

№ 335

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНСТИТУТ
СТАЛИ И СПЛАВОВ
(ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Ракоч А.Г., Делин В.И., Васильев В.Ю., Казакевич А.В.

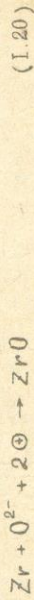
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ

МОСКВА 1994

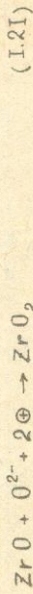
Их необходимость на данном этапе развития теории высокотемпературной коррозии металлов в газовой среде можно показать на следующем примере.

Рассматривая процесс высокотемпературного окисления циркония в газовой среде Фокис М.Н., Оперс Б.К. и др. высказали рабочую гипотезу о том, что анодный процесс окисления циркония (и его аналогов: Ti, Hf) до диоксида является двухстадийным.

На первой стадии, реализующейся на границе раздела фаз "металл-оксидная пленка", имеет место образование монооксида циркония по реакции:

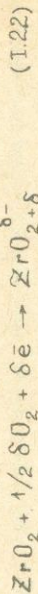


На второй стадии, реализующейся вблизи границы p-n-перехода, имеет место образование диоксида циркония по реакции



Сопреженный катодный процесс протекает на внешней границе

раздела фаз системы "цирконий-оксидная пленка-газ" по реакции



При этом они считают, что загорюженной (контролирующей) стадией всего процесса высокотемпературного окисления циркония в газовой среде является вторая стадия (стадия образования диоксида циркония по реакции (1.21)) из-за низкой концентрации дырок

⊕ в n-проводящем слое оксидной пленки. К сожалению, ни электрографический, ни рентгено-рентгено-спектральный анализ, проведенные специально с этой целью, не подтвердили существования кубической фазы ZrO. Расчетные значения междоусловных расстояний и интенсивностей хорошо соответствовали литературным данным для ZrO₂.

Кроме того, Гельд П.В., Цхай Б.А. с сотрудниками, изучая влияние Me_I-Me_{II}-взаимодействий на структурные и термодинамические свойства оксидов металлов IVa подгруппы, показали, что деректность

в ZrO₂ была бы больше 25%. Подобные высокодефектные оксиды не могут образовываться из-за их структурной неустойчивости.

Вместе с тем, пленка, формирующаяся при достаточно больших P_{O₂} состоит из двух слоев: внутреннего слоя с недостатком кислорода по сравнению со стехиометрическим содержанием его в диоксиде циркония (n-проводящего слоя) и внешнего слоя - твердого раствора кислорода в ZrO₂ (например рис.1.12а).

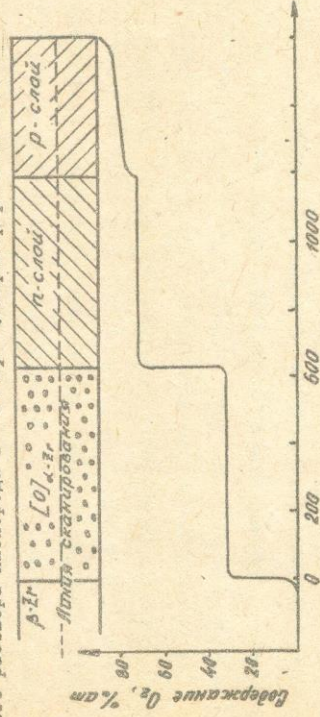
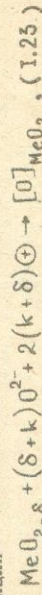


Рис. 1.12а-Расположение слоев в системе "цирконий-оксидная пленка" и изменение концентрации кислорода по толщине слоев, сформированных после высокотемпературной (1670K) обработки металла при P_{O₂} ≈ 21280 Па в течение 20 мин.

Учитывая, существование двух слоев в пленке, Ракоч А.Г. о сотрудничестве считали, что процесс взаимодействия циркония (а также титана и тафния) с кислородом может контролироваться загорюженностью реакции



где δ - недостаток, а k - избыток кислорода по сравнению со стехиометрическим содержанием его в диоксиде металла.

Однако, контролирующей стадией процесса высокотемпературно-

R_z^z является функцией от вида поляризации системы. При обратном смещении $P-n$ -перехода (анодная поляризация) и при отсутствии пробы $P-n$ -перехода сумма этих сопротивлений, реализующихся на границах раздела слоев из продуктов взаимодействия металла с кислородом, должна увеличиваться, а $J_{изм}$ - уменьшаться с увеличением U_{12} и . наоборот, R_z^z - уменьшаться, а $J_{изм}$ - увеличиваться при прямом смещении $P-n$ -перехода (катодная поляризация этой же системы) с увеличением U_{12} .

При небольшой изотермической выдержке и $U_{12} \approx 4 \cdot 10^{-2} В$, экспериментальные результаты, приведенные на рис.2.8 подтверждают это.

Однако, если при анодной поляризации системы "цирконий - пленка-газ" произойдет пробой $P-n$ -перехода и внешнего слоя пленки, то из-за явления "ударной ионизации" произойдет лавинное умножение носителей (электронов и дырок). Обратный ток (поток электронов) через $P-n$ -переход и внешний слой пленки начнет чрезвычайно резко возрастать с дальнейшим ростом напряжения (U_{12}). При возрастании обратного напряжения (по отношению к $P-n$ -переходу) на несколько процентов ток (поток электронов) через переход и внешний слой мог бы возрасти в сотни тысяч и даже миллионы раз, т.е. при пробое $P-n$ -перехода и P -слоя их сопротивления (R_z^z и R_z^n) следует рассматривать как стремящиеся к нулю.

Учитывая, что сумма остальных электронных сопротивлений слоев из продуктов взаимодействия циркония с кислородом стремится к нулю, то при пробое $P-n$ -перехода и внешнего слоя пленки уравнение (2.18) существенно упрощается -

$$J_{изм}^A = \frac{E_{внеш}}{RT} \quad (2.22)$$

т.е. $J_{изм}^A$ и должно быть немного больше $J_{изм}^K$, при тех же внешних условиях (P_z^i, T) и $E_{внеш} \gg 4 \cdot 10^{-2} В$ и $T > T_{крт}$ (рис.2.8).

Пробой внешнего слоя пленки подтверждается визуально наблюдаемыми нарушениями сплошности этого слоя. Формирующийся при высокотемпературном окислении циркония при $P_z^i \approx 21280 Па$ в пленке $P-n$ -переход характеризуется низкими значениями (рис.2.8).

Увеличение (рис. 2.9) $E_{внеш}$ (до 1-5В) приводит к более значительному увеличению $K_{асим}$ при всех длительностях изотермической выдержки.

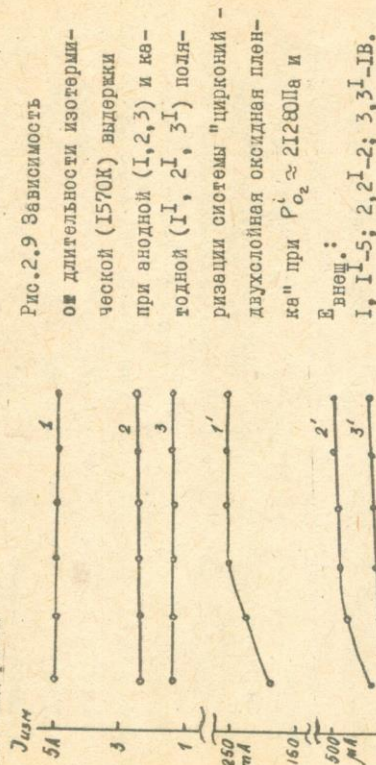


Таблица 2.2.

Зависимость $K_{асим}$ для системы "цирконий-двуокислая пленка" с подклученным токомизмерительным прибором при $T = 1570К$, $P_z^i \approx 21280 Па$ от $E_{внеш}$ при различных t .

$E_{внеш}^i, В$	$t, с$	$K_{асим}$
1	2	3
1	300	25,4