

УДК 616.89:536.45

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. К. ОПАРА, М. Н. ФОКИН, А. В. ВТУЛКИН, Г. А. КРАВЕЦКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В РАМКАХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ С УЧЕТОМ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 9 X 1973)

Рост окисной пленки на металлах при высоких температурах может быть представлен в соответствии с эквивалентной схемой (рис. 1а) как результат работы своеобразного гальванического элемента, внутренняя (перенос ионов) и внешняя (перенос электронов) цепи которого расположены в одной фазе — окисной пленке (¹⁻⁶). Электродвижущая сила (э.д.с.) E_0 такого элемента пропорциональна изменению изобарно-изотермического потенциала реакции образования окисла

$$E_0 = \Delta Z_T / n \cdot 23066, \quad (1)$$

где ΔZ_T — изменение изобарно-изотермического потенциала, кал; n — валентность металла в реакции окисления; 23066 — константа Фарадея, кал/в.

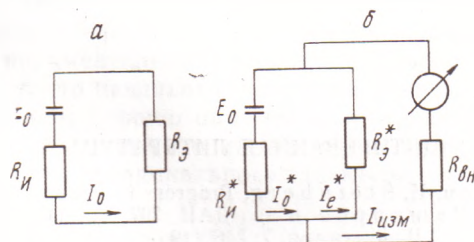


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема при нормальном окислении металлов (а) и окислении с подключенным токоизмерительным прибором (б)

А по э.д.с., измеренной на границах раздела окисной пленки в процессе окисления, определяют (^{7, 8}) характерные для данного окисла числа переноса ионов (t_n) и электронов (t_e)

$$E_{изм} = t_n E_0 = (I - t_e) E_0. \quad (2)$$

Величина тока в таком гальваническом элементе пропорциональна скорости окисления металла (¹⁻⁶) и определяется соотношением

$$I_0 = E_0 / (R_n + R_e), \quad (3)$$

где R_n — ионное, R_e — электронное сопротивление окисной пленки.

Обычно, считая систему неполяризуемой, для расчета скорости окисления металлов используют уравнение (3), определяя R_n и R_e по известным числам переноса t_n и t_e и величине удельной электропроводности окисной пленки σ , измеряемой в независимых опытах на специально изготовленных таблетках окислов, когда отсутствует граница раздела металл — окисел. С учетом поляризационных явлений на границах раздела фаз уравнение (3) примет такой вид:

$$I_0 = E_0 / (R + R_n + P_a), \quad (4)$$

где R — омическое сопротивление окисной пленки; P_k и P_a — поляризационное катодное и анодное сопротивление соответственно.

В настоящем исследовании на основании сравнения скорости «нормального» окисления и окисления при подключении к границе раздела металл — окисная пленка и окисная пленка — газ токоизмерительного прибора с низким внутренним сопротивлением была сделана попытка определения ионного и электронного сопротивлений окисной пленки в процессе ее роста применительно к окислению циркония в кислороде при 1400°C . В опытах фиксировали ток, протекающий через низкоомный ($R_{вн}=1$ ом) токоизмерительный прибор И-37, подключенный к окисляющемуся металлу, как это показано на рис. 1б, э.д.с., развиваемую в окисной пленке, изменение массы металла и толщины окисной пленки. Более подробно методика измерений описана ранее (^{10, 11}).

В соответствии с уравнением (3), с использованием закона Фарадея $\Delta m = I_0 \tau C$ (где Δm — увеличение массы металла за время окисления τ , C — электрохимический эквивалент) и соотношения $R_{и} t_{и} = R_{э} t_{э}$, ионное $R_{и}$ и электронное сопротивление $R_{э}$ окисной пленки определяется следующим образом:

$$R_{и} = E_0 t_{э} \tau C / \Delta m, \quad (4)$$

$$R_{э} = E_0 t_{и} \tau C / \Delta m. \quad (5)$$

Если $R_{и}$ и $R_{э}$ не зависят от протекающего через них тока, т. е. система металл — окисная пленка омическая, то подключение к ней внешнего сопротивления $R_{вн}$ должно изменить только электронное сопротивление $R_{э}$, которое в новых условиях будет равно:

$$R_{э}^* = R_{вн} R_{э} / (R_{э} + R_{вн}) = E_0 t_{и} \tau C R_{вн} / (E_0 t_{и} \tau C + \Delta m R_{вн}). \quad (6)$$

Суммируя $R_{и}$ (4) и $R_{э}^*$ (6), можно рассчитать ожидаемое общее сопротивление $(R_{общ}^*)_{расч}$ системы металл — окисная пленка при подключенном токоизмерительном приборе, а затем и коррозионный ток I_0^* , подставив $(R_{общ}^*)_{расч}$ в уравнение (3). Рассчитанные по уравнениям (3) — (6) значения $R_{и}$, $R_{э}$, $R_{э}^*$, $R_{общ}^*$, $R_{общ}$ и I_0^* при окислении циркония в течение 10 мин. в кислороде при 1400° приведены в табл. 1.

Ожидаемое (из предположения, что система металл — окисная пленка является омичной) значение $(R_{общ}^*)_{расч}$ существенно выше значения $(R_{общ})_{эксп}$, получаемого из экспериментальных данных, а расчетное увеличение скорости окисления при подключении к образцу токоизмерительного прибора существенно ниже экспериментально наблюдаемого и составляет всего 2,1%. Рассчитаем сопротивления $R_{и}^*$ и $R_{э}^*$, исходя из предположения, что они зависят от величины протекающего через них коррозионного тока I_0^* , т. е. являются поляризуемыми.

Предполагая, что закон Фарадея выполняется и при окислении с подключенным токоизмерительным прибором для $R_{э}^*$, принимая во внимание соотношения $I_0^* = I_{изм} R_{вн} / R_{э}^*$ и $I_0^* = I_0 + I_{изм}$, получим

$$R_{э}^* = I_{изм} \tau C R_{вн} / (\Delta m^* - I_{изм} \tau C). \quad (9)$$

В соответствии с эквивалентной схемой для I_0^* должно быть справедливо

$$I_0^* = E_0 / [R_{и}^* + R_{э}^* R_{вн} / (R_{э}^* + R_{вн})]. \quad (10)$$

Подставляя $R_{э}^*$ из (9) в (10), для $R_{и}^*$ получим

$$R_{и}^* = (E_0 \tau C - I_{изм} R_{вн} \tau C) / \Delta m^*. \quad (11)$$

Рассчитанные по уравнениям (7) — (11) значения $R_{и}^*$, $R_{э}^*$, $(R_{общ}^*)_{расч}$, $(I_0^*)_{расч}$ приведены в табл. 1. При использовании предлагаемой методики расчета наблюдается практически полное соответствие экспериментальных и расчетных данных (см. табл. 1), что обусловлено учетом изменения па-

дения напряжения (поляризации) на электронном и ионном сопротивлении системы металл — окисная пленка при подключении внешнего сопротивления.

Относительное возрастание скорости окисления циркония при подключении к исследуемой системе низкоомного измерительного прибора не соответствует величине шунтирующего внешнего тока, а значительно превышает ее, что свидетельствует о заметной интенсификации самоокисления

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные электрохимические параметры системы металл — окисная пленка при окислении циркония в кислороде при 1400° С в течение 10 мин.

Параметры	Нормальное окисление	Окисление с подключением токонизмерительным прибором $R_{вн} = 1 \text{ ом}$
-----------	----------------------	--

Экспериментальные данные

Площадь образца, см ²	11,33	11,33
Толщина окисной пленки, мм	0,0203	0,0221
Увеличение массы образца, г	0,4679	0,5092
Увеличение скорости окисления, %	—	8,8
Э.д.с. E_0 , в	2,049	2,049
$i_{из} = E_{изм}/E_0$	0,32	—
$I_0 = \Delta m/\tau C$, а	9,407	10,237
$(R_{общ})_{экс} = E_0/I_0$, ом	0,2178	0,2001
Измеряемый ток $I_{изм}$, а	—	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Коэффициент отрицательного разностного эффекта $(\Delta I_0 - I_{изм})/I_{изм}$	—	552,3

Расчетные данные в рамках электрохимической модели без учета поляризационных явлений

$R_{и}$, ом	0,1481	
$R_{э}$, ом	0,0697	
$R_{э}^*$, ом		0,0652
$R_{общ}^*$, ом		0,2133
I_0^* , а		9,608
Увеличение скорости окисления, %		2,1

Расчетные данные в рамках электрохимической модели с учетом поляризационных явлений

$R_{и}$, ом	0,1481	
$R_{э}$, ом	0,0697	
$R_{и}$, ом		0,2002
$R_{э}$, ом		$0,1465 \cdot 10^{-3}$
$R_{общ}^*$, ом		0,2003
I_0 , а		10,227
Увеличение скорости окисления, %		8,7

циркония в рассматриваемом гальваническом элементе при дополнительном контактировании внешней поверхности окисного слоя с платиновым прижимным катодом.

Используя в качестве количественного критерия применяемый в теории электрохимической коррозии коэффициент отрицательного эффекта (в данном случае величину $(\Delta I_0 - I_{изм})/I_{изм}$), удается определить числовое его значение равное 552,3*, в отличие от известных числовых значений этого коэффициента, лишь в пределе приближающихся к единице для «классических» многоэлектродных систем в водных растворах электролитов.

Необычно высокое нарастание скорости самоокисления циркония при подключении внешнего шунта естественно связать с особенностями изменения смешанной электронно-дырочной проводимости в рассматриваемом твердом окисном электролите. Как известно, при окислении циркония

образуется окисная пленка, внутренние слои которой отвечают составу ZrO и обладают n -проводимостью, а внешние слои отвечают составу $ZrO_{2+\delta}$ и обладают p -проводимостью (¹¹). В свою очередь, шунтирование p - n -перехода внешним металлическим проводником, благодаря снижению величины объемного заряда по обе стороны от границы раздела, способно содействовать многократному возрастанию как электронной, так и дырочной проводимости в окисле.

Наблюдаемое уменьшение величины R_s от $0,0697$ до $0,1465 \cdot 10^{-3}$ ом (при шунтировании) следует связать не с увеличением подвижности основных токоносителей в окисле, а с ростом их концентрации, пропорциональной величине шунтирующего тока. В итоге падение напряжения в окисле, приходящееся на $R_{и}$, возрастает на 30% и становится практически полностью доминирующим, т. е. систему можно рассматривать как короткозамкнутую (по электронно-дырочной проводимости).

Однако с ростом тока (эквивалентным увеличению скорости самоокисления) обобщенная величина $R_{и}$ (т. е. внутреннее сопротивление), в слагаемые которой входят катодное и анодное поляризационные сопротивления, проявляет тенденцию к увеличению (на 30%) (а не к уменьшению, как это типично для поляризационных сопротивлений, подчиняющихся уравнению Тафеля).

Увеличение поляризационного сопротивления с ростом перепада электродных потенциалов специфично при проявлении пассивности, т. е. характеризует торможение протекания анодного процесса. Торможение элементарного анодного акта формирования окисной пленки на цирконии связывается с низкой концентрацией неосновных токоносителей — дырок во внутреннем n -проводящем подслое окислы.

Московский институт
стали и сплавов

Поступило
24 IX 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ T. R. Hoar, L. E. Price, Trans. Farad. Soc., **34**, 867 (1938). ² W. Yost, Diffusion in Solids, Liquides and Gases, 1952. ³ F. A. Kröger, The Chemistry of Imperfect Crystals, Amsterdam, 1964. ⁴ Н. Д. Томашов, Теория коррозии и защиты металлов, Изд. АН СССР, 1959. ⁵ К. Хауффе, Реакции в твердых телах и на их поверхности, ч. II, ИЛ, 1963. ⁶ П. Кофстад, Высокотемпературное окисление металлов, М., 1969. ⁷ C. Wagner, Zs. phys. Chem., **21B**, 25 (1933). ⁸ C. Wagner, Zs. Electrochem., **60**, 4 (1956). ⁹ P. J. Schirwington, B. Cox, J. Nuclear Materials, **35**, 211 (1970). ¹⁰ Б. К. Опара, А. В. Втулкин и др., Защита металлов, **9**, 131 (1973). ¹¹ Б. К. Опара, М. Н. Фокин и др., Защита металлов, **9**, 407 (1973).