

УДК 616.89:536.45

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Н. ФОКИН, Б. К. ОПАРА, Н. И. МЕДВЕДЕВА, Е. Ц. 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<sup>(1)</sup>. Такое аномальное поведение металлов при окислении в газовой фазе с различным парциальным давлением кислорода Вагнер<sup>(2)</sup> классификационно относит к понятию пассивности, как это имеет место в условиях электрохимической коррозии пассивирующихся металлов при увеличении анодного потенциала или эквивалентного увеличении концентрации окислителя в растворе.

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

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 пластин шлифовали, 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  $\bar{h}^n = k_n \tau$ . 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 металл — окисел, катодом — граница раздела фаз окисел — газ, а твердым электролитом —

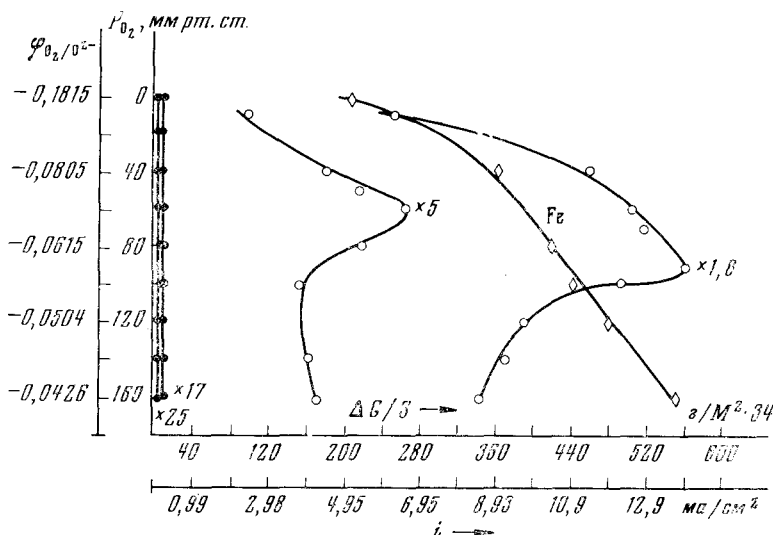


Рис. 1. Зависимость скорости окисления сталей X17, X25, X5, X1,8 и Fe от парциального давления кислорода при 1020°

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 полуэлементу 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 которого зависит лишь от  $P_{O_2}$ , а при  $P_{O_2} = 1$  атм. условно может быть принята равной нулю ( $\varphi'_0 = 0$ ) $_{P_{O_2}=1 \text{ атм.}}^{1020^\circ}$ .

Учитывая данные<sup>(5)</sup> 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 поляризуемость 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:

$$\Delta E = \Delta \varphi_a + \underbrace{+ \Delta \varphi_k + \Delta \varphi_{\text{ом эл}} + \Delta \varphi_{\text{ом ион}}}_{\Sigma \Delta \varphi \rightarrow 0}$$

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

Рассматривая анодную реакцию на сталях X1,8 и X5 при навязываемых 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 ( сольватацию) в твердый окисный электролит, замедление скорости анодного процесса по достижении  $P_{O_2}^{\text{кр}}$  (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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (по суммарной реакции  $2\text{Cr} + 3\text{FeO} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{Fe}$  при сопряженном катодном процессе  $\text{O}_2 + 4\text{e} \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ , 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, рассматриваемого одновременно в качестве вспомогательного электрода и неполяризуемого 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  $\text{O}^{2-}$  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 запассивированности. Для сталей X5 и X1,8 четко выявлена область активно-пассивного перехода по достижении  $P_{O_2}^{\text{кр}}$  — характеристической величины, отвечающей потенциалу начала пассивации.

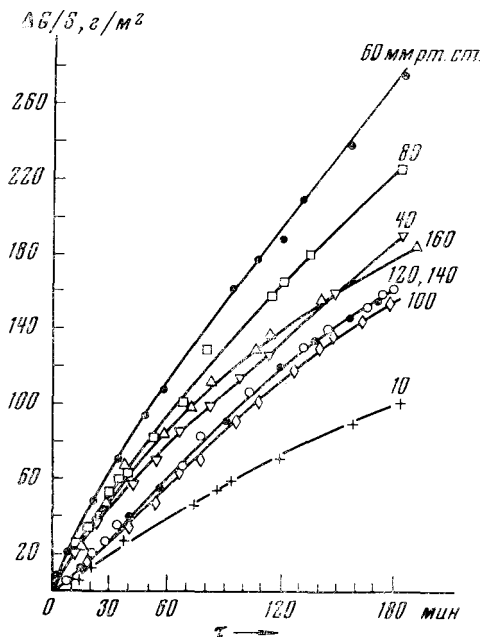


Рис. 2. Кинетика окисления стали X5 при различных парциальных давлениях кислорода при 1020°

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

Московский институт  
стали и сплавов

Поступило  
26 IV 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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