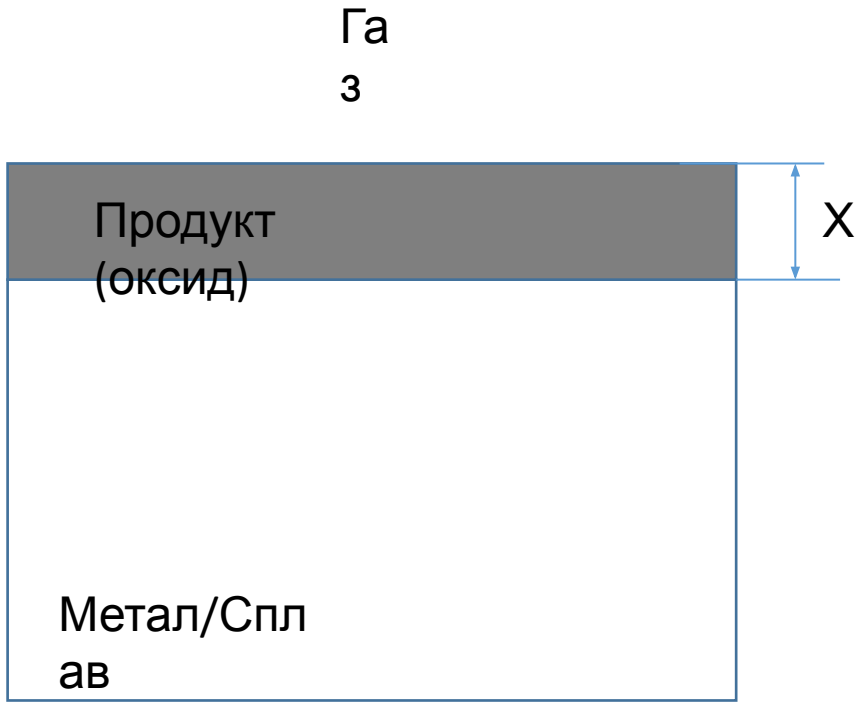
Швидкість реакції між металом або сплавом з реакційним газом визначається характером продукту реакції

Термодинамика

Хим. Потенциал в газе
μ_{O_2}, μ_C, μ_{S_2}
Стабільнінсть продуктів
Випаровування

Дифузія

Дифузія в продуктах
Дифузія в металі/сплаві



Термо-механічна стабільнінсть

PBR ($V_{прод.}/V_{мет.}$)

Ф/Х властивості продуктів

Дефектна структура
Електропровідність
.....

N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

Термодинамічний метод аналізу корозійних процесів може вказати лише на можливість корозії металу в даних умовах, але нічого не говорить про швидкість цього процесу. Тому термодинамічний аналіз можливого корозійного процесу слід доповнити кінетичними розрахунками.

Процес корозії металів в окислювальних газах при високих температурах може супроводжуватися утворенням суцільних (захисних) і несуцільних (незахисних, пористих) плівок продуктів окислення. Залежно від суцільності плівки швидкість корозії при даній температурі буде або зменшуватися з часом, або залишатися постійною.

Процеси газової корозії багатостадійні і протікають на кордоні розділу фаз метал - газове середовище за такими стадіями:

1) дифузія газоподібних речовин до поверхні розділу фаз;
2) адсорбція газу поверхнею металу;
3) хімічну взаємодію;
4) дифузія через окисну плівку
5) відведення (десорбція, сублімація) продуктів корозії із зони реакції (здійснюється в окремих випадках).

Плівки продуктів корозії крихкі, малопластічний і утворення тріщин залежить від того, зазнає чи плівка в процесі росту розтягування, що сприяють її руйнуванню, або вона утворюється в умовах стиснення. Це залежить від співвідношення між обсягами продуктів корозії ($V_{окс}$) і металу (V_{Me}), з якого вони утворилися:

В 1923 р **Піллінг і Бедвордс (***Pilling and Bedworth*) вперше сформулювали умови, або критерій суцільності, що дозволяє оцінити можливість утворення на металі суцільний оксидної плівки. Цей критерій показує відношення молярного об'єму оксиду до обсягу металу, який пішов на його освіту. Для утворення суцільної плівки це відношення має перебувати в межах:

$$\alpha = \frac{Vokc}{V_{Me}} = \frac{M(okc)\cdot\rho_{Me}}{nA(Me)\cdot\rho_{(okc)}}$$

де α - фактор піллінгу-Бедвордса;

$V_{окс}$, $V_{ме}$ - молярні обсяги оксиду і металу, відповідно;

n - число атомів металу в молекулі оксиду

M (окс) - молярна маса оксиду;

A (Me) - молярна маса металу;

ρ (окс) - щільність оксиду;

ρ (Me) - щільність металу;

Якщо вказане відношення менше одиниці, то об'єму оксиду не вистачає для того, щоб повністю покрити поверхню металу, оксидна плівка виходить пористою. При чималій величині цього відношення (≥2,5) в плівці виникають великівнутрішні напруги, які призводять до її руйнування.

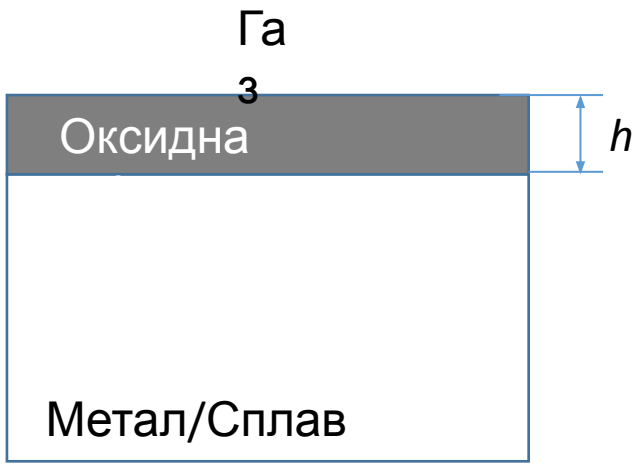
Значення фактора Піллінгу-Бедвордса для деяких металів

Metal	Metal oxide	R_{PB}
Zinc	Zinc oxide	1.58
Calcium	Calcium oxide	0.64 [2]
Magnesium	Magnesium oxide	0.81
Aluminium	Aluminium oxide	1.28
Platinum	Platinum(II) oxide	1.56 [2]
Zirconium	Zirconium(IV) oxide	1.56
Hafnium	Hafnium(IV) oxide	1.62 [2]
Nickel	Nickel(II) oxide	1.65
Iron	Iron(II) oxide	1.7
Titanium	Titanium(IV) oxide	1.73
Chromium	Chromium(III) oxide	2.07
Iron	Iron(II,III) oxide	2.10
Silicon	Silicon dioxide	2.15
Tantalum	Tantalum(V) oxide	2.47 [2]
Vanadium	Vanadium(V) oxide	3.25 [2]

Виконання умови суцільності необхідно, але не достатньо для ефективного захисту металу від подальшого окислення. Якщо оксиди металу підкоряються умові суцільності, але мають недостатньо високі температури плавлення і кипіння (сублімації), вони не зможуть ефективно захищати метал від високотемпературної корозії, тому що в рідких плівкахсильно зростають швидкості дифузійних процесів, рідкий оксид стікає з похилих поверхонь або випаровується.

Швидкість дифузійних процесів в твердих плівках пов'язана з їхелектропровідністю, так як массо- і електроперено в нихздійснюється одними і тими ж частками - іонами. Отже, по електропровідності суцільних оксидних плівок можна судити про їх захисні властивості. Чим швидше дифундують іони в суцільний оксидной плівці, тим вище її електропровідність, тим швидше (за інших рівних умов) кородує метал, покритий цієї плівкою.

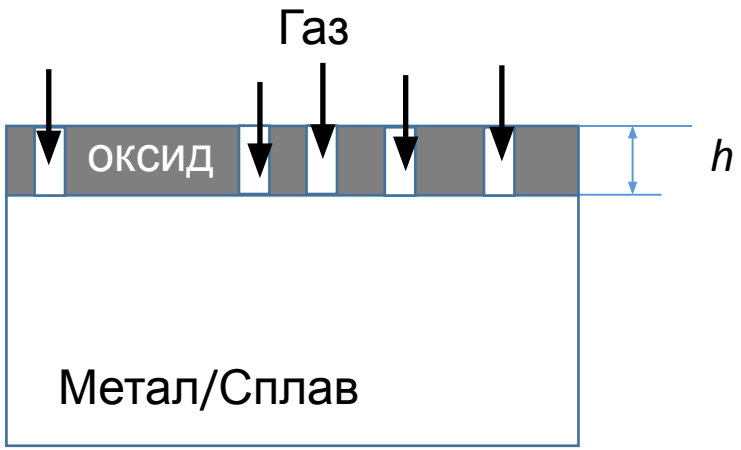
Закони росту окисних плівок



Під законом росту розуміють залежність товщини продукту корозії від часу при даній температурі, тобто рівняння

$$h = f(\tau).$$

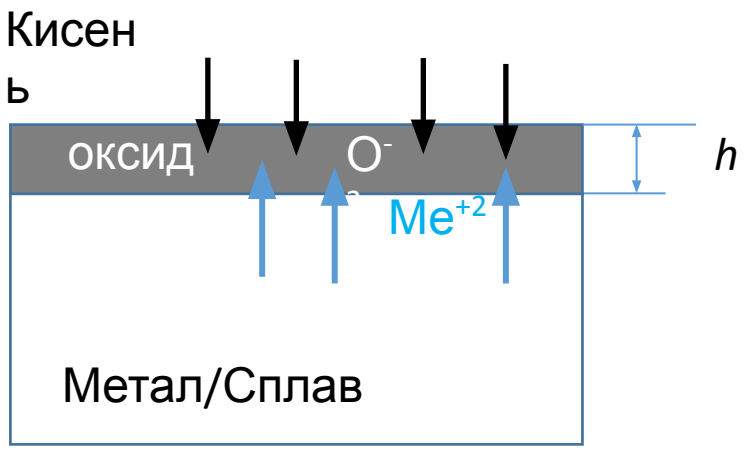
Знаючи вид цього рівняння, можна прогнозувати термін служби металових виробів даних умовах



При утворенні несуцільниої оксидної плівки газоподібний окислювач практично безперешкодно потрапляє до поверхні металу, диффундуючи через пори і тріщини. Швидкість дифузії в газовій фазі досить велика, тому процес окислення лімітується хімічної реакцією окислення металу. У міру зростання оксидної плівки швидкість хімічної реакції не змінюється (при постійній температурі і концентрації газу-окислювача), тому за рівні проміжки часу

товщина оксидної плівки збільшується на постійну величину, тобто виконується лінійний закон зростання оксидної плівки:

$$h = k \cdot \tau$$



В разі, якщо на металі утворюється суцільна оксидная плівка, процес корозії буде здійснюватися за рахунок дифузії іонів металу і окислювача через оксидну плівку. дифузія іонів металу відбувається в напрямку від металу до зовнішньої поверхні плівки- Одночасно в цьому ж напрямку повинні переміщатися електрони. Іони ж O^{2-} мають більший радіус, ніж атоми 0, тому з поверхні розділу фаз, газ/оксид вглиб плівки рухатися не іони, а атоми кисню, які в плівці ионизируются ($O + 2e = O^{2-}$) і, зустрічаючись з іонами металу, утворюють оксиди . Швидкість корозії в цьому випадку визначається швидкістю дифузії газу через плівку до поверхні металу і зменшується

з потовщення плівки.

При досить великій товщині оксидної плівки стадія дифузії починає лімітувати швидкість корозійного процесу, тобто швидкість останнього буде визначатися швидкістю руху частинок в плівці.

Відповідно до першого закону Фіка величина дифузійного потоку частинок визначається таким рівнянням:

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

При стаціонарної дифузії концентрація дифундують речовини (С) змінюється лінійно по товщині оксидної плівки від концентрації C_1 награнiце оксиду з газом до концентрації C_0 на кордоні оксиду з металом.

Розглянемо випадок, коли лимитирующей стадією є дифузія іонів кисню через оксидну плівку. Концентрація іонів кисню C_0 для легкоокисляющихся металів мала (для Al_2O_3 $pO_2 = 10^{-40}$ *при 1000°С*) в порівнянні з концентрацією C_1. тоді нехтуючи нею, можна записати для швидкості дифузії:

$$V = \frac{\rho}{M} \cdot \frac{dh}{d\tau} = \frac{D}{h} \cdot C_1$$

Після поділу змінних і інтегрування (в момент часу τ = 0 товщина оксидної плівки h = 0) отримуємо рівняння параболіческого закону зростання оксидної плівки:

$$h^2 = \frac{2M}{\rho} DC_1 \tau = k \cdot \tau$$

У загальному випадку, коли швидкості кристаллохимического перетворення і дифузійних процесів порівнянні, закон зростання плівки продуктів корозії може бути представлений у вигляді степеневого рівняння:

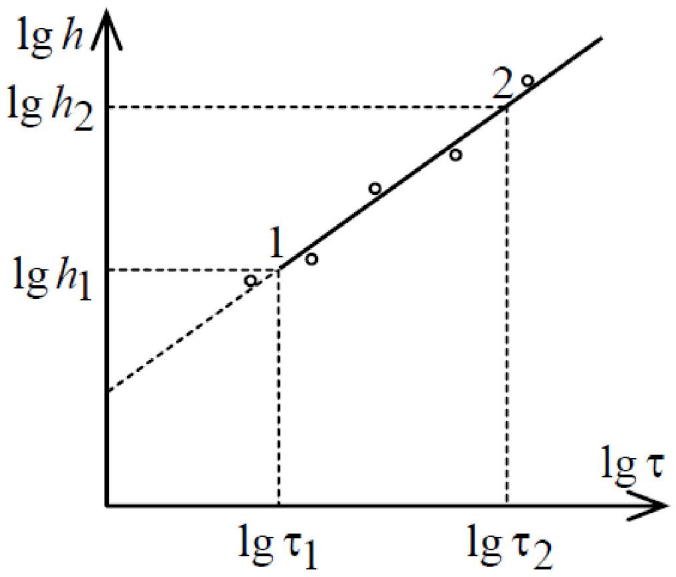
$$h^n = k\tau \ .$$

Для визначення коефіцієнтів *k* і *n* по експериментальної залежності *h* від *τ,* рівняння необхідно прологаріфувати:

$$n \lg h = \lg k + \lg \tau \ .$$

Тоді в координатах «*lg h - lg τ*» графік буде прямолінійним.

Залежність логарифма товщини оксидної плівки від логарифма часу



Провівши пряму лінію через експериментальні точки , вибравши на цій прямій дві досить віддалені один від одного точки (наприклад, 1 і 2), мо[illegible] нянь:

$$\begin{cases} n \lg h_1 = \lg k + \lg \tau_1, \\ n \lg h_2 = \lg k + \lg \tau_2. \end{cases}$$

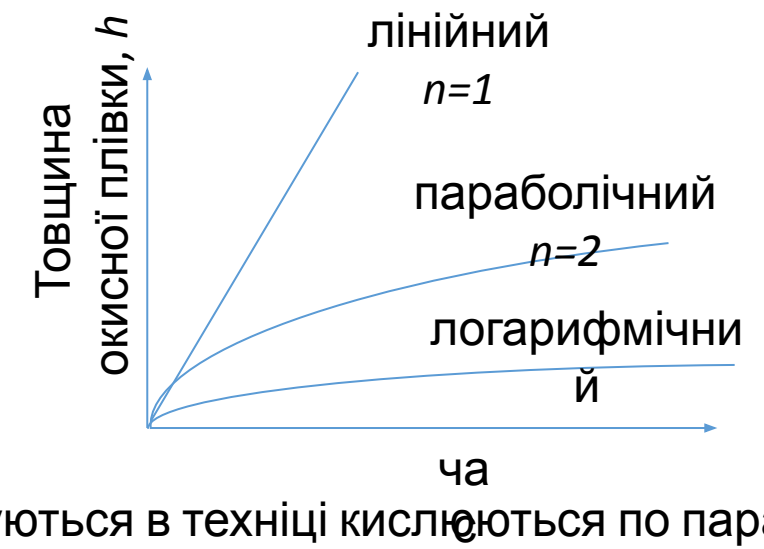
Звідси

$$n = \frac{\lg \tau_1 - \lg \tau_2}{\lg h_1 - \lg h_2}$$

також

$$\lg k = n \lg h_1 - \lg \tau_1 = n \lg h_2 - \lg \tau_2 .$$

Якщо *n = 2* - процес корозії йде в дифузійному режимі і швидкість зростання плівки продуктів корозії (dh /dт) зменшується з часом. Якщо *n = 1* - режим процесу корозії кінетичний (швидкість процесу лімітується реакцією утворення продукту корозії). При цьому швидкість зростання плівки залишається постійною.



Більшість металів що застосовуються в техніці кислюються по параболічному закону; до них відносяться: Cu, Ni, Fe, Co, Ti, Cr (t> 500 ° C), Zn, Cd, Sn та ін.

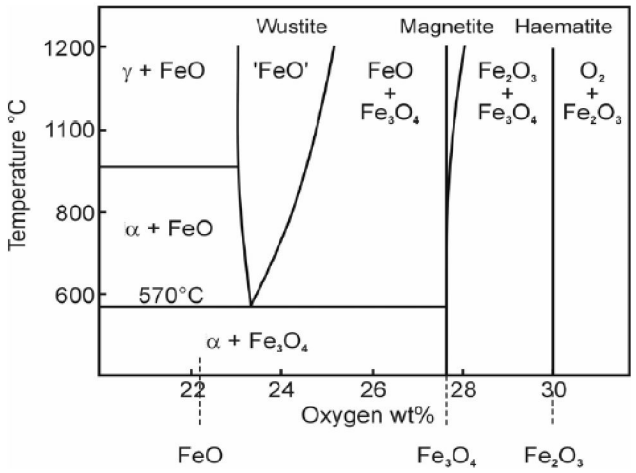
Для деяких металів: [Cu (t <800C), Ta (t> 1500C) Ni (t <650 ° C), Fe (t <400 ° C), Al, Cr] особливо при відносно не високих температурах спостерігається більш повільне зростання плівки, ніж це випливає з параболічного закону. Для цих металів характерна логарифмічна залежність між товщиною плівки і часом її зростання:

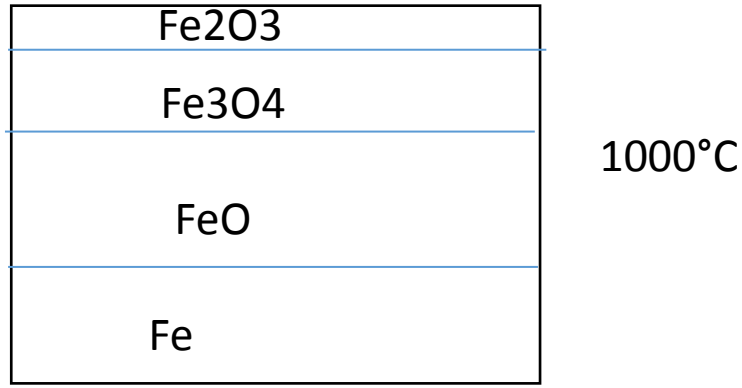
$$y = ln\ (kт).$$

Такі плівки мають високі захисні властивості.

Плівки поділяють на тонкі (до 40 нм), середні (від 40 до 500 нм.) І товсті (понад 500 нм). Плівки товщиною 40-50нм, співмірні з довжиною хвилі видимих світлових променів, пофарбовані в кольори "побежалості". Плівка повинна мати деяку оптимальну товщину, щоб гальмувати зустрічну дифузію молекул окислювача і іонів металу. Найбільшим захисним ефектом володіють суцільні тонкі плівки, для них α = 1,2 ... 1,6.

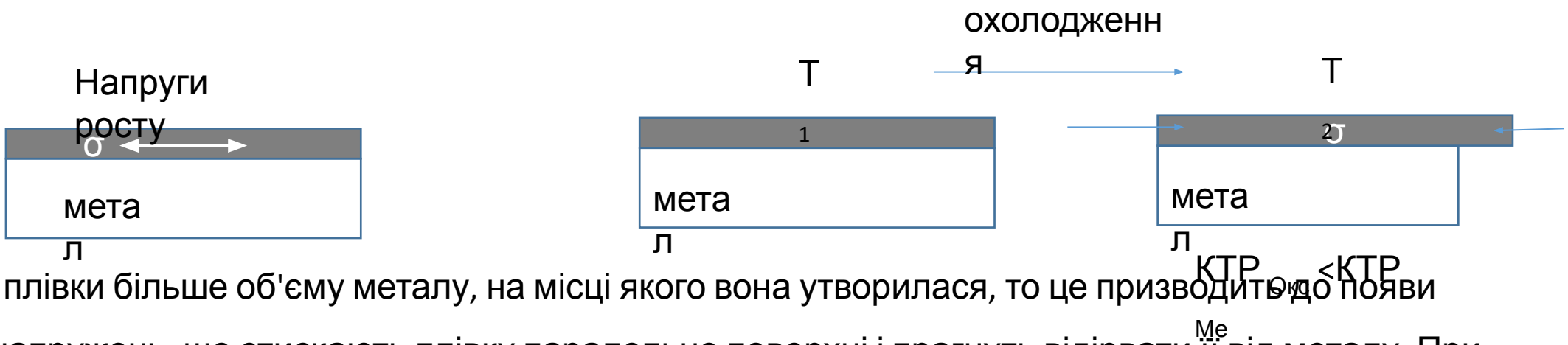
Склад оксидних плівок по товщині не однорідний. Наприклад, на залізі склад плівки змінюється від FeO через Fe3O4 до Fe2O3.





Оксід заліза (III) Fe2O3 утвопюється в умовах високої температури і високого парціального друку кисню , а Fe3O4, при 400-575 ° С. Ці оксиди мають кристалічну градку складної будови і процеси дифузії кисню в них ускладнені, тоді як FeO утворюється при темтемпературі вище 570 ° С і має гратку гранецентрированного куба, що містить дефекти, в результаті чого FeO не володіє властивостями захисної плівки. Найкращі по стійкості оксидні плівки володіють структурою шпинелей складу $MeO \cdot Me_2O_3$. Утворюючись на поверхні сплавів, вони служать надійним захистом від корозії, наприклад, $FeO \cdot Cr_2O_3$, $NiO \cdot Cr_2O_3$

Після досягнення певної товщини плівки на деяких металах починають розтріскуватися, даючи можливість хімічної корозії розвиватися далі. Руйнування плівки можливо по ряду причин.



Якщо об'єм плівки більше об'єму металу, на місці якого вона утворилася, то це призводить до появи внутрішніх напружень, що стискають плівку паралельно поверхні і прагнуть відірвати її від металу. При високих внутрішніх напругах плівки руйнуються.

При охолодженні металу в результаті різних коефіцієнтів термічного розширення в оксидній плівці також виникають внутрішні напруги. Крім цього механічні напруги виникають при роботі деталі (удари, вигини і т. д.).

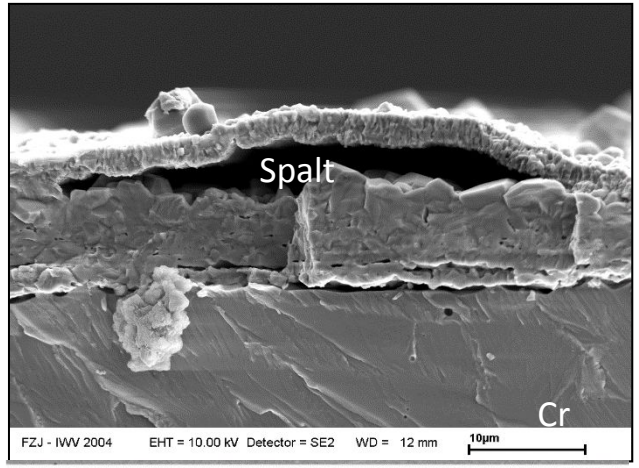
Всі ці напруги можуть викликати руйнування захисних плівок і збільшення швидкості корозії. Дифузійний режим окислення при руйнуванні захисної плівки замінюється змішаним або кінетичним. Таким чином, при експлуатації металевих виробів необхідно вживати заходів щодо збереження захисних плівок. На збереження захисних

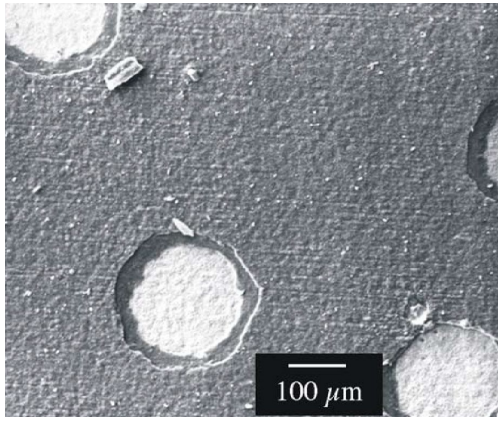
а) величина і характер напружень і зовнішніх механічних навантажень;

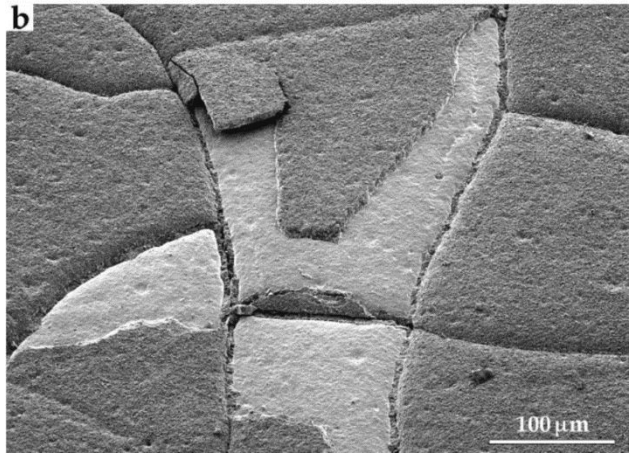
б) міцність і пластичність плівки;

в) міцність зчеплення плівки з металом (адгезія);

г) відмінність коефіцієнтів теплового розширення.

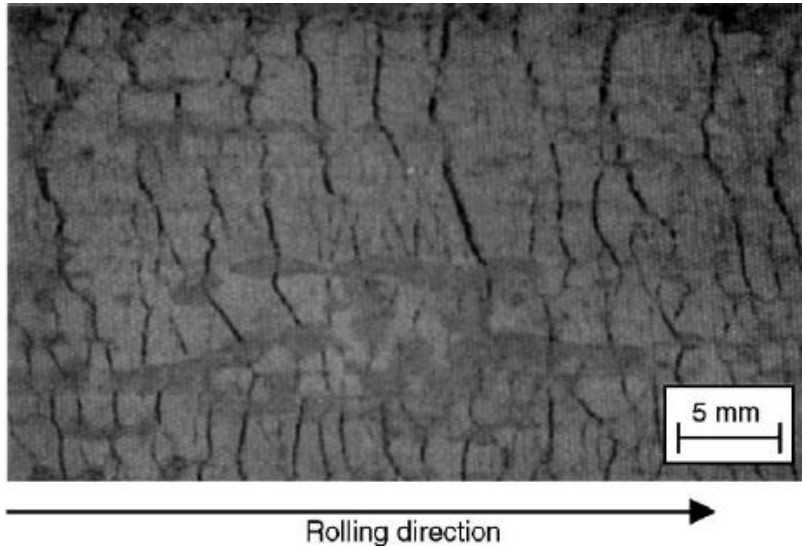


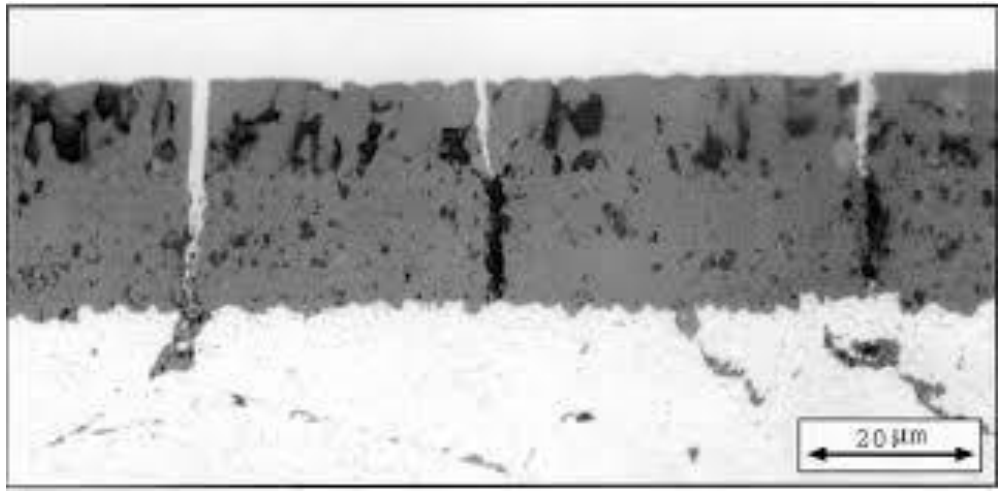




При цьому можуть спостерігатися різні типи руйнувань. Якщо міцність плівки велика, а адгезія до поверхні металу мала, утворюються пухирі. При недостатній міцності плівки з'являються пухирі з розривом, що різко збільшує швидкість окислення металу. В деяких випадках в оксидної плівці виникають газонепроникні мікропузирей, які перешкоджають дифузії іонів металу і гальмують процес його окислення. На нерівностях металевої поверхні може відбуватися відшаровування оксидної плівки.

Розтріскування характерно для плівок що мають велику адгезію до металу і порівняно малу міцністю. Цей вид руйнування не викликає різкого збільшення швидкості окислення металу.





Розтріскування на кутах може призводити до більш швидкого окислення гострих виступів і часто служить початком відшаровування плівок. Аналіз типів руйнувань і причин що їх викликають дозволяє сформулювати основні умови збереження на металі захисних плівок. Найкраще зберігаються захисні плівки середньої товщини (досить тонкі, щоб не мати внутрішніх напружень, але досить товсті, щоб затормозить дифузію). Вони утворюються на гладкій поверхні металу, міцні і еластичні, що мають хороше зчепленням з металом і з мінімальною різницею в лінійному коефіцієнті теплового розширення в порівнянні з металом.

Залежність швидкості газової корозії від температури

З підвищенням температури швидкість корозії зростає, тому що при цьому збільшуються і константа швидкості хімічної реакції, і коефіцієнти дифузії у всіх фазах (газової, оксидной, металевої). Залежність константи *k* в рівнянні від температури може бути виражена експоненціальним рівнянням:

$$k = k_0 \exp(-E/RT),$$

де k_0 - постійна величина, яка не залежить від температури;

E - енергія активації процесу корозії.

У більшості випадків зі зміною температури змінюється і кінетичний закон окислення металу, тобто в рівнянні величина *n* не залишається постійною, тому використання залежності ускладнено. В цьому випадку для виявлення якісних змін в протіканні процесу зі зміною температури прийнято використовувати емпіричне рівняння температурної залежності будь-якого показника корозії Y за час *τ =1*

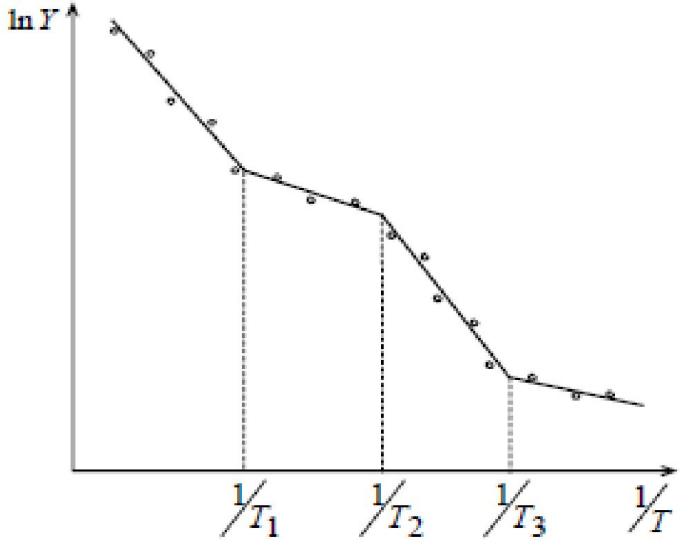
$$Y = Y_0 \exp\left(-E''/RT\right),$$

де *Y* - показник корозії (Km, Kn і ін.) за *τ = 1*.

Після логарифмування рівняння отримаємо:

$$\ln Y = \ln Y_o - E''/RT$$

графік, побудований за експериментальними даними в координатах «*lnY -1/ T*», може бути представлений у вигляді ламаної лінії з прямолінійними ділянками, відповідними різним значенням ефективної (усередненої) енергії активації E '', і зламами, характеризують якісні зміни в металі або в плівці продуктів корозії. Наприклад, при окисленні сталей такі злами можуть спостерігатися при магнітному, аллотропическими, евтектоїдних перетвореннях в металі або при появі подслоя вюстіта в окалині.



Температурна залежність показника корозії Y при наявності структурних змін в металі і оксидної плівці.

Значення ефективної енергії активації в кожному температурному діапазоні можна визначити, підставивши координати двох точок, що належать даній прямолінійній ділянці на графіці, в систему рівнянь:

$$\ln Y_1 = \ln Y_o - E''/RT_1$$

$$\ln Y_2 = \ln Y_o - E''/RT_2 ,$$

звідки

$$E'' = R \cdot \frac{\ln Y_2 - \ln Y_1}{1/T_1 - 1/T_2} .$$

Обладнання для дослідження високотемпературної газової корозії

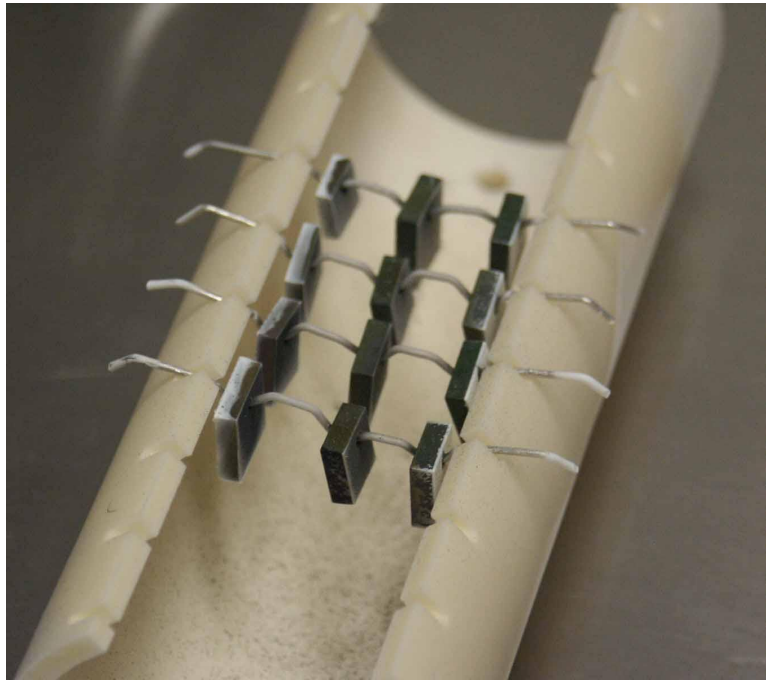
1. Печі в яких контролюється газова атмосфера
2. Високотемпературні ваги
3. Обладнання для приготування шліфів
4. Оптична та електронна мікроскопія
5. Рентгенівська дифракція

Печі для дослідження високотемпературної корозії в газових сумішах

Блок підготовки газів

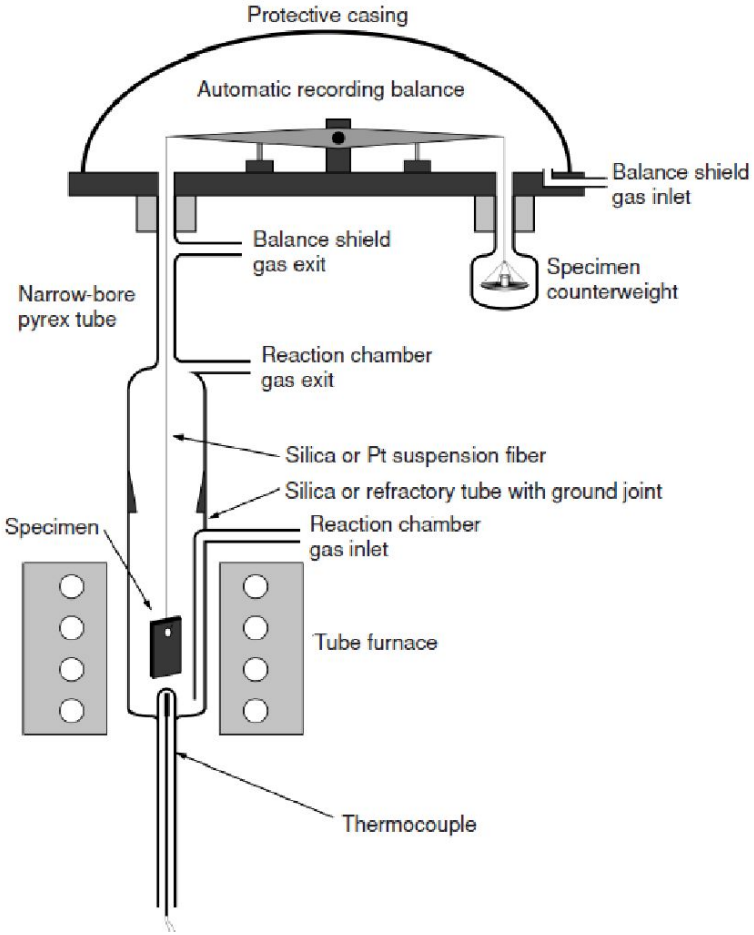
Блок контролю температури

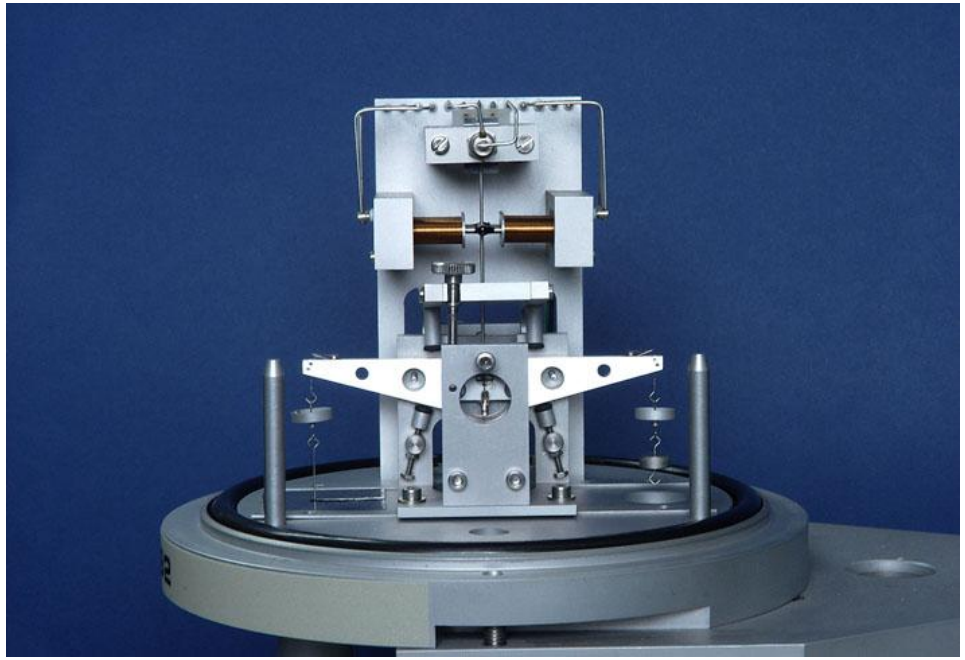
Зразки після окислення



Термоваги для дослідження високотемпературної корозії

Принципова схема

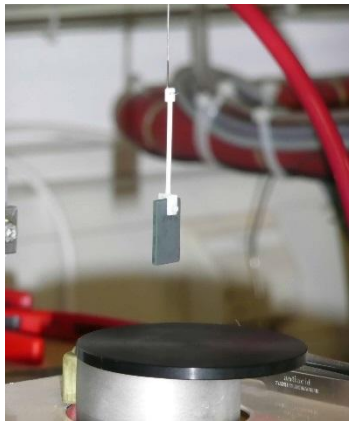




Термоваги для дослідження високотемпературної корозії

Блок підготовки газів

Зразок після окислення

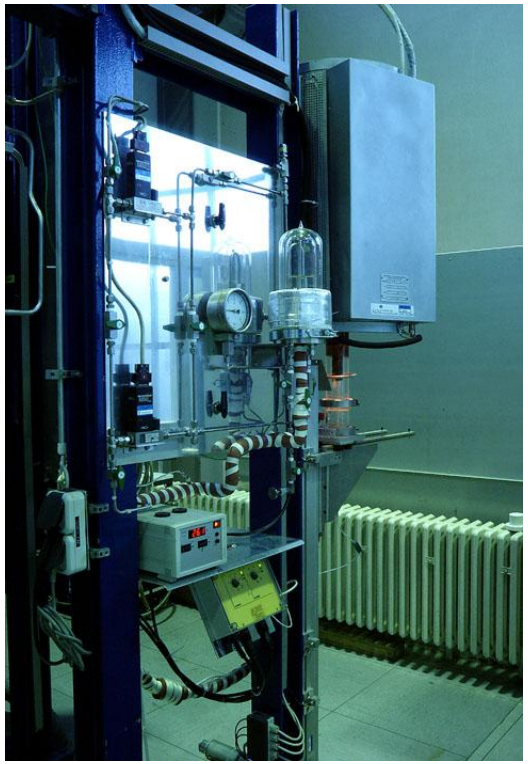


Блок контролю температури

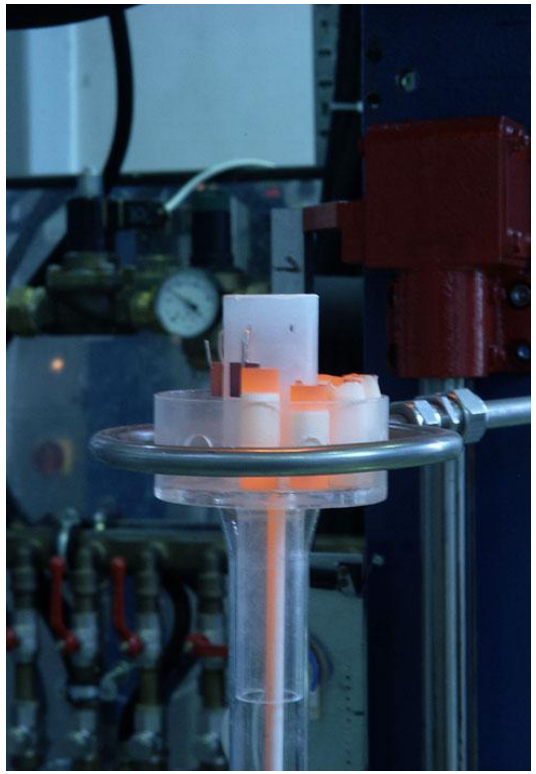
піч

Печі для дослідження високотемпературної корозії в умовах термічних циклів

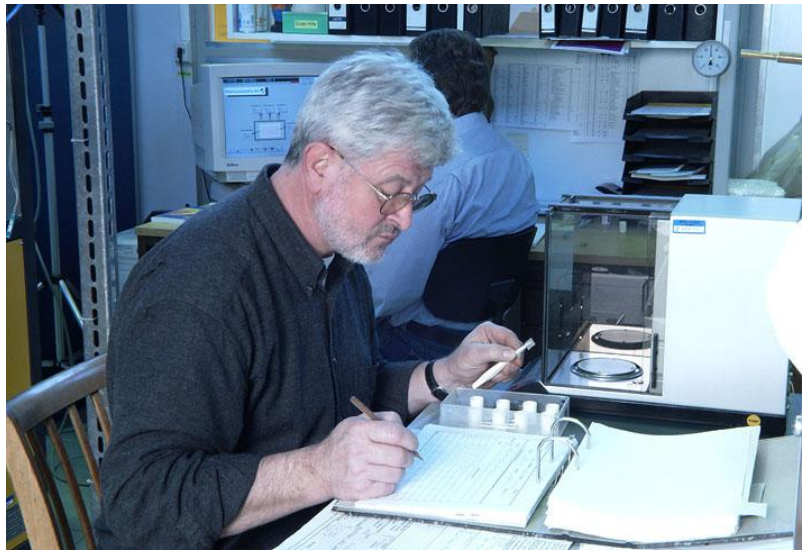
Блок підготовки газів



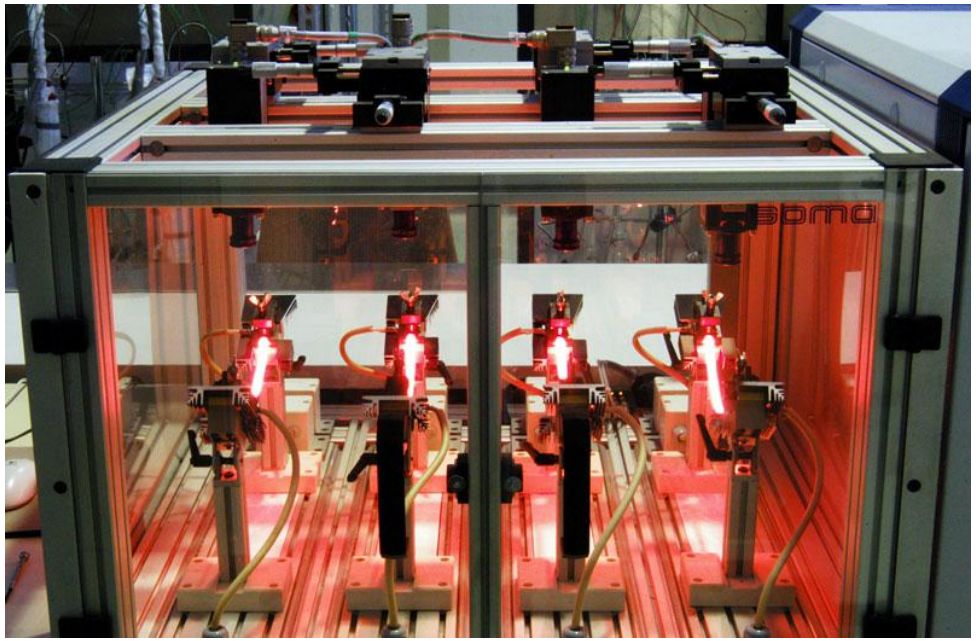
Зразоки після окислення

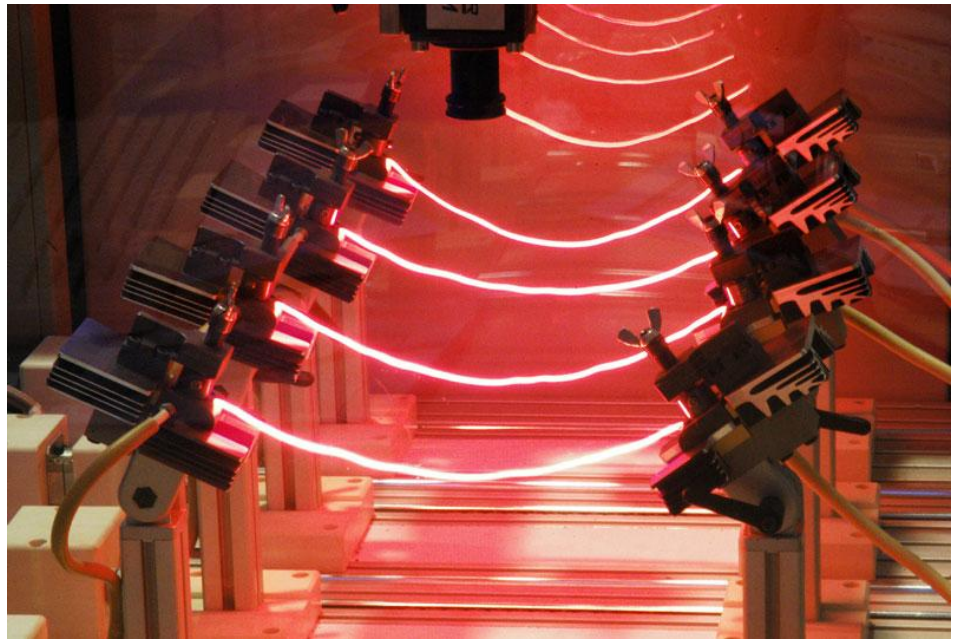


Печі для дослідження високотемпературної корозії в водяному парі



Обладнання для дослідження високотемпературної газової корозії тонких зразків

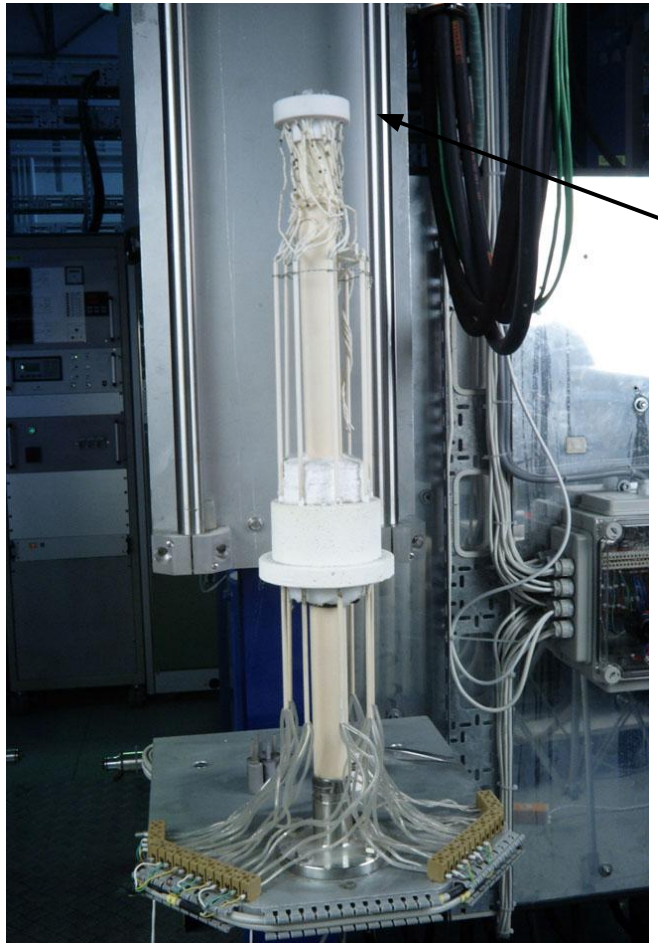


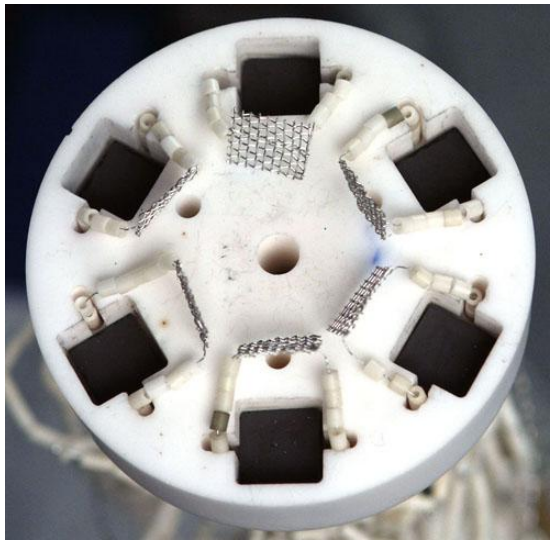


Обладнання для дослідження механізму високотемпературної корозії з допомогою ізотопів

- Temperaturen bis 1200°C
- Versuche mit $^{18}O_2$ - , $^{15}N_2$ - and D_2 - Tracern.

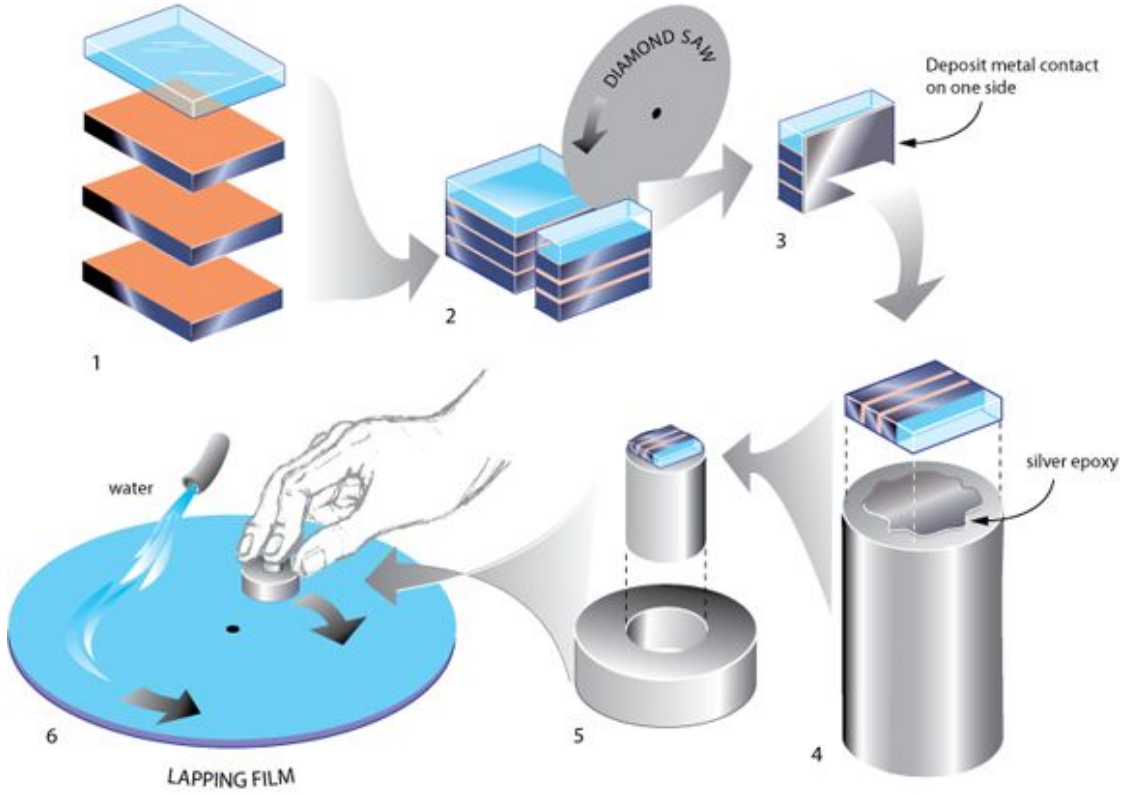
Обладнання для дослідження електропровідності окисних плівок

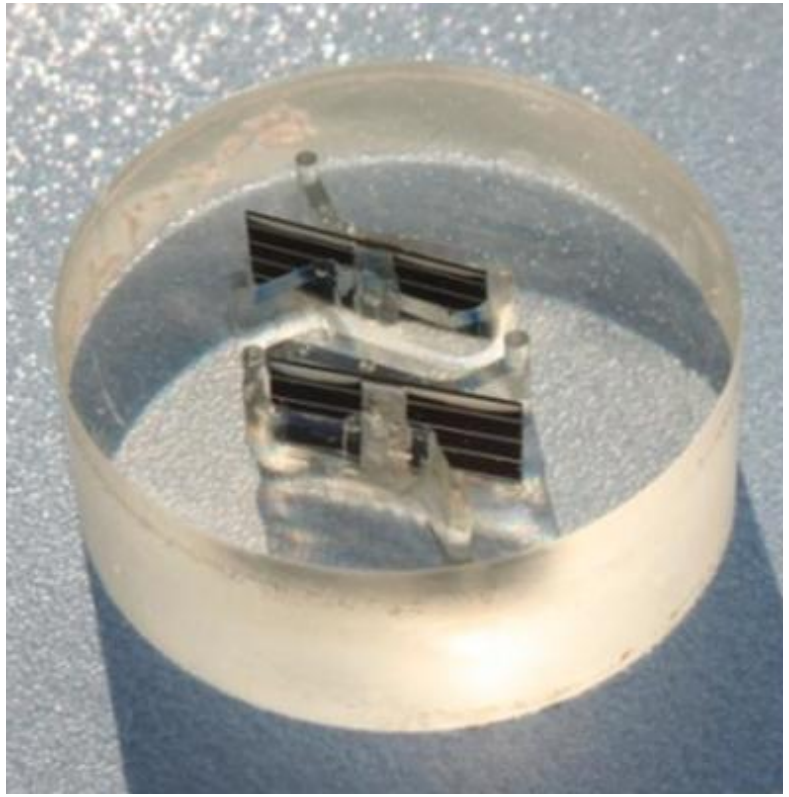




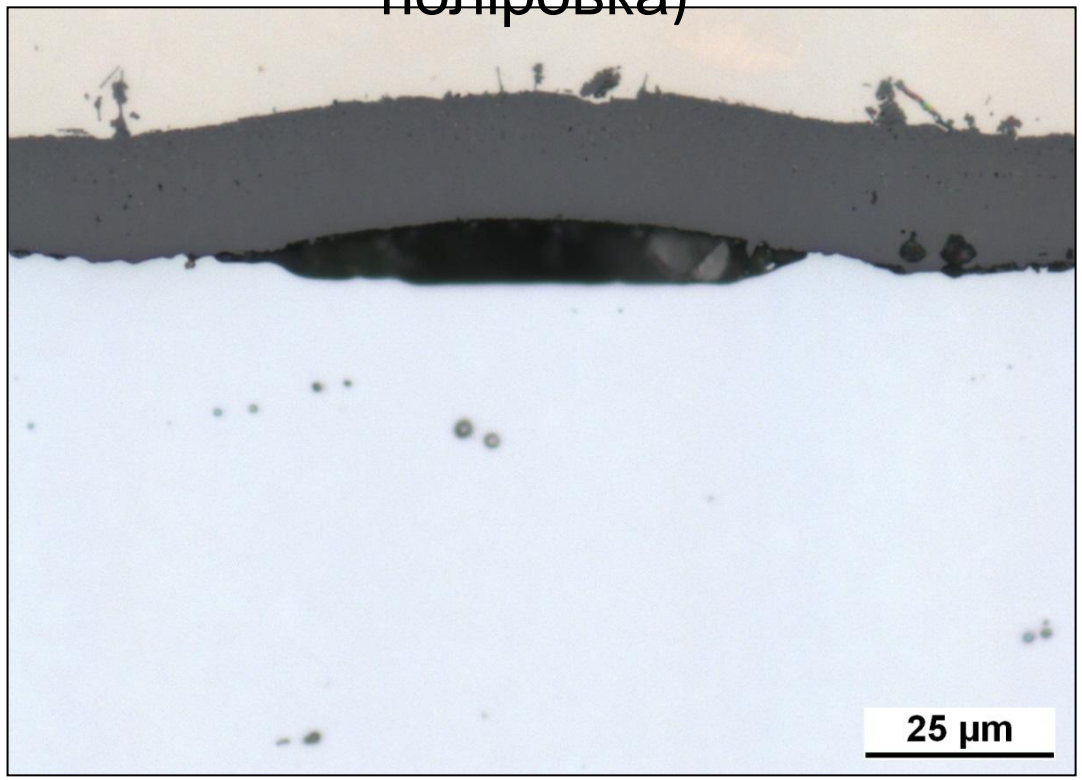
Обладнання для дослідження високотемпературної газової корозії під напруною

Виготовлення шліфів

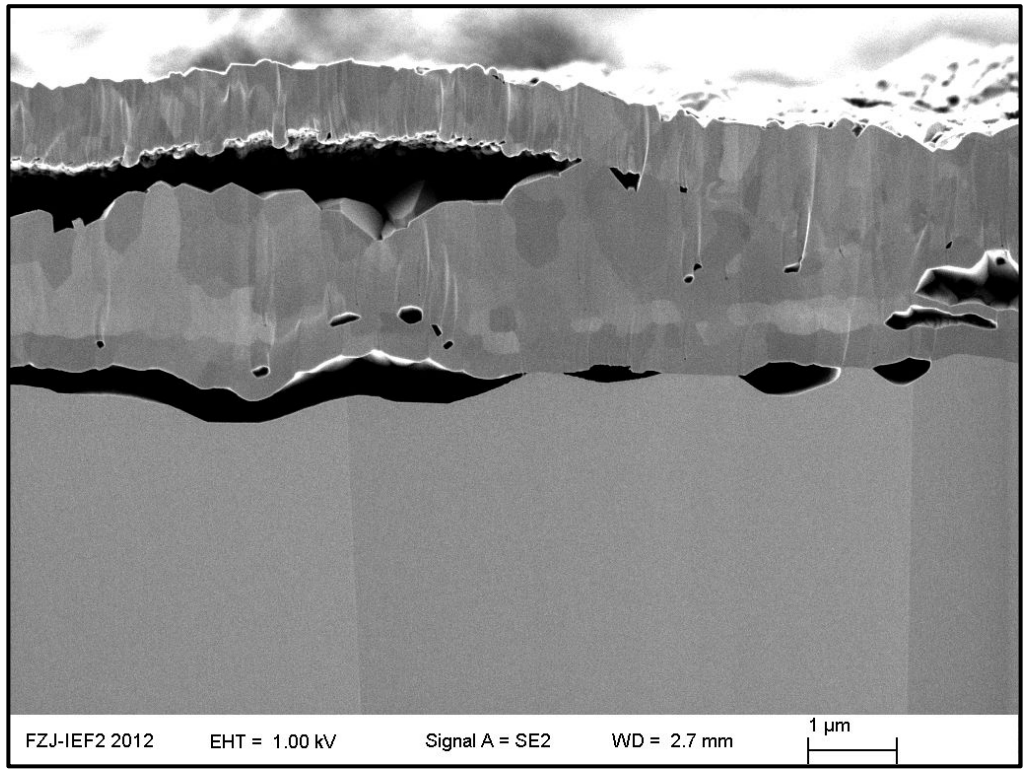




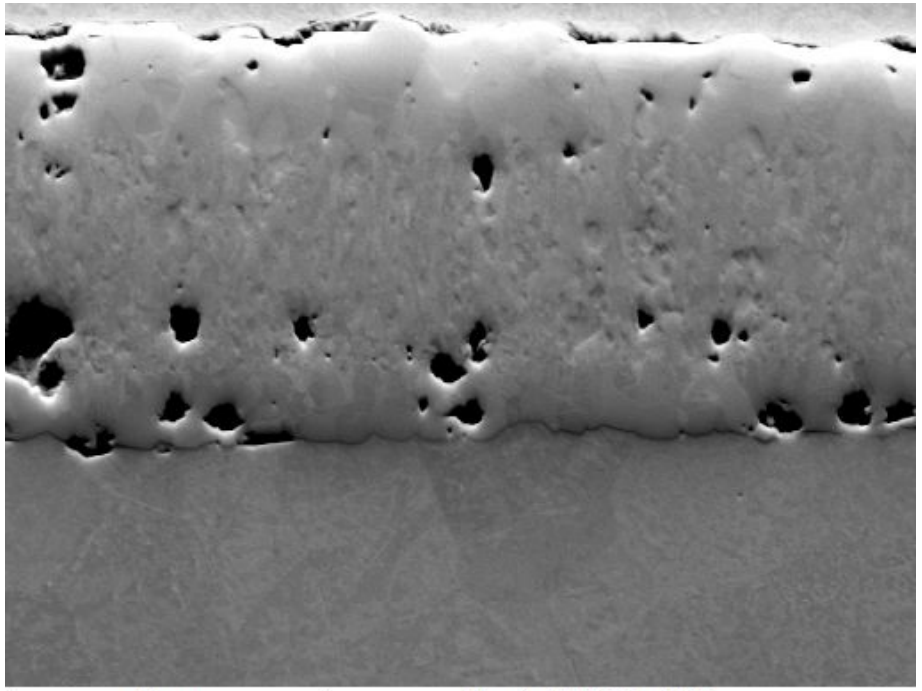
Оптична мікроскопія
(Механічна поліровка)



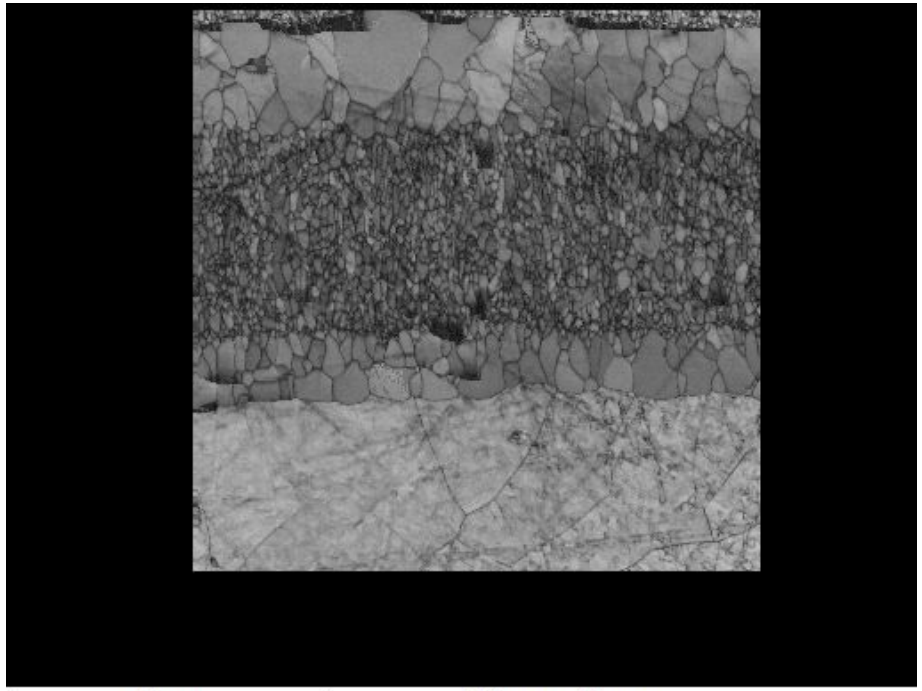
Електронна мікроскопія
(йонна поліровка)



Електронні мікрофотографії струкрури оксидної плівки

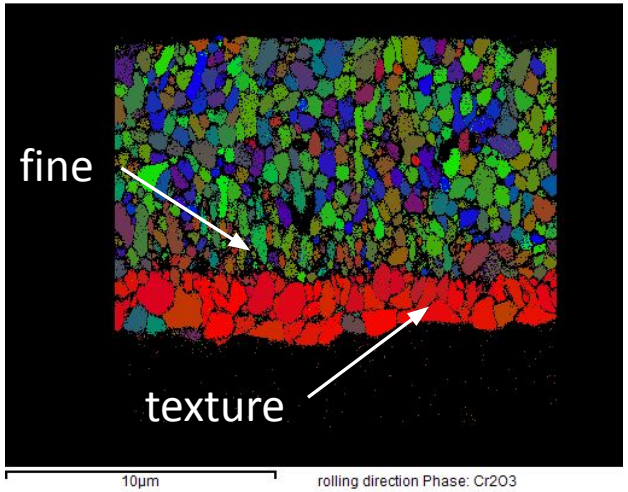


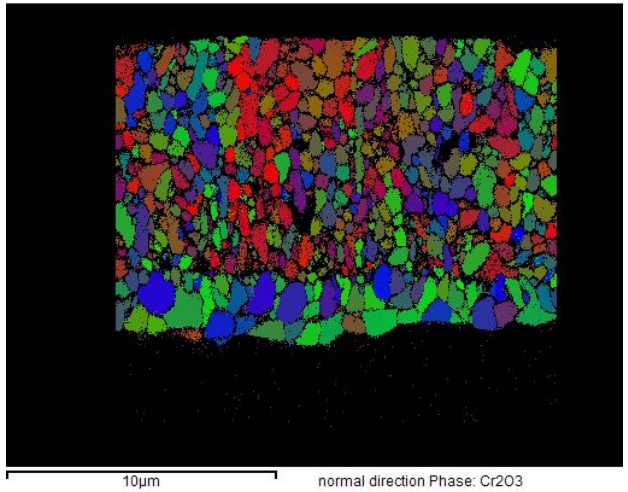
20μm Signal = FSE, EHT = 20kV

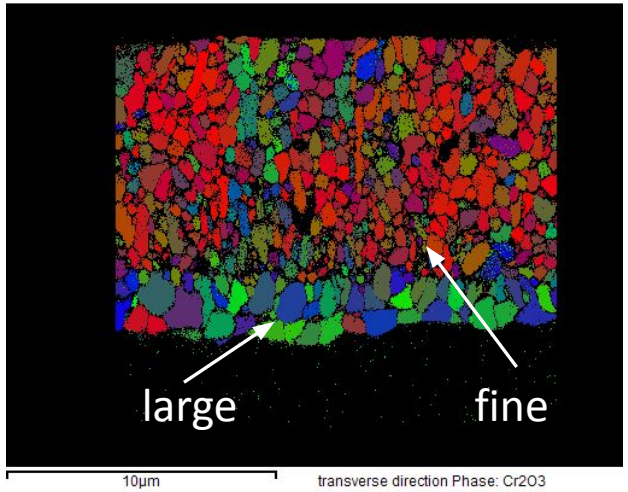


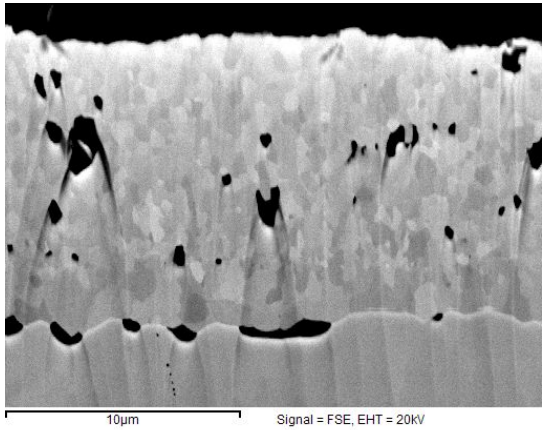
20μm Pattern quality map

SEM cross-sections of Cr99.95 (NER) after 24 h isothermal oxidation in Ar-1% O_2-2% D_2O at 1000°C

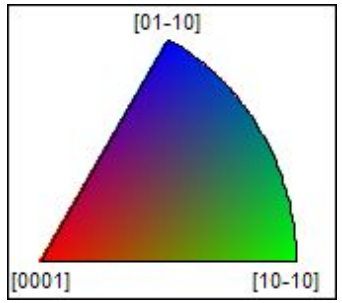


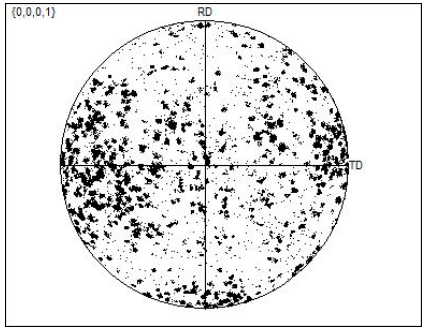


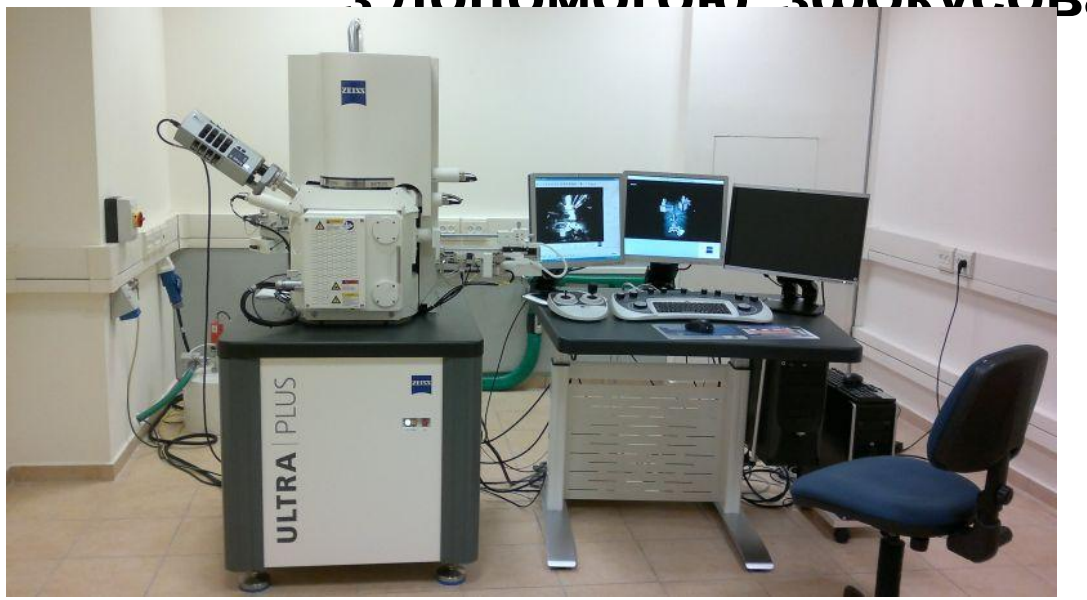
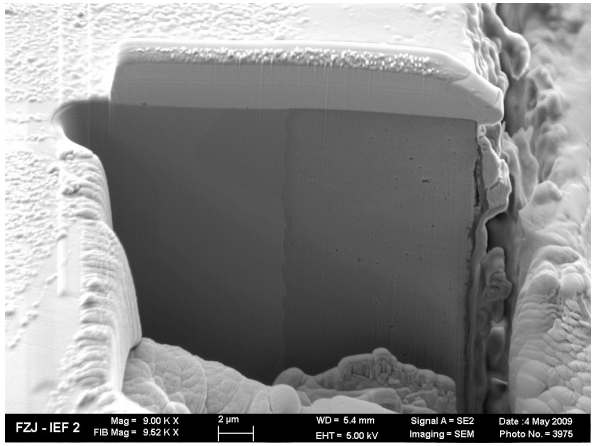
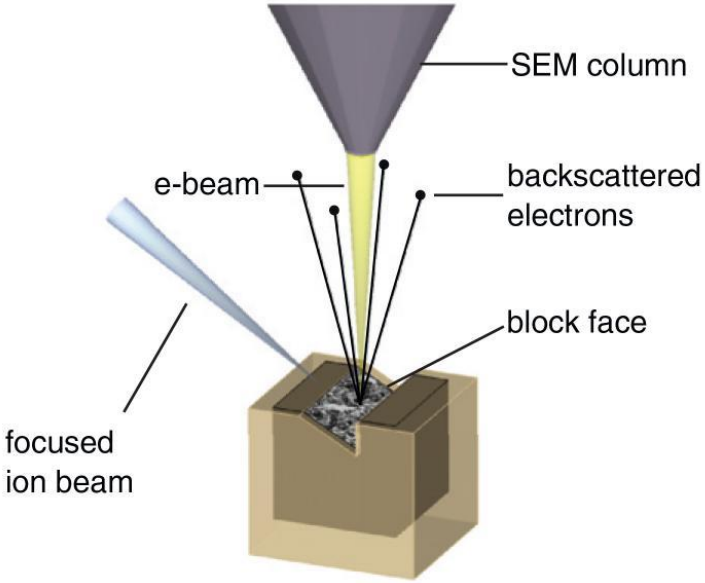




Selected phase: Cr2O3
Maximum residual error: 1.5
Minimum bands indexed: 5





Failed to access file
C:\Programme\INCA\Data\
Oxford Applikation.txt

Виготовлення зразків для електронного мікроскопу
з допомогою зфокусованного йонного пучка