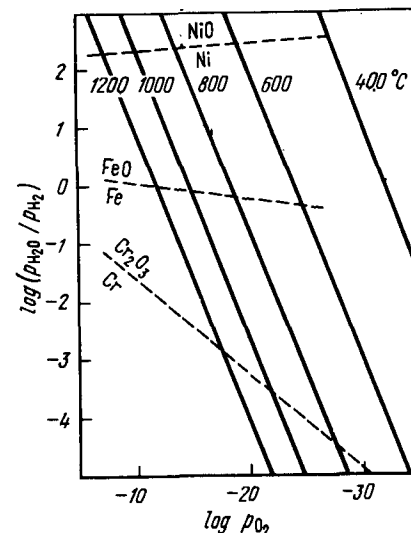
Защитные атмосферы, основанные целиком на газовой системе H₂O/H₂, трудно использовать вне лаборатории. Однако, как можно видеть из рис. 8.4, как никель, так и железо можно защитить при всех температурах в водороде, содержащем 10 % H₂O, и поэтому для лабораторных применений можно использовать баллонный водород, обычно содержащий несколько миллионных долей водяных паров, без дополнительной очистки.

Эта система наиболее широко применяется для защиты сплавов, содержащих высокие концентрации хрома, таких, как нержавеющая сталь, для которой требуется содержание воды составляет ≤ 0,1 % в зависимости от температуры. Преимущество этой системы заключается в том, что содержание водяных паров можно регулировать путем охлаждения газа до низкой температуры; при этом вода удаляется из газа путем конденсации. Точно также содержание воды в газе может находиться под наблюдением, и его можно регулировать путем измерения точки росы и использования обратной связи.

При нагревании нержавеющих сталей для разупрочнения можно также разбавлять восстановительно-окислительную смесь газов инертным газом, таким как азот, для чего используют сравнительно дешевый аммиак, который может диссоциировать в соответствии с уравнением (8.11):

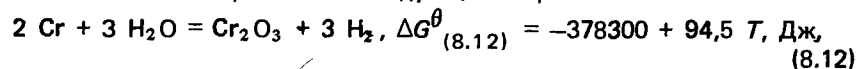


Рис. 8.4. Окислительно-восстановительные условия в атмосферах H₂/H₂O



Применяя катализаторы и проводя эту реакцию при 800 °C, можно добиваться почти полного разложения. Это существенно, если хотя бы избежать накопления избыточного азота, как это наиболее легко происходит из-за недиссоциировавших молекул NH₃.

Предположим, что требуется провести светлый отжиг нержавеющей стали, содержащей 20 % Cr, 10 % Ni и 0,05 % C, при 1000 °C в атмосфере диссоциированного аммиака. Максимальную точку росы этого газа можно рассчитать следующим образом:



Таким образом, при 1000 °C

$$\frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Cr}}^2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^3 = \exp \frac{378300 - 94,5 T}{RT} = 4,31 \cdot 10^{-10} \quad (8.13)$$

и

$$p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{Cr}}^{2/3} \cdot 3,51 \cdot 10^3.$$

В этих сплавах коэффициент активности хрома близок к двум, а мольная доля хрома, отвечающая 20 % в железе, равна $X_{\text{Cr}} = 0,19$. Итак, $a_{\text{Cr}} = 0,35$. Требуемое соотношение $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ равно поэтому $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,35^{2/3} \cdot 3,51 \cdot 10^3 = 1,84 \cdot 10^3$. (8.14)

В аммиаке, продиссоциировавшем согласно уравнению (8.11), имеются три части водорода и одна часть азота, поэтому парциальное давление водорода в такой атмосфере составляет 0,075 МПа, а из

уравнения (8.14) имеем: $p_{H_2O} = 0,075 / (1,84 \cdot 10^3) = 4,08 \cdot 10^{-4}$ МПа.

Следовательно, точку росы этой газовой смеси следует регулировать так, чтобы парциальное давление паров воды не превышало $4,08 \cdot 10^{-5}$ МПа. Соответствующее значение точки росы (-29°C) можно получить из таблиц водяного пара или же вычислить следующим образом.

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона определяет связь давления насыщенного пара P , температуры T и скрытой теплоты испарения L :

$$2,303 \partial \log P / \partial (1/T) = -L/2,303 R. \quad (8.15)$$

Интегрируя это от T_1 до T_2 , получаем:

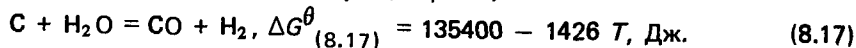
$$\log \frac{P_1}{P_2} = - \frac{L}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Для воды $P_2 = 0,1$ МПа при 373 К и $L = 41$ кДж/моль, поэтому

$$\log P_1 = - \frac{41000}{2,303 R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{373} \right). \quad (8.16)$$

Требуемая точка росы представляет температуру, при которой $P_1 = 4,08 \cdot 10^{-5}$ МПа, или $234,3$ К (или $-38,7^\circ\text{C}$), согласно уравнению (8.16). Соответственно точки росы таких атмосфер, используемых для светлого отжига нержавеющей сталей, должны поддерживаться примерно при -40°C .

Однако даже в случае таких атмосфер могут возникать сложности, связанные с поглощением водорода, обезуглероживанием и азотированием. Как поглощения водорода, так и азотирования в атмосферах диссоциированного аммиака можно в значительной мере избежать, если следить за тем, чтобы длительность обработки была минимально необходимой с точки зрения металлургических требований. Кроме того, если ограничиваться обработкой деталей с тонкими сечениями, то время нагрева сокращается, и любой растворенный водород может быстро продиффундировать наружу. Обезуглероживание может происходить по следующей реакции:



Реакция (8.17) протекает быстро и поэтому опасна. К счастью, атмосфера диссоциированного аммиака наиболее часто применяется для нержавеющей сталей, низкое содержание углерода в которых является преимуществом.

Обеспечение контролируемых атмосфер в промышленности

Если какой-то процесс рассматривается на предмет его использования в промышленности, то он должен отвечать определенным критериям, а именно быть эффективным (т.е. обеспечивать достижение технической цели), надежным (поддающимся контролю и регулиро-

ванию) и экономичным (т.е. в целом недорогим в освоении и эксплуатации и обеспечивающим весь объем производства).

В силу этих требований для большинства применений сразу же отвергаются системы, основанные на высоком вакууме или инертных газах; общепринятая практика заключается в использовании атмосфер, получаемых из топлив. Применяемыми газами являются смеси N_2 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O и CH_4 , представляющие продукты сгорания топлив. За последнее время во все больших масштабах начали применять атмосферы, основанные на азоте.

В первый период освоения контроля атмосферы для ее получения использовался городской газ, однако поскольку его производят из угля, то при этом обязательно требовалась установка для удаления серы, а колебания состава затрудняли согласованное регулирование состава атмосферы.

Использование жидкого нефтяного газа, например пропана воспроизводимого состава и с низким содержанием серы, улучшило положение; то же относится к природному газу.

Будет показано, что большие количества азота высокой чистоты, образующегося при получении жидкого кислорода для сталеплавильного производства, представляют удобный источник создания контролируемых атмосфер.

Типы атмосфер

Если исходить из топлива и воздуха, то можно получать различные типы атмосфер. Главное или общепринятое различие вводят между "экзотермическими" и "эндотермическими" атмосферами.

Атмосферу первого типа получают *экзотермически* путем сжигания топлива с отмененными количествами воздуха. Подобная атмосфера обладает наиболее высоким кислородным потенциалом.

Эндотермическую атмосферу получают путем нагрева извне смеси горючего газа с воздухом над катализатором; в результате в газе появляются восстановительные компоненты. Эта атмосфера обладает низким кислородным потенциалом, теплота *поглощается* при получении атмосферы данного типа, поэтому ее называют *эндотермической*.

Экзотермические атмосферы

Первой ступенью получения является камера сгорания, в которой реагирует газ и воздух, причем состав смеси регулируют в таких пределах, чтобы могло поддерживаться горение; смесь называют "богатой" или "бедной" в зависимости от того, содержатся в газе низкие или высокие концентрации окислительных компонент соответственно.

Поступающий из камеры сгорания газ охлаждают разбрызгиванием воды, которая удаляет сернистые газы; содержание воды обычно

снижают до точки росы около 35 °С, что эквивалентно содержанию водяного пара ~ 6,5 % (объемн.). Ниже приведены типичные богатый экзотермический (I) и бедный экзотермический (II) составы, %:

	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	H ₂ O	N ₂
I	5	9	9	0,2	7	70
II	10	0,5	0,5	—	7	82

Богатую атмосферу можно использовать для светлого отжига низкоуглеродистых сталей. Эти атмосферы можно дополнительно очищать, снижая содержание водяных паров, что достигается путем охлаждения и конденсации воды. Температура подобной обработки обычно ограничена 5 °С, ибо в противном случае может образоваться лед, который остановит процесс, в то время как воду можно легко удалить. Более эффективное осушение до точек росы в области -40 °С достигается с помощью башен с активированным глиноземом или силикагелем. Их устанавливают попарно, и при этом один поглотитель работает, а второй регенерируется.

Подобные обработки приводят к точкам росы около 4 °С (0,8 % H₂O) и -40 °С (0,04 % H₂O); за исключением пониженного содержания водяных паров, эти атмосферы одиноковы по составу с приведенными выше, и их можно называть "богатая сухая" и "бедная сухая" атмосферы. Такие атмосферы просто обеспечивают способ небольшого снижения кислородного потенциала, так как при определенной температуре реакция



стремится к равновесию. Поэтому точку росы холодного высушенного газа нельзя сохранить, но общее содержание кислорода и кислородный потенциал оказываются пониженными.

Фактически защитный или даже восстановительный газ можно получить, если после сушки удалить из него CO₂. Это можно осуществить различными способами. Мокрая очистка водой при высоком давлении будет удалять определенное количество CO₂, однако этот процесс широко не применяется. Более распространены методы поглощения CO₂ либо химически — с помощью водного раствора моноэтаноламина, либо физически — с помощью молекулярных сит.

Метод моноэтаноламина

При использовании этого метода газ пропускают противотоком через 15 %-ный раствор моноэтаноламина в воде, и CO₂ поглощается вплоть до 0,1 %; сернистые газы при этом также поглощаются. Искользованный раствор моноэтаноламина регенерируют путем нагревания, при котором CO₂ и другие поглощенные газы удаляются из раствора. Необходимую для этого теплоту часто получают, объединяя регенератор и дожигатель в одном агрегате.

После удаления CO₂ газ должен быть высушен, обычно с помощью силикагеля или активированного глинозема.

Метод молекулярных сит

Используются молекулярные сита, представляющие искусственные цеолиты, которые поглощают на поверхности структурных пор молекулярных размеров как диоксид углерода, так и водяные пары. Цеолит может быть регенерирован, и этот метод обладает тем преимуществом, что за одну операцию получается газ и освобожденный от CO₂, и высушенный.

Эти синтетические цеолиты также используются в двойных башнях; удаляются благодаря поглощению как CO₂, так и H₂O, причем в обоих случаях до 0,05 % (объемн.). Применяют чередующиеся циклы поглощения и регенерации, поскольку повторную активацию современных цеолитов можно проводить при комнатной температуре, используя свободный от CO₂ и H₂O продувочный газ.

Типичные высушенные и освобожденные от CO₂ экзотермические газы имеют следующий состав, %: CO₂ 0,05, CO 0,5, H₂ 0,5, CH₄ 0, H₂O 0,04, N₂ 99. Их можно применять для светлого отжига углеродистых сталей.

Газы, обогащенные водородом

С целью еще большего снижения кислородного потенциала выше приведенного газа необходимо повысить в нем содержание водорода. Это можно сделать, получая сначала более богатый газ путем уменьшения соотношения воздуха и топлива в камере сгорания; при этом после сушки и удаления CO₂ газ будет содержать избыточные количества H₂ и CO. В противном случае, к освобожденному от CO₂ газу можно добавить водяной пар и при повторном нагреве осуществить реакцию H₂O + CO = H₂ + CO₂ над катализатором. H₂O и CO₂ удаляются еще раз, как описано выше.

Водород можно добавлять также в виде аммиака, который будет диссоциировать над катализатором. Типичная высушенная освобожденная от CO₂ обогащенная водородом атмосфера должна иметь следующий состав, %: CO₂ 0,05, CO 0,05, H₂ 3—10, CH₄ 0, H₂O 0, N₂ 90—97. Подобная атмосфера должна быть вполне пригодна для светлого отжига углеродистой или нержавеющей стали, поскольку ее точка росы составляет около -40 °С.

Эндотермические атмосферы

Эти атмосферы получают с помощью реакций в смесях топлива и воздуха, которые не в состоянии поддерживать горение. Обычно цель заключается в разложении углеводородов над катализатором примерно при 1050 °С и конвертировании их в основном в CO и H₂. Если смесь слишком богата, в каталитической камере может начать-

ся отложение углерода, поэтому состав смеси регулируют так, чтобы избежать этого.

Водяной пар также можно использовать как окислитель в качестве частичной или полной замены воздуха; при этом получается обогащенный водородом газ, типичный состав которого следующий, %: CO_2 5, CO 17, CH_4 0,4, H_2O 0,5, N_2 0,0, H_2 71. Дальнейшее добавление водяного пара после еще одного пропускания над катализатором смещает равновесие ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$) вправо. После сушки и удаления CO_2 состав такого газа следующий, %: CO_2 0–0,5, CO 0–5, H_2 75–100, CH_4 0–0,5, H_2O 0,0, N_2 0–25 в зависимости от соотношения воздуха и водяного пара в смеси. Такие газы вполне пригодны для светлого отжига нержавеющей стали благодаря их низким кислородным и углеродным потенциалам.

Атмосферы на основе азота

Состав высушенных освобожденных от CO_2 экзотермических атмосфер представлен преимущественно чистым азотом. Топливо в основном служит для удаления кислорода из воздуха.

Иной метод заключается в ожижении воздуха и фракционировании его для получения чистого азота. На этом основан общепринятый процесс, осуществляемый для получения кислорода для целей сталеплавленного производства. Азот, являющийся побочным продуктом, доступен в больших объемах на сталеплавильных заводах, располагающих кислородными установками. Используя средства транспортировки с вакуумной изоляцией, жидкий азот можно доставлять на большие расстояния. В настоящее время он во все возрастающих количествах используется на предприятиях, проводящих светлую термообработку.

Типичным является следующий состав фракционированного азота: 99,9% N_2 , $8 \cdot 10^{-4}$ % O_2 , точка росы -76°C . Благодаря данному способу получения этот состав может быть гарантирован. Поскольку здесь нет восстановительных газовых компонент, пожаро- или взрывоопасность отсутствует. Этот газ не токсичен, но может вызвать кислородное голодание.

Даже если, например, для науглероживания необходимо использовать восстановительные газы, хорошей предосторожностью является наличие дополнительной линии подачи азота в печь для аварийной продувки. Она может оказаться необходимой в случае возникновения опасности вследствие выхода из строя газогенератора или прекращения подачи воды. Азотная продувка в таких условиях не только позволит избежать возможной катастрофы, но и защитит работу во время охлаждения. Кроме того, это не создает загрязнения окружающей среды.

Можно также смешать азот с контролируруемыми количествами водорода, углеводородов или аммиака и получить атмосферы, при-

годные, если не для всех, то для большинстве обработок в контролируемых атмосферах. Единственными исключениями являются случаи, когда требуется обрабатывать металлы, содержащие сильные нитридообразователи; при этом следует отдавать предпочтение аналогичной атмосфере на основе аргона. Фактический выбор должен зависеть от продолжительности обработки в сравнении со скоростью реакции с газообразным азотом. Реально скорость накопления азота в металле из газа намного меньше, если присутствует аммиак в виде недиссоциированных молекул.

Экономике использования азота в качестве источника контролируемой атмосферы становится более приемлемой, если учитывать такие факторы, как повышенная безопасность, надежность и, следовательно, производительность [5]. Кроме того, в настоящее время немаленькая тенденция ухода из нефти к электричеству, вследствие чего азотные атмосферы становятся особенно привлекательными.

Контроль и регулирование

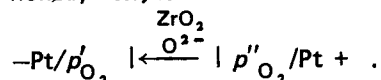
Для большинства применений анализ может быть ограничен сведениями о содержаниях CO_2 и H_2O , которые подходящим образом, но не непрерывно могут быть измерены методами химического поглощения. Если установлены правильные уровни CO_2 и H_2O , то не составляет труда регулировать подачу топлива и воздуха на соответствующих уровнях.

Для точного слежения за уровнем содержания CO_2 и H_2O можно использовать ИК поглощение.

Удобным методом непрерывного контроля содержания H_2O в газе является измерение точки росы с помощью имеющегося в продаже гигрометра. Некоторые гигрометры, действие которых основано на проводимости или на емкостном принципе, могут быть установлены в линию обратной связи для регулирования параметров подачи или сушки или же для подачи сигнала тревоги в случае превышения какого-то предельного значения.

В то время как вышеописанные методы позволяют получать кислородный потенциал атмосферы из измерений содержаний CO_2 и H_2O , новейшие разработки позволяют измерять кислородный потенциал или парциальное давление непосредственно и непрерывно. Этот метод основан на использовании высокотемпературного гальванического элемента. Прибор представляет собой просто трубу из диоксида циркония, стабилизированного CaO для сохранения высокотемпературной кубической структуры. Внутри трубы парциальное давление кислорода создается либо путем продувки газом с известным кислородным потенциалом, либо путем использования смеси металла с оксидом металла. Платиновая проволока создает контакт с внутренней поверхностью трубы, а вторая проволока намотана в тесном контакте с на-

ружной поверхностью трубы. Трубы затем помещают в печную атмосферу при высокой температуре. Поскольку стабилизированный диоксид циркония обладает проводимостью только за счет кислородных ионов, получается гальванический элемент:



Изменение свободной энергии в этой реакции составит

$$\Delta G = RT \ln (\text{p}'_{\text{O}_2} / \text{p}''_{\text{O}_2}), \quad (8.20)$$

поэтому э.д.с. элемента равна

$$E = RT/4 F \ln (\text{p}''_{\text{O}_2} / \text{p}'_{\text{O}_2}). \quad (8.21)$$

На практике электрод сравнения можно проверять путем продувания воздуха или путем установления опорного парциального давления кислорода с помощью смеси соответствующего металла и его оксида, например никеля и NiO. Ясно, что э.д.с. такого элемента может измеряться непрерывно и таким образом использоваться в линии обратной связи для корректировки подачи топлива и воздуха.

К встречающимся затруднениям относится чувствительность к термоудару, вследствие чего необходимы относительно малые скорости нагрева и охлаждения, однако в случае постоянной установки в печи это будет и так обеспечено. Необходимо устанавливать элемент в таком месте, чтобы он подвергался воздействию той же температуры и газа того же состава, что и рабочий объем печи; в противном случае его показания не будут отражать действительной картины процесса. Кроме того, этот элемент будет показывать только равновесное парциальное давление кислорода независимо от того, находится ли в равновесии атмосфера или нет. Это связано с тем, что газ будет уравниваться локально не платиновых контактах элемента.

Способы нагрева

Ясно, что важен независимый источник нагрева. Электрический нагрев является чистым, поддающимся регулированию и простым. В противном случае внутри раскаленных труб, встроенных в стенки печи, можно сжигать газ, а нагрев будет осуществляться за счет излучения. В случае атмосферы с высоким углеродным потенциалом необходимо учитывать возможность науглероживания электрических нагревательных элементов и устанавливать соответствующую защиту.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Kubaschewski, O., Evans, E. H. and Alcock, C. B., *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1967
- 2 Darken, L. S. and Gurry, R. W., *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953
- 3 Richardson, F. D. and Jeffes, J. H. E., *JISI*, **160**, 261, 1948
- 4 Ellis, T., Davidson, S. and Bodworth, C., *JISI*, **201**, 582, 1963
- 5 Bowes, R. G., *Heat Treatment of Metals*, **4**, 117, 1975

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Fairbank, L. H. and Palethorpe, L. G. W., Heat treatment of metals, *ISI Special Report no 95*, 1966; p. 57-69
- 2 Vaughan, C. A. and Zeigler, J. G., *Industrial Heating*, September, 1976; p. 8
- 3 Record, R. G. H., *Metals and Materials*, January, 1977; p. 25
- 4 Cutts, R. V. and Dan, H., *Inst. of Iron and Steel Wire Manufacturers Conferences*, Harrogate, March 1972; Paper 7

9. ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЕ СТАЛЕЙ

Прочность при растяжении термообработанной стали зависит прежде всего от содержания углерода. Максимальное напряжение в детали при изгибе возникает у поверхности. Ясно, что если необходимо избежать чрезмерного повреждения стальных деталей во время работы, особенно под действием изгибающих напряжений переменного знака, в поверхностных слоях детали нужно сохранять требуемое содержание углерода. Это особенно важно в случае вращающихся валов, напряженной резьбы и так далее.

К сожалению, наблюдается сильная тенденция к обезуглероживанию поверхностных слоев стальных изделий после повторных нагретов для горячей обработки или для термообработки. Эта потеря углерода, или обезуглероживание, является одной из старейших и наиболее постоянных проблем черной металлургии.

В ходе обычного подогрева, который, как правило, проводится в большой печи, где стальные изделия контактируют с продуктами сгорания топлива (обычно мазут или газ), сталь также окисляется с образованием окалины и поэтому испытывает одновременное обезуглероживание.

Повторный нагрев для термообработки с целью придания окончательных механических свойств может проводиться в контролируемой атмосфере во избежание потерь углерода из поверхностей готовой детали.

Механизм протекания обезуглероживания сталей хорошо известен [1, 2], особенно в случае углеродистых и низкоуглеродистых сталей, которыми будет ограничено данное обсуждение.

В окислительной атмосфере печи в основном образуются и растут оксиды железа. На границе раздела окалины — металл углерод взаимодействует с окалиной с образованием моноксида углерода по реакции:



Реакция (9.1) может протекать лишь в том случае, если ее продукт — монооксид углерода — сможет удаляться через окалину. Как правило, особенно в заводских условиях, окалины получают пористыми и удаление монооксида углерода не создает проблем. Однако, как показано [3] очень осторожный нагрев может дать беспористую окалину или же окалину с резко пониженной проницаемостью для монооксида углерода. В результате вместо появления обезуглероженной поверхности стали наблюдается ее обогащение углеродом. Из этого следует, что удаление газообразного монооксида углерода является ключевым моментом для обезуглероживания.

На рис. 9.1 показана обезуглероженная поверхность стали с 0,6 % C, выдержанной на воздухе при 1100 °C в течение 30 мин. Необходимо обратить внимание на несколько моментов. Обезуглероживание происходит в поверхностных слоях, однако преобладает зернограничное обезуглероживание. Обезуглероживание — это явление поверхностное, тем не менее четкого критерия для оценки точного положения внутренней границы зоны обезуглероживания не существует. Последнее важно учитывать, так как измерения "глубины обезуглероживания" используются в промышленной практике для описания состояния стали. Однако эти измерения неточны и требуют толкования положения этой внутренней границы и тем самым внесения субъективного элемента в измерения. Дополнительные затруднения обусловлены влиянием скорости охлаждения и содержания в сплаве таких элементов, как марганец, на выделение при охлаждении псевдозвтектоидного феррита и на конечный состав перлита, образующегося в виде звтектоидной структуры. Детально эти эффекты здесь не рассматриваются, однако приведенные рассуждения следует принять как предостережение.

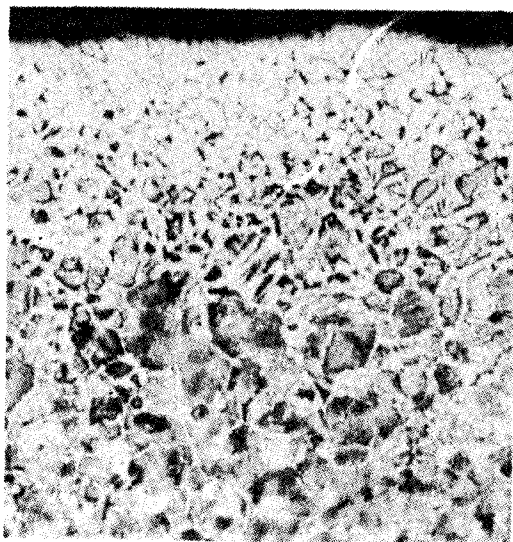


Рис. 9.1. Микроструктура стали с 0,6 % C после нагрева на воздухе в течение 30 мин при 1100 °C. X70

Одновременное изотермическое окалинообразование и обезуглероживание

На рис. 9.2 приведены различные условия, с которыми можно встретиться на практике. На рис. 9.2, а указаны различные условия подогрева. Следует отметить, что условия А и В приводят к образованию поверхностного слоя феррита, который вследствие низкой растворимости в нем углерода ограничивает диффузию углерода наружу. В таких условиях обезуглероживание ограничивается очень тонким слоем полного обезуглероживания у поверхности, что может играть негативную роль при конечной термообработке готовых деталей, однако этим можно пренебречь в случае подогрева для горячей обработки, если подогрев проводится целиком в аустенитной области и отвечает условию С на рис. 9.2, а. При таких условиях даже при нулевом содержании углерода сохраняется аустенитная структура, и углерод может быстро диффундировать из стали, создавая глубокую кайму обезуглероживания. Соответствующий профиль распределения углерода приведен на рис. 9.2, б. Механизм обезуглероживания показан на рис. 9.3.

Температура, при которой в результате обезуглероживания образуется ферритный поверхностный слой, зависит от характера и концентрации других легирующих элементов в стали, но в случае малоуглеродистых сталей ее можно принять равной 910 °C, как и для чистого железа. Оценка влияния легирующих элементов при этой температуре затруднена, так как эти элементы в ходе окалинообразования либо обедняют поверхностный слой, либо обогащают его.

В случае модели, для которой на рис. 9.2, в приведен профиль концентрации углерода, C_0 — это исходное содержание углерода,

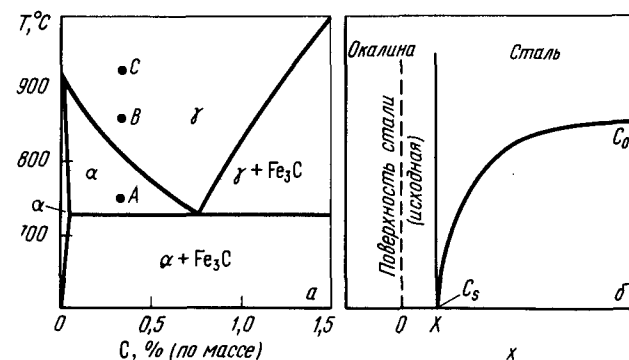


Рис. 9.2. Диаграмма состояния Fe—C (а) с отмеченными различными условиями нагрева А, В, С, распределение углерода и модель обезуглероживания низколегированной углеродистой стали (б) выше 910 °C, отвечающие условию С

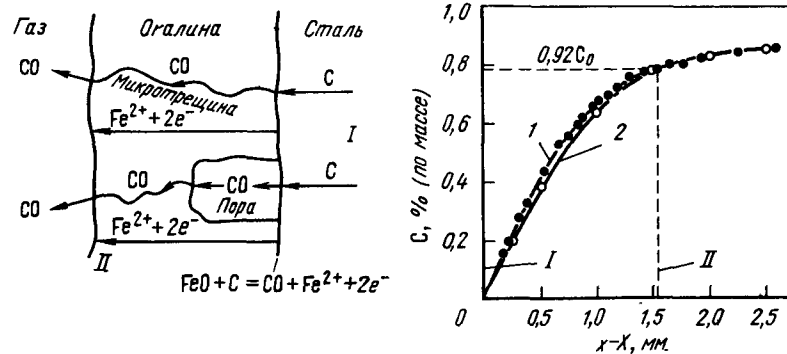


Рис. 9.3. Механизм обезуглероживания низколегированной углеродистой стали с одновременным окалинообразованием:

I — углерод диффундирует через решетку и по границам зерен к границе раздела металл — окалина; II — газ CO через поры и трещины выносятся из окалины, Fe^{2+} и e^- диффундируют наружу по дефектам решетки

Рис. 9.4. Сравнение измеренных (1) и вычисленных (2) распределений для стали с 0,85 % C после нагрева при 1100 °C в течение 90 мин, показывающее положение внутренней границы обезуглероживания (II) (I — граница раздела металл — окалина)

C_s — содержание углерода на границе раздела окалина — металл, x^s — расстояние, измеряемое от исходной поверхности металла, и X — положение границы раздела окалина — металл.

Форму профиля концентрации углерода можно получить, решая уравнение второго закона Фика для случая полубесконечного слоя [4]:

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2 \text{ для } x > X. \quad (9.2)$$

Принимая, что коэффициент диффузии углерода D постоянный, получаем общее решение уравнения (9.2) для полубесконечного слоя [4]:

$$C = A + B \operatorname{erf} (x/2 \sqrt{Dt}). \quad (9.3)$$

Константы A и B можно исключить с помощью приведенных ниже граничных условий:

$$C = C_0 \text{ при } x > 0, t = 0, \quad (9.4)$$

т.е. концентрация углерода сначала равномерна, и

$$C = C_s \text{ при } x = X, t > 0, \quad (9.5)$$

т.е. концентрация углерода на границе раздела металл — окалина C_s остается постоянной в равновесии с окалиной.

При таких условиях решение уравнения (9.3) при постоянной температуре имеет вид:

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_s} = \frac{\operatorname{erfc} (x/2 \sqrt{Dt})}{\operatorname{erfc} (k_c/2 D)^{1/2}}, \quad (9.6)$$

где k_c — “коррозионная константа” стали, определяемая как

$$k_c = X^2/2 t, \quad (9.7)$$

где X — глубина металла, израсходованного на окалинообразование к моменту t . Уравнение (9.6) можно упростить, полагая $C_s = 0$, так как значение C_s очень мало ($\ll 0,01 \%$), что дает:

$$C = C_0 \left[1 - \frac{\operatorname{erfc} (x/2 \sqrt{Dt})}{\operatorname{erfc} (k_c/2 D)^{1/2}} \right]. \quad (9.8)$$

В случае стали с 0,85 % C, 0,85 % Mn и 0,18 % Si данные для k_c получены путем прямых измерений [5]. Было установлено, что выполняется соотношение

$$k_c = 57,1 \exp (-21720/T) \text{ мм}^2/\text{с}. \quad (9.9)$$

Практически значение D зависит от содержания углерода, однако при низком содержании углерода было получено хорошее соответствие между вычисленными и измеренными кривыми [5]. Экстраполируя данные Уэллса и др. [6] до нулевого содержания углерода, получим [5]:

$$D = 24,6 \exp (-17540/T) \text{ мм}^2/\text{с}. \quad (9.10)$$

Объединяя уравнения (9.8) — (9.10), можно рассчитать кривые распределения углерода, приведенные на рис. 9.4, которые превосходно согласуются с измеренными кривыми.

Фактическую величину глубины обезуглероживания установить труднее, так как кривая распределения углерода гладкая, и внутреннюю границу определить трудно. Однако это можно и, по-видимому, нужно делать, устанавливая то содержание углерода, ниже которого механические свойства стали перестают удовлетворять требованиям; в настоящее время практикуется выбор этого положения “на глаз”, проводимый опытным металловедом. После сравнения опубликованных данных о глубине обезуглероживания с кривыми распределения углерода в качестве внутренней границы принята такая глубина [5], на которой содержание углерода составляет 92 % от его исходного равномерного содержания в стали. Это также показано на рис. 9.4.

Обозначая положение этой внутренней границы через $x = x^*$, где $C = C^* = 0,92 C_0$, получаем для глубины обезуглероживания d :

$$d = x^* - X = x^* - (2 k_c t)^{1/2}. \quad (9.11)$$

Из уравнения (9,11) видно, что величина d зависит от X , или k_c . В атмосферах, в которых окалинообразование происходит быстро, $k_c = X$ велики, а величина d соответственно мала. Это будет рассмотрено ниже.

Соотношение для наблюдаемой глубины обезуглероживания d должно устанавливаться для каждой марки стали с помощью параметров, измеренных для этой марки. Например, для случая стали с 0,85 % С используются следующие значения: $C = C^* = 0,92 C_0$ при $x = x^*$ и $C_0 - C_s \approx C_0$, тогда $(C_0 - C) / (C_0 - C_s) = 0,08$. Воспользовавшись этим значением в уравнении (9,6) и подставляя уравнения (9,9) и (9,10), получаем следующее соотношение для x^* :

$$\operatorname{erfc}(x^*/2 \sqrt{Dt}) = 0,08 \operatorname{erfc}[1,16 \exp(-4180/T)]^{1/2}. \quad (9.12)$$

Использование уравнения (9,12) для интервала от 900 до 1300 °С показывает, что значение $x^*/2 \sqrt{Dt}$ изменяется соответственно от 1,30 до 1,36.

В общем случае можно положить

$$x^* = 2 \alpha \sqrt{Dt}, \quad (9.13)$$

где α незначительно изменяется с температурой. После подстановки в (9,13) в (9,11) получим:

$$d = [2 \alpha D^{1/2} - (2 k_c)^{1/2}] t^{1/2}. \quad (9.14)$$

Подставляя D и k_c из (9,9) и (9,10), получим:

$$d = 9,92 \alpha \exp(-8710/T) [1 - (10,66/9,92 \alpha) \exp(-2150/T)] t^{1/2} \quad (9.15)$$

Оценим выражение в квадратных скобках и найдем значения α для 900 и 1300 °С. Тогда

$$d_{900^\circ\text{C}} = 10,84 \exp(-8710/T) t^{1/2} \text{ и } d_{1300^\circ\text{C}} = 10,06 \exp(-8710/T) t^{1/2} \text{ мм.}$$

Итак, с точностью до 4 % глубину обезуглероживания для этой стали можно определять из выражения, мм:

$$d = 10,5 \exp(-8710/T) t^{1/2}, \quad (9.16)$$

где t — время, с. Уравнение (9,16) применимо для расчета глубины обезуглероживания при постоянной температуре T в интервале от 900 до 1300 °С для стали, содержащей $\geq 0,85$ % С. Для других сталей будет действительно аналогичное уравнение, отличающееся в основном предэкспоненциальным множителем.

Необходимо отметить, что в случае сталей с содержанием углерода, меньшим эвтектоидного состава, присутствие в микроструктуре феррита еще больше затрудняет суждение о внутренней границе обезуглероживания и увеличивает ошибку. Поэтому следует ожидать ухудшения соответствия между оценками и наблюдениями при содержаниях углерода, меньших эвтектоидного.

Влияние скорости окалинообразования на обезуглероживание

Одним из наиболее распространенных заблуждений являются попытки ослабить обезуглероживание путем снижения кислородного потенциала в печи. Поскольку содержание углерода на границе раздела металл — окалина постоянно, до тех пор пока FeO сохраняет контакт со сталью, движущая сила диффузии углерода также постоянна в присутствии окалины. Однако, снижая кислородный потенциал атмосферы, можно также уменьшить глубину обезуглероживания.

Чтобы это проиллюстрировать, на рис. 9.5 приведены кривые распределения углерода, вычисленные [7] для стали с 0,85 % С, которая была выдержана 90 мин при 1050 °С. При этом были приняты различные значения коррозионной константы k_c . Эти кривые построены по данным для исходной поверхности металла и относятся к значениям k_c , равным, мм²/с: $4,1 \cdot 10^{-6}$ (реальное значение для печной атмосферы), $4,1 \cdot 10^{-5}$ (гипотетическое значение, отражающее очень высокую скорость окалинообразования) и 0 (случай, когда атмосфера только перестала создавать окелину, но еще снижает содержание углерода на поверхности сплава до очень низких значений).

Из рис. 9.5 видно, что снижение скорости окалинообразования уменьшает общие потери металла, но увеличивает наблюдаемую глубину обезуглероживания. Это следует из величины потери металла вследствие окалинообразования X , а также из наблюдаемой глубины обезуглероживания d :

k_c , мм ² /с	0	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
d , мм	1,19	1,09	0,84
X , мм	0	0,21	0,66
Общая затронутая глубина, мм	1,19	1,30	1,50

Если изделие должно подвергаться механической обработке с целью удаления обезуглероженного слоя, то меньше металла будет теряться в случае использования менее агрессивных атмосфер. В про-

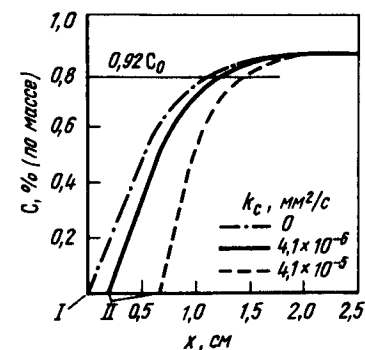


Рис. 9.5. Влияние скорости окалинообразования на глубину обезуглероживания стали с 0,85 % С после выдержки в течение 90 мин при 1050 °С:
I — исходная поверхность металла; II — граница раздела окалина — металл

тивном случае повторный нагрев изделия неблагоприятной формы, такого, как проволока, в очень агрессивной атмосфере (при подаче водяного пара) может приводить к тому, что наблюдаемая глубина обезуглероживания будет уменьшаться. Очевидно, что должны тщательно учитываться вопросы стоимости и экономики.

Влияние предварительного обезуглероживания

Большинство сталей, особенно на стадии заготовки, уже до подогрева имеет обезуглероженный поверхностный слой. Глубина обезуглероживания по уравнению (9.16) фактически отражает случай, когда сталь не испытывала начального или предварительного обезуглероживания. Для учета начального обезуглероживания рекомендуется [2, 5] преобразовать уравнение (9.16) следующим образом:

$$d^2 = d_0^2 + 110 t \exp(-17420/T) \text{ мм}^2, \quad (9.17)$$

где d_0 — начальная глубина обезуглероживания при $t = 0$. Согласно (9.17), если сталь без начального обезуглероживания выдержать при 1200 °С в течение 20 мин, то получим значение $d^2 = 0,965 \text{ мм}^2$, что соответствует глубине обезуглероживания 0,98 мм. Если начальная глубина обезуглероживания стали перед этой обработкой составляла 0,5 мм, то в результате последующего повторного нагрева при 1200 °С в течение 20 мин следует ожидать глубины $d = (0,5^2 + 0,98^2)^{1/2} = 1,10 \text{ мм}$.

Одновременные неизотермическое окалинообразование и обезуглероживание

Все предыдущее рассмотрение относится к изотермическим условиям. Очень небольшое число промышленных циклов может быть достаточно точно представлено изотермическим процессом. Поэтому рассмотренный подход следует применять к неизотермическим стадиям и оценивать обезуглероживание для каждой стадии [2, 5].

Этот метод основывается на том же подходе, с помощью которого в предыдущем разделе было оценено влияние начального обезуглероживания. Фактически обезуглероживание, испытанное вплоть до некоторой температуры, рассматривается как начальное значение перед обезуглероживанием при этой температуре. Так, если d_0 — начальная глубина обезуглероживания, а d_T — глубина обезуглероживания при какой-то температуре, T , то получим:

$$d^2 = d_0^2 + \sum_T d_T^2, \quad (9.18)$$

Значения d_T оцениваются с помощью уравнения (9.16) для времени и температуры, отвечающей данной стадии рассматриваемого теплового цикла.

В заключение отметим, что представленный в отношении обезуглероживания сталей количественный подход содержит много допу-

щений. Однако, несмотря на это, он дает приемлемые результаты в изотермическом случае. Для распространения этого подхода на неизотермический случай потребовалось переоценить ряд факторов. Например, было исключено из рассмотрения наличие температурного градиента в стали, не учитывались зернограничная диффузия и зависимость диффузии углерода от его содержания. Тем не менее, эта модель может давать полезные результаты для технических приложений, а более исчерпывающий, математизированный ее вариант позволит получать более точные расчетные данные.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Sachs, K. and Tuck, C. W., *ISI Publication 111*, 1968; p. 1
- 2 Birks, N. and Jackson, W., *JISI*, **208**, 81, 1970
- 3 Baud, J., Ferrier, A., Manenc, J. and Bénard, J., *Oxid. Metals*, **9**, 1, 1975
- 4 Crank, J., *Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, 1950
- 5 Birks, N. and Nicholson, A., *ISI Publication 123*, 1970; p. 219
- 6 Wells, C. et al., *TAIME*, **188**, 553, 1950
- 7 Birks, N., *ISI Publication 133*, 1970; p. 1

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. Строгий вывод скорости внутреннего окисления для плоских образцов

Ниже приводится расчет кинетики внутреннего окисления плоских образцов, предложенный Бомом и Калвейтом (*Acta Met.*, 1964, v. 12, p. 641). Этот расчет имеет более общий характер по сравнению с представленным в тексте в том отношении, что в нем рассматривается противодиффузия растворенного элемента, а также учитывается растворимость внутренних оксидных частиц в матрице. Подход Бома — Калвейта является по существу усовершенствованным вариантом более раннего анализа Вагнера (*Z. Elektrochem.*, 1959, v. 63, p. 772), в котором учитывается диффузия растворенного элемента, но предполагается также, что концентрация кислорода и растворенного элемента снижаются до нуля у фронта реакции.

Рассмотрим случай диффузии атомарного кислорода в образец от поверхности ($x = 0$) в положительном x -направлении, сопровождающейся диффузией наружу растворенного элемента при $x = X$, с образованием частиц $\bar{B}O$. Этот процесс описывается двумя дифференциальными уравнениями

$$\partial N_O / \partial t = D_O \partial^2 N_O / \partial x^2, \quad (A.1)$$

$$\partial N_B / \partial t = D_B \partial^2 N_B / \partial x^2. \quad (A.2)$$

Граничные условия следующие:

$$\left. \begin{aligned} t = 0, N_O = N_O^{(s)} \text{ для } x < 0, N_B = 0 \text{ для } x < 0, \\ N_O = 0 \text{ для } x > 0, N_B = N_B^{(0)} \text{ для } x \geq 0, \\ \text{При всех } t, N_O = N_O^{(s)} \text{ для } x = 0, N_B = N_B^{(0)} \text{ для } x = \infty. \end{aligned} \right\} \quad (A.3)$$

Решение уравнения (A.1) при граничных условиях (A.3) имеет вид (см. [4] в гл. 9):

$$N_O = N_O^{(s)} + A \operatorname{erf} (x/2 \sqrt{D_O t}), \quad (\text{A.4})$$

где

$$\operatorname{erf} (Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-\xi^2) d\xi. \quad (\text{A.5})$$

Примем, что положение фронта реакции может быть записано так:

$$X(t) = 2 \gamma \sqrt{D_O t}, \quad (\text{A.6})$$

где γ — неопределенный параметр. С целью исключения константы A учтем концентрации кислорода и растворенного элемента у фронта реакции:

$$N_O(X) = N_O^m, \quad (\text{A.7})$$

$$N_B(X) = N_B^m. \quad (\text{A.8})$$

где N_B^m , N_O^m — критическая концентрация, необходимая для зародышеобразования оксидных выделений. При $x = X$ уравнение (A.4) принимает вид:

$$N_O^m = N_O^{(s)} + A \operatorname{erf} (X/2 \sqrt{D_O t}), \quad (\text{A.9})$$

$$A \operatorname{erf} (2 \gamma \sqrt{D_O t}/2 \sqrt{D_O t}) = N_O^m - N_O^{(s)}, \quad (\text{A.10})$$

$$A = (N_O^m - N_O^{(s)}) / \operatorname{erf} (\gamma), \quad (\text{A.11})$$

$$N_O(x, t) = N_O^{(s)} - [(N_O^{(s)} - N_O^m) / \operatorname{erf} (\gamma)] \operatorname{erf} (x/2 \sqrt{D_O t}). \quad (\text{A.12})$$

Решение уравнения (A.2), удовлетворяющее условиям (A.3), имеет вид (см. [4] в гл. 9):

$$N_B = N_B^{(0)} + B \operatorname{erfc} (x/2 \sqrt{D_B t}), \quad (\text{A.13})$$

где

$$\operatorname{erfc} (Z) = \frac{2}{\pi} \int_Z^\infty \exp(-\xi^2) d\xi = 1 - \operatorname{erf} (Z). \quad (\text{A.14})$$

При $x = X$ уравнение (A.13) приобретает вид:

$$N_B^m = N_B^{(0)} + B \operatorname{erfc} \left(\frac{2 \gamma \sqrt{D_O t}}{2 \sqrt{D_B t}} \right) \quad (\text{A.15})$$

и константу B можно записать так:

$$B = (N_B^m - N_B^{(0)}) / \operatorname{erfc} [\gamma (D_O/D_B)^{1/2}]. \quad (\text{A.16})$$

Итак, уравнение (A.13) можно записать следующим образом:

$$N_B(x, t) = N_B^{(0)} - \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{\operatorname{erfc}(\theta^{1/2} \gamma)} \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2 \sqrt{D_B t}} \right), \quad (\text{A.17})$$

где $\theta = D_O/D_B$. Теперь остается оценить параметр γ так, чтобы уравнение (A.6) можно было использовать для описания проникновения под окалину.

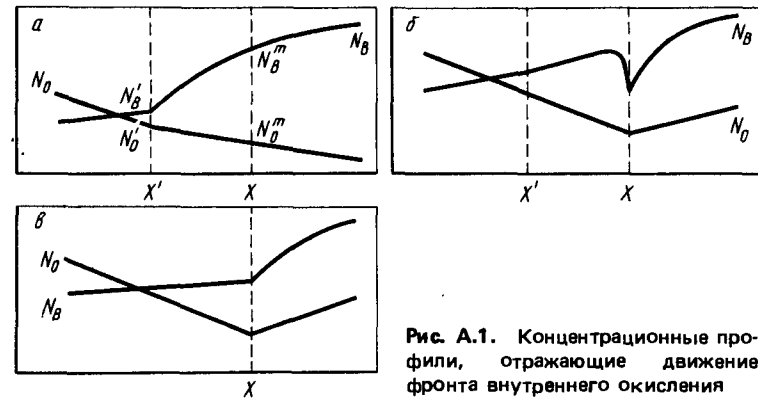


Рис. A.1. Концентрационные профили, отражающие движение фронта внутреннего окисления

Бом и Калвейт приняли, что последнее событие появления выделений происходит при $x = X'$, а следующее должно иметь место при $x = X$, и по существу записали условие сохранения вещества для элементарного объема ΔX . Концентрационные профили по мере продвижения фронта от X' до X предполагаются такими, как показано на рис. A.1. Когда фронт движется от X' до X , количество кислорода, продиффундировавшего в элемент объема у X'

$$\left(\approx D_O \frac{\partial N_O}{\partial x} \right) \Big|_{X'} \Delta t$$

должно быть равно количеству B , выделившемуся из этого элементарного объема $[\approx (N_B^m - N_B^{(0)}) \Delta X]$, плюс количество B , продиффундировавшего в этот объем у X :

$$\left(\approx D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} \right) \Big|_X \Delta t - D_O \frac{\partial N_O}{\partial x} \Big|_{X'} \Delta t = (N_B^m - N_B^{(0)}) \Delta X + D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_X \Delta t. \quad (\text{A.18})$$

Дифференцирование уравнений (A.12) и (A.17) приводит к выражениям:

$$\frac{\partial N_O}{\partial x} \Big|_{X'} = - \frac{N_O^{(s)} - N_O^m}{\operatorname{erf} (\gamma)} \exp(-\gamma^2) \frac{2}{\pi^{1/2} X'}, \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_X = \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{\operatorname{erfc}(\theta^{1/2} \gamma)} \exp(-\theta \gamma^2) \frac{2 \theta^{1/2}}{\pi^{1/2} X}. \quad (\text{A.20})$$

Уравнения (A.19) и (A.20) можно подставить в уравнение (A.18) с целью получения решения для γ , но при этом получается уравнение в лучшем случае слишком громоздкое. Однако можно прибегнуть к приближениям. В общем случае для задачи внутреннего окисления имеем: $D_B/D_O \ll N_O^{(s)}/N_B^{(0)} \ll 1$, так что $\gamma \ll 1$ и $\theta^{1/2} \gamma \gg 1$. При таких условиях

$$\left. \begin{aligned} \operatorname{erf} (\gamma) &\approx (2/\pi^{1/2}) \gamma, \\ \exp(\gamma^2) &\approx 1 + \gamma^2, \\ \operatorname{erfc}(\gamma \theta^{1/2}) &\approx \exp(-\gamma^2 \theta / 0.5 \gamma \theta^{1/2}). \end{aligned} \right\} \quad (\text{A.21})$$

Кроме того, для большинства систем $N_O^m \ll N_O^{(s)}$. Тогда уравнения (A.19) и (A.20) сводятся к равенствам:

$$\frac{\partial N_O}{\partial x} \Big|_{x'} = - \frac{N_O^{(s)}}{X'}, \quad (A.22)$$

$$\frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_x = 2 \theta \gamma^2 \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{X}. \quad (A.23)$$

Тогда уравнение (A.18) приобретает вид:

$$D_O \frac{N_O^{(s)}}{X'} \Delta t = (N_B^m - N_B^{(0)}) \Delta X + 2 D_O \gamma^2 \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{X} \Delta t. \quad (A.24)$$

Разделив уравнение (A.24) на Δt и совершив перестановку, получим:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{1}{N_B^m - N_B^{(0)}} \left(D_O \frac{N_O^{(s)}}{x'} - 2 D_O \gamma^2 \frac{N_B^{(0)} - N_B^m}{x} \right). \quad (A.25)$$

Записав теперь $\Delta X / \Delta t$ с помощью уравнения (A.6), получим:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{dX}{dt} = D_O^{1/2} \gamma t^{-1/2} = \frac{2 D_O \gamma^2}{X}. \quad (A.26)$$

Если принять $X = X'$ в уравнении (A.25) и сравнить уравнение (A.25) и (A.26), то получим:

$$\gamma^2 = N_O^{(s)} / 2 (N_B^{(0)} - N_B^m). \quad (A.27)$$

В приведенном анализе было принято, что образующимся оксидом является BO . Если считать, что оксидом должно быть соединение BO_v , то уравнение (A.27) следует записать:

$$\gamma^2 = N_O^{(s)} / 2 \nu (N_B^{(0)} - N_B^m). \quad (A.28)$$

Подстановка γ из уравнения (A.28) в уравнение (A.6) позволяет теперь вычислить $X(t)$. Когда $N_B^m \ll N_B^{(0)}$, уравнение (A.28) сводится к равенству

$$\gamma = (N_O^{(s)} / 2 \nu N_B^{(0)})^{1/2}, \quad (A.29)$$

а уравнение (A.6) дает:

$$X = (2 N_O^{(s)} D_O t / \nu N_B^{(0)})^{1/2}. \quad (A.30)$$

Такой же результат получен с помощью приближения квазистационарного состояния.

К рассмотрению метода Вагнера

Вагнер просто приравнивает стехиометрические потоки кислорода и растворенного элемента, подходящие к области фронта реакции:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (-D_O \frac{\partial N_O}{\partial x} \Big|_{x=X-\epsilon} = D_B \frac{\partial N_B}{\partial x} \Big|_{x=X+\epsilon}. \quad (A.31)$$

Подставляя уравнения (A.19) и (A.20) в уравнение (A.31) при N_O^m и N_B^m пренебрежимо малых по сравнению с $N_O^{(s)}$ и $N_B^{(0)}$, получаем:

$$D_O \frac{N_O^{(s)}}{\text{erf}(\gamma)} \exp(-\gamma^2) \frac{2\gamma}{\pi^{1/2} X} = \nu D_B \frac{N_B^{(0)}}{\text{erfc}(\theta^{1/2} \gamma)} \exp(-\theta \gamma^2) \frac{2\theta^{1/2} \gamma}{\pi^{1/2} X'}, \quad (A.32)$$

что сводится к выр. к виду

$$\frac{N_O^{(s)}}{N_B^{(0)}} = \frac{\nu D_B \text{erf}(\gamma) \exp(-\theta \gamma^2) \theta^{1/2}}{D_O \text{erfc}(\theta^{1/2} \gamma) \exp(-\gamma^2)} = \frac{\nu \text{erf}(\gamma) \exp(\gamma^2)}{\theta^{1/2} \text{erfc}(\theta^{1/2} \gamma) \exp(\theta \gamma^2)}. \quad (A.33)$$

Для получения γ с целью подстановки в уравнение (A.6) необходимо графическое или численное решение уравнения (A.33), но для наиболее реальных задач могут быть использованы предельные случаи:

а) $\gamma \ll 1$ и $\gamma \theta^{1/2} \gg 1$ [т.е. использование условий уравнения (A.21)]. В этом случае уравнение (A.33) сводится к виду:

$$\gamma = [N_O^{(s)} / 2 \nu N_B^{(0)}]^{1/2}, \quad (A.34)$$

что эквивалентно уравнению (A.29);

б) если $\gamma \ll 1$ и $\gamma \theta^{1/2} \ll 1$ (т.е. играет роль диффузия легирующего элемента), то

$$\text{erf}(\gamma) = (2/\pi^{1/2}) \gamma,$$

$$\text{erfc}(\gamma \theta^{1/2}) = 1 - (2 \gamma \theta^{1/2} / \pi^{1/2}) \approx 1,$$

$$\exp(\gamma^2) \approx \exp(\gamma^2 \theta) \approx 1.$$

Следовательно, уравнение (A.33) сводится к выражению

$$\gamma = \frac{N_O^{(s)}}{\nu N_B^{(0)}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{D_O}{D_B} \right)^{1/2}. \quad (A.35)$$

Подстановка уравнения (A.35) в уравнение (A.6) дает

$$X(t) = \frac{\pi^{1/2} t^{1/2} N_O^{(s)} D_O}{\nu N_B^{(0)} D_B^{1/2}}. \quad (A.36)$$

Б. Влияние примесей на дефектные структуры оксидов

Этот аспект теории дефектных структур нестехиометрических соединений обычно освещается в работах по высокотемпературному окислению. Проблема легирования интересна сама по себе, и она принципиально важна для изучения физической химии и электрохимии ионных соединений. Поскольку регулирование скоростей окисления путем влияния на характеристики ионного и электронного переносов оксидов с помощью примесного твердого раствора не применяется как метод создания стойких к окислению сплавов, этот вопрос следует вынести в приложение, где он может быть надлежащим образом рассмотрен без переоценки его значения. В качестве типичного оксида p -типа будет взят ZnO , а примером оксида n -типа является NiO .

О к с и д ы л-т и п а

Собственная дефектная структура, содержащая избыточные катионы в междоузлиях с электронами в зоне проводимости, может быть представлена так:

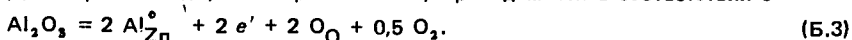


и



Чтобы исследовать введение более положительного катиона в решетку ZnO, рассмотрим Al_2O_3 в качестве примеси. Раствор Al_2O_3 в ZnO может образоваться двумя путями.

а. Ионы Al^{3+} занимают узлы решетки нормальных ионов Zn^{2+} . Поскольку для трех кислородных ионов имеются лишь два соответствующих анионных узла решетки, один ион должен разрядиться с выходом кислорода в атмосферу и переходом двух электронов в зону проводимости в соответствии с



б. Введение избыточных электронов в зону проводимости нарушает равновесие между ними и ионами внедрения цинка в соответствии с уравнениями (Б.1) и (Б.2). Итак, Al_2O_3 растворяется таким образом, что некоторые ионы внедрения цинка имеют возможность удалиться в соответствии с



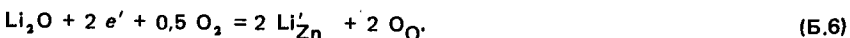
или



Общим результатом легирования ZnO оксидом Al_2O_3 , т.е. оксидом с катионом более высокой валентности, является снижение концентрации ионов внедрения цинка и повышение концентрации электронов зоны проводимости; тем самым снижается катионная проводимость и повышается электронная проводимость. Подобное влияние должно уменьшать скорость окисления сплава, на котором может образовываться такой оксид.

Для иллюстрации введения менее положительного иона в решетку ZnO рассмотрим раствор оксида лития Li_2O . Раствор также может образоваться двумя путями:

а. Два иона Li^+ занимают нормальные катионные узлы Zn^{2+} , но занятым оказывается только один анионный узел. Второй анионный узел заполняется за счет $0,5 \text{O}_2$ из атмосферы и извлечения электронов из зоны проводимости для его ионизации:



б. Поскольку удаление электронов зоны проводимости нарушает условия равновесия уравнений (Б.1) и (Б.2), должен быть принят иной механизм замещения двумя ионами Li^+ ионов Zn^{2+} из имеющихся катионных узлов, а также для кислорода:



Это осуществляется совместно с механизмом уравнения (Б.6) с тем, чтобы сохранялось равновесие между электронами зоны проводимости и ионами внедрения цинка.

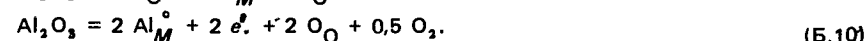
Общий результат заключается в повышении концентрации ионов внедрения цинка и снижении концентрации электронов зоны проводимости; тем самым

увеличивается катионная проводимость и уменьшается электронная проводимость. Поэтому такое легирование должно приводить к увеличенным скоростям окисления.

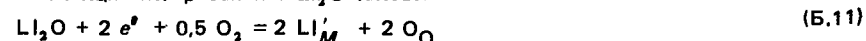
Аналогичные реакции легирования могут также иметь место, когда возрастает проводимость л-типа благодаря существованию анионных вакансий, как, например:



Соответствующие реакции легирования в случае Al_2O_3 имеют вид:



Реакции легирования с Li_2O таковы:



и



О к с и д ы р-т и п а

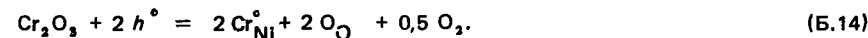
Собственная дефектная структура, включающая катионные вакансии и электронные дырки, может быть выражена, например для NiO так:



Последствия растворения катионов более высокой и более низкой валентности, чем у никеля, могут быть рассмотрены аналогично случаям оксидов л-типа следующим образом.

Растворения Cr_2O_3 можно достичь двумя путями, которые реализуются совместно для сохранения равновесия уравнения (Б.13), а именно:

а. Два иона Cr^{2+} занимают нормальные узлы никеля, а избыточный кислород из Cr_2O_3 выделяется в виде газообразного кислорода и вносит вклад в виде двух электронов, которые нейтрализуют две электронные дырки:



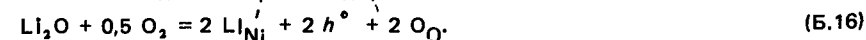
б. Два иона Cr^{3+} занимают нормальные узлы ионов никеля, а три кислородных иона могут занимать нормальные узлы ионов кислорода, образуя при этом вакансию иона никеля:



Итак, растворение катионов высокой валентности в таком полупроводнике р-типа с катионным дефицитом, как NiO приводит к возникновению большего количества катионных вакансий и к снижению концентрации электронных дырок; в результате повышается катионная и снижается электронная проводимости. Общий эффект заключается в увеличении скорости окисления.

Влияние растворения катиона меньшей валентности оценивается так же. Например, взяв Li_2O , получаем:

а. Два иона Li^+ занимают нормальные узлы ионов никеля, один кислородный атом ионизуется из газовой фазы для заполнения второго анионного узла и возникают две электронные дырки:



б. Один из двух ионов Li^+ занимает никелевую вакансию:



Общий результат заключается в том, что никелевые вакансии исчезают, а электронные дырки возникают для сохранения равновесия уравнения (Б.13). Таким образом, катионная проводимость снижается, а электронная проводимость возрастает. Следует ожидать соответствующего уменьшения скорости окисления.

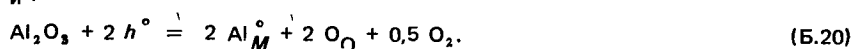
Имея избыточные анионы внедрения в соответствии с



может также получить свойства p -типа.

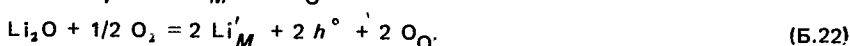
Соответствующий механизм растворения Al_2O_3 и Li_2O в оксиде MO p -типа с избыточными анионами для сохранения равновесия уравнения (Б.18) должен быть следующим:

а. Растворение Al_2O_3



Это должно приводить к увеличению количества кислородных ионов внедрения и к более высокой ионной проводимости, а также к меньшим концентрациям электронных дырок и к меньшей электронной проводимости.

б. Растворение Li_2O



Это должно приводить к меньшим концентрациям анионов внедрения и к соответственно пониженной ионной проводимости, а также к большей концентрации электронных дырок и к связанной с этим повышенной электронной проводимости.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адгезия 67
Активность в зависимости от состава 16, 19, 30
" углерода 155
Аррениуса уравнение 78
Вагнера теория высокотемпературного окисления металлов 42, 43, 45, 176
Вакансии заряженные 3В
" катионные 3В
" нейтральные 3В
Вакуумная защита 152
Весы пружинные, простые 12
Влияние вакансий 114
Время выдержки 9
" начала реакции 9
Второй закон термодинамики 16
Газовая защита 152
" постоянная 5В
Гематит 73
Генри закон 36, 40
Герца—Кнудсена—Ленгмюра уравнение 5В
Глубина обезуглероживания 166, 170
"Горячая хрупкость" 109
Граничный слой 59
Давление паров соединений в зависимости от давления газообразной компоненты 16
" " в оксидных системах 23
Двойная окалина 127, 129, 130
Двухмерные диаграммы изотермической стабильности 16
Дефектные структуры 32
Дефицит металла 39
Дефицит неметалла 37
Диаграмма состояния Cr—C—O 27
" " Fe—C 167
" " Fe—O 73
Диффузия анионов 119
" катионов 119
Дырка электронная 39
Доля адсорбированных молекул 61
Закон изменения скорости реакции 10, 55
" " обратный логарифмический 60
Закон изменения скорости реакции, прямой логарифмический 60
Зародышеобразование оксида 61, 119
Защитная окалина 112
" атмосфера 152, 160, 162, 164
" " контролируемая 59
Защитные покрытия 121
"Зеленая гниль" 133
Изменение свободной энергии при образовании зародышей 96
Изменение стандартной свободной энергии 17, 125, 164
Изотермическая стабильность одной металлической и двух неметаллических компонент 25
Ионы внедрения 71
Ионные соединения нестехиометрические 34
Ионный поток 60
Испарение оксидов В2, 120
Катастрофическое окисление 119
Катионы внедрения 35
Катионные вакансии 70
Кинетика внутреннего окисления, расчет 173
" , методы оценки 11
" реакции 10
Классификация типов окисления сплавов В9
Кпаузиуса—Кпапейрона уравнение 15В
Кобальта окисление 50
Константа равновесия 17
" скорости 4В, 41, 52, 63, 76
" " в зависимости от парциального давления 53
Концентрационный профиль, Cu—Be 101
" " Ni—Co 111
Коробление окалины 79
"Коррозионная константа" стали 169
Коррозионная стойкость 107
Коррозия горячая 13В, 143, 147
Коэффициент диффузии 4В, 51
" прилипания 5В
" самодиффузии ионов никеля 70
Коэффициент теплового расширения 115, 121
Крегера обозначения 35
Летучесть оксидов В3
Летучие вещества системы Cr—O 23
Метки платиновые 69, 71
Методы улучшения сцепления окалины с подложкой 116
Миграция анионов 34
" катионов 34
Молекулярных сит метод 161
Моноэтаноламина метод 160

- Морфология окалины 107, 127
 " окисления разбавленных сплавов Ni—Cu 103
 Механизмы обезуглероживания 168
 " растворение — диффузия 130
 Напряжение роста 67, 112, 116
 Никель, механизм окисления 68
 Обезуглероживание 158, 168, 167, 172
 Образование жидких фаз 134
 Окалина, обследование 14
 " , рост, сопровождающийся испарением оксида 80
 Окалина, слои 72, 167, 172
 Окалинообразования скорость 43
 Окисление анионное 115
 " вольфрама 83
 " внутреннее 92, 108
 " гафния 86
 " железа 58, 76
 " , концентрационный профиль 99
 Окисление катионное 115
 " квазилинейное 80
 " кобальта 76
 " , контролируемое диффузией, модель 42
 Окисление кремния 84
 " ниобия 87
 " платины 83
 " "переходное" 104
 " "селективное" 98
 " тантала 87
 " титана 86
 " циркония 86
 " сплавов платины с никелем 90
 Окислительно-восстановительные условия 152, 157, 161, 164
 Оксиды стабильные 90
 Отжиг светлый 157
 Откалывание оксидного слоя 13
 Отложение углерода 133
 Параметры воздействия 9
 Парциальное давление 22, 126—128, 131, 151, 153, 156
 Перенос газа 133, 134
 " оксида 32
 " катионов 129
 " молекул 142
 " сквозь слой Cr_2O_3 82
 Подготовка шлифа 15
 Подвижность ионов 111
 Покртия диффузионные 121
 " наносимые 121, 122
 Положительное отклонение от закона Рауля 20
 Полировка 15
 Полупроводники "переходные", или собственные 41
 " л-типа 34
 " р-типа 39
 Потока анионов, катионов или электронов уравнение 45, 46, 79
 Правило рычага 18
 Предельная концентрация растворенного элемента 97
 Прирост массы образца 54
 Проверка образца 14
 Проводимость катионная 35, 179, 180
 " электронная 179, 180
 Пространственный заряд 62
 Равновесное состояние системы 17, 44
 Разбавленные газы 59
 Разреженные атмосферы 58
 Разрыв защитной окалины 133
 Распугивание 133
 Растворимость 134
 Свободная энергия Гиббса в зависимости от состава 16, 18, 19
 " " тройной системы 20
 Сигма-фаза 107
 Система Ni—Cr—O—S 29
 " Ni—S—O 136, 142
 " Fe—S—O 125
 Скорость зародышеобразования 97
 " образования оксида 9, 171
 " окисления по Вагнеру 32
 " " железа 58
 " " общая 78, 144
 " растворения 135
 " роста окалины 64
 " расходования кремния 55
 " фронта окисления 95
 Смешанные среды 8, 124
 Созревание по Оствальду 92
 Солевой осадок 138
 Соотношение Циллинга—Бедуорса 112
 Сплавы Ag—In 100
 " Fe—C 105
 " Fe—Cu 109
 " Fe—Si 107
 " Ni—Cr 102
 " Ni—Co 110
 " Nb—Zr 110
 Стандартная свободная энергия образования 16, 20, 89, 134
 Степень окисления 9
 Степень развития реакции 10
 Стойкость к окислению 107, 111
 Сульфидирование 22, 147
 Температура плавления оксидов вольфрама 120
 Теория дефектов 32
 " роста многослойной окалины 78
 Термические напряжения 112, 115, 116
 Типы атмосфер 159
 " окисления 22
 Толщина окалины 63
 " расходуемого металла 64
 Точка росы 158
 Трехмерные диаграммы изотермической стабильности 16, 29
 Усы Ag₂S 91
 Условия образования продуктов коррозии 20
 Утончение окалины 25
 Условия стехиометричности 49
 " электронейтральности 49
 Утончение окалины 25
 Фаялит 107
 Фика закон первый 93
 " " второй 98, 168
 Флюсование кислот 144
 " основных 140, 143
 Френкеля дефекты 33, 78
 Характер окисления 9
 Хемосорбция 56, 62
 Химический потенциал 17, 18
 Шелушение окалины 13, 144, 148
 Шоттки дефекты 33
 Шпинель, обратная 72, 144
 " смешанная 106
 " NiCr_2O_4 103
 "Экзотермическая" атмосфера 159, 162
 Электроны "избыточные" 35
 Электропроводность 41
 " CoO 50
 Эллингхама диаграммы 22
 "Эндотермическая" атмосфера 159, 161
 Язвенная коррозия 145
 Яма энергетическая 38

Научное издание

Н. БИРКС, Дж. МАЙЕР

Введение в высокотемпературное окисление металлов

Перевод с английского докт. техн. наук А.Н. Ш т е й н б е р г а

Под редакцией докт. техн. наук Е.А. У л ь я н и н а

Редактор издательства **К.П. Мясникова**

Художественный редактор **А.А. Якубенко**

Технические редакторы **О.Б. Маркова, Л.С. Гладкова**

Корректоры **И.Д. Король, Л.М. Зинченко**

Обложка художника **В.И. Пономаренко**

ИБ № 3070

Подписано в печать 11.08.87 Формат бумаги 60X90 1/16 Бумага офсетная № 2

Печать офсетная Усл. печ. л. 11,5 Усл. кр.-отт. 11,75 Уч.-изд. л. 12,3

Тираж 2460 экз. Заказ 2928 Цена 2 р. 50 к. Изд. № 1450

Набрано в издательстве "Металлургия"

на НПТ оператором **Г.В. Красюк**

Ордена Трудового Красного Знамени

издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,

2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома

при Государственном комитете СССР

по делам издательств, полиграфии и книжной торговли

109033, г. Москва, Волочаевская ул., д. 40