

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ДВУХСЛОЙНОЙ ОКАЛИНЫ НА СПЛАВЕ $Ni - 10\% Cr$

М.М. Рябкина, И.Л. Рогельберг, Н.Ф. Стась.

Образование двухслойной окалины, наблюдаемое при окислении никеля и сплава $Ni - 10\% Cr$ /1/, характерно также для окисления ряда систем, в которых рост внешней окалины, состоящей из оксида основного, более благородного элемента, происходит путем направленной наружу диффузии катионов, например для сплавов $Co - Cr$ /2,3/ и $Co - Cr - Al$ /4/, $Fe - Cr$ /5,6/, $Cu - Be$ /7/ и ряда других, а также для окалины, возникающей в процессе сульфуризации ряда сплавов /8-10/. В частности, отметим близость основных морфологических особенностей строения двухслойной окалины, наблюдавшихся в сплаве $Ni - 10\% Cr$ /-1/ и в сплаве $Co - 10-15\% Cr - 1\% Al$ /4/.

Можно предположить, что общее для всех систем строение двойной окалины, в которой имеется плотный, образованный крупными столбчатыми кристаллами внешний слой и пористый, состоящий из мелких равноосных кристаллов внутренний слой, отражает единый механизм роста этих слоев, в то время как имеющиеся различия определяется формой образцов и особенностями конкретных композиций.

По представлениям, восходящим ещё к работе Дравниекса и Макдональда /11/, но сформировавшимся только в начале 60-х годов на основании ряда исследований, проведенных Мровцем /8/, Вагнером /7/ и Риккертом /12/, образования внутреннего слоя в двойной окалине не связано с диффузией окислителя через внешний слой окалины, а определяется переносом через поры газообразного окислителя, выделяющегося при диссоциации наружного оксида. Образование пустот происходит при некоторой, зависящей от пластичности окалины и формы образца, критической толщины наружной окалины, когда убыль металла не компенсируется больше оседанием окалины /13/, и является необходимым условием роста внутренней окалины. Пустоты, препятствуя диффузии металла в окалину и снижая тем самым потенциал металла в окалине, приводят к возрастанию давления диссоциации по сравнению с давлением над окалиной, находящейся в равновесии со сплавом, благодаря чему становится возможным окисление металла, граничащего с порами.

Согласно /7-9/ и /12/, при дальнейшем окислении образуется рыхлая внутренняя окалина, система пор в которой обеспечивает эффективный перенос окислителя, возникающего в результате диссоциации наружного окисла, к сплаву. Избыток ионов металла и электронов во внешнем слое окисла диффундирует к наружной поверхности, где они связывают окислитель; кроме того, за счет диффузии ионов металла по перемычкам окисла, соединяющим наружную окалину со сплавом, происходит утолщение наружного слоя окалины.

Согласно взглядам Мровеца, анизотропия скорости диссоциации наружного окисла может также привести к образованию каналов по границам столбчатых кристаллов в наружном слое, по которым становится возможным непосредственный доступ кислорода к сплаву. На наш взгляд, в этом случае следует ожидать значительных положительных отклонений от параболической зависимости. В частности, переход от параболической кинетики к линейной наблюдался при сульфуризации сплава $Fe-5\% Al$ /10/. Однако кинетика как сульфуризации /9/, так и окисления сплавов $Ni-Cr$ не обнаруживает таких отклонений, за исключением стадии далеко зашедшего окисления /1,14/. Кроме того, согласно радиоизотопным измерениям непосредственный доступ кислорода во внутреннюю окалину отсутствует при окислении сплавов $Fe-Cr$, содержащих до 28% Cr , и играет второстепенную роль в процессе роста окалины на сплавах с большим содержанием хрома /15/.

Согласно механизму окисления разбавленных сплавов системы $Ni-Cr$, предложенному Бирксом и Риккертом /12/, только наружный слой окалины обладает защитными свойствами, поэтому для выполнения параболического закона необходимо, чтобы отношение толщины наружного и внутреннего слоя не изменилось заметно в процессе окисления. По нашим наблюдениям, увеличение со временем окисления доли внутреннего слоя не приводит к отклонениям от параболической зависимости. Это позволяет присоединиться к выводу /4/, сделанному на основании аналогичных наблюдений на сплавах $Co-Cr$ и $Co-Cr-Al$, что скорость процесса окисления определяется диффузией металла через всю толщину окалины. Кроме того, наличие сплошной сетки пор во внутренней окалине не удалось подтвердить при исследованиях на сканирующем электронном микроскопе окалины, возникающих на сплаве $Ni-7,5\% Cr$ /16/.

Рассматриваемый ниже механизм роста внутренней окалины на сплаве $Ni - 10\% Cr$ является логическим продолжением механизма Биркса и Риккерта, однако в нем не используется допущение о наличии системы сообщающихся пор, пронизывающих внутренний слой окалины. Согласно предлагаемому механизму, рост внутреннего слоя NiO на нижней поверхности полости, отделяющей наружную окалину от сплава, происходит аналогично росту наружного слоя NiO , т.е. направлен во внутрь поры и идет за счет диффузионного переноса ионов Ni^{2+} и электронов через растущий слой к его поверхности, где соединяются с молекулярным кислородом, переносимым через пору; при этом в нижележащем сплаве порождаются вакансии (рис.1а). Конденсация избыточных вакансий в сочетании с ограниченной пластичностью растущего слоя, препятствующей его оседанию, приводит к образованию новой полости на границе со сплавом (рис.1б). Как уже отмечалось выше, изоляция образовавшейся прослойки приводит к усилению диссоциации NiO , в результате чего давление кислорода во втором слое пустот возрастает и становится достаточным для роста новой прослойки NiO на нижней поверхности пустот.

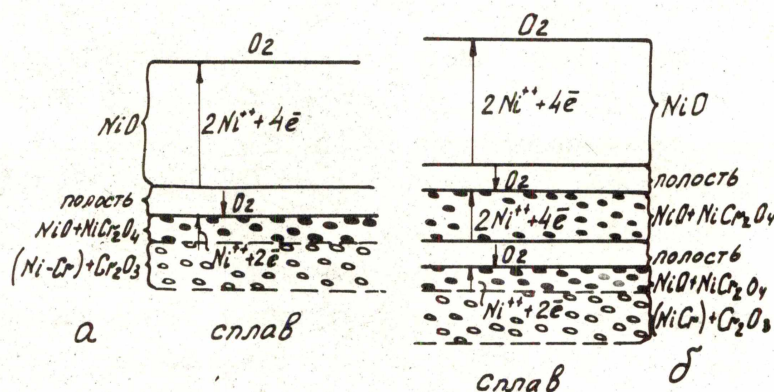


Рис. I. Схема механизма роста окалины на сплаве $Ni - 10\% Cr$.

Таким образом, рост внутренней окалины представляет собой периодический процесс, приводящий, в идеальных условиях, к слоистой структуре. В каждый данный момент рост окалины происходит только на нижней поверхности последнего слоя пустот. В каждой из остальных прослоек, включая наружную окалину, NiO диссоциирует с внутренней стороны, обеспечивая поступление кислорода

в нижележащий слой пор, а освобождающиеся в результате реакции ионы и электроны, диффундируя наружу, образуют за счёт кислорода из нижележащего слоя пустот или из внешней среды. Таким образом, эстафетная передача от слоя к слою через полости обеспечивает поступление кислорода от внешней среды к нижнему растущему слою окалины.

Движущей силой процесса является, как обычно, градиент потенциалов кислорода и металла в окалине. Очевидно, что потенциал металла будет тем ниже, чем дальше прослойка окисла от сплава, а потенциал кислорода в окалине (и его давление в порах) возрастает в том же направлении. Исходя из того, что диссоциация и образование NiO на поверхности пор, а также перенос кислорода через поры, осуществляются быстрее, чем диффузия Ni^{2+} через каждую из прослоек, можно ожидать, что в установившемся процессе система замкнутых пор не изменяет градиент потенциалов кислорода и металла, существующий в контактной окалине. Поэтому скорость окисления будет определяться диффузией ионов Ni^{2+} через всю толщину окалины, и параболическая кинетика окисления должна сохраняться независимо от толщины внутреннего слоя окалины.

Как и в механизме Биркса и Риккерта, в качестве побочного процесса происходит утолщение наружного слоя окалины за счёт диффузии катионов по перемычкам, связывающим наружную окалину со сплавом. Частицы окисла Cr_2O_3 , находящиеся в сплаве, по мере его окисления перемещаются вместе со слоями внутренней окалины и, взаимодействуя с ней; превращаются в $NiCr_2O_4$. Поскольку частицы $NiCr_2O_4$ блокируют пути диффузии ионов Ni^{2+} через окалину, можно ожидать некоторого уменьшения скорости роста окалины с увеличением содержания хрома в сплаве. В то же время образование во внешней и внутренней окалине сквозных трещин и каналов, чему, вероятно, способствует наличие частиц второй фазы в окалине, может ускорить окисление.

Соотношение толщины наружной и внутренней окалины определяется способностью окалины к оседанию: чем она меньше, тем меньше толщина наружного слоя, образование которого предшествует росту внутренней окалины, тем выше пористость внутреннего слоя и, следовательно, меньше последующее утолщение наружного слоя. Так, толщина наружного слоя меньше в тех участках, где усадку затрудняет форма образца /4/, а уменьшение доли наружного слоя по мере роста окалины, наблюдавшееся в /I,4/, опреде-

ляется, повидимому, развитием пористости во внутреннем слое.

От степени оседания окалины зависит также положение границы между наружной и внутренней окалиной по отношению к исходной поверхности сплава. Эта граница смещается наружу, если перемещение внешней окалины за счёт диссоциации на ее нижней поверхности преобладает над суммарным оседанием внешней окалины, происходящем при ее образовании, а также в связи с оседанием каждого из нижележащих слоев внутренней окалины в процессе их роста. Отметим, что смещение границы между двумя слоями окалины наружу наблюдается как в полностью окисленных образцах сплава $Ni-10\% Cr$ /1/, так и в сплавах $Co-Cr$ /2/ и $Co-Cr-Al$ /4/.

Следует отметить, что хотя выше дана идеализированная картина строения окалины, образующейся в результате действия механизма послойного роста, она соответствует в основных чертах строению окалины на сплаве $Fe-5-15\% Cr$ /6/, где наблюдается хорошо выраженная система пустот, располагающихся слоями, параллельными фронту окисления. Расстояния между соседними слоями во внутренней окалине (около 3мкм) определяется, согласно /6/, толщине слоя окисла, в процессе роста которого достигается насыщение сплава вакансиями и происходит их конденсация на границе окалина-сплав. Вероятно, в данном случае регулярному слоистому росту способствует однофазное строение внутренней окалины, образованной шпинелью $Fe(Fe_xCr_{2-x})$. В сплавах $Ni-Cr$ частицы Cr_2O_3 , препятствует оседанию окалины с другой стороны, способствует конденсации вакансий. В результате уменьшения толщины прослоек и нарушается соответствие слоистой структуры в соседних участках фронта окисления. В целом, все это затрудняет наблюдение периодичности распределения пор во внутренней окалине на сплавах $Ni-Cr$.

Л и т е р а т у р а

1. М.М. Рябкина, И.Л. Рогельберг. Цветметинформация. (В печати).
2. P.Kofstad, A.Z.Hed. *J. Elektrochem. Soc.* II6, 224, (1969)
3. P.Kofstad, A.Z.Hed. *J. Elektrochem. Soc.* II6, 229, (1969)
4. G.C.Wood, F.H.Stott. *Oxidation Metals.* 3, 365, (1971)
5. G.C.Wood, T.Hadgiess, D.F.Whittle. *Corros. Sci.* 6, 129, (1966)
6. M.G.C.Cox, B.McGnegney, W.D.Scott. *Phil. Mag.* 28, 309, (1973)
7. F.Maak, C.Wagner. *Werkstoffe u. Korrosion.* 12, 273, (1961)

8. С. Мровец, Т. Вербер. Физ. метал. и металловед. 10, 572, (1960)
9. S. Mrowec, T. Werber, M. Zastawnik. Corros. Sci. 6, 47, (1966)
10. K. N. Stafford, R. Manifold. Oxidation Metals. 1, 221, (1969)
11. A. Dzavnieks, H. J. McDonald. J. Electrochem. Soc. 94, 139, (1948)
12. N. Birks, H. Rickett. J. Inst. Metals. 91, 308, (1962)
13. A. G. Evans, D. Rajdev, D. L. Douglass. Oxidat. Met. 4, 151, (1972)
14. G. C. Wood, T. Hodgkiess. Nature. 211, 1358, (1966)
15. D. G. Barnes, J. M. Calvert, K. A. Hay, D. G. Lees. Phil. Mag. 28, 1303, (1973)
16. J. E. Castle, G. C. Wood. Proc. Sympos. Scanning Electron Microscopy, Chicago, 1968.