

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского**

# Исследование стойкости сталей к высокотемпературному окислению

Практикум

Рекомендовано методической комиссией физического факультета для  
студентов ННГУ, обучающихся по направлениям подготовки  
03.03.02 «Физика» и 03.04.02 «Физика»

Нижегород  
2020

УДК 620.193(076.5)  
ББК 34.204.3я73-4  
И 88

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ  
ОКИСЛЕНИЮ : практикум / Н. А. Козлова, А. В. Нохрин, М. К. Чегуров,  
В. Н. Чувильдеев. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2020. - 36 с.

Рецензент: канд. физ.-мат.наук, с.н.с. НИФТИ ННГУ Е.С. Смирнова

В настоящем пособии изложены основные представления о механизмах газовой коррозии конструкционных металлов и сплавов, приведены сведения об основных закономерностях процессов высокотемпературного окисления сталей, необходимые для выполнения экспериментальной части работы и теоретического анализа полученных экспериментальных результатов. Во второй части пособия приведено краткое описание лабораторных работ по исследованию стойкости конструкционных материалов к высокотемпературному окислению.

Учебно-образовательной целью практикума является развитие у студентов навыков решения сложных научно-исследовательских задач в междисциплинарных областях материаловедения, для успешного освоения которых необходимо привлечение подходов физики и химии материалов.

Практикум предназначен для студентов старших курсов кафедры физического материаловедения ННГУ, изучающих дисциплины «Методы коррозионных испытаний», «Спецпрактикум по методам коррозионных испытаний».

Ответственный за выпуск:  
председатель методической комиссии физического факультета ННГУ,  
к.ф.-м.н., доцент **А.А. Перов**

© Национальный исследовательский  
Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского, 2020

# Оглавление

|   |    |
|---|----|
| 1. Теоретические представления о газовой коррозии .....                                 | 4  |
| Линейный закон роста пленок.....  | 17 |
| Параболический закон роста пленок.....  | 19 |
| Сложные законы роста пленок .....   | 20 |
| Параметры жаростойкости металлов.....   | 21 |
| 2. Теории жаростойкого легирования.....   | 23 |
| 2.1 Теория Вагнера и Хауффе.....  | 23 |
| 2.2 Теория Смирнова и Томашова .....  | 24 |
| 2.3 Теория Архарова.....  | 25 |
| 3. Экспериментальная (практическая) часть .....   | 26 |
| 3.1 Подготовительная часть работы.....  | 26 |
| 3.2 Подготовка образцов для проведения исследований.....                                | 26 |
| 3.3 Проведение исследований.....  | 27 |
| 3.4 Оформление отчетных материалов .....  | 31 |
| 4. Контрольные вопросы .....  | 32 |
| Список литературы .....   | 33 |
| Приложение 1. Протокол испытаний на стойкость<br>к высокотемпературному окислению ..... | 34 |
| Приложение 2. Титульный лист отчета .....   | 35 |

# 1. Теоретические представления о газовой коррозии

Химической коррозией называется процесс самопроизвольного разрушения металлов под действием сухих газов и неэлектролитов<sup>1</sup>. Наиболее распространенным случаем химической коррозии является газовая коррозия под действием воздуха, при которой основным окислителем является кислород. В качестве дополнительных окислителей в воздухе могут присутствовать сероводород, диоксид серы и др.

Многие реакции, протекающие при коррозии, являются обратимыми. Законы термодинамики дают возможность определить вероятность образования соединений в тех или иных условиях.

Для определения состояния вещества в термодинамике используют такие понятия, как внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), изобарно-изотермический потенциал (G) и химический потенциал ( $\mu$ ).

В общем случае, изменение внутренней энергии в процессе связано с количеством выделяемой теплоты (Q) и величиной совершаемой системой работы (A):

$$\Delta U = Q - A. \quad (1)$$

В случае химической реакции, протекающей при постоянном объеме (V) системы, изменение внутренней энергии равно взятому с обратным знаком тепловому эффекту реакции. Тепловым эффектом химической реакции называется количество теплоты, выделившееся (или поглотившееся) в ходе реакции.

Энергия вещества при постоянном давлении (P) характеризуется энтальпией, которая больше внутренней энергии на величину работы, которую может совершить система при постоянном давлении:

$$H = U + PV. \quad (2)$$

При постоянном давлении и условии, что в ходе процесса совершается только работа расширения:

$$A = P\Delta V \text{ или} \quad (3)$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (4)$$

Из уравнений (1)-(4) следует, что величина энтальпии при постоянном давлении равна  $\Delta H_p = -Q$ . Тепловой эффект химической реакции, имеет тот же смысл, что и количество теплоты, но имеет противоположный знак: если энергия выделяется из системы, окружающая среда её получает и греется, а система энергию теряет.

---

<sup>1</sup> Неэлектролиты – вещества непроводящие электрический ток

В химических реакциях, идущих при постоянном давлении, одновременно изменяется энтропия и энтальпия, а процесс протекает в направлении, при котором уменьшается общая движущая сила реакции (свободная энергия Гиббса или изобарный потенциал -  $\Delta G$ ). Изобарный потенциал является свойством вещества, выражающим одновременно как его энтальпию, так и присущую ему энтропию (степень беспорядка).

Как известно, основное уравнение термодинамики имеет вид:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (5)$$

где  $T$  - температура,  $\Delta S$  - энтропия.

Энергия Гиббса связана с константой равновесия ( $K$ ) простым соотношением:

$$\Delta G = -RT \ln(K). \quad (6)$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная.

Самопроизвольный изобарно-изотермический процесс сопровождается убылью энергии Гиббса, то есть при данных условиях, если  $\Delta G < 0$ , то процесс газовой коррозии возможен. Если же  $\Delta G > 0$ , то процесс газовой коррозии невозможен. При  $\Delta G = 0$  система будет находиться в равновесии.

*Константа химического равновесия* характеризует состояние химического равновесия - такое состояние обратимой химической реакции, при котором с течением времени не происходит изменения концентраций реагирующих веществ в реакционной смеси.

Для реакции вида  $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ , величина константы химического равновесия может быть вычислена по следующей формуле:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (7)$$

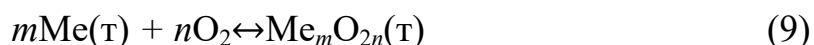
где  $C_i$  - концентрации компонентов в *равновесной* идеальной смеси,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  - стехиометрические коэффициенты соответствующей реакции.

Отметим, что константа химического равновесия может быть выражена через равновесные парциальные давления  $P_i$  компонентов:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (8)$$

Термодинамическая возможность (или невозможность) протекания реакции, в том числе в процессе коррозии, определяется по величине изменения свободной энергии системы при протекании химической (коррозионной) реакции. Однако, в практических условиях (применительно к случаю окисления металлов), подобное суждение более просто и удобно может быть сделано на основании сопоставления упругости диссоциации продукта реакции окисления и парциального давления кислорода в газовой фазе.

В случае наиболее распространенного процесса газовой коррозии металлов – реакции окисления металла:



протекающей при  $P, T = \text{const}$ .

В газовой атмосфере, содержащей кислород, уравнение для свободной энергии Гиббса примет вид:

$$\Delta G = -RT \ln \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{MeO}_2}} \right). \quad (10)$$

Выражая изменение энергии Гиббса через величины равновесного  $P'_{\text{O}_2}$  и парциального  $P_{\text{O}_2}$  давлений кислорода, получим:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{1}{P'_{\text{O}_2}} - RT \ln P_{\text{O}_2} = -RT \ln \frac{P_{\text{O}_2}}{P'_{\text{O}_2}} \quad (11)$$

Уравнение позволяет оценить возможность протекания процесса окисления. Если  $P_{\text{O}_2} > P'_{\text{O}_2}$ , то процесс окисления в этих условиях, так как в этих условиях  $\Delta G < 0$ . Если  $P_{\text{O}_2} < P'_{\text{O}_2}$ , то окисление не возможно ибо при этом  $\Delta G > 0$ , реакция будет протекать в обратном направлении - окисел будет диссоциировать (разлагаться) на чистый металл и кислород.

Этот принцип используют для предотвращения газовой коррозии в ряде технологических операций, например в металлургии. Снижая парциальное давление  $P_{\text{O}_2}$  в газовой среде, предохраняют металл от окисления при высоких температурах.

В природных условиях большинство металлов находятся в связанном состоянии в виде окислов и солей. Следовательно для них это состояние является термодинамически наиболее устойчивым. Под действием кислорода воздуха на поверхности металла протекает гетерогенная химическая реакция в результате которой на металле появляются продукты коррозии в виде пленки оксидов (другие окислители приводят к образованию солевых пленок). Важно отметить, что скорость коррозии зависит от свойств формирующихся продуктов коррозии. Свойства образующихся при коррозии оксидов и солевых пленок, в свою очередь, определяются тремя основными факторами: номером корродирующего металла в периодической системе Менделеева, температурой коррозии и составом коррозионной среды.

Одним из характерных отличий процесса химической коррозии от процесса электрохимической коррозии, является образование продуктов химической коррозионной реакции непосредственно на тех участках металлической поверхности, которые вступают в реакцию. Дальнейший рост пленки при таком механизме коррозии уже будет зависеть от возможности проникновения через пленку коррозионных агентов, например, кислорода.

В соответствии с [3], окисление металла протекает в несколько стадий:

1. Ионизация металла и переход его в форме ионов и электронов в слой оксида.
2. Диффузия ионов металла  $Me^{n+}$  в слое оксида.
3. Перенос кислорода из газового потока к поверхности оксида.
4. Адсорбция кислорода на поверхности.
5. Превращение адсорбированного кислорода в ион  $O^{2-}$ .
6. Диффузия ионов кислорода  $O^{2-}$  в слое оксида.
7. Реакция образования оксида.

Отметим, что в общем случае, все стадии процесса протекают последовательно, а скорость (интенсивность) процесса окисления определяется скоростью (интенсивностью) самой медленной стадии.

Остановимся более подробно на некоторых стадиях процесса химического окисления металла.

*Адсорбцией* называется изменение концентрации вещества на границе раздела фаз. Адсорбционное равновесие, т.е. равновесное распределение вещества между пограничным слоем и граничащими фазами, является динамическим процессом, который характеризуется высокой скоростью протекания, который приводит к быстрому установлению равновесия.

Как известно, частицы, находящиеся на поверхности твердого тела, обладают избыточной энергией. За счет этого молекулы окружающей среды притягиваются к металлу и концентрируются на его поверхности. Этот процесс протекает самопроизвольно и с положительным тепловым эффектом (с выделением тепла).

Различают два вида адсорбции: физическую и химическую.

Физическая адсорбция обусловлена ванн-дер-ваальсовскими силами, поэтому энергия связи между молекулами адсорбата и поверхностью металла не велика (~40-50 кДж/моль). Физическая адсорбция наиболее отчетливо проявляется при низких температурах, близких к температурам конденсации адсорбата.

Химическая адсорбция (или хемосорбция) – это процесс адсорбции, сопровождающийся химической реакцией между молекулами адсорбированного вещества и металлом. Связь, возникающая между металлом и окислителем, имеет ионный характер. Энергия такой связи между атомами составляет ~150-160- кДж/моль. Металл отдает атому адсорбированного вещества электроны. Процесс хемосорбции протекает очень быстро (доли секунды). Внешняя поверхность образовавшейся адсорбированной пленки при этом заряжается отрицательно, а внутренняя — положительно.

Адсорбция может быть мономолекулярной и полимолекулярной. Мономолекулярная адсорбция подразумевает под собой образование мономолекулярного адсорбированного слоя, наблюдается при хемосорбции, физической адсорбции газов при небольших давлениях и температурах выше критической (в отсутствие конденсации на поверхности адсорбента), а также при адсорбции из растворов. Довольно точно описывается теорией Лангмюра. В данной теории используется представление об адсорбции как о квазихимической реакции между адсорбатом и адсорбционными центрами поверхности адсорбента. Адсорбционная теория Лангмюра позволяет учесть ограниченность поверхности адсорбента, которая приводит к адсорбционному насыщению по мере увеличения концентрации адсорбата. Положение об ограниченности поверхности адсорбента является основным в теории Лангмюра и уточняется следующими допущениями:

1) адсорбция локализована (молекулы не перемещаются по поверхности) на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует только с одной молекулой адсорбата; в результате образуется мономолекулярный слой;

2) адсорбционные центры энергетически эквивалентны - поверхность адсорбента эквипотенциальна;

3) адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом.

Современная обобщенная теория полимолекулярной адсорбции получила название **теории БЭТ** (по фамилии авторов - Брунауэра, Эммета и Теллера).

Основные положения теории БЭТ:

1) На поверхности адсорбента имеется определенное число равноценных в энергетическом отношении активных центров (поверхность однородна, все активные центры одинаковой силы).

2) Взаимодействие соседних адсорбированных молекул в первом и последующих слоях отсутствуют.

3) Каждая молекула предыдущего слоя представляет собой возможный активный центр для адсорбции молекулы следующего адсорбционного слоя (адсорбция многослойна).

4) Первый слой адсорбата образуется в результате действия сил Ван-дер-Ваальса между адсорбентом и адсорбатом, последующие в результате конденсации.

5) Все молекулы во втором и более далеких слоях ведут себя подобно молекулам жидкости.

6) Возможно построение последующих слоев при незаполненном первом.



В случае полимолекулярной адсорбции на поверхности адсорбента образуется несколько слоев адсорбированного материала (вещества). Слои адсорбата в большинстве случаев распределяются по поверхности неравномерно - на некоторых участках поверхности их может быть два или три слоя, и одновременно могут остаться участки, закрытые монослоем или совсем свободные от адсорбата (рис. 1).

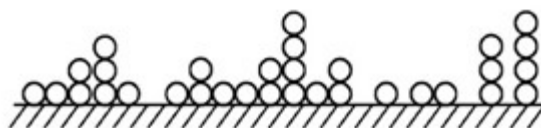


Рисунок 1 – Схема заполнения поверхности металла адсорбированным веществом по теории БЭТ

Таким образом, адсорбированная фаза может быть представлена как совокупность адсорбционных комплексов – цепей молекул, первая из которых связана с поверхностью адсорбента. Все эти цепи энергетически не взаимодействуют друг с другом.

Молекулы  $O_2$  адсорбируются на поверхности металла обратимо. Количество адсорбата на единицу поверхности возрастает с увеличением соотношения  $P_{O_2}/P_S$ , где  $P_{O_2}$  - давление кислорода над адсорбатом, а  $P_S$  - давление насыщенного пара кислорода при изучаемой температуре.

Первоначально происходит мономолекулярная адсорбция, а начиная с некоторого значения  $P_{O_2}/P_S$ , имеет место полимолекулярная физическая адсорбция.

Скорость адсорбции, как правило, увеличивается с повышением температуры, но падает со временем. На рисунке 2 приведены кинетические кривые адсорбции кислорода на серебре.

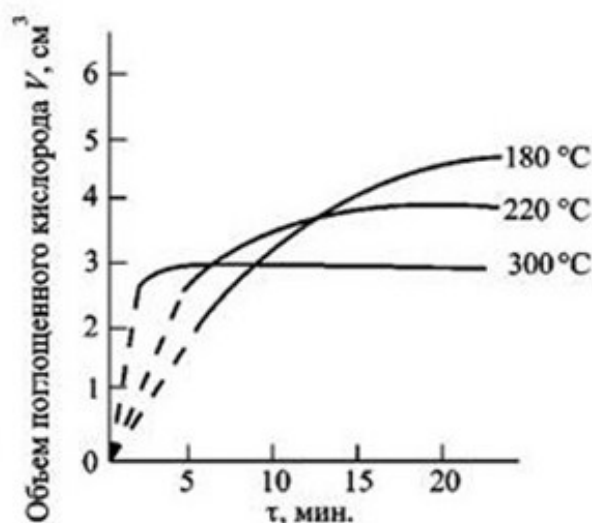


Рисунок 2 - Кинетика адсорбции кислорода на серебре при различных температурах ( $P_{O_2} = 200$  мм.рт. ст.)[1]

Существует мнение, что первоначально на поверхности металла образуется адсорбционный слой, который позже превращается в слой оксида.

Первые порции кислорода поглощаются с выделением значительного количества теплоты и, следовательно, с понижением изобарного потенциала  $\Delta G$ , т.е. самопроизвольно. Тепловой эффект адсорбции кислорода имеет тот же порядок, что и теплота образования оксида, поэтому адсорбцию кислорода можно рассматривать как химическое взаимодействие  $O_2$  с поверхностью металла.

Химическая связь между адсорбированным кислородом и металлом имеет ионный характер. Считается, что пока на поверхности имеется только монослой кислорода, образование оксида как новой фазы не происходит. Оксид будет сформирован в том случае, когда взаимное расположение катионов металла и анионов  $O^{2-}$  будет отвечать структуре кристаллической решетки оксида. Переход от хемосорбированного слоя кислорода к оксиду происходит легче, если существует кристаллохимическое соответствие между решетками металла и оксида и расстояние между ионами металла в оксиде и в решетке металла близки.

В некоторых случаях, адсорбированные ионы  $O^{2-}$  могут проникать под поверхность металла и формировать оксид в глубине. Схемы строения хемосорбированного слоя и оксида металла представлены на рисунке 3.

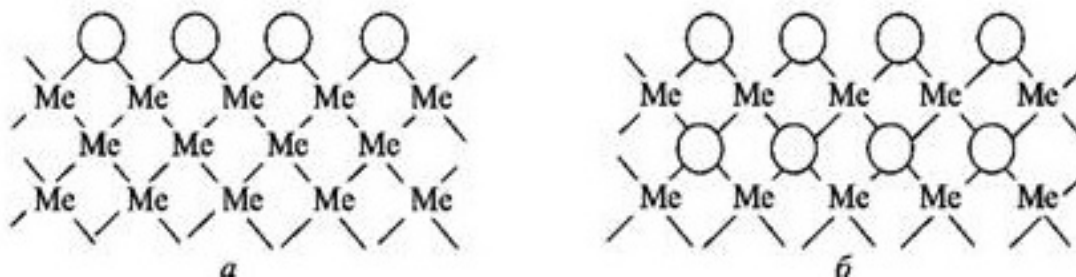


Рисунок 3 - Схема строения слоя хемосорбированного кислорода на металле (а) и строение оксида (б) (Me - металл, O – кислород)

Образование хемосорбированного слоя кислорода происходит быстро. Стадия проникновения ионов кислорода вглубь и образование оксида протекает обычно на несколько порядков ( $10^4$ - $10^5$  раз) более медленно.

Таким образом, самыми медленными процессами, обуславливающими суммарную скорость окисления, могут являться стадии диффузии ионов металла и ионов кислорода в слое оксида.

Зона роста пленки связана со скоростью движения частиц (ионов или атомов металла, ионов кислорода). Если превалирует скорость диффузии ионов или атомов металла, то образование новых слоев оксида происходит на внешней поверхности пленки. Если сквозь пленку диффундирует, главным

образом, кислород, то зоной роста пленки будет граница между пленкой и металлом. В большинстве случаев скорости диффузии частиц соизмеримы, и тогда зона роста находится внутри пленки. Схематично эта ситуация изображена на рисунке 4.

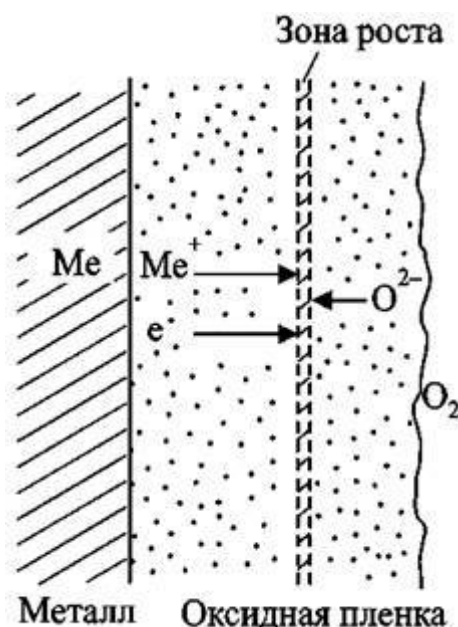


Рисунок 4 - Схема процесса окисления металла по Вагнеру [1]

Принято считать, что для большинства случаев окисления металлов основным направлением диффузии является движение атомов или ионов металла через пленку – от внутренней поверхности металла к внешней поверхности оксидной пленки, и, в меньшей степени, диффузия кислорода в обратном направлении – к поверхности металла через оксидную пленку.

Оксидные и солевые пленки на металлах имеют ионную кристаллическую структуру. Они обладают, как правило, ионной, а в некоторых случаях, и электронной проводимостью.

Обычно различают два типа направленного перемещения заряженных частиц в пленке:

- 1) движение ионов в сторону их меньшей концентрации, т.е. процесс диффузии;
- 2) перемещение ионов под влиянием электрического поля, или миграцию.

В таблице 1 приведены атомные и ионные радиусы некоторых элементов. Как следует из данных представленных в таблице 1, ион металла имеет меньший радиус, чем соответствующий атом металла. Следовательно, при прочих равных условиях можно ожидать, что от поверхности металла сквозь пленку будут двигаться, в основном, ионы металла и электроны (рисунок 4). Диффузия ионов кислорода происходит навстречу ионам

металла. Ионизация кислорода при этом осуществляется на внешней поверхности пленки.

Таблица 1 - Атомные и ионные радиусы (по Паулингу)

| Название элемента | Символ атома | Атомный радиус, Å | Ион              | Ионный радиус, Å |
|-------------------|--------------|-------------------|------------------|------------------|
| Алюминий          | Al           | 1.43              | Al <sup>3+</sup> | 0.50             |
| Магний            | Mg           | 1.62              | Mg <sup>2+</sup> | 0.65             |
| Калий             | K            | 2.23              | K <sup>+</sup>   | 1.33             |
| Кальций           | Ca           | 1.97              | Ca <sup>2+</sup> | 0.99             |
| Титан             | Ti           | 1.49              | Ti <sup>3+</sup> | 0.69             |
| Хром              | Cr           | 1.25              | Cr <sup>3+</sup> | 0.65             |
|                   |              |                   | Cr <sup>6+</sup> | 0.52             |
| Железо            | Fe           | 1.26              | Fe <sup>2+</sup> | 0.75             |
|                   |              |                   | Fe <sup>3+</sup> | 0.67             |
| Кобальт           | Co           | 1.25              | Co <sup>2+</sup> | 0.82             |
| Никель            | Ni           | 1.25              | Ni <sup>2+</sup> | 0.78             |
| Медь              | Cu           | 1.28              | Cu <sup>+</sup>  | 0.96             |
| Цинк              | Zn           | 1.31              | Zn <sup>2+</sup> | 0.74             |
| Молибден          | Mo           | 1.39              | Mo <sup>6+</sup> | 0.62             |
| Серебро           | Ag           | 1.44              | Ag <sup>+</sup>  | 1.26             |
| Свинец            | Pb           | 1.74              | Pb <sup>2+</sup> | 1.21             |
| Кислород          | O            | 0.60              | O <sup>2-</sup>  | 1.40             |
| Сера              | S            | 1.04              | S <sup>2-</sup>  | 1.84             |
| Хлор              | Cl           | 1.07              | Cl <sup>-</sup>  | 1.81             |

Радиус ионов металлов меньше, чем радиус иона кислорода. Поэтому металлические ионы имеют большую подвижность при диффузии и зона роста пленки сдвинута к внешней границе.

Диффузия в твердом теле при температурах ниже температуры плавления кристаллов может осуществляться по одному из двух механизмов:

- 1) движением атомов или ионов между узлами кристаллической решетки;
- 2) движением атомов или ионов через пустые узлы в решетке или по дислокациям и границам зерен.

Первый механизм (рисунок 5) реализуется при образовании оксидов, ионы металлов которых имеют небольшие размеры по сравнению с

параметрами решетки. По такому принципу образуются, например, пленки AgCl, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

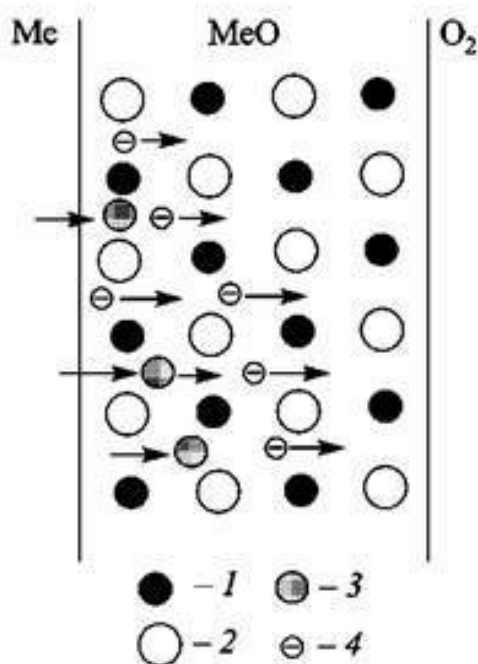


Рисунок 5 - Схема диффузии при росте пленки типа ZnO. Избыточные катионы Zn и эквивалентные им электроны находятся в междуузельном пространстве и могут в нем перемещаться: 1 – катионы металла в узле решетки; 2 – анион кислорода; 3 – катион металла в междуузельном пространстве; 4 – электрон

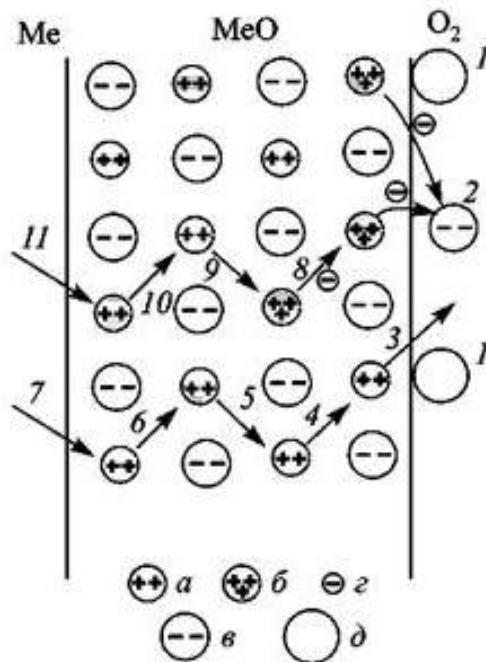


Рисунок 6 - Схема диффузии при росте пленки Cu<sub>2</sub>O: 1 – адсорбированный атом кислорода; 2 – атом кислорода, ассимилируя от соседних ионов металла два электрона, превращается в ион; 3, 4, 5, 6, 7 – катион металла перемещается по пустым местам («вакансиям»); 8, 9, 10, 11 – электрон переходит от катиона меньшей валентности к катиону большей валентности; а, б- двух- и трехвалентный катион металла; в – анион кислорода; г – электрон, д – атом кислорода

Второй механизм реализуется в том случае, когда возможно образование оксидов с пустыми узлами (вакансиями) в кристаллической решетке. По такому механизму образуются пленки  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO}$  (рисунок 6). При этом превалирует диффузия катионов металла и электронов через пленку, от поверхности металла наружу.

В соответствии с описанными выше механизмами различают два типа оксидов:

1) оксиды с избытком ионов металла по сравнению со стехиометрическим составом, которые увеличивают свою электропроводимость при нагреве в восстановительной атмосфере;

2) оксиды с избытком ионов кислорода по сравнению со стехиометрическим составом, которые увеличивают электропроводимость при нагреве в окислительной атмосфере.

Ионно-электронная теория окисления металлов, которая сейчас является наиболее признанной, была разработана Вагнером. Им был выдвинут постулат о том, что в пленке происходит не только диффузия ионов за счет градиента концентраций, но и осуществляется направленная миграция ионов в электрическом поле, создаваемом разницей потенциалов на внешней и внутренней поверхностях оксида.

Предполагалось, что процесс роста пленки - это результат «работы» гальванического элемента, у которого поверхность металла на границе с пленкой является анодом, являющегося «источником» катионов и электронов, а поверхность пленки на границе с реагентом - катодом, на котором атомы кислорода «принимают» электроны. Пленка, обладая смешанной ионно-электронной проводимостью, работает одновременно как внутренняя и внешняя цепь замкнутой ячейки.

Образовавшиеся на поверхности металла положительные ионы и электроны перемещаются в пленке отдельно. Электроны перемещаются с большей скоростью чем ионы. Диффузия ионов протекает в результате перемещения их по дефектным местам кристаллической решетки оксида.

Адсорбированные из газовой фазы молекулы кислорода диссоциируют на внешней поверхности оксида. Образовавшиеся в результате диссоциации атомы кислорода, принимая электроны, превращаются в ионы  $\text{O}^{2-}$ , которые начинают двигаться навстречу ионам металла. Таким образом, внешняя поверхность пленки, на которой кислород принимает электроны, является катодной поверхностью.

Встречная диффузия ионов металла и кислорода протекает в электрическом поле. Это означает, что уравнения кинетики и ее основные константы могут быть выведены, исходя из электрических параметров и

закономерностей: величин ионной и электронной проводимости, чисел переноса ионов и электронов, закона Ома.

Константа скорости окисления тем больше (при прочих равных условиях), чем больше изменение свободной энергии и чем выше удельная электропроводимость пленки. Если оксид обладает высоким электросопротивлением, то дальнейшее окисление не происходит. Этим многими исследователями объясняется, например, высокая стойкость алюминия к процессам окисления.

Скорость и характер процесса газовой коррозии металлов может изменяться в зависимости от многих факторов, среди которых выделяют, в первую очередь состав, структура и деформация сплава, а также состав и скорость движения газовой среды и режим нагрева.

С повышением температуры процессы окисления металлов протекают значительно быстрее. Температура оказывает влияние на константу скорости химической реакции и на коэффициент диффузии. Для обоих случаев имеет место экспоненциальная зависимость:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (12)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции или коэффициент диффузии;  $A$  – константа;  $E$  – энергия активации химической реакции или процесса диффузии;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура.

Если прологарифмировать уравнение (12), то получим:

$$\lg k = \lg A - \frac{E}{2,3RT} \quad (13)$$

По углу наклона прямой (13) может быть определено значение энергии активации процесса газовой коррозии. Довольно часто прямая (13) имеет изломы, которые могут быть обусловлены изменениями в структуру или фазовом составе металла, изменениями в образующейся пленке (составе продуктов коррозии), а также изменение механизма процесса коррозии.

Существенное влияние на скорость окисления оказывает давление газов. Если парциальное давление окислителя ниже давления диссоциации образующегося соединения, то металл становится термодинамически устойчивым и его окисление прекращается.

Если окисление металла лимитируется химической реакцией, то скорость коррозии увеличивается пропорционально корню квадратному от величины давления кислорода. Такая закономерность наблюдается, если газ воздействует на металл в отсутствие защитной пленки. Если же скорость реакции определяется процессом диффузии, то четкой зависимости скорости коррозии от давления газа не наблюдается.

Влияние давления окислительного газа на концентрацию дефектов на поверхности раздела окисел-кислород сказывается на скорости диффузии реагентов в защитных пленках.

Отметим, что перенос ионов металлов в пленке происходит под действием электрического поля, для которого Хауфе и Энгелл вывели уравнение, которое согласуется с опытом:

$$k = const \cdot \ln P_{O_2} + const', \quad (14)$$

здесь  $P_{O_2}$  - давление кислорода.

Защитная пленка, которая образуется на поверхности металлов агрессивной среде, определяет коррозионную устойчивость этого металла. В теории и практике коррозии наиболее часто классифицируют пленки в зависимости от их толщины:

- тонкие (невидимые) пленки толщиной от мономолекулярного слоя до 40 нм;
- средние пленки (видимые благодаря интерференционному окрашиванию в цвета побежалости), имеющие толщину 40-500 нм;
- толстые (видимые) пленки толщиной более 500 нм.

Продукты коррозии, которые образуются на поверхности металла, могут тормозить дальнейший процесс коррозии. Одним из условий, характеризующих способность пленок тормозить дальнейший процесс коррозии, является ее сплошность.

Критерий сплошности впервые был сформулирован Пиллингем и Бедворсом. Условие сплошности выполняется в случае, когда молекулярный объем образующегося оксида больше объема металла, израсходованного на образование молекулы оксида.

Соотношение объемов образованного оксида и исходного металла может быть легко посчитано. Предположим, что окисляется 1 грамм-атом металла, объем которого можно определить по формуле:

$$V_{Me} = \frac{A_{Me}}{\rho_{Me}}, \quad (15)$$

где  $A_{Me}$  – атомная масса металла;  $\rho_{Me}$  – плотность металла.

Объем полученного оксида будет равен:

$$V_{Ok} = \frac{M_{Ok}}{n \cdot \rho_{Ok}}, \quad (16)$$

где  $M_{Ok}$  – молекулярная масса оксида;  $n$  – число атомов металла в молекуле оксида;  $\rho_{Ok}$  – плотность оксида.

Соотношение между объемом оксида и объемом металла:

$$\frac{V_{Ok}}{V_{Me}} = \frac{M_{Ok} \cdot \rho_{Me}}{n \cdot A_{Me} \cdot \rho_{Ok}} \quad (17)$$



При  $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} > 1$  образуется сплошная пленка, при  $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} < 1$  считается, что пленка не получается сплошной. Данные о соотношении объемов оксидов и металлов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Соотношение объемов некоторых оксидов и металлов

| Металл | Оксид   | $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}}$ | Металл | Оксид     | $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}}$ |
|--------|---------|-------------------------------|--------|-----------|-------------------------------|
| K      | $K_2O$  | 0.45                          | Al     | $Al_2O_3$ | 1.28                          |
| Na     | $Na_2O$ | 0.55                          | Ag     | $Ag_2O$   | 1.58                          |
| Li     | $Li_2O$ | 0.59                          | Ni     | $NiO$     | 1.65                          |
| Ca     | $CaO$   | 0.63                          | Cu     | $CuO$     | 1.74                          |
| Sr     | $SrO$   | 0.66                          | Cr     | $Cr_2O_3$ | 2.07                          |
| Mg     | $MgO$   | 0.79                          | Fe     | $Fe_2O_3$ | 2.14                          |
| Ba     | $BaO$   | 0.73                          | W      | $WO_3$    | 3.35                          |

Важно подчеркнуть, что сплошность пленки является необходимым, но не достаточным условием для проявления ее защитных свойств. При слишком высоком значении соотношения  $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}}$ , если получаемые оксиды оказываются хрупкими, то, вследствие формирования внутренних напряжений, может происходить вспучивание и отслаивание пленок (например, оксидные пленки на поверхности вольфрама, что приводит к его высокой скорости окисления не смотря на хороший критерий сплошности  $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} = 3.35$ , см. таблицу 2).

Эмпирическим путем установлено, что достаточно хорошими защитными свойствами обладают пленки на металлах, удовлетворяющие условию:

$$2.5 > V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} > 1.$$

Эмпирически также установлено, что пленки обеспечивающие хорошие защитные свойства должны обладать хорошей адгезией к металлу, высокой прочностью и относительно высокой (для оксидов) пластичностью, а также иметь коэффициент теплового расширения близкий к коэффициенту теплового расширения основного металла.

### Линейный закон роста пленок ( $y = K\tau$ )

Рассмотрим случай, когда пленки не образуют сплошного и плотного слоя ( $V_{\text{ок}}/V_{\text{ме}} < 1$ ), не являются защитными, и окисляющий газ может свободно проникать через них к поверхности металла и вступать с ним в химическую реакцию. Схематически такой процесс представлен на рис. 7.

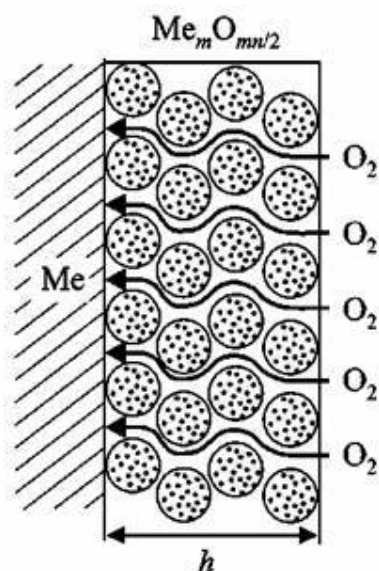


Рисунок 7 - Схема процесса образования пористой оксидной пленки на металле

Скорость реакции в этом случае не зависит от толщины пленки и может быть выражена уравнением:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_c C_0 \quad (18)$$

где  $h$  – толщина пленки на металле,  $\tau$  - время коррозии металла,  $k_c$  - константа скорости химической реакции,  $C_0$  - концентрация окислителя на поверхности металла.

После разделения переменных и интегрирования получим:

$$h = K_1 \tau + A_h \quad (19)$$

где  $K_1 = k_c \cdot C_0$  - величина, постоянная для данной концентрации окислителя,  $A_h$  - константа интегрирования, равная толщине исходной пленки перед опытом. В большинстве опытов значение постоянной  $A_h$  близко к нулю, и тогда уравнение (19) принимает вид:

$$h = K_1 \tau \quad (20)$$

Таким образом, рост пористой (незащитной) пленки контролируется скоростью химической реакции окисления (т.н. «кинетический контроль») и протекает во времени по линейному закону.

Линейный закон наблюдается при высокотемпературном окислении на воздухе щелочных и щелочноземельных металлов, а также металлов, оксиды которых возгоняются при высоких температурах (например вольфрам, молибден).

Для щелочных и щелочноземельных металлов, на которых при окислении не образуется защитных пленок ( $V_{Ok}/V_{Me} < 1$ ), скорость роста оксидной пленки будет оставаться постоянной.

### Параболический закон роста пленок ( $y^2 = K\tau$ )

Для металлов, на поверхности которых в результате химической коррозии формируются сплошные пленки ( $V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}} > 1$ ), процесс коррозии будет замедляться. На скорость коррозии будет влиять диффузией реагентов через пленку, таким образом, что по мере увеличения толщины пленки, дальнейший ее рост будет замедляться.

Представим сплошную окисную пленку толщиной  $y$  на поверхности окисляющегося металла. В соответствии с законом диффузии монозаписать:

$$dn = K_d \cdot P \cdot \frac{dc}{dy} \cdot d\tau \quad dn = K_d P dn(dC/dy) d\tau, \quad (21)$$

где  $dn$  – количество диффундирующего вещества (г),  $K_d$  – коэффициент диффузии ( $\text{см}^2/\text{с}$ ),  $P$  – площадь поперечного сечения ( $\text{см}^2$ ),  $dC/dy$  – градиент концентрации ( $\text{г}/\text{см}^3 \cdot \text{см}$ ),  $d\tau$  – время диффузии (с).

Если принять, что в процессе окисления устанавливается стационарный режим диффузии, т.е. не происходит накопления диффундирующего вещества в каком-либо сечении пленки, то производную  $dC/dy$  можно заменить отношением  $(C_0 - C_1)/y$ , где  $C_0$  – концентрация кислорода на внешней поверхности пленки (на границе с воздухом),  $C_1$  – концентрация кислорода на внутренней поверхности пленки (на границе с металлом).

В этом случае, скорость коррозии на единицу площади сечения будет пропорциональна разности концентрации кислорода и обратно пропорционально толщине слоя:

$$U_d = \frac{dn}{d\tau} = K_d \cdot \frac{C_0 - C_1}{y} \quad (22)$$

Рассмотрим произвольный момент времени процесса окисления металлов. Предположим, что на поверхности металла уже имеется защитная пленка. В этом случае можно принять, что процесс лимитируется не скоростью реакции, а скоростью диффузии, и величина  $C_1$  практически равна нулю, т.к. диффундирующий через пленку кислород не накапливаясь, немедленно вступает в реакцию. Учитывая, что скорость роста пленки ( $U_{\text{ок}}$ ) равна скорости диффузии кислорода ( $U_d$ ), имеем:

$$U_{\text{ок}} = U_d = K_d \frac{C_0}{y}, \quad (23)$$

т.е. скорость окисления пропорциональна концентрации реагента (кислорода) в атмосфере и обратно пропорциональна толщине пленки.

Для постоянной концентрации реагента ( $C_0 = \text{const}$ ) и постоянной температуры (т.е.  $K_d = \text{const}$ ) скорость окисления будет обратно пропорциональна толщине пленки:

$$U_{ок} = \frac{du}{d\tau} = \frac{K'}{y}. \quad (24)$$

Интегрируя получим:

$$\int y dy = \int K' d\tau; \quad y^2 = 2K'\tau + A; \quad y^2 = K\tau + A, \quad (25)$$

где  $K$  – константа, в которую входят: коэффициент диффузии, концентрация реагента (кислорода) и числовой коэффициент.);  $A$  – постоянная интегрирования. При постоянных условиях окисления (для данного металла и парциального давления кислорода) константа  $K$  будет зависеть только от температуры.

Анализ полученных выражений показывает, что рост толщины пленки во времени должен иметь параболический закон.

Эмпирически было показано, что если пленка средней толщины и нет других осложняющих явлений, параболический закон роста оксидной пленки действительно соблюдается во многих случаях для вольфрама, меди, железа (при высоких температурах), никеля, а также галогенидных пленок, например серебра в парах йода и растворе йода.

### Сложные законы роста пленок

Диффузионно-кинетический контроль кинетики процесса имеет место в том случае, когда скорости диффузии и химической реакции окисления соизмеримы. Уравнение, описывающее такой процесс, носит название уравнения Эванса и имеет вид:

$$\frac{h^2}{2K_d} + \frac{h}{k_c} = C_0\tau \quad (26)$$

Вводя обозначения  $K_1 = k_c C_0$  и  $K_2 = 2K_d C_0$  уравнение (26) можно представить в следующем виде:

$$K_1 h^2 + K_2 h = K_1 K_2 \tau. \quad (27)$$

Полученное уравнение (27) отражает сложно-параболический закон роста пленок. На начальной стадии окисления, когда пленка имеет малую толщину, первый член уравнения (27) значительно меньше второго и, следовательно, имеет место линейный закон роста пленки. Если же толщина пленки велика, то, пренебрегая вторым членом уравнения, получаем уравнение параболического закона роста пленки.

Отметим, что иногда рост пленки происходит медленнее, чем предсказывает диффузионный механизм процесса окисления. Замедление процесса коррозии в таких случаях объясняют уплотнением пленки.

Для ряда металлов эмпирически установлена логарифмическая зависимость скорости окисления от времени, которая описывается уравнением:

$$h = \ln(k\tau) \quad (28)$$

где  $k$ - константа.

Логарифмический закон роста пленки экспериментально установлен для окисления на воздухе алюминия и цинка в интервалах температур 25-225°C, никеля до 650°C, железа до 375°C, меди до 100°C.

Есть несколько теорий логарифмического роста пленок.

1. Прогрессирующее с увеличением толщины пленки уплотнение ее внешних слоев, которое происходит за счет больших упругих напряжений сжатия, возникающих в процессе роста пленки, в связи с этим диффузионные возможности для подвода кислорода уменьшаются.

2. Отклонение от простой параболической зависимости роста пленок в результате реализации нестационарных условий диффузии.

3. Рост пленок связан с ухудшением электронной проводимости пленки.

Для практики наиболее благоприятен логарифмический закон роста оксидной пленки, так как скорость коррозии в этом случае резко снижается со временем, и уже через небольшое время металл практически перестает корродировать. Для многих металлов, в частности для железа, логарифмический закон роста оксидной пленки наблюдается при невысоких температурах (до 300°C), поэтому химическая коррозия в таких условиях не опасна, а металлы не требуют специальной защиты. При повышении температуры происходит переход к степенному и далее к параболическому закону, в связи с чем, опасность химической коррозии с ростом температуры резко возрастает.

## Параметры жаростойкости металлов

Температура, при которой наблюдается переход к параболическому закону и на поверхности металла начинает образовываться неупорядоченная толстая пленка продуктов коррозии (окалина), называется температурой окалинообразования.

Прямым и наиболее надежным способом расчета скорости коррозии является гравиметрический (массовый) метод. В зависимости от состояния продуктов коррозии используют различные варианты гравиметрического метода. В тех случаях, когда образовавшиеся продукты коррозии легко удаляются механическим способом или с помощью химических или электрохимических методов, используют отрицательный показатель изменения массы [ $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ]:

$$K_m^- = \frac{m_0 - m_\tau}{S\tau}, \quad (29)$$

где  $m_0$  и  $m_\tau$  – масса образца до и после коррозионных испытаний и удаления продуктов коррозии, соответственно (г),  $S$  – площадь окисляющейся поверхности металла / площадь до испытания ( $\text{м}^2$ ),  $\tau$  – время испытаний (ч).

Положительный показатель изменения массы образца используют, если на поверхности металла образуются хорошо сцепленные с поверхностью продукты коррозии, удаление которых затруднительно:

$$K_m^+ = \frac{m_\tau - m_0}{S\tau}. \quad (30)$$

Если известен состав продуктов коррозии металла, то связь положительного и отрицательного показателей изменения массы может быть выражена с помощью соотношения:

$$K_m^- = K_m^+ \frac{n_{Ok} A_{Me}}{n_{Me} A_{Ok}}, \quad (31)$$

где  $A_{Me}$ ,  $A_{Ok}$  – масса грамм-атома металла и окислителя, соответственно,  $n_{Me}$ ,  $n_{Ok}$  – валентность металла и окислителя, соответственно.

В случае равномерной коррозии можно перейти от отрицательного показателя изменения массы к глубинному показателю коррозии (мм/год), который наиболее часто используют в решении практических задач:

$$K_\Pi = 8.76 \frac{K_m^-}{\rho_{Me}}, \quad (32)$$

где  $K_m^-$  – отрицательный показатель изменения массы,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ;  $\rho_{Me}$  – плотность металла ( $\text{г}/\text{см}^3$ ), 8.76 – коэффициент пересчета скорости коррозии в мм/год (учитывающий, что в году 8760 ч).

Для оценки  $K_\Pi$  рекомендуется использование десятибалльной шкалы коррозионной стойкости, которая приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов

| Группа стойкости      | Скорость коррозии, мм/год | Балл |
|-----------------------|---------------------------|------|
| I. Совершенно стойкие | менее 0.001               | 1    |
| II. Весьма стойкие    | от 0.001 до 0.005         | 2    |
|                       | от 0.005 до 0.01          | 3    |
| III. Стойкие          | от 0.01 до 0.05           | 4    |
|                       | от 0.05 до 0.1            | 5    |
| IV. Пониженностойкие  | от 0.1 до 0.5             | 6    |
|                       | от 0.5 до 1.0             | 7    |
| V. Малостойкие        | от 1.0 до 5.0             | 8    |
|                       | от 5.0 до 10              | 9    |
| VI. Нестойкие         | от 10.0                   | 10   |

## 2. Теории жаростойкого легирования

Жаростойкость - способность металла сопротивляться воздействию газов при высоких температурах. Жаростойкое легирование используют с целью получения сплавов, обладающих повышенной коррозионной устойчивостью. Существует три теории жаростойкого легирования.

### 2.1 Теория Вагнера и Хауффе

Согласно теории, разработанной Вагнером и Хауффе, небольшая добавка легирующего элемента окисляется с образованием ионов определенной валентности и, растворяясь в оксиде основного металла, уменьшает в его кристаллической решетке концентрацию дефектов (межузельных катионов в оксидах с избытком металла или катионных вакансий в оксидах с недостатком металла). Это приводит к снижению скорости диффузии ионов в защитной пленке, уменьшая тем самым скорость окисления.

В соответствии с теорией Вагнера-Хауффе для повышения жаростойкости сплава к легирующему элементу (Лэ) предъявляются следующие требования:

1. Иметь большее сродство к кислороду, чем у основного металла, т.е.  $(G_T)_{ЛэО} < (G_T)_{MeO}$ ;
2. Оксид легирующего элемента должен распределяться в оксиде основного металла.
3. При легировании металлов, образующих оксиды с избытком металла, валентность ионов легирующего элемента должна быть выше валентности ионов основного металла;
4. При легировании металлов, образующих оксиды с недостатком ионов металла, валентность ионов легирующего элемента должна быть выше валентности ионов основного металла, а при их равенстве желательно соблюдение неравенства радиусов ионов, т.е. радиус иона легирующего элемента должен быть меньше радиуса иона основного металла  $r_{Лэ} < r_{иMe}$ .

Теория Вагнера-Хауффе позволяет предсказать влияние малых концентраций легирующих элементов на жаростойкость основного металла.

Если скорость окисления металла определяется не диффузией ионов, а другими процессами, или при легировании в оксидной пленке образуется

новая фаза, то изложенные выше принципы жаростойкого легирования неприменимы.

## 2.2 Теория Смирнова и Томашова

Теория Смирнова и Томашова базируется на идее создания на поверхности оксида легирующего элемента, способного предохранить основной металл от коррозии. В соответствии с теорией Смирнова-Томашова, к легирующему элементу предъявляются следующие требования:

1. Оксид легирующего элемента должен образовывать сплошную пленку. Должно выполняться соотношение  $V_{\text{Ок}}/V_{\text{Мс}} > 1$  или  $2.5 > V_{\text{Ок}}/V_{\text{Мс}} > 1$ .
2. Радиус атома легирующего элемента должен быть меньше радиуса атома основного металла, чтобы он легче диффундировал к внешней поверхности металла (см. таблицу 1).
3. Оксид легирующего элемента должен иметь высокое электрическое сопротивление (см. таблицу 4).
4. Теплота образования оксида легирующего элемента должна быть больше, чем оксида основного металла.

Таблица 4 - Характеристики оксидов

| Оксид   |           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | FeO             | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|---|-----------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| Электропроводимость, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> при 1000°С (порядок изменения) |           | -                              | -                              | 10 <sup>2</sup> | 10 <sup>-1</sup>               | 10 <sup>-7</sup>               | 10 <sup>-6</sup> |
| Теплота образования,  | кал/моль, | 191.5                          | 267                            | 64.3            | 268                            | 400                            | 194              |
|   | кал/атом  | 95.75                          | 89                             | 64.3            | 134                            | 200                            | 194              |

5. Оксид легирующего элемента должен иметь высокие температуры плавления и возгонки, а также не должен образовывать низкоплавкие эвтектики в смеси с оксидами основного металла.
6. Легирующий элемент должен при данной концентрации находиться в твердом растворе основного металла, чтобы равномерно распределяться в сплаве и образовывать защитную пленку на всей поверхности металлического изделия.

На защитные свойства окисных пленок значительное отрицательное влияние оказывают неметаллические включения в сплавах (сульфиды,



фосфиды, оксиды), поэтому для особо коррозионно-стойких сплавов осуществляют их выплавку в вакууме.

### 2.3 Теория Архарова

Теория Архарова[3] заключается в том, что повышение жаростойкости достигается, если легирующий элемент образует с основным металлом двойные (смешанные) оксиды типа шпинели:  $MeO \cdot Me_2O_3$ . Такие оксиды обладают более высокими защитными характеристиками, чем оксиды каждого металла в отдельности. В соответствии с теорией Архарова легирующие элементы должны предотвращать образование на поверхности железа вюстита  $FeO$ , который наиболее проницаем для диффузии ионов железа.

В первый момент соприкосновения железа с кислородом  $O_2$  образуется твердый раствор кислорода в железе, затем образуется вюстит ( $FeO$ ), который постепенно утолщаясь, переходит в магнетит  $Fe_3O_4$ , а затем - в гематит  $Fe_2O_3$ . Образование окислов  $Cr_2O_3$  и  $Al_2O_3$  приводит к формированию сложного шпинельного окисла. Эмпирически установлено, что высокими защитными свойствами обладают окислы  $FeCr_2O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $NiCr_2O_4$  – их проницаемость для ионов кислорода и основного металла низкая, что обуславливает значительное снижение скорости газовой коррозии.

### 3. Экспериментальная (практическая) часть

#### 3.1 Подготовительная часть работы

1. Ознакомиться с устройством и принципом работы аналитических весов «Sartorius CPA», с использованием которых будет проводиться контроль изменения массы образцов. Сдать технику безопасности и получить допуск для работы на аналитических весах.
2. Ознакомиться с устройством и принципом работы воздушной печи типа «СНОЛ» или аналогичной, с использованием которой будет проводиться термическая обработка металлов (испытания на окалиностойкость). Сдать технику безопасности и получить допуск для работы с использованием воздушной печи.
3. Ознакомиться с устройством и принципом работы металлографического интерференционного микроскопа НЕОФОТ-32 (или аналогичного), который будет использоваться для контроля микроструктуры используемых сплавов, а также, в случае необходимости, толщины образующихся оксидных пленок. Сдать технику безопасности и получить допуск для работы на металлографическом микроскопе.
4. Ознакомиться с устройством и принципом работы рентгеновского дифрактометра ДРОН-УМ1, который будет использоваться для контроля фазового состава продуктов коррозии. Сдать технику безопасности и получить допуск для работы на рентгеновском дифрактометре.

#### 3.2 Подготовка образцов для проведения исследований

1. Удалить с поверхности образцов продукты коррозии путем шлифовки.
2. Промыть образцы водой, обезжирить этиловым спиртом, высушить, промаркировать.
3. Сфотографировать образцы. Фотографировать рекомендуется до и после испытаний, на белой бумаге, вместе с металлической линейкой, позволяющей определить геометрические размеры образцов.

### 3.3 Проведение исследований

#### Лабораторная работа №1. Определение температуры окалинообразования материала

1. Совместно с ответственным за проведение лабораторной работы выбрать условия для проведения испытаний: температуры проведения испытаний (не менее 5 температур), время выдержки образца в печи, способ охлаждения. Согласовать процедуру проведения испытаний: последовательный (ступенчатый) нагрев одних и тех же образцов или отжиг (испытание) образцов по принципу «один образец - при одной температуре».

2. Определить геометрические размеры исследуемых образцов с помощью микрометра.

3. Промыть керамические тигли. Прокалить керамические тигли в воздушной печи при температуре испытания.

4. Взвесить образцы в тиглях на аналитических весах «Sartorius CPA». Для каждого образца (тигля) провести взвешивание не менее 5 раз. Усреднить полученные результаты для каждого образца.

5. Включить печь и нагреть ее до необходимой температуры. Выдержать печь при выбранной температуре в течение не менее 30 мин.

6. Загрузить образцы в печь. Зафиксировать время начала эксперимента (за время начала эксперимента принимается время, соответствующее моменту выравнивания температуры в печи). Выдержать образцы в печи в течение выбранного времени испытания, но не менее 30 минут.

7. По окончании процесса коррозии достать образцы из печи или охладить вместе с печью (в зависимости от выбранных условий испытаний). Описать внешний вид образцов, цвет пленки, сфотографировать поверхность образцов.

8. Взвесить образцы в тиглях на аналитических весах «Sartorius CPA». Для каждого образца (тигля) провести взвешивание не менее 5 раз. Усреднить полученные результаты для каждого образца.

9. Удалить продукты коррозии в соответствующих растворах, щеткой или ластиком. (Точная процедура удаления продуктов коррозии должна быть согласована с ответственным за проведение лабораторных работ).

10. После удаления продуктов коррозии образцы тщательно промыть, протереть этиловым спиртом, высушить.

11. Взвесить образцы после удаления продуктов коррозии. Для каждого образца провести взвешивание не менее 5 раз. Усреднить полученные результаты для каждого образца.

12. Экспериментальные данные записать в протокол испытаний (приложение 1).

13. Рассчитать массовый показатель коррозии.

14. Определить глубинный показатель коррозии и оценить коррозионную стойкость образцов.

15. Построить график зависимости «Скорость коррозии – температура испытания», пояснить его ход и соответствие с теорией. Определить температуру окалинообразования материала.

16.<sup>(\*)</sup>Провести испытания металлов с различным типом кристаллической решетки. Сравнить температуры окалинообразования для металлов с различным типом кристаллической решетки. Объяснить полученные результаты.

17. Провести испытания углеродистых сталей с различным содержанием углерода и/или легирующих элементов. Проанализировать влияние углерода и/или легирующих элементов на температуру окалинообразования сталей. Объяснить полученные результаты<sup>2</sup>.

#### Лабораторная работа №2. Исследование кинетики роста пленок

1. Совместно с ответственным за проведение лабораторной работы выбрать условия для проведения испытаний: температуры проведения испытаний (не менее 5 температур), время выдержки образца в печи, способ охлаждения. Согласовать процедуру проведения испытаний: последовательный (ступенчатый) нагрев одних и тех же образцов или отжиг (испытание) образцов по принципу «один образец - при одной температуре».

2. Определить геометрические размеры исследуемых образцов с помощью микрометра.

3. Промыть керамические тигли. Прокалить керамические тигли в воздушной печи при температуре испытания.

4. Взвесить образцы в тиглях на аналитических весах «Sartorius CPA». Для каждого образца (тигля) провести взвешивание не менее 5 раз. Усреднить полученные результаты для каждого образца.

5. Снять дифрактограмму на дифрактометре ДРОН-УМ1 для определения фазового состава образца.

6. Включить печь и нагреть ее до необходимой температуры. Выдержать печь при выбранной температуре в течение не менее 30 мин.

---

<sup>2</sup> дополнительные задания (выполняются по согласованию с ответственным за проведение лабораторных работ / руководителем курса)

7. Загрузить образцы в печь. Зафиксировать время начала эксперимента (за время начала эксперимента принимается время, соответствующее моменту выравнивания температуры в печи). Выдержать образцы в печи в течение выбранного времени испытания, но не менее 30 минут.

8. По окончании процесса коррозии достать образцы из печи или охладить вместе с печью (в зависимости от выбранных условий испытаний). Описать внешний вид образцов, цвет пленки, сфотографировать поверхность образцов.

9. Взвесить образцы в тиглях на аналитических весах «Sartorius CPA». Для каждого образца (тигля) провести взвешивание не менее 5 раз. Усреднить полученные результаты для каждого образца.

10. Снять дифрактограмму на дифрактометре ДРОН-УМ1 с целью определения фазового состава оксидной пленки.

11. Запечь образец в бакелит.

12. Сделать поперечный шлиф.

13. На оптическом микроскопе Leica DMIRM получить изображение поперечного шлифа с целью определения толщины оксидного слоя в программе GoodGrains.

14. Экспериментальные данные записать в протокол испытаний (приложение 1).

15. Рассчитать массовый показатель коррозии.

16. Определить глубинный показатель коррозии и оценить коррозионную стойкость образцов.

17. Построить график зависимости «Скорость коррозии – температура испытания», пояснить его ход и соответствие с теорией.

18. Рассчитать значения энергии активации диффузии. Объяснить влияние легирующих элементов на полученные значения

19. Рассчитать плотность оксида. Сравнить полученный результат с данными дифрактограммы.

### Лабораторная работа №3. Исследование влияния легирующих элементов на окислостойкость материалов

1. Совместно с ответственным за проведение лабораторной работы выбрать условия для проведения испытаний: температуры проведения испытаний (не менее 5 температур), время выдержки образца в печи, способ охлаждения. Согласовать процедуру проведения испытаний: последовательный (ступенчатый) нагрев одних и тех же образцов или отжиг (испытание) образцов по принципу «один образец - при одной температуре».

2. Определить геометрические размеры исследуемых образцов с помощью микрометра.
3. Промыть керамические тигли. Прокалить керамические тигли в воздушной печи при температуре испытания.
4. Взвесить образцы в тиглях на аналитических весах «Sartorius CPA». Для каждого образца (тигля) провести взвешивание не менее 5 раз. Усреднить полученные результаты для каждого образца.
5. Снять дифрактограмму на дифрактометре ДРОН УМ-1 для определения фазового состава образца.
6. Включить печь и нагреть ее до необходимой температуры. Выдержать печь при выбранной температуре в течение не менее 30 мин.
7. Загрузить образцы в печь. Зафиксировать время начала эксперимента (за время начала эксперимента принимается время, соответствующее моменту выравнивания температуры в печи). Выдержать образцы в печи в течение выбранного времени испытания, но не менее 30 минут.
8. По окончании процесса коррозии достать образцы из печи или охладить вместе с печью (в зависимости от выбранных условий испытаний). Описать внешний вид образцов, цвет пленки, сфотографировать поверхность образцов.
9. Взвесить образцы в тиглях на аналитических весах «Sartorius CPA». Для каждого образца (тигля) провести взвешивание не менее 5 раз. Усреднить полученные результаты для каждого образца.
10. Снять дифрактограмму на дифрактометре ДРОН-УМ1 с целью определения фазового состава оксидной пленки.
11. Удалить продукты коррозии в соответствующих растворах, щеткой или ластиком. (Точная процедура удаления продуктов коррозии должна быть согласована с ответственным за проведение лабораторных работ).
12. После удаления продуктов коррозии образцы тщательно промыть, протереть этиловым спиртом, высушить.
13. Взвесить образцы после удаления продуктов коррозии. Для каждого образца провести взвешивание не менее 5 раз. Усреднить полученные результаты для каждого образца.
14. Экспериментальные данные записать в протокол испытаний (приложение 1).
15. Рассчитать массовый показатель коррозии.
16. Определить глубинный показатель коррозии и оценить коррозионную стойкость образцов.
17. Построить график зависимости «Скорость коррозии – температура испытания», пояснить его ход и соответствие с теорией.

18. Рассчитать значения энергии активации диффузии. Объяснить влияние легирующих элементов на полученные значения

### **3.4 Оформление отчетных материалов**

Отчет должен содержать следующие обязательные разделы:

- титульный лист (см. Приложение 2);
- реферат с постановкой задачи;
- список используемых терминов, обозначений и сокращений;
- краткое описание теоретической части работы, знание которой будет необходимо студенту для анализа полученных экспериментальных результатов и/или ответов на дополнительные вопросы преподавателя;
- описание объекта исследований и используемых методик, включая описание процедуры расчёта экспериментальных погрешностей;
- результаты экспериментальных исследований (с обязательным приложением к отчету протоколов, оформленных в соответствии с Приложением 1);
- обобщение и анализ результатов исследований;
- выводы;
- список используемой литературы.

#### 4. Контрольные вопросы

1. Что такое давление насыщенного пара и как его сосчитать?
2. Проанализируйте влияние парциального давления кислорода ( $P_{O_2}$ ) на возможность протекания реакции окисления металла.
3. Какой термодинамической функцией характеризуется вероятность перехода металлов в ионное состояние?
4. Укажите наиболее и наименее коррозионно-устойчивые металлы?
5. Перечислите основные стадии газовой коррозии металлов.
6. Какие показатели определяют защитные свойства пленок?
7. Какие кинетические законы роста пленок вам известны?
8. Как описывается процесс диффузии ионов в поверхностной пленке?



## Список литературы

### Основная литература

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Metallургия, 1980.
3. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии: учеб. пособие / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, В.А. Хорошилов; под ред. И.В. Семеновой. - М.:Физматлит, 2002.

### Дополнительная литература

1. Окисление металлов. Под ред. Бенара Ж. М.: Metallургия, 1967.
2. Фадеев М.А. Элементарная обработка результатов эксперимента (учебное пособие). Нижний Новгород: ННГУ, 2010.

## Протокол испытаний на стойкость к высокотемпературному окислению

Материал: \_\_\_\_\_

(дается максимально полное описание исследуемого материала: его марка, химический состав и т.д.)

Режим предварительной обработки: \_\_\_\_\_

(описывается предварительная обработка материала)

Геометрические размеры образцов: \_\_\_\_\_

(указывается форма и геометрические размеры образцов)

Оборудование для проведения испытаний: \_\_\_\_\_

(указывается тип печи, марка печи и точность поддержания температуры в печи)

Условия проведения испытаний: \_\_\_\_\_

(указывается среда, очистка)

Оборудование используемое для исследования: \_\_\_\_\_

(указывается тип весов, марка весов, точность весов )

### Результаты экспериментальных исследований

| № исп. | T, °C | t, мин | Начальная масса, m <sub>н</sub> , г | Конечная масса, m <sub>к</sub> , г | Внешний вид после эксперимента |
|--------|-------|--------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 1      |       |        |                                     |                                    |                                |
| 2      |       |        |                                     |                                    |                                |
| 3      |       |        |                                     |                                    |                                |
| 4      |       |        |                                     |                                    |                                |
| 5      |       |        |                                     |                                    |                                |
| 6      |       |        |                                     |                                    |                                |
| 7      |       |        |                                     |                                    |                                |

#### Примечание:

К протоколу могут быть приложены фотографии образцов до и после проведения испытаний

#### Исследования провел:

Студент \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
 (подпись студента) (Фамилия И.О. студента)

#### Ответственный за ТБ и контроль за проведением лабораторной работы

\_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
 (подпись представителя УВП кафедры) (Фамилия И.О. ответственного)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 201 \_\_\_\_ Г.  
 (дата заполнения протокола)

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского (ННГУ)

Физический факультет ННГУ  
Кафедра физического материаловедения ННГУ

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ К  
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ**  
(Отчет по лабораторной работе)

Учебный курс: \_\_\_\_\_  
(приводится полное название учебного курса, по которому проводится работа)

Выполнил  
студент \_\_\_\_\_ группы:

\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
(подпись студента)                      Фамилия И.О. студента

«Отчет принят»:

Преподаватель, уч.степень, уч.звание

\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
(подпись преподавателя)                      Фамилия И.О. преподавателя  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 201 \_\_ г.

Ответственный за ТБ и контроль  
за проведением исследований

\_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_  
(подпись ответственного)                      Фамилия И.О. ответственного  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 201 \_\_ г.

Нижний Новгород 202 \_\_ г.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ СТАЛЕЙ К ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСЛЕНИЮ

*Практикум*

Авторы:

Наталья Анатольевна **Козлова**  
Алексей Владимирович **Нохрин**  
Михаил Константинович **Чегуров**  
Владимир Николаевич **Чувильдеев**

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»  
603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.