

ТЕПЛОМАСООБМІН

УДК 536.46

Копит М. Х., Копит М. М., Калінчак В. В., Черненко О. С.

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

E-mail: nikkopyt@gmail.com

Дослідження початкової стадії окислення заліза в повітрі. Частина 1. Інтервал температур 250-400 °С

Проводиться вивчення окислення заліза при утворенні тонких оксидних плівок по логарифмічному закону на поверхні заліза при окисленні в атмосфері повітря. Були використані прямокутні зразки у вигляді пластинок заліза марки ЖЧК-2 з розмірами 20 x 10 x 1 мм. Експериментальне визначення залежності товщини від часу ґрунтоване на методі виникнення на поверхні окисленої залізної пластинки кольорів «мінливості». Зразки перед завантаженням в піч знежирювалися спирто-ефірною сумішшю і висушувалися в сушильній шафі при температурі 40 °С протягом п'яти хвилин.

При збільшенні товщини оксидної плівки в результаті інтерференції її колір буде послідовно змінюватися згідно ряду: жовтий, помаранчевий, червоний, пурпурний, фіолетовий і синій. Це відповідає інтервалу товщин оксидної плівки від 46 до 72 нм. Час появи кольорів мінливості усереднювався по трьом зразкам, при цьому на кожному зразку проводилося не менше 4-5 вимірювань.

В результаті отримані залежності товщини плівки (за кольором) від часу її досягнення в нагрітій печі при сталій температурі. Час появи кольорів мінливості при температурах, нижче 200°С вимірювалося годинами і днями. Показано, що в інтервалі температур 250 – 375 °С закон зміни товщини плівки є логарифмічним. При цьому константа в даному законі з температурою змінюється згідно закону Арреніуса. Знайдена відповідна «видима» енергія активації $E = 20.7$ кДж/моль. Результати при температурі 253 °С виразно виділяються від результатів в температурному інтервалі 300-375°С. Мабуть, окислення при 253 °С є складнішим і ускладнюється утворенням двох видів оксидів.

Ключові слова: закон окислення, залізо, інтерференційна індикація.

Вступ. Метали і їх сплави є найбільш важливими конструкційними матеріалами. Усюди, де експлуатуються металеві конструкції, є речовини, які взаємодіють з металами і постійно їх руйнують. Корозія металевих конструкцій, таких як залізні крівлі будівель, сталевих мостів, верстатів, машин, устаткування цехів, сталевих трубопроводів в землі і так далі, а також окислення металів при їх нагріванні – все це приводить до величезного екологічного і економічного збитку. У більшості металів в умовах їх експлуатації стійкішими є окислені стани, в які вони переходять в результаті корозії. Слово «корозія» походить від латинського слова роз'їдання і є самовільним процесом руйнування металів. Одним з найпоширеніших видів корозії є газова корозія. При газовій корозії відбувається окислення металів в кисневомістких середовищах.

Не дивлячись на те, що до теперішнього часу, виконана велика кількість, як експериментальних, так і теоретичних досліджень по окисленню заліза і його сплавів, проте в області кінетики і термодинаміки процесів окислення заліза, що приводяться в літературі дані суперечливі і вимагають додаткових досліджень. Так, при підвищенні температури в залізі відбувається зміна кристалічної решітки (у заліза існує 4 модифікації: Fe_{α} , Fe_{β} , Fe_{δ} , Fe_{γ} – перші три мають кубічні об'ємноцентровані грати, четверта ж має гранецентровані грати). Крім того, при температурі 769 °С (точка Кюрі) відбувається перехід від феромагнетика до парамагнетика. При всіх цих переходах змінюються не тільки магнітні і структурні властивості металу. Все це приводить до зміни кінетичних і термодинамічних закономірностей взаємодії з навколишнім середовищем.

При зберіганні заліза на повітрі при температурі до 200 °С воно поступово покривається тонкою щільною плівкою окислу заліза Fe_3O_4 (або $FeOxFe_2O_3$), що перешкоджає подальшому окисленню металу. Збільшення температури приводить до зростання товщини плівки. При вивченні утворення і зростання плівок на поверхні металів використовуються різні фізико-хімічні методи, які, в основному, використовуються для дослідження товстих або добре сформованих оксидних плівок. В основі цих методів, як правило, лежить ваговий спосіб визначення товщини плівки, що ускладнює детально досліджувати початкову стадію окислення металів.

Метою даної роботи стало вивчення кінетики зростання тонких плівок на поверхні нагрітих залізних пластинок методом інтерференційної індикації.

Метод інтерференційної індикації. Для вивчення початкової стадії окислення заліза ми використовували метод інтерференційної індикації, що заснований на лінійній оптиці і дозволяє, не вимірюючи прямим способом товщину оксидної плівки, визначати кінетичні характеристики процесу.

При нагріванні смуги металу на ній утворюється шар оксидів. Це викликає інтерференцію променів, відбитих від металу і від оксиду, якщо оптична довжина шляху променів відрізняється на непарне число довжин півхвиль $k\lambda / 2$. Тут λ – довжина падаючого світла, а k – ряд непарних чисел, що визначають порядок серії (смуг).

Якщо h – товщина оксиду з показником заломлення n , то виконується умова інтерференційного згасання

$$2nh = N \frac{\lambda}{2}.$$

Якщо метал знаходиться в повітрі кімнатної температури, то кольори мінливості не виникають. Проте, при підвищенні температури на поверхні металу виникають яскраві кольори внаслідок утворення і потовщення оксидних плівок. Товщина плівки залежить від природи металу, від часу окислення і умов, в яких відбувається окислення. Метод інтерференційної індикації застосовується, коли товщина плівок змінюється в межах $40 < h < 500$ нм.

По мірі потовщення плівки спочатку відбудеться інтерференційне згасання на синьому краю спектру. Товщина плівки, що характеризує зв'язок кольоровості ліній першого порядку λ визначається співвідношенням:

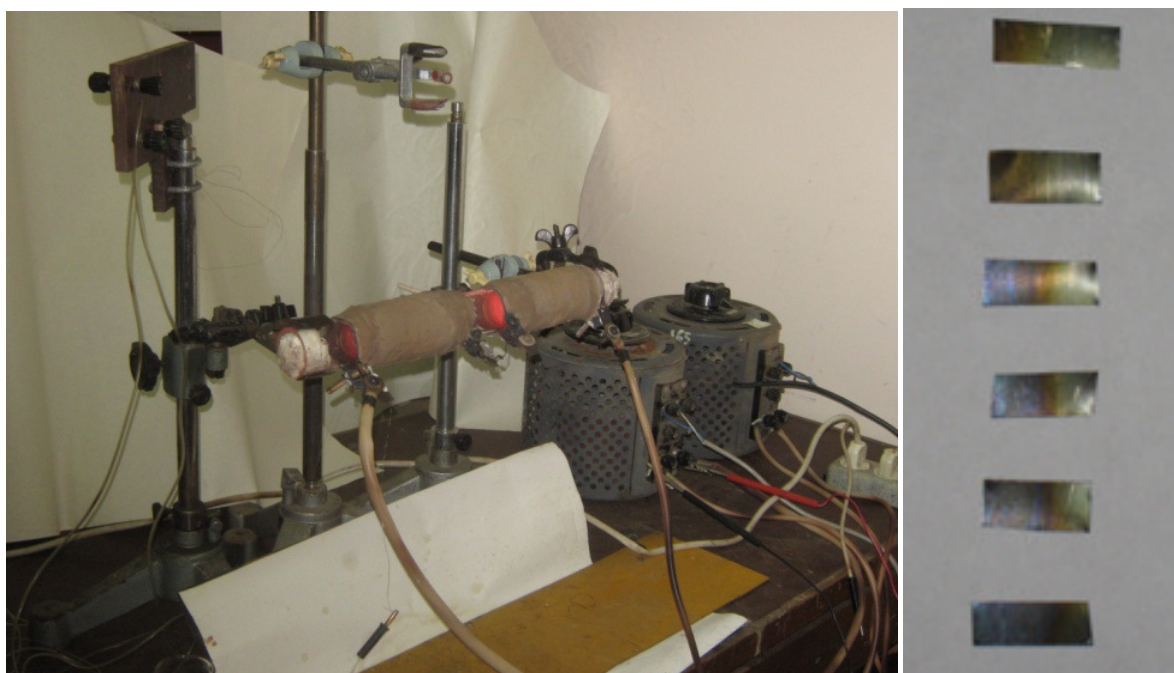


Рис. 1. Експериментальна установка і окислені зразки

$$h = \frac{\lambda}{4n}.$$

Безпосередньо по цій формулі можна визначати товщину оксидної плівки, якщо два монохроматичних променя світла, проходячи крізь прозору плівку на металі, відбиваються один від зовнішньої поверхні, інший, пройшовши плівку, безпосередньо від поверхні металу.

Якщо ж на зразок падає білий світ, то в результаті інтерференції відбудеться інтерференційне згасання всього лише однієї з хвиль певного кольору і пучок променів відіб'ється забарвленим в додатковий колір. Тоді інтерференційне згасання фіолетового кольору дає перше жовте фарбування плівки, інтерференція довших хвиль даватиме послідовно помаранчевий, червоний, пурпурний, фіолетовий і синій кольори. Знаючи, показник заломлення плівки і визначаючи довжину інтерференційної хвилі (для цього по видимому забарвленню плівки встановлюють її колір) по формулі можна розрахувати товщину плівки.

Експериментальна установка. Для вивчення кінетики і термодинаміки окислення заліза на початковій стадії були використані прямокутні зразки у вигляді пластинок заліза марки ЖЧК-2 з розмірами 20 x 10 x 1 мм. Джерелом нагрівання служила горизонтальна трубчаста піч з кварцового скла (рис.1). Нагрівальні елементи (ніхромовий дріт з біфілярним намотуванням) розташовуються з двох кінців трубки, між ними знаходилося оглядове вікно. Бічні отвори трубки закривалися шамотними пробками, зразки перед завантаженням в піч знежирювалися спирто-ефірною сумішшю і висушувалися в сушильній шафі при температурі 40 °С протягом п'яти хвилин. Температура регулювалася з допомогою Латру і контролювалася за допомогою тарованих хромель-алюмельових термопар по температурах кипіння олова, свинцю і чистого срібла. Температура вимірювалася, як в самій печі, так і на поверхні пластинки, що знаходиться в

Таблиця 1. Температурна залежність часу появи кольорів мінливості при окисленні заліза на повітрі при температурах 253 - 375°C. Відносна похибка при 273 °C складає 15-20%, при інших температурах 1-2%.

колір <i>h</i>	жовтий 46нм	помаранчевий 52нм	червоний 58нм	пурпурний 63нм	фіолетовий 68нм	синій 72нм
<i>t</i> , °C	<i>τ</i> , с					
253	780	1680	3840	7440	15000	26400
300	140	161	186	212	243	270
325	112	125	145	164	186	208
350	90	99	110	120	134	146
375	81	91	99	107	115	123

печі. Товщина плівки, що утворилася за рахунок високотемпературного окислення, оцінювалася по кольорах мінливості [3, С. 188]. Час появи інтерференційних картинок визначався за допомогою двострілочного секундоміра СД-51М.

У табл. 1 представлена експериментальні дані товщини оксидної плівки *h* і часу появи інтерференційних кольорів мінливості при різних температурах. Час появи кольорів мінливості усереднювався по трьом зразкам, при цьому на кожному зразку проводилося не менше 4-5 вимірювань.

Аналіз результатів. При проведенні досліджень час появи кольорів мінливості при температурах, нижче 200°C вимірювалося годинами і днями. Наприклад, при температурі 200 °C жовтий колір мінливості з'явився через 26 хвилин, а наступний за ним помаранчевий не з'явився навіть через 6 годин.

В табл. 1 приведені експериментальні дані залежності товщини оксидної плівки від часу окислення при різних температурах. Видно, що зі збільшенням температури криві стають все більш пологими і при температурі 375°C крива практично переходить в пряму лінію.

Зростання тонких окисних плівок на металах при низьких температурах і на перших стадіях окислення металів при високих температурах супроводжується великим самогальмуванням в часі [4], якому відповідає логарифмічний закон окислення. В даному випадку його можна записати таким чином [5]:

$$h = k \ln \tau + A \text{ або } h = k \ln \tau - k \ln \tau_0, \quad (1)$$

де *k* – стала окислення, *τ* – час, *h* – товщина плівки, *τ*₀ – деяка стала.

Якщо експериментальні дані представити в координатах *h* і *ln τ*, то виходить лінійна залежність (рис. 2), що свідчить про логарифмічний закон окислення [6].

Логарифмічний закон окислення, згідно теорії Хауффе і Ільшнера, пояснюється тим, що швидкість утворення дуже тонких плівок може контролюватися перенесенням електронів через оксидну плівку шляхом тунельного ефекту [1].

На початковій стадії окислення, коли час зростання товщини дуже малий, відношення об'єму оксиду до об'єму металу приблизно дорівнює одиниці. На

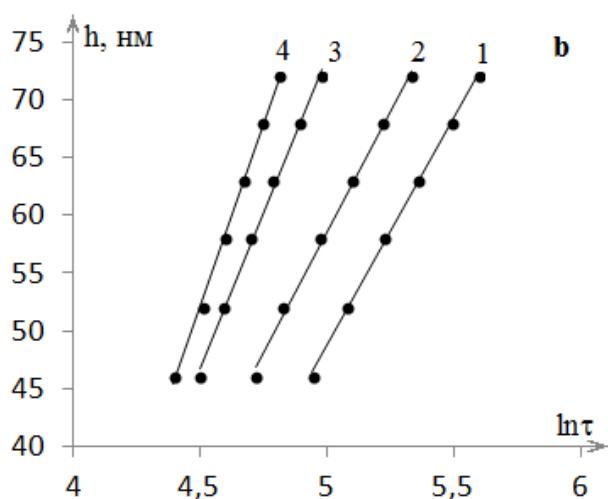


Рис. 2. Залежність товщини оксидної плівки від б) логарифму часу при температурах: 1 – 300 °С, 2 – 325 °С, 3 – 350 °С, 4 – 375 °С

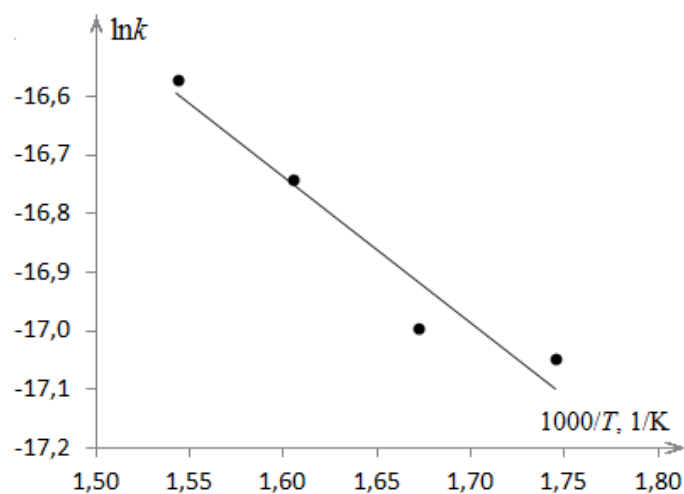


Рис. 3. Залежність $\ln k$ від оберненої температури

Таблиця 2. Значення сталої окислення k і сталої τ_0 для різних температур

$t, ^\circ\text{C}$	253 °С	300 °С	325 °С	350 °С	375 °С
$k \cdot 10^9, \text{ м}$	7.37	39.4	41.5	53.6	63.6
$\tau_0, \text{ с}$	1.48	43.1	36.2	37.6	39.7

металі утворюється плівки орієнтовані відносно кристалічної решітки металу, тобто параметри кристалічної решітки металу і оксиду приблизно однакові. На залізі утворюються тонкі суцільні плівки, що мають високі захисні властивості. Протягом короткого відрізка часу така плівка утворюється і надалі її товщина практично не збільшується, тобто відбувається самогальмування процесу в часі, чому відповідає логарифмічний закон окислення.

З табл. 2 видно, що результати при температурі 253 °С виразно виділяються щодо результатів в температурному інтервалі 300-375 °С. Мабуть, окислення при 253 °С є складнішим і ускладнюється утворенням двох видів оксидів. Як впливає з роботи [1], при таких низьких температурах (≈ 250 °С) швидкість окислення залежить від індексу кристалічної грані і знижується в ряду (100)>(111)>(110). Зародки оксиду на початковому етапі складаються переважно з Fe_3O_4 , вони ростуть, утворюючи однорідну плівку. Вслід за цим відбувається утворення і зростання зародків $\alpha-Fe_2O_3$ поверх шару Fe_3O_4 , що і приводить до істотного зниження швидкості реакції.

Стала окислення k зростає зі зростанням температури (табл. 2). Використовуємо відому її залежність від температури у вигляді закону Арреніуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (2)$$

Представляючи в дані табл.2 у вигляді залежності $\ln k$ від $1000/T$ по кутовому коефіцієнту (рис. 3) визначаємо «видиму» енергію активації $E = 20.7$ кДж/моль у температурному інтервалі 300–375 °С.

Використовуючи вираз (1), визначимо швидкість окислення у вигляді швидкості зростання товщини оксидної плівки:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{k}{\tau_0} \exp\left(-\frac{h}{k}\right). \quad (3)$$

Використовуваний нами метод інтерференційної індикації дозволяє за часом зміни інтерференційної забарвленості плівок судити про швидкість фізико-хімічних процесів, що відбуваються на поверхні заліза при оксидуванні.

Висновки. В результаті експериментальних даних за швидкістю окислення сталевих пластин в нагрітому повітрі методом інтерференційної індикації підтверджений логарифмічний закон окислення в інтервалі температур окислення 300-375 °С і проведена оцінка енергії активації.

Література:

1. Улиг Г. Г., Реви Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – Л., Химия, 1989. – 456 с.
2. Дж. Скалли Основы учения о коррозии и защите металлов. – М.: Мир, 1978. – 223 с.
3. Попов В. М. Теплообмен через соединения на клеях. – М. Энергия, 1974. – 304 с.
4. Бенар Ж. Окисление металлов. – Том 2. – М.: Metallurgiya, 1960. – 444 с.
5. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов: пер. с англ./ под ред. О. П. Колчина. – Москва: Мир, 1969. – 392 с.
6. Копит Н. Н., Калинчак В. В. и др. // сборник тезисов конф. «Дисперсные системы». – 2014. – С. 91-94.

Копит Н. Х., Копит Н. Н., Калинчак В. В., Черненко А. С.

Исследование начальной стадии окисления железа в воздухе.

Часть 1. Интервал температур 250-400 °С

АННОТАЦИЯ

Проводится изучение окисления железа при образовании тонких оксидных пленок по логарифмичному закону на поверхности железа при окислении в атмосфере воздуха. Экспериментальное определение зависимости толщины от времени основано на методе возникновения на поверхности окисленной железной пластинки цветов «побежалости». При увеличении толщины оксидной пленки в результате интерференции ее цвет будет последовательно меняться согласно ряду: желтый, оранжевый, красный, пурпурный, фиолетовый и синий. Получены зависимости толщины пленки (по цвету) от времени ее достижения в нагретой печи при постоянной температуре. Показано, что в интервале температур 250 – 400 °С закон изменения толщины пленки является логарифмическим. При этом константа в данном законе с температурой меняется по закону Аррениуса. Найдена соответствующая энергия активации.

Ключевые слова: закон окисления, железо, интерференционная индикация.

Kopyt N. Kh., Kopyt N. N., Kalinchak V. V., Chernenko A. S.
Investigation of the initial stage of iron oxidation in the air.
Part 1. Temperature range 250-400 °C

SUMMARY

Iron oxidation in the case of formation of thin oxide films on the surface of iron plates as a result of their oxidation in air by a logarithmic law has been studied. Experimental studies of kinetics and thermodynamics of the oxidation of chemically pure iron in a horizontal tubular quartz glass furnace have been performed. The samples were heated by a bifilar winding at both ends of the tube. The temperature was measured by the calibrated chromel-alumel thermocouples. The time of occurrence of variability colors was averaged over three plate, on each of which at least 4-5 measurements were taken. The experimental determination of the thickness of the oxide film depending on time is based on the method of occurrence of "variability" colors on the surface of the oxidized iron plate. With an increase in the thickness of the oxide film its color as a result of light's interference will consistently vary according to the series: yellow, orange, red, purple, violet and blue. As a result of the study, it was found that oxidation at 253 °C significantly differs from the results obtained at temperatures of 300-375 °C. The oxidation at 253 °C is more complex, since two types of oxides are formed. It has been assumed that the rate of oxidation depends on the index of the faces of the crystal lattice. Dependences of the thickness of the film (by color) on the time of its formation in a heated furnace at a constant temperature have been obtained. It has been shown that in the temperature range 250 - 400 °C the law of the change in the thickness of the film is logarithmic. In this case, the oxidation constant in this law changes with the temperature according to the Arrhenius law. For the first time, an oxidation constant for pure iron was evaluated at the initial oxidation stage. Its dependence on the temperature was obtained and the corresponding values of the activation energy were found.

Key words: *oxidation law, iron, interference indication.*