

ОКИСНЫЕ ПЛЕНКИ НА ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ

С. Д. Левина и Р. Х. Бурштейн

Сплавы железа с хромом и никелем как коррозионноустойчивый материал при высоких температурах находят широкое применение в промышленных процессах. Однако до настоящего времени нет определенных данных о толщине окисных пленок, пассивирующих эти стали и создающих их коррозионную устойчивость. Неоднократные попытки изучения условий образования первичных окисных пленок на подобных сталях заканчивались неудачей вследствие трудности получения свободной от окислов поверхности стали.

Из литературных данных известно [1], что для восстановления окиси хрома в водороде при 1100° необходимо, чтобы соотношение между давлением водорода и упругостью паров воды составляло 1000:1. Для железа в этих условиях аналогичное соотношение равно 1:1. Хотя структура и свойства поверхностных окислов отличаются от фазовых, эти данные приведены здесь для того, чтобы получить хотя бы ориентировочное представление о трудности удаления окислов с поверхности хромоникелевой стали. В качестве примера, из работ последнего времени, можно указать на исследования Гульбрансона [2, 3], в которых эта задача не была решена, несмотря на большое число опытов и использование сложной экспериментальной техники.

Таким образом, перед нами стояли две задачи. Во-первых, применение экспериментального метода, позволяющего удалять окисные пленки с поверхности хромоникелевых сталей. Во-вторых, изучение адсорбции кислорода на свободной от окислов поверхности стали.

Результаты измерений и их обсуждение

На основании приведенных выше соображений было ясно, что для снятия окислов с поверхности хромоникелевой стали необходимо возможно более полное удаление из сферы реакции водяных паров, образующихся в процессе восстановления окислов.

С этой целью была создана замкнутая система, в которой непрерывно циркулировал водород. В этой системе находился сосуд с нагретым до высокой температуры образцом стали, причем сосуд был помещен между двумя ловушками, погруженными в жидкий воздух для систематического вымораживания водяных паров. Этот принцип был применен Вартенбергом и Аоямой [1] для восстановления фазовой окиси хрома. Однако ввиду ряда неправильностей эти авторы не получили достаточно эффективных результатов. Примененная в настоящей работе установка была ранее использована в работе Р. Х. Бурштейн и Н. А. Шумиловой [11] по действию озона на железо.

В качестве объекта изучения была взята хромоникелевая сталь 18—8.

Прежде чем приступить к изучению адсорбции кислорода, было необходимо разработать соответствующий режим температуры и времени, при котором происходит полное восстановление окисной пленки, имеющейся первоначально на стали. Рядом опытов при различных температурах

от 450 до 900° С было показано, что с увеличением температуры и продолжительности восстановления адсорбция кислорода при комнатной температуре * возрастала. Это, повидимому, было связано с полным удалением первоначальной окисной пленки с поверхности стали.

Исследуемый образец стали представлял собой пластинку толщиной в 2,5—3 мм. Для увеличения удельной поверхности эта пластинка была измельчена в порошок, что было необходимо для определения истинной поверхности стали по методу БЭТ [4]. В дальнейшем опыты проводились как с неизмельченной сталью, так и с порошком. Результаты, приводимые в табл. 1, были получены на порошкообразной стали.

Таблица 1

Адсорбция кислорода на 1 г при 20° С

Температура восстановления в °С	800			900
Время восстано- вления в часах	2	5	9	4
Число молекул $O_2 \cdot 10^{17}$	0,72	1,48	1,36	1,47

Как видно из табл. 1, если вести восстановление при 800° в течение 5 час. то дальнейшее увеличение продолжительности восстановления или повышение температуры до 900°, не сопровождается ростом адсорбции кислорода. Это свидетельствует о полном удалении в этих условиях первоначальной окисной пленки с поверхности стали. Образец стали оставался по внешнему виду таким же, как и до восстановления. Лишь после действия кислорода выше 200° С имело место заметное пожелтение, которое становилось более резко выраженным при дальнейшем повышении температуры воздействия кислорода.

Из литературных данных [5, 6] известно, что адсорбция кислорода на чистом железе протекает в две стадии: быструю и медленную. В работе Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумиловой и К. А. Гольберта [6] было показано, что быстрая стадия адсорбции кислорода меняется с температурой. При комнатной температуре адсорбция равна $2 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см² истинной поверхности, что соответствует образованию окисной пленки в 6,3 Å. Этими же авторами был разработан метод определения истинной поверхности железа по величине начальной адсорбции кислорода. Оказалось, что истинная поверхность прокатанного спектраля чистого железа в 2—3 раза больше видимой. Согласно исследованиям ряда авторов [3, 7] структура окисла, получаемого при быстрой стадии адсорбции, отвечает образованию на поверхности элементарной ячейки Fe_3O_4 или $\gamma-Fe_2O_3$.

Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зайденоман [9] применили метод контактной разности потенциалов к изучению первичных окисных пленок на железе. Они показали определенную зависимость между величиной контактной разности потенциалов и ростом окисной пленки. Согласно полученным в этой работе результатам авторы полагают, что механизм быстрой стадии адсорбции заключается в «подползании» молекул кислорода под верхний слой железа. При медленной адсорбции происходит формирование фазового окисла железа.

Для того чтобы получить представление о характере кислородной пленки на хромоникелевой стали и иметь возможность сопоставить с результатами

* Как будет показано ниже, в этих условиях имеет место только быстрая стадия адсорбции кислорода.

адсорбции кислорода на железе, необходимо было определить истинную поверхность стали. Определение истинной поверхности показало, что 1 г примененной поронкообразной стали имеет поверхность, равную 170 см^2 .

Изучение адсорбции кислорода на хромоникелевой стали показало, что до 200° на ней наблюдается только быстрая стадия адсорбции. Медленная стадия появляется лишь в области более высоких температур.

В табл. 2 приведены значения количеств кислорода, поглощаемых во время быстрой стадии адсорбции, на измельченной стали при различных температурах.

Таблица 2

Адсорбция кислорода на 1 см^2 истинной поверхности

t°	20	100	200	300	400	500
Количество молекул кислорода 10^{-15}	1,29	1,38	1,73	2,23	4,35	5,66

На рис. 1 сопоставлен ход изменения адсорбции кислорода на стали и на чистом железе в зависимости от температуры. Данные для железа взяты из работы Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумиловой и К. А. Гольберта [8].

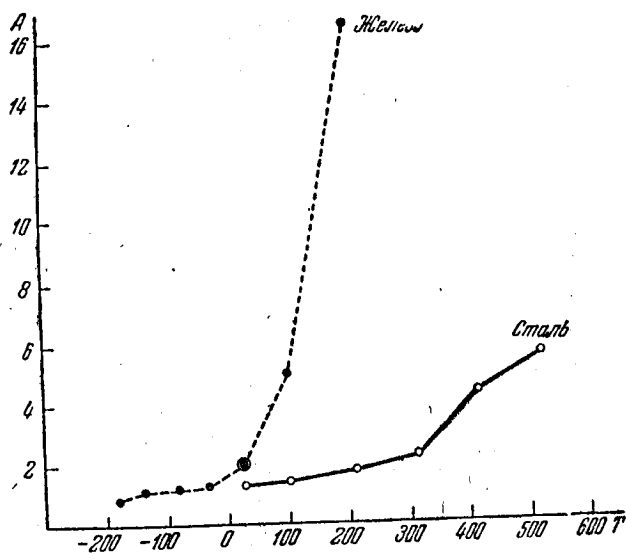


Рис. 1. $A \cdot 10^{15}$ — число молекул кислорода, адсорбированных на 1 см^2 поверхности; T — температура $^\circ\text{C}$:
● — железо; ○ — сталь

Адсорбция на стали при комнатной температуре равна $1,29 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см^2 , т. е. примерно в 1,6 раза меньше, чем в этих же условиях на чистом железе, где эта величина составляет $2,0 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см^2 .

Как видно из табл. 2 и рис. 1, увеличение температуры от комнатной до 200° вызывает на стали лишь небольшое постепенное возрастание адсорбции кислорода, в то время как на железе в этом же интервале температур адсорбция увеличивается больше чем в восемь раз. От 300 до 400° адсорбция на стали возрастает примерно в два раза и затем до 500° изменяется менее резко.

Адсорбция при 200° равна $1,73 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода на 1 см^2 , т. е. остается все же меньше, чем адсорбция кислорода при комнатной температуре на чистом железе.

Из рис. 2 видно, что на стали медленная стадия адсорбции начинается практически лишь с 300° . На железе медленная стадия адсорбции имеет место уже при комнатной температуре и сильно выражена выше 100° . На стали до 500° удавалось наблюдать как быструю, так и медленную стадию адсорбции. На чистом железе выше 200° уже не удается различить эти стадии.

Была определена также адсорбция кислорода на стали в неизмельченном виде. Восстановление окислов и откачивание водорода происходило

в тех же условиях, что и на порошке. Адсорбция на 1 см^2 видимой поверхности при комнатной температуре равна $8,85 \cdot 10^{15}$ молекул кислорода. Сопоставление этого результата с измерениями на порошке, где на 1 см^2 истинной поверхности имела место адсорбция $1,29 \cdot 10^{15}$ молекул, показывает, что истинная поверхность стали примерно в семь раз больше видимой. Таким образом, у изученного образца хромоникелевой стали истинная поверхность значительно больше отличается от видимой, чем у железа. Как выше уже отмечалось, у последнего истинная поверхность отличается от видимой всего в 2—3 раза.

Температурная зависимость адсорбции кислорода, измеренная на неизмельченной стали в интервале температур от комнатной до 300° , такая же, как у порошка, что является доказательством того, что измельчение сплава не повлияло на микроструктуру поверхности.

Небезынтересно отметить, что адсорбция кислорода на неизмельченном сплаве при восстановлении в стационарных условиях, без непрерывной циркуляции и

систематического просушивания водорода оказалась равной $1,7 \cdot 10^{12}$ молекул кислорода на 1 см^2 , т. е. примерно на три порядка меньше, чем после снятия со стали первоначальной окисной пленки. Такая малая адсорбция кислорода еще раз подтверждает факт, что при восстановлении сплава в водороде в стационарных условиях снятия первоначальной окисной пленки практически не имеет места.

Как известно из электронографических работ Гульбрансона [10], на поверхности хромоникелевой стали имеются обычно хром и железо в виде трехвалентных окислов или в виде шпинели. Никель наблюдается на поверхности стали значительно реже. Структура и состав поверхностных окислов сильно зависят от предварительного температурного режима, а также от наличия в сплаве ничтожных примесей кремния, магния и других добавок. Если вести расчет на образование Cr_2O_3 , то толщина пленки, получаемой на стали в наших опытах при комнатной температуре, равна $4,1 \text{ \AA}$.

Изученная в настоящей работе сталь имеет весьма сложный состав, и для выяснения структуры поверхности крайне желательны специальные электронографические исследования.

Очень существенным было бы исследование окисной пленки, которая имеется на стали в обычных условиях на воздухе, а также на металличе-

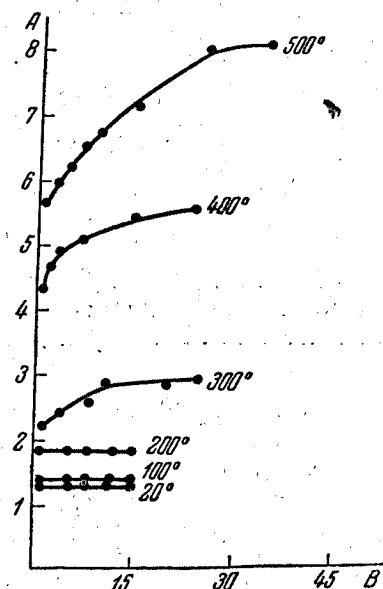


Рис. 2. $A \cdot 10^{15}$ — число молекул кислорода, адсорбированных на 1 см^2 поверхности стали; B — время в минутах

ском хроме. Желательно также изучение первичных окисных пленок на хромоникелевой стали методом контактной разности потенциалов, применение которого для железа уже дало принципиально важные [9] результаты.

Настоящее исследование нужно рассматривать как первый шаг в изучении первичных окисных пленок на хромоникелевой стали.

Выводы

1. Применен экспериментальный метод, позволяющий снимать с хромоникелевой стали имеющуюся на ней окисную пленку.
2. Показано, что адсорбция кислорода при комнатной температуре на изученном образце хромоникелевой стали в 1,6 раза меньше, чем на чистом железе. Рост адсорбции кислорода на стали с повышением температуры значительно менее резко выражен, чем на чистом железе.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
31.III.1951

-ЛИТЕРАТУРА

1. Wartenberg u. Aoyama, Z. Elektrochem., 33, 144, 1927. Gulbransen, a. Andrew, Journ. phys. a. Coll. Chem., 53, 694, 1949.
2. E. A. Gulbransen, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 81, 327, 1942.
3. E. A. Gulbransen, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 82, 375, 1942.
4. Brunauer, Emmett a. Teller, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 309, 1938.
5. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 30, 1380, 1918.
6. Р. Х. Бурштейн, Н. Шумилова и К. А. Гольберт, Журн. физ. химии, 20, 789, 1946.
7. П. Д. Давков и Н. А. Шишаков, Изв. АН СССР, сер. химич., № 6, 1225, 1938.
8. Nelson, Journ. Chem. Phys., 5, 252, 1937. Winkel, u. Haul, Z. Elektrochem., 44, 611, 1938.
9. Р. Х. Бурштейн, М. Д. Сурова и И. А. Зейденман, Журн. физ. химии, 24, 214, 1950.
10. E. A. Gulbransen, Metals Technology TP, 2372, 15, 1948.
11. Р. Х. Бурштейн и Н. А. Шумилова, ДАН, 83, № 2, 1952.