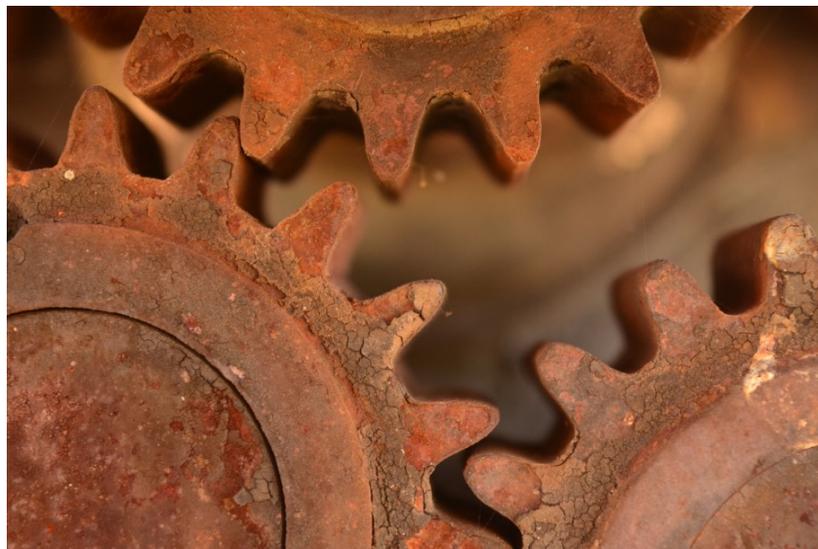




Механизм окисления и кинетика металлов. Закономерности роста окислительных пленок в металлах

Лекция 3

Введение



- Высокотемпературное окисление, или газовая коррозия, имеет место на всех стадиях металлургического передела, в частности при нагреве металла в окислительной атмосфере в процессах обработки давлением или термообработки. Газовая коррозия – сложный гетерогенный процесс.



По условиям протекания коррозии различают газовую (окисление металла в сухих газах при высоких температурах), атмосферную (во влажных газах при сравнительно низких температурах), жидкостную (в жидких электролитах и не электролитах), подземную, или грунтовую, коррозии (во влажной почве). Существует ряд факторов, которые оказывают ускоряющее действие на процесс коррозии, протекающей в уже указанных средах.

Механизм окисления металлов включает несколько стадий:

- **Хемосорбция кислорода** на поверхности металла. На первом этапе молекулы кислорода адсорбируются на поверхности металла и начинают взаимодействовать с его атомами.
- **Образование окисной пленки.** Атомы металла на поверхности вступают в реакцию с кислородом, образуя оксид металла. Этот процесс может происходить как на границе металл-оксид, так и на границе оксид-газ.
- **Диффузия ионов.** Окисление продолжается благодаря миграции атомов кислорода или ионов металла через уже образовавшуюся окисную пленку.

Кинетика окисления металлов

- Термодинамический метод анализа коррозионных процессов может указать лишь на возможность коррозии металла в данных условиях, но ничего не говорит о скорости этого процесса. Поэтому термодинамический анализ возможного коррозионного процесса следует дополнить кинетическими расчетами.
- Процесс коррозии металлов в окислительных газах при высоких температурах может сопровождаться образованием сплошных (защитных) и несплошных (незащитных, пористых) пленок продуктов окисления. В зависимости от сплошности пленки скорость коррозии при данной температуре будет либо уменьшаться со временем, либо оставаться постоянной

Кинетика окисления металлов

зависят от толщины окисной пленки, температуры, природы металла и типа среды.

- **Линейный закон.** $x(t)=k_1t$

где $x(t)$ — толщина окисной пленки, k_1 — константа скорости реакции, t — время.

- **Параболический закон.** $x^2(t)=k_2t$

где k_2 — константа параболической кинетики.

- **Логарифмический закон**

$$x(t)=k_3\log(1+t)$$

где k_3 — константа логарифмического роста.

Закономерности роста окисных пленок

- Под законом роста понимают зависимость толщины продукта коррозии от времени при данной температуре, т.е. уравнение $h = f(\tau)$. Зная вид этого уравнения, можно прогнозировать срок службы металлических изделий в данных условиях.
- При образовании несплошной оксидной плёнки газообразный окислитель практически беспрепятственно попадает к поверхности металла, диффундируя в газовой фазе через поры и трещины. Скорость диффузии в газовой фазе достаточно велика, поэтому процесс окисления лимитируется химической реакцией окисления металла

Закономерности роста окисных пленок

По мере роста оксидной плёнки скорость химической реакции не изменяется (при постоянных температуре и концентрации газа-окислителя), поэтому за равные промежутки времени толщина оксидной плёнки увеличивается на постоянную величину, т.е.

выполняется линейный закон роста оксидной плёнки:

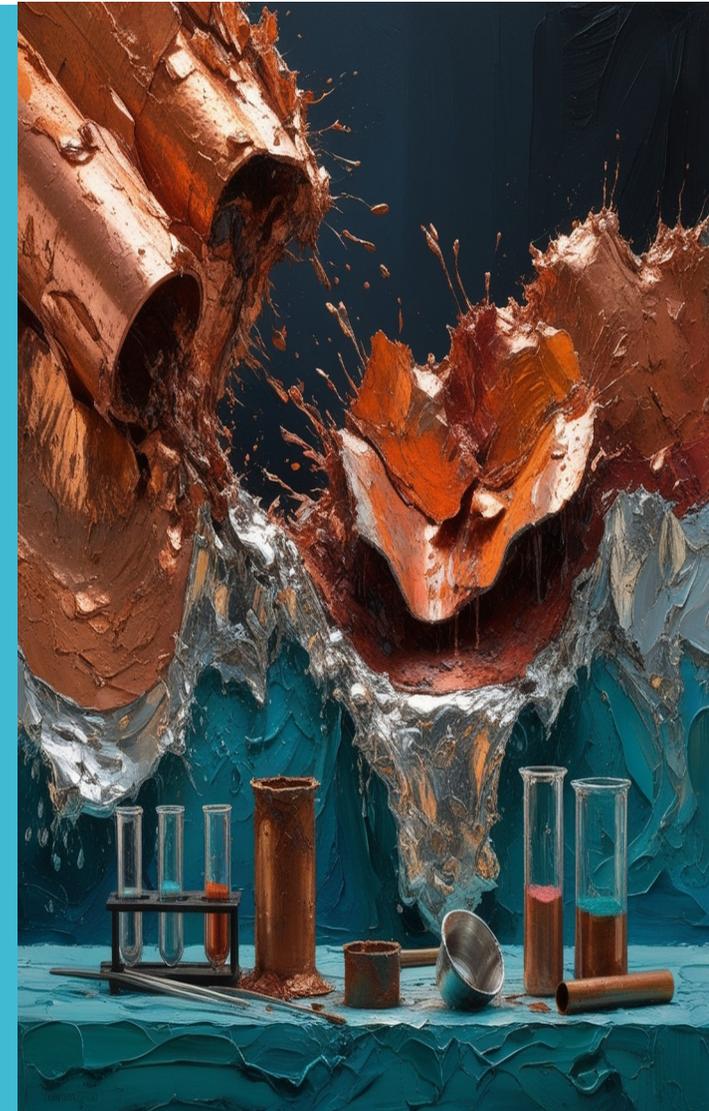
$$h = k \cdot \tau$$

В случае, если на металле образуется сплошная оксидная плёнка, необходимым этапом процесса коррозии будет диффузия металла и окислителя через оксидную плёнку навстречу друг другу. При достаточно большой толщине оксидной плёнки стадия диффузии начинает лимитировать скорость коррозионного процесса, т.е. скорость последнего будет определяться скоростью движения частиц в плёнке.

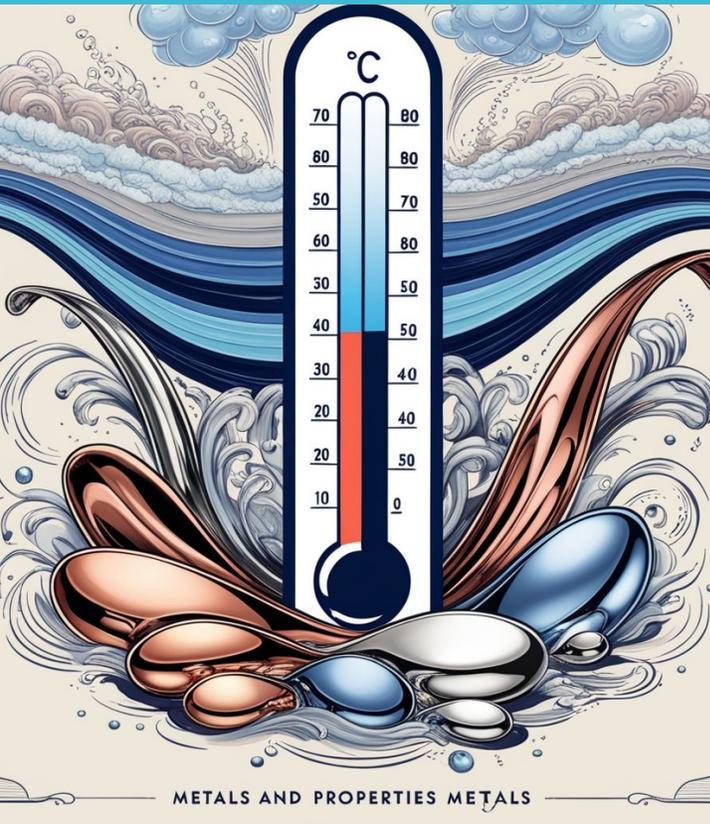
Согласно первому закону Фика величина диффузионного потока частиц определяется следующим уравнением

При стационарной диффузии концентрация диффундирующего вещества (C) изменяется линейно по толщине оксидной плёнки от концентрации C_1 на границе оксида с газом до концентрации C_0 на границе оксида с металлом.

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$



Закономерности роста окисных пленок



- **Температурная зависимость.** Окисление металлов, как правило, ускоряется с повышением температуры.
- **Состав атмосферы.** Химический состав окружающей среды влияет на состав и структуру окисной пленки.
- **Природа металла.** Металлы и их сплавы окисляются по-разному.

Основные закономерности

- Температурная зависимость
- Состав атмосферы
- Природа металла
- Начальная стадия роста пленки
- Параболическая зависимость толщины пленки
- Логарифмическая зависимость на поздних стадиях
- Температурная зависимость
- Состав металла и тип оксидов

В защитных плёнках, образующихся при окислении металлов и сплавов, могут возникать механические напряжения различных видов:

- 1) внутренние сжимающие напряжения при росте плёнки с увеличением объёма ($V_{ок} / n \cdot V_{Me} > 1$);
- 2) отрывающие усилия, как следствие сжимающих напряжений на неровной поверхности металла;
- 3) напряжения, возникающие при изменении температуры из-за различия коэффициентов теплового расширения металла и продукта окисления;
- 4) механические напряжения при работе детали (удары, изгибы и т.д.).

Все эти напряжения могут вызвать разрушение защитных плёнок и увеличение скорости коррозии.

При эксплуатации металлических изделий необходимо принимать меры по сохранности защитных плёнок. На сохранность защитных

плёнок влияет ряд факторов:

- а) величина и характер напряжений и внешних механических нагрузок;
- б) прочность и пластичность плёнки;
- в) прочность сцепления плёнки с металлом (адгезия);
- г) различие коэффициентов теплового расширения

При этом могут наблюдаться различные типы разрушений. Если прочность плёнки велика, а адгезия к поверхности металла мала, образуются пузыри. При недостаточной прочности плёнки появляются пузыри с разрывом, что резко увеличивает скорость окисления металла.

Плотные, бездефектные оксидные пленки хорошо защищают металл от окисления. Условием образования сплошных бездефектных пленок является соотношение молярных объемов

$$\frac{V_{\text{окс}}}{V_{\text{Me}}} = \frac{M_{\text{окс}} \cdot \rho_{\text{Me}}}{n \cdot \rho_{\text{окс}} \cdot M_{\text{Me}}}$$

где $V_{\text{окс}}$ и V_{Me} – молярный объем оксида и молярный объем металла, израсходованного на образование одного моля оксида, м³;
 $M_{\text{окс}}$ и M_{Me} – молекулярные массы оксида и металла, кг;
 $\rho_{\text{окс}}$ и ρ_{Me} – плотности оксида и металла, кг/м³;
 n – число атомов металла в молекуле оксида.

Особенности кинетики высокотемпературного окисления железа на воздухе обусловлены составом и структурой оксидной пленки, зависящими от температуры, при которой она сформировалась.

Заключение

В реальных условиях, механизм коррозионного процесса может быть очень сложным, различные виды коррозии могут протекать одновременно.

Необходимо также учитывать условия в которых находится корродирующая деталь (механическая нагрузка, вибрация, резкие колебания температуры, давления и т.д.).

Снижение скорости коррозионного процесса связано с пассивацией металла, т.е. образованием на поверхности металла тончайшей оксидной плёнки (или, по одной из теорий, слоя адсорбированного кислорода). Площадь анодных участков при этом резко уменьшается (анодный процесс при пассивации протекает только в порах оксидной плёнки).