

УДК 616.89:536.45

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Н. ФОКИН, Б. К. ОПАРА, Н. И. МЕДВЕДЕВА, Е. П. СЕРЕГИН

**ПАССИВАЦИЯ ХРОМИСТЫХ СТАЛЕЙ В УСЛОВИЯХ
ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИ 1020°**

(Представлено академиком В. И. Спицыным 6 V 1972)

Сродство металлов к кислороду, термодинамической характеристикой которого является величина изобарно-изотермического потенциала, отвечающего реакции окисления, возрастает с повышением парциального давления кислорода в атмосфере. Однако для некоторых металлов (Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Si, Zn) вблизи температуры плавления или возможного испарения было обнаружено, что с возрастанием парциального давления кислорода в атмосфере скорость окисления вначале увеличивается, а затем при достижении определенного критического давления кислорода резко уменьшается⁽¹⁾. Такое аномальное поведение металлов при окислении в газовой фазе с различным парциальным давлением кислорода Вагнер⁽²⁾ классификационно относит к понятию пассивности, как это имеет место в условиях электрохимической коррозии пассивирующихся металлов при увеличении анодного потенциала или эквивалентного увеличения концентрации окислителя в растворе.

Пассивация металлов при окислении, очевидно, может иметь место и при температуре значительно ниже температуры плавления или испарения металлов и их окислов, что практически используется для уменьшения угаря металла при отжиге хромоникелевых сталей путем регулирования коэффициента расхода воздуха при сжигании топлива^(3, 4).

В настоящем исследовании была сделана попытка оценить влияние хрома в двойной системе Fe — Cr на изменение скорости окисления в изотермических условиях (1020°C) при контролируемом изменении парциального давления кислорода в системе. Исследования проводили в замкнутой системе путем непрерывного взвешивания на чувствительных кварцевых пружинных термовесах. Чувствительность пружины $2,3 \cdot 10^{-5}$ г/дел. Образец помещали в реакционную трубу и из системы откачивали воздух при комнатной температуре до заданного давления кислорода. Затем печь, разогретую до температуры опыта, надвигали на трубу. Давление в системе поддерживали постоянным при помощи игольчатого натекателя. Перед испытанием образцы в форме пластиншлифовали, полировали, промывали дистиллированной водой, травили в 10% H_2SO_4 , тщательно промывали в дистиллированной воде, спирте. Изучали влияние парциального давления кислорода на скорость окисления сталей X25, X17, X5, X1,8 и Fe.

На рис. 1 представлена зависимость скорости окисления от парциального давления кислорода для 4 марок сталей и Fe по данным 3-часовых испытаний. Из данных рис. 1 следует, что скорость окисления Fe непрерывно увеличивается с ростом парциального давления кислорода. Для сталей X25, X17 скорость окисления в интервале давлений от $P_{O_2} = 160$ мм рт.ст. до 1 мм рт.ст. не зависит от P_{O_2} , а для сталей с содержанием хрома 5 и 1,8% эта зависимость имеет экстремальный характер с явно выраженным максимумом при парциальном давлении кислорода 60 и 90 мм рт.ст. соответственно. Повышение давления выше критического значения приводит к уменьшению скорости окисления в 1,4 и 1,6 раз соответственно. Обнаруженный эффект является стабильным во времени

и критическое давление кислорода, при котором наблюдается уменьшение скорости окисления, остается постоянным при изменении продолжительности испытания от 1 до 3 час.

Кинетические кривые окисления стали X5 показаны на рис. 2. Рост окисных пленок может быть выражен степенным законом $\dot{h}^n = k_{\text{ст}}$. Во всем исследованном диапазоне давлений n изменяется от 0,9 до 1,25, что указывает на кинетический контроль реакции.

Используя модель ионно-электронного механизма роста окисной пленки, процесс окисления можно представить как работу гальванического элемента, анодом которого служит граница раздела фаз металла — окисел, катодом — граница раздела фаз окисел — газ, а твердым электролитом —

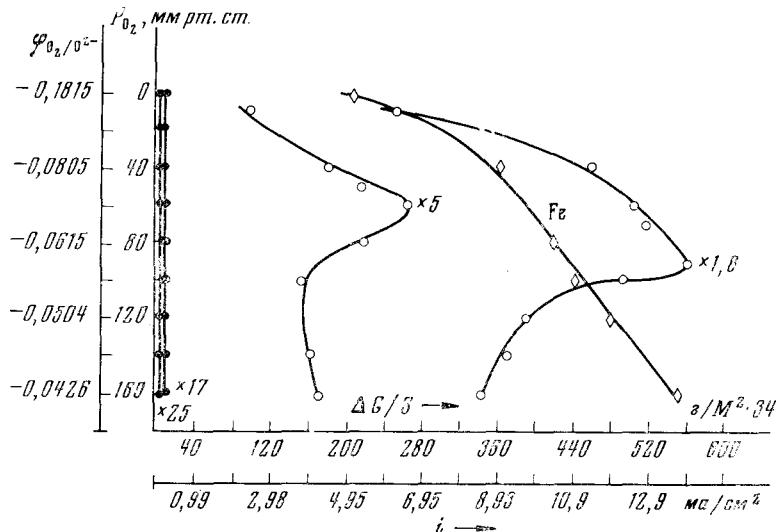


Рис. 1. Зависимость скорости окисления сталей X17, X25, X5, X18 и Fe от парциального давления кислорода при 1020°

образующийся окисел. Потенциал катодного процесса на границе раздела окисел — газ, отвечающий уравнению $2O^{2-} - 4e = O_2$, может быть выражен соотношением

$$\varphi_{O_2/O^{2-}} = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{O_2}}{[O^{2-}]}$$

Полагая, что активность ионов O^{2-} определяется степенью диссоциации твердого электролита и является постоянной величиной в изотермических условиях, принимается, что кислородному полезлементу отвечает обратимый потенциал:

$$\varphi_{O_2/O^{2-}} = \varphi_0 - \frac{RT}{nF} \ln a_{O^{2-}} + \frac{RT}{nF} \ln P_{O_2} = \varphi_0' + \frac{RT}{nF} \ln P_{O_2},$$

величина которой зависит лишь от P_{O_2} , а при $P_{O_2} = 1$ атм. условно может быть принята равной нулю ($\varphi_0' = 0$) $P_{O_2} = 1$ атм..

Учитывая данные (5) о том, что внедрение кислорода в решетку окисла для системы Fe — Cr при 1000° протекает относительно легко (с более низкой энергией активации по сравнению с энергией активации диффузии Fe в окисле), можно считать поляризаемость катодного процесса ионизации кислорода на границе раздела окисел — газ достаточно малой.

В исследованном интервале парциальных давлений кислорода от 1 до 160 мм рт.ст. относительное облагораживание потенциала катода и рост э.д.с. рассматриваемого гальванического элемента составляет 138 мв.

$$(\varphi_{O_2/O^{2-}})_{P_{O_2}=1 \text{ мм}} = -0,1815 \text{ в}, \quad (\varphi_{O_2/O^{2-}})_{P_{O_2}=160 \text{ мм}} = -0,0426 \text{ в};$$

$$(\Delta E_{Fe/FeO/O_2})_{P_{O_2}=1 \text{ мм}} = 0,738 \text{ в}, \quad (\Delta E_{Fe/FeO/O_2})_{P_{O_2}=160 \text{ мм}} = 0,876 \text{ в}.$$

Определение кажущегося поляризационного сопротивления, выполненное в частности для стали X1,8 в области активного (до достижения критического P_{O_2}) окисления, дало значение $R_{\text{каж}} = 8$ ом, что указывает на достаточную низкоомность изучаемой системы. Это позволяет представить рассматриваемую систему как низкоомный классический потенциостат с неполяризуемым катодом, для которого справедливо выражение:

$$\Delta E = \Delta\varphi_a + \frac{\Delta\varphi_{\text{к}} + \Delta\varphi_{\text{ом эл}} + \Delta\varphi_{\text{ом ион.}}}{\Sigma \Delta\varphi \rightarrow 0}$$

Из этого выражения следует, что процесс окисления протекает практически с полным анодным контролем (с основным торможением реакции на границе раздела металл — окисел). При этом мало-поляризуемый катод в первом приближении можно использовать как электрод сравнения.

Рассматривая анодную реакцию на сталях X1,8 и X5 при связанных потенциалах активного окисления в интервале от $(\varphi_{O_2/O^{2-}})_p | O_2 = 1 \text{ мм} = -0,1815$ в до $(\varphi_{O_2/O^{2-}})_{\text{кр}} = -0,0693$ в (для стали X5) и до $(\varphi_{O_2/O^{2-}})_{\text{кр}} = -0,0583$ в (для стали X1,8) как реакцию ионизации компонентов сплава и переход их (сolvатацию) в твердый окисный электролит, замедление скорости анодного процесса по достижении $P_{O_2}^{\text{кр}} | p$ (критического потенциала начала пассивации) рационально интерпретировать (по аналогии с пассивацией металлов в водных растворах электролитов) как результат реализации нового анодного процесса, следствием которого является формирование защитной пленки окиси хрома непосредственно на границе раздела металл — окисел. Предварительные расчеты показывают, что для высокохромистых сталей термодинамическая возможность анодного образования Cr_2O_3 (по суммарной реакции $2\text{Cr} + 3\text{FeO} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}$ при сопряженном катодном процессе $O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$, принимая $a_{[\text{Cr}]} = 1$ и $a_{[\text{O}^{2-}]} = 1$) способна проявляться при потенциале на 0,425 в более отрицательном, чем экспериментально фиксируемое для стали X5 значение потенциала начала пассивации относительно кислородного полуэлемента, рассматривающего одновременно в качестве вспомогательного электрода и неполяризованного электрода сравнения. При уменьшении содержания хрома в стали от 5 до 1,8% потенциал начала пассивации облагораживается на 11 мв, что находится в принципиальном соответствии с рассмотренными выше представлениями. Вместе с тем отсутствие сведений о коэффициенте активности хрома в сплаве и активности O^{2-} в окисле не позволяет более точно оценить расхождение между расчетными и экспериментальными данными по определению потенциала начала пассивации. Стали X17, X25 во всем интервале давлений от 160 до 1 мм рт. ст. находятся в состоянии оптимальной запасиванности. Для сталей X5 и X1,8 четко выявлена область активно-пассивного перехода по достижении $P_{O_2 \text{кр}}$ — характеристической величины, отвечающей потенциальному начала пассивации.

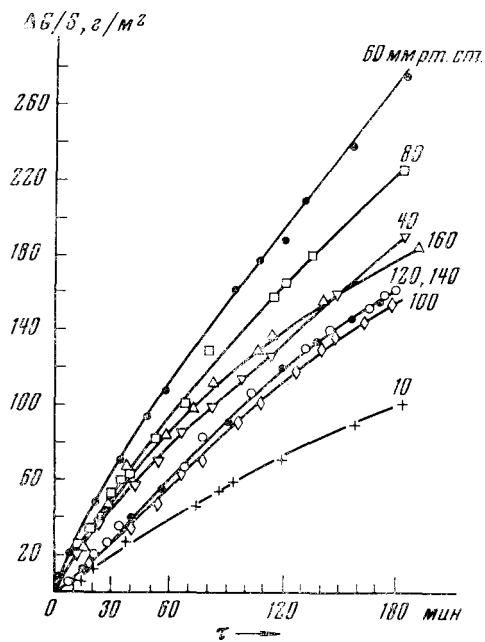


Рис. 2. Кинетика окисления стали X5 при различных парциальных давлениях кислорода при 1020°

Таким образом, по аналогии с пассивацией нержавеющих сталей в водных растворах электролитов, используя электрохимическую модель высокотемпературного окисления, можно выделить характерные области активного, переходного активно-пассивного состояния и область оптимальной запасиванности сплава в зависимости от диапазона значений парциального давления кислорода в системе.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
26 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ E. T. Turkdogan, J. Phys. Chem., **67**, 1647 (1963). ² C. Wagner, Corros. Sci., **5**, № 11 (1965). ³ А. А. Еремин, Н. П. Жук и др., Сборн. Коррозия и защита сталей, 1959. ⁴ О. В. Абрамов, Н. П. Жук, Сборн. Коррозия и защита конструкционных материалов, 1959. ⁵ C. Fujii, R. Menssner, J. Electrochem. Soc., **111**, 1215 (1964).