

Катастрофическое окисление металлов

В.В.Белоусов

Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт стали»
127411 Москва, Дубнинская ул., 81а, факс (095) 485–4395

В обзоре отражено состояние проблемы катастрофического окисления металлов («горячей коррозии»), обусловленного образованием жидкого продукта коррозии в многокомпонентной системе. На примере системы медь–оксид висмута рассмотрены кинетика, термодинамика и механизмы двух стадий ускоренного окисления металлов — быстрой и сверхбыстрой. Показано, что быстрая стадия обусловлена формированием в продукте коррозии жидкоканальной зернограничной структуры, а сверхбыстрая — высокой скоростью растворения защитного оксидного слоя. Обобщены результаты исследований взаимодействия жидкой фазы с двумерными дефектами (границы зерен) в твердых телах. Предложена модель катастрофического окисления металлов. Библиография — 104 ссылки.

Оглавление

I. Введение	631
II. Быстрая стадия катастрофического окисления металлов	632
III. Сверхбыстрая стадия катастрофического окисления металлов	637
IV. Заключение	638

I. Введение

Одной из актуальных задач материаловедения является создание высокотемпературных коррозионно-стойких материалов, предназначенных для длительной эксплуатации в особо жестких условиях. Такие материалы используются в ядерной и топливной энергетике, космической технике и других отраслях промышленности. В большинстве случаев применяются композитные материалы на основе металлов — металлокерамика, порошковые спеченные композиции металлов с оксидами, нитридами, боридами, а также аморфные сплавы. Практическое решение задач по созданию коррозионно-стойких материалов в значительной степени связано с развитием теоретических представлений в области высокотемпературного окисления металлов.

В настоящее время надежно установлено, что скорость высокотемпературного окисления металлов при образовании плотной окалины контролируется диффузионными процессами. Скорость окисления металла определяют объемная диффузия реагирующих ионов и перенос электронов через растущую окалину. Эти аспекты учитывает модель Вагнера,^{1,2} которая в зависимости от типа проводимости окалины (ионный или электронный) позволяет устанавливать количественные соотношения между скоростью окисления металла, типом и степенью разупорядоченности оксида, парциальным давлением кислорода.

Однако в некоторых случаях скорость окисления металла может на несколько порядков превышать скорость, предусмотренную в модели Вагнера. Это явление, получившее

название катастрофического окисления металлов (КОМ),^{3,4} может быть обусловлено следующими причинами.

1. Потерей изотермичности в зоне реакции окисления. По мере повышения температуры в зоне реакции непрерывно увеличивается скорость окисления металла. Такой случай реализуется, если выделяющееся тепло экзотермической реакции окисления металла не успевает рассеиваться. Вследствие этого температура поверхности металла растет и окисление непрерывно ускоряется. При достаточной скорости подвода кислорода данный процесс может привести к воспламенению металла. В экстремальных условиях наблюдалось воспламенение ниобия, тантала, титана и некоторых других металлов.^{5,6}

2. Образованием летучих оксидов. Так, вольфрам, молибден, ванадий, рений и осмий образуют летучие оксиды и не дают защитной оксидной пленки.^{7–10}

3. Образованием в продукте реакции окисления незначительного количества жидкой фазы. В качестве примеров можно привести процессы окисления сплавов с компонентами, образующими легкоплавкие оксиды; процессы окисления металлов в атмосфере, содержащей пары легкоплавких оксидов; прямой контакт металлов и сплавов с легкоплавкими оксидами. Появление в окалине незначительного количества жидкой фазы приводит к КОМ.^{11–27}

В последнем случае могут реализоваться две стадии КОМ:^{28–30} быстрая и сверхбыстрая. Быстрая стадия обусловлена образованием в продукте реакции окисления жидкоканальной зернограничной структуры (ЖЗГС)^{31,32} и проходит по электрохимическому механизму. Сверхбыстрая стадия обусловлена высокой скоростью растворения защитного оксидного слоя и проходит по механизму флюсования.

Термин КОМ впервые введен Лесли и Фонтана^{3,4} и означает резкое (на несколько порядков) увеличение скорости окисления металлов и сплавов при изотермическом окислении в среде, содержащей легкоплавкие оксиды (молибдена, ванадия, свинца и др.). Это явление также называют «горячей коррозией».^{33–38} Если строго следовать этому определению, то к КОМ относится только третий из

В.В.Белоусов. Доктор физико-математических наук, руководитель сектора НИИ стали. E-mail: nsteel@dol.ru
Область научных интересов автора: массоперенос в системах с развитой поверхностью.

Дата поступления 21 марта 1997 г.

рассмотренных выше случаев. Остальные не полностью соответствуют этому определению, так как в первом случае окисление металла происходит не в изотермических условиях (непрерывное возрастание температуры в зоне реакции, теория процесса предложена Зельдовичем^{5,6}) и в большей степени относится к физике горения. Во втором случае в окислительной среде отсутствует посторонний легкоплавкий оксид.

В данной работе на примере системы медь – оксид висмута детально рассмотрен лишь третий случай.

К настоящему времени в области изучения КОМ достигнут некоторый прогресс, однако многие ключевые вопросы остаются спорными или вообще неясными. Например, непонятны механизм аномально быстрого массопереноса в твердых телах с участием жидкой фазы, механизм формирования распределенной структуры (ЖЗГС); недостаточно изучено взаимодействие жидкой фазы с двумерными дефектами твердого тела.

В данном обзоре автор попытался с единых (термодинамических, кинетических, структурных) позиций рассмотреть механизм КОМ, обусловленный образованием жидкого продукта коррозии в многокомпонентной системе.

II. Быстрая стадия катастрофического окисления металлов

1. Кинетика окисления, структура и состав продуктов взаимодействия

Рассмотрим КОМ на примере системы медь – висмут, наиболее полно отражающей общие закономерности, присущие другим системам. Известно,^{26,27} что медь, покрытая тонкой пленкой висмута (10–100 мкм), на воздухе при 770°C катастрофически окисляется (рис. 1). Скорость окисления не зависит от исходного состояния висмута, а зависит от его количества (рис. 2). В работах^{28,29} установлено, что скорость окисления меди растет с увеличением толщины покрытия, и при толщине пленки ~100 мкм достигает максимального значения (рис. 3). Процесс КОМ описывается параболическим временным законом

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = kt, \quad (1)$$

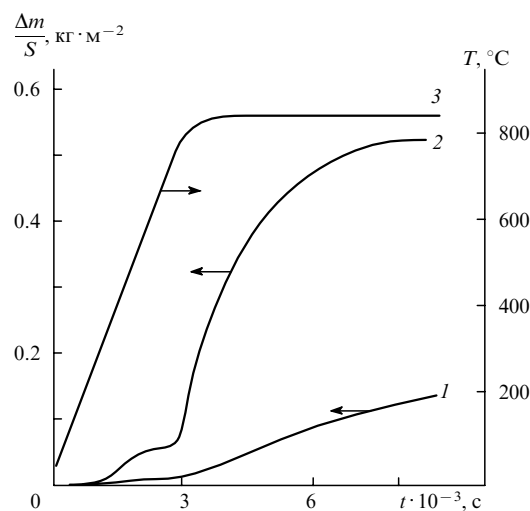


Рис. 1. Кинетика окисления меди (1, 2) и изменение температуры (3). 1 — без покрытия, 2 — с покрытием пленкой висмута толщиной 30 мкм.

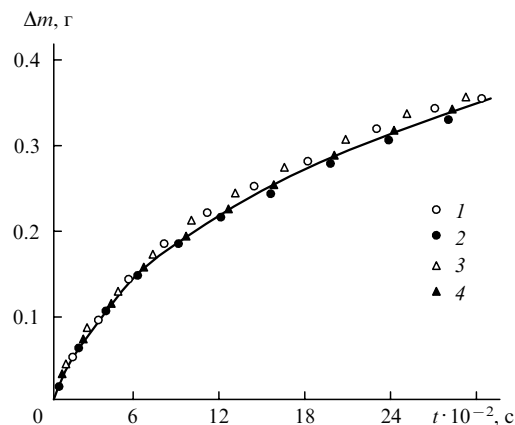


Рис. 2. Кинетика окисления меди с различными покрытиями. Покрытие: 1 — $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{CuO}$; 2 — Bi ; 3 — Bi_2CuO_4 ; 4 — Bi_2O_3 . Во всех случаях количество висмута на единицу площади меди одинаково, $T = 800^\circ\text{C}$.

где Δm — изменение массы образца, S — площадь окисляемой поверхности, k — константа скорости окисления, t — время, что свидетельствует о его диффузионном контроле. Значение k зависит от толщины покрытия и превосходит собственную константу окисления меди более чем в 1000 раз. Температура 770°C (пороговая для катастрофического окисления меди на диаграмме состояния $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$)^{39–47} соответствует плавлению эвтектики между Bi_2O_3 и Bi_2CuO_4 . Процесс КОМ связан с образованием в продуктах взаимодействия жидкой фазы.

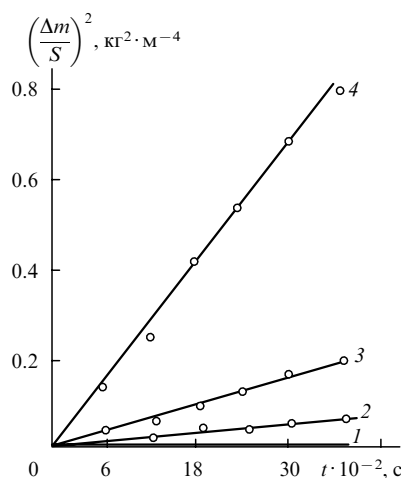


Рис. 3. Кинетика окисления меди с покрытием пленкой Bi_2O_3 различной толщины при $T = 800^\circ\text{C}$. Толщина пленки, 10^{-5} м: 1 — 0, 2 — 3, 3 — 6, 4 — 9; $k \cdot 10^5$, $\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$: 1 — 0.012, 2 — 1.6, 3 — 4.9, 4 — 21.

Окалина на меди состоит из двух слоев:^{26–29} внешнего темного и внутреннего светлого с четкой границей между ними (рис. 4). Внешний слой сформирован из Bi_2CuO_4 и незначительного количества Bi_2O_3 , Cu_2O и CuO . Внутренний слой состоит из CuO с небольшим содержанием Bi_2CuO_4 , Bi_2O_3 и Cu_2O . Концентрация двух последних соединений скачком возрастает у поверхности меди. Распределение элементов по сечению окисла качественно и количественно согласуется с распределением фаз на рис. 4.

Расположение слоев в окисине свидетельствует, что медь окисляется преимущественно за счет диффузии кислорода.

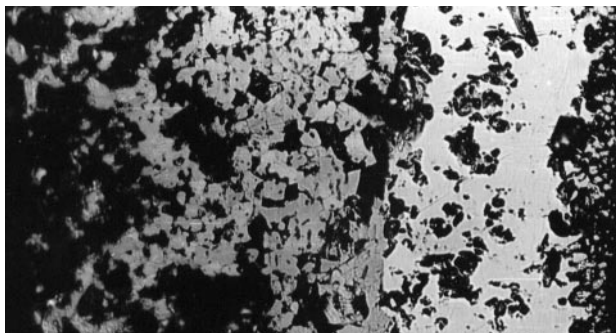


Рис. 4. Микроструктура окалины на меди, покрытой пленкой Bi_2O_3 и окисленной на воздухе при 800°C ; 400-кратное увеличение.

2. Взаимодействие жидкой фазы с границами зерен твердого тела

Модельные эксперименты, выполненные с целью выяснения особенностей проникновения Bi_2O_3 и Bi_2CuO_4 в объем CuO , образующегося в процессе окисления меди, показали, что при 770°C наблюдается интенсивное проникновение Bi_2O_3 или Bi_2CuO_4 (в жидком состоянии) в объем CuO по границам зерен (рис. 5). Ширина межзеренных прослоек зависит от количества проникающего вещества и может изменяться от долей единицы до нескольких микрометров. Скорость проникновения высока — достигает нескольких сантиметров в минуту (рис. 6). Зависимость глубины проникновения от времени линейна, энергия активации процесса составляет $87 \pm 20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

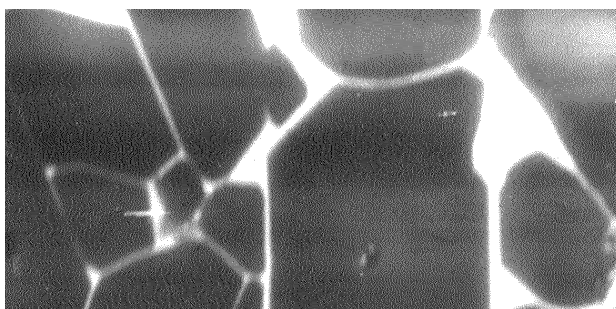


Рис. 5. Микроструктура керамики CuO , прошедшей термообработку в контакте с Bi_2O_3 на воздухе (шлиф).

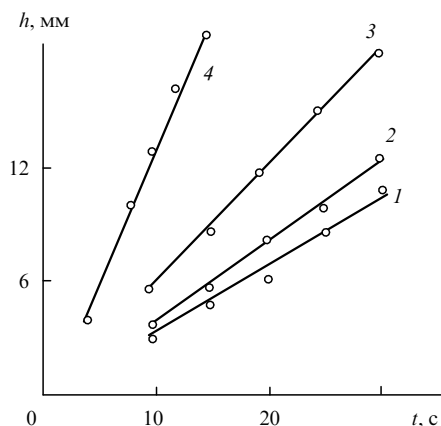


Рис. 6. Зависимость глубины проникновения (h) жидкой фазы по границам зерен CuO от времени при различных температурах. $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 860, 2 — 900, 3 — 950, 4 — 1050.

Линейная зависимость глубины проникновения жидкой фазы по границам зерен от времени, а также высокая скорость проникновения свидетельствуют о том, что процесс носит недиффузионный характер.

3. Фазообразование

В соответствии с диаграммой состояния, в системе $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ³⁹⁻⁴⁷ образуется единственное соединение состава Bi_2CuO_4 , которое при нагревании выше 730°C теряет массу (рис. 7).³² Потеря массы сопровождается экзотермическим эффектом на кривой 2 и увеличивается с ростом температуры. При охлаждении исходная масса восстанавливается, но на кривой 1 появляется небольшой гистерезис. Восстановление массы сопровождается дополнительными экзотермическими эффектами, соответствующими обратному полиморфному превращению $\text{Bi}_2\text{O}_3 \delta \rightarrow \gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$.⁴⁸⁻⁵⁸ Потеря массы обусловлена частичной диссоциацией купрата висмута по реакции

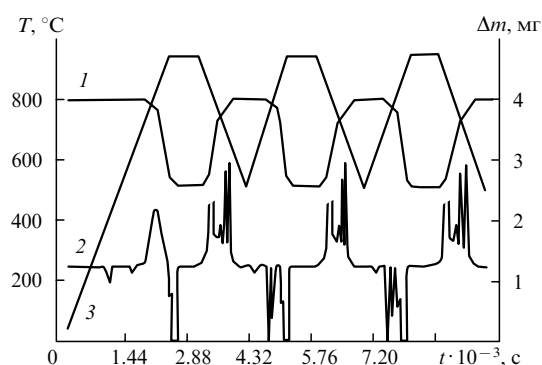
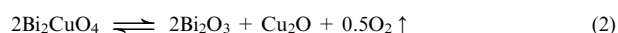


Рис. 7. Кривые изменения массы (1), дифференциально-термического анализа (2) и изменения температуры (3) при циклическом нагревании и охлаждении Bi_2CuO_4 на воздухе.

Распад поликристаллического Bi_2CuO_4 осуществляется как с внешней, так и с внутренней поверхности (границы зерен). На границах зерен образуется жидкая фаза (рис. 8). Фигуративная точка системы на диаграмме состояния $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cu}_2\text{O}$ (рис. 9), соответствующая составу $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O}$ и температуре 730°C , находится выше линии ликвидуса, что отвечает жидкому состоянию. Объемная доля жидкой фазы увеличивается с ростом температуры. Следовательно, равновесие на тройной диаграмме $\text{Bi}-\text{Cu}-\text{O}$ смещается от сечения $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ к сечению $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cu}_2\text{O}$. Жидкая фаза образует вдоль границ зерен Bi_2CuO_4 связную сетку каналов (см. рис. 8), формируя тем самым ЖЗГС.^{31, 32} Это означает, что термодинамическое условие смачивания $\sigma_{\text{gb}} > 2\sigma_{\text{sl}}$ (σ_{gb} — поверхностное натяжение границы зерен, σ_{sl} — поверхностное натяжение границы кристалл — расплав)

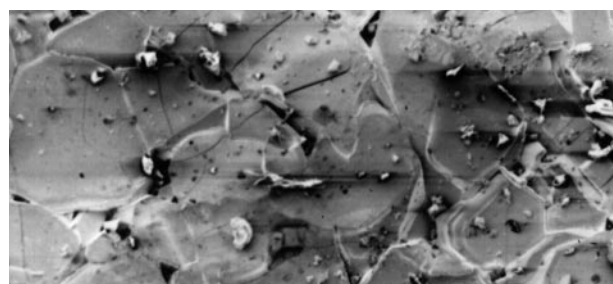


Рис. 8. Микроструктура Bi_2CuO_4 , закалка от 820°C (скол).

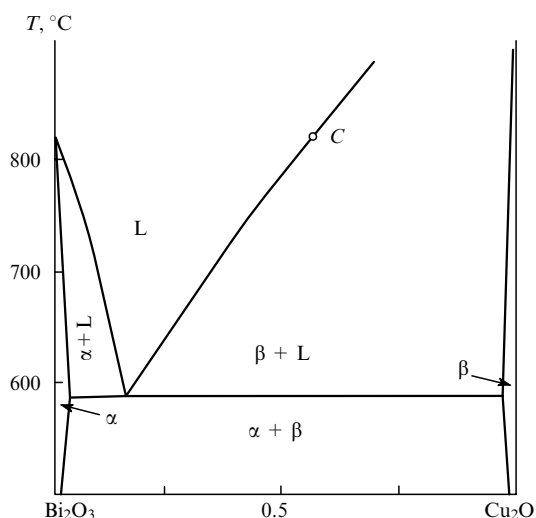


Рис. 9. Разрез диаграммы состояния $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Cu}_2\text{O}$, $p_{\text{O}_2} = 10^{-2}$ Па. Точке C соответствует состав 60 мол. % Cu_2O и 40 мол. % Bi_2O_3 , $T = 816$ °C.

выполнено. Экзотермический эффект на кривой дифференциально-термического анализа (первый цикл, см. рис. 7), по-видимому, связан со смачиванием границ зерен жидкостью.

4. Жидкоканальные зернограничные структуры

Экспериментальные результаты^{26–29, 31, 32} дают основание считать, что жидкая фаза играет важную роль в процессе КОМ. Взаимодействуя с двумерными дефектами (границы зерен), она образует ЖЗГС, что существенно влияет на массоперенос в твердом теле.

Известны случаи, когда при контакте твердых и жидких тел в местах выхода границ зерен на внешнюю поверхность образуются канавки,^{59–85} характеризующиеся определенным значением двугранного угла θ (рис. 10). Значение θ связано с поверхностными натяжениями границы зерен и границы кристалл–расплав условием механического равновесия в вершине канавки

$$\sigma_{\text{gb}} = 2\sigma_{\text{sl}} \cos \frac{\theta}{2}. \quad (3)$$

Теоретическое описание изменения формы рельефа для зернограничных канавок и различных механизмов переноса приведено в работах Маллинса.^{60, 61} Рассмотрим кратко теорию развития зернограничной канавки Маллинса на примере канавки термического травления. Пусть на плоскую поверхность (см. рис. 10) выходит плоская граница зерен. Задача состоит в определении профиля поверхности в момент времени t . Зависимость химического потенциала

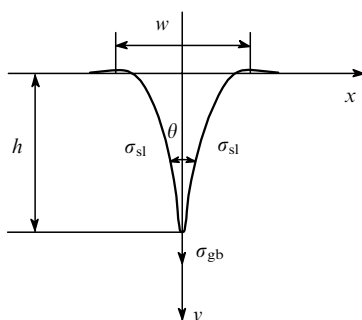


Рис. 10. Профиль зернограничной канавки жидкофазного травления.

атома у искривленной поверхности от кривизны этой поверхности описывается уравнением Гиббса–Томсона

$$\mu_i(L) = \mu_i(\infty) + \Omega_i \sigma L, \quad (4)$$

где $\mu_i(L)$ и $\mu_i(\infty)$ — химические потенциалы i -го компонента у поверхности с кривизной L и плоской поверхности соответственно, Ω_i — парциальный объем i -го компонента, σ — поверхностное натяжение. Следовательно, химический потенциал атома определяется кривизной поверхности в этой точке

$$L = y'' [1 + (y')^2]^{-3/2}. \quad (5)$$

Величина

$$\Delta\mu = \mu_i(L) - \mu_i(\infty) \quad (6)$$

максимальна при $x = 0$ и убывает, если $x > 0$ и $x < 0$. При этом $\nabla\mu$ не равен нулю и вызывает поток атомов из области с большим (вершина и берега канавки) в область с меньшим (на плато) потенциалом, поэтому канавка должна углубляться и уширяться.

Зависимость размеров канавки от времени (t) определяется механизмом переноса атомов. Так, для поверхностной диффузии ширина (w) и глубина (h) канавки растут пропорционально $t^{1/4}$:

$$\begin{aligned} w &= 4.6(At)^{1/4}, \\ h &= 0.97(At)^{1/4} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}, \\ A &= \frac{D_s \sigma \Omega^2 n_s}{kT}, \end{aligned} \quad (7)$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии, n_s — поверхностная плотность атомов, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Для объемной диффузии

$$\begin{aligned} w &= 5(Bt)^{1/3}, \\ h &= (Bt)^{1/3} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}, \\ B &= \frac{D \sigma \Omega^2 \rho}{kT}, \end{aligned} \quad (8)$$

где D — коэффициент объемной диффузии, ρ — объемная плотность.

Совершенно иная физическая картина возникает в связи с появлением такого быстрого транспортного пути, как диффузия в жидкой фазе. При анализе роли этого процесса необходимо различать случаи насыщенного и ненасыщенного растворов. Развитие канавки в насыщенном растворе происходит под действием капиллярных сил. Используя теорию Маллинса, этот процесс можно описать, объемной диффузией атомов через жидкую фазу. Так делалось неоднократно (см., например^{76–78}) при этом изменения ширины и глубины канавки пропорциональны $t^{1/3}$. Расчет и экспериментальные результаты⁷⁶ (удовлетворительно согласующиеся между собой) показывают, что максимальная скорость роста канавки в этом режиме достигает $\sim 0.5 \text{ мм} \cdot \text{ч}^{-1}$. Это значение существенно ниже, чем в случае КОМ при взаимодействии жидкой фазы с границами зерен твердого тела (см. рис. 6).

Развитие канавки в ненасыщенном растворе происходит под действием градиента концентрации. Возможны две предельные ситуации. Во-первых, процесс может происходить в кинетическом режиме ($h \sim t$, $w \sim t$), когда скорость роста канавки контролируется растворением, а диффузионный перенос в жидкой фазе осуществляется быстро. Во-вторых, процесс может происходить в диффузионном режиме ($h \sim t^{1/2}$, $w \sim t^{1/2}$), когда скорость роста канавки контролируется диффузией через жидкую фазу, и быстро происходит растворение. Расчет и экспериментальные результаты показывают,⁷⁵ что максимальная скорость роста канавки в диффузионном режиме может достигать

нескольких миллиметров в час, что также значительно ниже, чем в случае КОМ.

Возможность достижения высоких скоростей углубления канавки в кинетическом режиме рассмотрена Фрадковым.⁸¹ Показано, что в узких канавках вершина движется гораздо быстрее, чем берега, подобно эффекту ножниц. Скорость углубления канавки (v) связана со скоростью растворения плоской поверхности твердого тела (v_0) соотношением⁸¹

$$v = \frac{v_0}{\sin(\theta/2)}. \quad (9)$$

Однако оценка скорости углубления канавки по этой формуле показала, что физически нереально достичь скорости нескольких сантиметров в минуту. Такая скорость может быть получена только при $\theta \approx 0.2^\circ$. Поэтому модель Фрадкова неприменима, что отмечает и автор модели. Ситуация меняется, если увеличивается v_0 . Например, это может произойти, когда скорость углубления канавки контролируется не кинетикой расширения берегов, а кинетикой раскрытия канала в вершине. Экспериментально установлено, что в случае КОМ при взаимодействии жидкой фазы с границами зерен твердого тела скорость раскрытия канала в вершине контролируется химической реакцией



Выше отмечалось, что Bi_2CuO_4 термически неустойчив и частично диссоциирует по реакции (2). По границам зерен развивается химическая реакция (10), для которой не требуется (согласно уравнению (2)) диффузионного подвода реагента Bi_2O_3 (или диффузионного отвода продукта Bi_2CuO_4). Выделяющийся при этом в вершине канавки кислород способствует конвективному перемешиванию (так как ширина жидких каналов значительно превосходит длину свободного пробега молекул).

Таким образом, быстрое проникновение жидкости по границам зерен CuO происходит в результате ускорения химической реакции на границах зерен, а не в объеме. Наиболее существенные факторы, способствующие развитию этого процесса, следующие: более высокий химический потенциал атомов на границах зерен по отношению к объему; протекание химической реакции, не требующей диффузионного подвода реагентов (или диффузионного отвода продуктов); образование жидкого, термически неустойчивого продукта; выделение газовой фазы в процессе реакции; локальный температурный градиент, возникающий вследствие локальной химической реакции; капиллярная доставка жидкости в канал.

Развитие жидких каналов осуществляется в кинетическом режиме (см. рис. 6), поэтому выражение (9) по-прежнему справедливо. Однако v_0 приобретает смысл скорости химической реакции на плоской поверхности твердого тела. Оценки показывают, что при кинетическом режиме роста жидкого канала, контролируемом химической реакцией, можно получать узкие глубокие каналы с двугранным углом в вершине $0 < \theta < \pi$ при $v \sim 1 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$ и типичных для топохимических реакций значениях v_0 , равных $0.001 - 1 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$.^{86,87} Значение энергии активации процесса $87 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ также характерно для топохимических реакций.⁸⁶

В результате быстрого проникновения жидкости по границам зерен CuO , в последнем формируется связанная сеть межзеренных жидких каналов, что приводит в конечном итоге к образованию ЖЗГС.

Жидкоканальная зернограничная структура может образоваться и другим способом, например, в результате топохимической реакции распада, в термически неустойчивом Bi_2CuO_4 . При этом в обоих случаях в момент образования ЖЗГС наблюдается резкое увеличение электропроводности, обусловленное появлением высокой ионной проводимости по кислороду.^{31,32} В работах^{28,29} показано, что ЖЗГС на

основе CuO (см. рис. 5) интенсивно проводит ионы кислорода. Ионная проводимость достигает $\sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 780°C . По порядку величины значение проводимости характерно для суперионных проводников.⁸⁸⁻⁹²

По фазовому составу и строению ЖЗГС следует отнести к гетерогенным структурам. Вопрос о протекании электрического тока через гетерогенные структуры впервые поставлен Максвеллом.⁹³ В частности, он рассмотрел условия прохождения тока через двухфазную систему, представляющую собой непрерывную среду, в которой случайно распределены сферические включения. Оделевский⁹⁴ указал на возможность двух различных способов организации гетерогенных структур. Матричные распределенные структуры отличаются тем, что из двух или нескольких составляющих их фаз одна всегда образует связную матрицу, сколь бы малый объем эта фаза не занимала. У статистических распределенных структур составляющие их фазы не образуют связной матрицы. Жидкоканальные зернограничные структуры следует отнести к матричным распределенным структурам, так как жидкая фаза образует вдоль границ зерен непрерывную матрицу. Поэтому жидкоканальной зернограничной структурой будем называть матричную распределенную структуру, в которой матрица состоит из жидких каналов толщиной от долей до единиц микрометров, локализованных на границах зерен.

Известны случаи, когда при определенном соотношении фаз, образующих распределенную структуру, наблюдается повышение ионной проводимости.⁹⁵⁻¹⁰⁰ Так, ионная проводимость может повышаться за счет граничных явлений на гетеропереходах.^{98,99} Это связано с разупорядочением кристаллических решеток в пограничных областях и ростом концентрации подвижных носителей. Эффект характерен только для ионных проводников, проводимость которых обусловлена дефектами Френкеля или Шоттки. Аналогичные эффекты возможны и в тех случаях, когда сегрегация примеси на межфазных границах образует переходные поверхностные фазы иного химического состава с повышенной проводимостью.¹⁰⁰

В отличие от упомянутых распределенных структур ЖЗГС содержит вдоль границ зерен непрерывные жидкие каналы, которые могут служить диффузионными путями для ионов, так как энергия активации диффузии в жидкости значительно ниже, чем в твердом теле. На рис. 11 представлена зависимость эффективного коэффициента диффузии (D_{ef}) ЖЗГС от объемной доли фаз, рассчитанная по Максвеллу и Харту.^{93,101} Коэффициент диффузии в твердой фазе был принят равным $\sim 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Так, при объемной

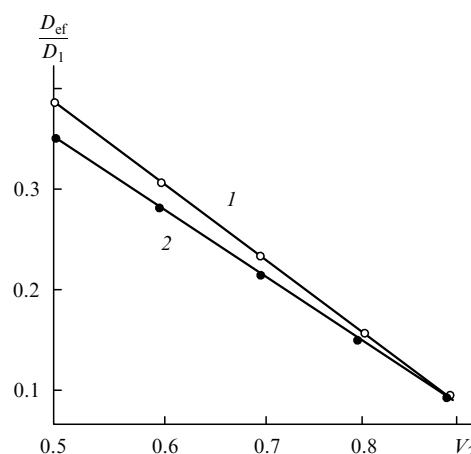


Рис. 11. Эффективный коэффициент диффузии ЖЗГС, рассчитанный по Харту (1) и Максвеллу (2). D_1 — коэффициент диффузии в жидкой фазе ($\sim 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), V_2 — объемная доля твердой фазы.

доле жидкой фазы 10% D_{ef} составляет $\sim 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Столь высокая диффузионная проницаемость ЖЗГС обусловлена наличием высокопроводящей жидкой матрицы.

Таким образом, высокая ионная проводимость ЖЗГС обусловлена не структурной разупорядоченностью, как у суперионных проводников, а образованием матричной распределенной структуры.

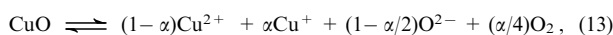
5. Механизм быстрой стадии катастрофического окисления металлов

Модель ЖЗГС позволяет объяснить высокие скорости КОМ. Прежде чем рассмотреть механизм катастрофического окисления меди, примем ряд ключевых положений.

1. Жидкий слой образуется на поверхности меди в результате термической диссоциации (или плавления) Bi_2CuO_4 . Будем считать, что реакция (2) осуществляется по крайней мере в две стадии



Каждая из этих стадий характеризуется своей константой равновесия. Поскольку во всех указанных выше оксидах преобладает ионная связь, можно полагать, что в расплаве происходит дальнейшая диссоциация на ионы. В качестве примера запишем реакцию (12) в ионном виде



где α характеризует степень диссоциации CuO по реакции (12). Реакция (13), описывающая равновесие между ионами в растворе, написана в предположении полной диссоциации CuO . На самом деле степень диссоциации много меньше единицы, поэтому жидкий слой будем рассматривать как разбавленный раствор.

2. В продукте окисления меди в результате взаимодействия границ зерен с жидкой фазой образуется ЖЗГС.

3. Медь окисляется кислородом, растворенным в жидком слое, концентрация которого непрерывно восстанавливается за счет кислорода воздуха.

4. Диффузия ионов кислорода через жидкий слой и жидкие межзеренные каналы (рис. 12) является контролирующей стадией процесса.

5. Стационарное состояние устанавливается локально вдоль всей окалины (под окалиной будем понимать продукт окисления + жидкий слой).

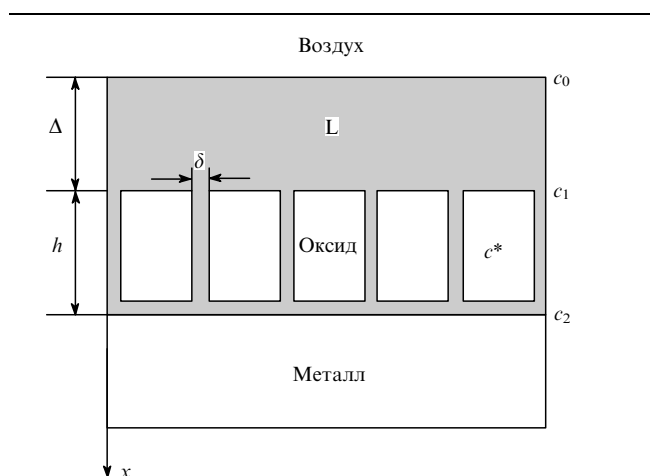


Рис. 12. Топография проникновения жидкой фазы по границам зерен, межфазным границам и фрагмент ЖЗГС при катастрофическом окислении меди.

6. Толщина окалины велика по сравнению с расстояниями, на которых сказывается воздействие объемного заряда (двойной электрический слой).

7. Растворимостью кислорода в металле можно пренебречь.

Рассмотрим механизм диффузионного роста оксида (см. рис. 12). Пусть в момент времени t толщина образовавшегося оксида меди равна h , а его рост осуществляется за счет подводимого к поверхности по жидким межзеренным каналам кислорода. Концентрацию кислорода в растущем оксиде обозначим c^* , тогда уравнение баланса массы запишется в виде

$$c^* \frac{dh}{dt} = J, \quad (14)$$

где J — плотность потока ионов кислорода

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (15)$$

где D — коэффициент диффузии ионов кислорода, c — концентрация ионов кислорода;

$$D = \frac{RT\kappa}{4F^2c}, \quad (16)$$

где κ — парциальная удельная электропроводность ионов кислорода, F — постоянная Фарадея.

Рассмотрим два варианта модели КОМ. В первом жидкий слой представляет собой пленку толщиной $\Delta = 10 - 100$ мкм, $\Delta \leq \Delta_{\text{cr}}$ и $\Delta \leq h$ ($\Delta_{\text{cr}} \approx 100$ мкм соответствует экспериментально полученной толщине пленки, при которой наблюдается максимальная скорость окисления меди).^{28, 29} В этом случае полагаем, что вещество в пленке перемешивается и градиент концентрации кислорода по толщине пленки отсутствует. Концентрация кислорода в пленке определяется равновесием диссоциации. Однако в жидком канале градиент концентрации кислорода существует. Диффузия кислорода происходит при неизменных граничных условиях (стационарная задача):

$$c(x=0, t) = c_0, c(x=\Delta, t) = c_1, c(x=\Delta+h, t) = c_2. \quad (17)$$

Приняв линейное распределение концентрации кислорода в канале, получим

$$\nabla c = \frac{c_1 - c_2}{h}. \quad (18)$$

Концентрация кислорода c_2 очень мала, поэтому можно считать $c_2 = 0$ и (с учетом перемешивания в жидкой пленке) $c_1 = c_0$. В результате имеем

$$\nabla c = \frac{c_0}{h}. \quad (19)$$

Подставив уравнение (19) в (15), получим

$$J = -D \frac{c_0}{h}. \quad (20)$$

Уравнение баланса массы (14) для тонких пленок с учетом (20) будет иметь следующий вид:

$$c^* l \frac{dh}{dt} = \delta D \frac{c_0}{h}, \quad (21)$$

(l — средний размер зерна оксида меди, δ — ширина жидкого канала в ЖЗГС) или

$$c^* \frac{dh}{dt} = D_{\text{ef}} \frac{c_0}{h}, \quad (22)$$

где

$$D_{\text{ef}} = D \frac{\delta}{l}. \quad (23)$$

Разделив переменные в уравнении (22) и проинтегрировав, получим параболический закон окисления меди

$$h^2 = kt. \quad (24)$$

Здесь k — константа скорости окисления меди

$$k = 2D_{\text{ef}} \frac{c_0}{c^*}. \quad (25)$$

Диффузия анионов кислорода по жидкому каналу к поверхности растущего оксида сопровождается менее интенсивной встречной диффузией катионов меди в пленку, что повышает их концентрацию в последней. В соответствии с уравнением (13) это приводит к сдвигу равновесия влево. Следовательно, уменьшается концентрация анионов кислорода c_0 и соответственно k . Если это явление назвать «эффектом отравления» раствора, то очевидно, чем тоньше пленка, тем сильнее этот эффект, и наоборот. Поэтому зависимость k от толщины пленки (для тонких пленок ≤ 100 мкм) можно объяснить эффектом отравления раствора. Для толстых пленок эффект отравления несуществен и им можно пренебречь.

Оценки показывают, что при степени диссоциации CuO по реакции (12), равной единице и соответственно степени диссоциации Bi_2CuO_4 по реакции (11), равной 0.25 (см.⁵⁹) и приблизительно такой же степени диссоциации Bi_2O_3 и Cu_2O на ионы, концентрация анионов кислорода в жидкой пленке составляет $c_0 \approx 0.03$ (в атомных долях). Константа скорости окисления меди под тонким слоем Bi_2CuO_4 рассчитывается по формуле

$$k_{\text{theor}} = 2D_{\text{ef}} \frac{c_0}{c^*} \rho^2, \quad (26)$$

где ρ — плотность CuO . При $c^* = 0.5$, $D_{\text{ef}} \approx 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $\rho_{\text{CuO}} = 6.45 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ имеем $k_{\text{theor}} \leq 5.2 \cdot 10^{-4} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$, что по порядку величины соответствует экспериментально полученному значению $k_{\text{exp}} \leq 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$ (см. рис. 3).

Во втором случае толщина жидкого слоя больше критического значения $\Delta > \Delta_{\text{cr}}$ и $\Delta > h$. В этом случае градиент концентрации кислорода существует как в канале, так и в слое:

в слое

$$\nabla c = \frac{c_0 - c_1}{\Delta}, \quad (27)$$

где $\Delta = nh$, $n > 1$, т.е.

$$\nabla c = \frac{c_0 - c_1}{nh}; \quad (28)$$

в канале

$$\nabla c = \frac{c_1}{h}. \quad (29)$$

Выражения для потока ионов кислорода имеют следующий вид:

в слое

$$J_{(\Delta)} = -D \frac{c_0 - c_1}{nh}, \quad (30)$$

в канале

$$J_{(h)} = -D_{\text{ef}} \frac{c_1}{h}. \quad (31)$$

В стационарном состоянии

$$J_{(\Delta)} = J_{(h)}, \quad (32)$$

следовательно,

$$D \frac{c_0 - c_1}{nh} = D_{\text{ef}} \frac{c_1}{h}. \quad (33)$$

Подставив уравнение (23) в (33), получим

$$\frac{c_0 - c_1}{n} = \frac{\delta}{l} c_1, \quad (34)$$

откуда

$$c_1 = \frac{c_0}{1 + \delta n/l}. \quad (35)$$

Уравнение баланса массы (14) для толстых слоев будет иметь вид

$$c^* \frac{dh}{dt} = D_{\text{ef}} \frac{c_0}{h(1 + \delta n/l)}. \quad (36)$$

После интегрирования данного выражения получим параболический закон окисления меди

$$h^2 = kt, \quad (37)$$

где

$$k = 2D_{\text{ef}} \frac{c_0}{c^*} \frac{1}{1 + \delta n/l}. \quad (38)$$

Таким образом, с увеличением толщины слоя число n растет, а k уменьшается, что согласуется с экспериментальными данными.^{28, 29} Теория также применима, когда скорость окисления металла контролируется диффузией катионов. При этом картина симметрично меняется и жидкий слой будет находиться у металла (см. рис. 12).

Предложенная теория КОМ реализуется прежде всего в системах, где в процессе окисления в продуктах взаимодействия образуется ЖЗГС. Выше было показано, что ЖЗГС формируется в результате топохимических реакций распада или при взаимодействии жидкости с границами зерен твердого тела. Поэтому быстрая стадия КОМ наиболее вероятна в системах металл–оксид, в которых возможно образование термически неустойчивых смешанных или легкоплавких оксидов.

III. Сверхбыстрая стадия катастрофического окисления металлов

1. Кинетика окисления

В работах^{28, 29} исследовалось окисление меди под объемным слоем Bi_2O_3 толщиной > 5 мм. Установлено, что в момент плавления Bi_2O_3 (точка А на рис. 13) при $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}} \geq 20$ медные пластинки толщиной 0.5–1 мм сверхбыстро (за 5–10 с) окисляются в среде Bi_2O_3 , восстанавливая последний. Если $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}} < 20$, то сверхбыстро медь окисляется только в количестве 1/20 от массы Bi_2O_3 , а остаток меди окисляется значительно медленнее. Значение отношения $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}}$, при котором происходит сверхбыстрое окисление меди, зависит от парциального давления кислорода p_{O_2} : при уменьшении p_{O_2} уменьшается и $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}}$. Минимальная величина $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}} = 3.6$ достигается при $p_{\text{O}_2} \approx 10^2$ Па (рис. 14).

В литературе содержатся противоречивые термодинамические данные как о свободной энергии образования Bi_2O_3 , так и о упругости диссоциации. По одним источникам медь восстанавливает Bi_2O_3 , по другим — нет.^{102–104}

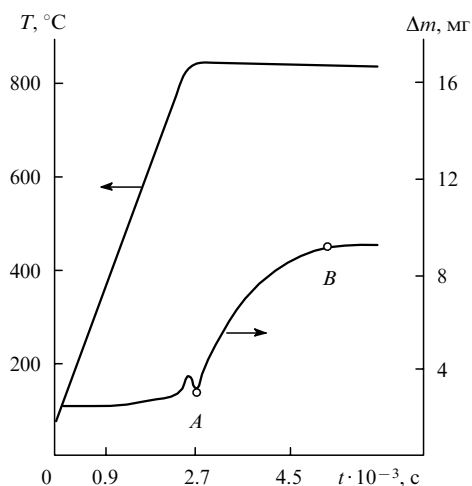


Рис. 13. Кинетика окисления меди под слоем Bi_2O_3 на воздухе, $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 2.226$ г, $m_{\text{Cu}} = 0.036$ г.

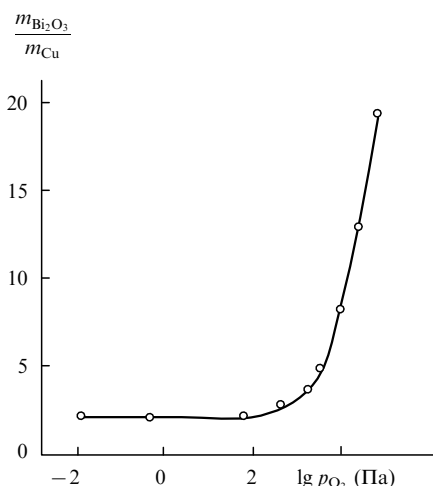


Рис. 14. Зависимость критического отношения ($m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}}$) от парциального давления кислорода (p_{O_2}).

2. Механизм сверхбыстрой стадии катастрофического окисления металлов

Высокую скорость окисления меди под слоем расплава Bi_2O_3 при $p_{\text{O}_2} = 10^{-2} - 10^2$ Па (см. рис. 14) можно объяснить следующим образом. Исходное отношение масс $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}} = 3.6$ соответствует 60 мол.% Cu_2O и 40 мол.% Bi_2O_3 (с учетом того, что вся медь окисляется до Cu_2O и соответственно Bi_2O_3 восстанавливается, т.е. исходное количество Bi_2O_3 уменьшается). Согласно диаграмме состояния $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Cu}_2\text{O}$ (см. рис. 9), составу 60 мол.% Cu_2O и 40 мол.% Bi_2O_3 и температуре 816°C соответствует точка C на линии ликвидуса. Если $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}} > 3.6$, фигуративная точка системы оказывается левее точки C , а при $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}} = 3.6$ совпадает с ней. Медь окисляется до Cu_2O , который в свою очередь постоянно растворяется. Следовательно, сверхбыстрое окисление происходит на поверхности металла (без защитного оксидного слоя) в результате окислительно-восстановительной реакции. Отвод продуктов из зоны реакции осуществляется, по-видимому, за счет конвективной диффузии.

При $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}} < 3.6$ часть меди, составляющая $1/3.6$ от массы Bi_2O_3 , окисляется сверхбыстро. Далее фигуративная точка системы смещается вправо от C . Образующийся на поверхности меди оксид Cu_2O находится в твердом состоя-

нии и не растворяется. Последующее окисление меди происходит по диффузионному механизму.

При увеличении парциального давления кислорода также наблюдается сверхбыстрое окисление металла, однако отношение $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}}$ при этом возрастает (см. рис. 14). Механизм окисления меди в этом случае принципиально не отличается от описанного выше, а увеличение $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}}$, при котором происходит сверхбыстрое окисление меди, связано с тем, что при $p_{\text{O}_2} \approx 6 \cdot 10^3$ Па CuO устойчив,¹⁰² поэтому возможно образование Bi_2CuO_4 ,³⁹⁻⁴² что подтверждается экспериментальными данными.^{28, 29} Уменьшение критической массы меди, окисляющейся сверхбыстро на воздухе, по сравнению с критической массой меди, окисляющейся в вакууме, связано с образованием Bi_2CuO_4 и соответственно уменьшением исходного Bi_2O_3 . Медь окисляется сверхбыстро, восстанавливая оксид висмута до металла, который в дальнейшем окисляется кислородом воздуха (участок AB на рис. 13). Одновременно происходит частичное окисление Cu_2O до CuO . Незначительное уменьшение массы на кинетической кривой окисления меди в точке A связано с частичной диссоциацией Bi_2CuO_4 по реакции (2).

Таким образом, сверхбыстрое окисление меди обусловлено непрерывным растворением защитной оксидной пленки Cu_2O в расплаве Bi_2O_3 . Окисление протекает на постоянно открытой металлической поверхности в результате окислительно-восстановительной реакции. Критическое отношение $m_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/m_{\text{Cu}}$, при котором происходит сверхбыстрое окисление меди, определяется положением фигуративной точки на линии ликвидуса, соответствующим температуре плавления Bi_2O_3 на бинарной диаграмме состояния $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Cu}_2\text{O}$, или на поверхности ликвидуса на тройной диаграмме в случае образования смешанных оксидов.

IV. Заключение

Следует отметить, что КОМ может происходить как по электрохимическому механизму (диффузия ионов по жидким межзеренным каналам), так и по механизму флюсования (растворения защитного оксидного слоя). Реализация того или иного механизма зависит от соотношения масс жидкой фазы (m_L) и металла (m_M), энергии образования Гиббса твердого продукта (ΔG_1) и жидкой фазы (ΔG_2).

1. Если $|\Delta G_1| > |\Delta G_2|$ и $m_L/m_M \geq A$ (A — число, значение которого определяет положение фигуративной точки системы на поверхности ликвидуса, соответствующей определенному составу и температуре на фазовой диаграмме), то возможна окислительно-восстановительная реакция и исключено образование ЖЗГС; фигуративная точка системы находится выше поверхности ликвидуса или совпадает с ней. Окисление металла происходит по механизму флюсования с очень высокой скоростью. Металл окисляется за секунды.

2. Если $|\Delta G_1| > |\Delta G_2|$ и $m_L/m_M < A$, то возможны как окислительно-восстановительная реакция, так и образование ЖЗГС. Часть металла, составляющая $1/A$ от массы жидкой фазы, окисляется по механизму флюсования. Далее фигуративная точка системы смещается ниже поверхности ликвидуса. На поверхности металла образуется ЖЗГС. Последующее окисление металла происходит по электрохимическому механизму медленнее.

3. Если $|\Delta G_1| < |\Delta G_2|$ и $m_L/m_M \geq A$, то исключены как окислительно-восстановительная реакция так и образование ЖЗГС. Работают одновременно оба механизма — флюсования и электрохимический, поэтому скорость окисления металла значительно ниже, чем в первом случае.

4. Если $|\Delta G_1| < |\Delta G_2|$ и $m_L/m_M < A$, то возможно образование ЖЗГС и исключена окислительно-восстановительная реакция. Часть металла, составляющая $1/A$ от массы жидкой фазы, окисляется как в третьем случае. Далее фигу-

ративная точка системы смещается ниже поверхности ликвидуса. На поверхности металла образуется ЖЗГС. Последующее окисление происходит по электрохимическому механизму.

Общая картина КОМ выглядит следующим образом. Катастрофическое окисление металлов под тонким жидким слоем, не превышающим ~100 мкм, происходит по электрохимическому механизму и обусловлено формированием в продукте коррозии ЖЗГС. Вклад сверхбыстрого окисления по механизму флюсования в этом случае незначителен, так как доля металла, окисляющегося сверхбыстро, составляет всего 0.5–3%. По мере увеличения толщины слоя вклад сверхбыстрого окисления будет возрастать, что приведет к изменению характера окисления и росту скорости процесса.

Таким образом, на основании изложенного можно сделать следующие выводы.

1. Быстрая стадия КОМ обусловлена образованием в продукте коррозии ЖЗГС. Скорость окисления контролируется диффузией ионов по жидким межзеренным каналам.

2. Сверхбыстрая стадия КОМ обусловлена высокой скоростью растворения защитной оксидной пленки. Окисление протекает на постоянно открытой металлической поверхности в результате окислительно-восстановительной реакции.

Литература

1. C.Wagner. *Z. Phys. Chem.*, **32**, 447 (1936)
2. C.Wagner. *Z. Angew. Chem.*, **49**, 735 (1936)
3. W.C.Leslie, M.G.Fontana. *Trans. Am. Soc. Metals*, **41**, 1213 (1949)
4. M.G.Fontana. *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 65 (1950)
5. Я.Б.Зельдович. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **9**, 159 (1939)
6. Я.Б.Зельдович. *Журн. эксперим. теорет. физики*, **11**, 159 (1941)
7. P.Kofstad. *High Temperature Oxidation of Metals*. Wiley, New York, 1966
8. E.A.Gulbransen, G.H.Meier. In *Proceedings of the 10th Symposium on Materials Research. Vol. 561*. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1979, P.1639
9. E.A.Gulbransen, K.F.Andrew, F.A.Brassart. *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 952 (1963)
10. Н.Д.Томашов, Г.П.Чернова. *Теория коррозии*. Металлургия, Москва, 1993
11. V.V.Belousov. *Corros. Sci.* (1998) (in the press)
12. A.De S.Brasunas, N.J.Grant. *Trans. Am. Soc. Metals*, **3W**, 30 (1952); *Chem. Abstr.*, **46**, 326a (1952)
13. S.S.Brenner. *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 7 (1955)
14. G.W.Rathenau, J.L.Meijering. *Metallurgia*, **42**, 167 (1950)
15. J.L.Meijering, G.W.Rathenau. *Nature (London)*, **165**, 240 (1950)
16. K.R.Peters, D.P.Whittle, J.Stringer. *Corros. Sci.*, **16**, 791 (1976)
17. M.E.El-Dahshan, D.P.Whittle, J.Stringer. *Corros. Sci.*, **16**, 83 (1976)
18. M.G.Cox, B.McEnaney, V.D.Scott. *Philos. Mag.*, **29**, 595 (1974)
19. M.G.Cox, B.McEnaney, V.D.Scott. *Philos. Mag.*, **26**, 839 (1972)
20. J.A.Goebel, F.S.Pettit, G.W.Goward. *Metall. Trans.*, **4**, 261 (1973)
21. H.L.Logan. *Corrosion*, **15**, 443 (1959)
22. T. T. Huang. PhD Thesis. University of Pittsburgh, Pittsburgh, 1979
23. M.E.El-Dahshan, D.P.Whittle, J.Stringer. *Corros. Sci.*, **16**, 77 (1976)
24. S.S.Brenner. *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 16 (1955)
25. K.Aning. Engen. Sci. Doct. Thesis. Columbia University, New York, 1976
26. В.Н.Конев, В.В.Белоусов. *Защита металлов*, **25**, 138 (1989)
27. V.V.Belousov. *Oxid. Metal.*, **38**, 289 (1992)
28. В.В.Белоусов. *Защита металлов*, **30**, 599 (1994)
29. V.V.Belousov. *Oxid. Metal.*, **42**, 511 (1994)
30. В.В.Белоусов, Б.С.Бокштейн. *Защита металлов*, **34**, 36 (1998)
31. В.В.Белоусов. *Электрохимия*, **31**, 1343 (1995)
32. V.V.Belousov. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1703 (1996)
33. V.V.Belousov, B.S.Bokshtein. *Oxid. Metal.*, (1998) (in the press)
34. Н.Биркс, Дж.Майер. *Введение в высокотемпературное окисление металлов*. Металлургия, Москва, 1987. С.138
35. D.K.Gupta, R.A.Rapp. *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2194 (1980)
36. J.A.Goebel, F.S.Pettit. *Metall. Trans.*, **1**, 1943 (1970)
37. D.R.Chang, R.Nemoto, J.B.Wagner, Jr. *Metall. Trans.*, **7A**, 803 (1976)
38. M.R.Wootton, N.Birks. *Corros. Sci.*, **12**, 829 (1972)
39. J.-C.Boivin, O.Thomas, G.Tridot. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C*, **276**, 1105 (1973)
40. Б.Г.Кахан, В.Б.Лазарев, И.С.Шаплыгин. *Журн. неорг. химии*, **24**, 1663 (1979)
41. Ю.Ф.Каргин, В.М.Скориков. *Журн. неорг. химии*, **34**, 2713 (1989)
42. M.P.Kulakov, D.Ya.Lenchinenko. *Termochim. Acta*, **188**, 129 (1991)
43. C.Changkan, H.Yongle, B.M.Wanklyn, J.B.Hodby, F.R.Wondre. *J. Mater. Sci.*, **28**, 5045 (1993)
44. Y.Ikeda, Y.Sano, Y.Bando, T.Niinae, J.Takada. *Funtai Oyobi Fumatsu Yakui*, **41**, 384 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 41029 (1994)
45. C.-F.Tsang, J.K.Meen, D.Ehlon. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 3119 (1994)
46. C.Mallika, O.M.Sreedharan, *J. Alloys Compd.*, **216**, 47 (1994)
47. B.Hallstedt, D.Risold, L.J.Gaukler. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 353 (1996)
48. G.Gattow, H.Schroeder. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **318**, 176 (1962)
49. H.A.Harvig. *Bismuthesguide: Phase Relations and Electric Properties*, Utrecht, 1977
50. E.M.Levin, R.S.Roth. *J. Res. Nat. Bul. Stand. A, Phys. Chem.*, **68**, 189 (1964)
51. H.A.Harvig, A.G.Gerards. *Termochim. Acta*, **28**, 121 (1979)
52. M.Tsubaki, K.Kichiro. *Mater. Res. Bull.*, **19**, 1613 (1984)
53. H.H.Moebius, P.Shuk. In *17 Jahrestagung Vereinigung für Kristallograph Gesellschaft Geologische Wissenschaften*, Leipzig, 1983. S.12
54. L.G.Sillen, B.Aurivillins. *Z. Kristallogr.*, **101**, 483 (1939)
55. L.G.Sillen, B.Sillen. *Z. Phys. Chem.*, **49**, 27 (1941)
56. G.Gattow. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **298**, 64 (1959)
57. H.A.Harvig, A.G.Gerards. *J. Solid. State. Chem.*, **26**, 265 (1978)
58. L.G.Sillen. *Ark. Kemi. Miner. Geolog.*, **12A**, 1 (1937)
59. В.В.Белоусов, В.Н.Конев, А.К.Рослик. *Сверхпроводимость: физика, химия, техника*, **3**, 1895 (1990)
60. W.W.Mullins. *J. Appl. Phys.*, **28**, 333 (1957)
61. W.W.Mullins. *J. Appl. Phys.*, **30**, 77 (1959)
62. H.J.Vogel, L.Ratke. *Acta Metall. Mater.*, **39**, 641 (1991)
63. Л.Г.Перцов, Л.А.Погосян, Б.Д.Сумм, Ю.В.Горюнов. *Коллоид. журн.*, **36**, 699 (1974)
64. V.V.Belousov. *J. Am. Ceram. Soc.*, (1998) (in the press)
65. Л.А.Погосян, Ю.В.Горюнов, В.Ю.Траскин. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **5**, 589 (1974)
66. K.Nord-Varhaug. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1147 (1996)
67. S.Ramamuthy, M.P.Mallamaci, C.B.Carter. *Scr. Mater.*, **34**, 1779 (1996)
68. N.Eustathopoulos, L.Condurier, J.Loud, P.Desre. *J. Cryst. Growth.*, **33** (1), 105 (1976)
69. A.Passerone, R.Sangiorgi, N.Eustathopoulos. *Scr. Metall.*, **14**, 1089 (1980)
70. A.Passerone, R.Sangiorgi, N.Eustathopoulos. *Scr. Metall.*, **16**, 547 (1982)
71. A.Passerone, R.Sangiorgi. *Acta Metall.*, **33**, 77 (1985)
72. W.W.Mullins. *Metall. Mater. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **26**, 1917 (1995)
73. A.Passerone, N.Eustathopoulos. *Acta Metall.*, **30**, 1349 (1982)
74. F.N.Rhines, B.R.Patterson. *Metall. Mater. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **13**, 985 (1982)
75. B.S.Bokstein, L.M.Klinger, I.V.Apikhtina. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater., Prop. Mikrostruct. Proc.*, **203**, 373 (1995)
76. W.M.Robertson. *Trans. Metall. Soc.*, **233**, 1232 (1965)
77. W.M.Robertson. *J. Appl. Phys.*, **42**, 463 (1971)
78. B.S.Allen. *Trans. Metall. Soc. AIME*, **245**, 1621 (1969)
79. В.В.Белоусов, Б.С.Бокштейн. *Поверхность*, (1998) (в печати)
80. R.L.Kluch. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, **15**, 746 (1972)
81. V.E.Fradkov. *Scr. Metall. Mater.*, **30**, 1599 (1994)
82. P.L.Flaitz and J.Pask. *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 449 (1987)

83. T.M.Shaw. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2495 (1991)
84. E.L.Rabkin, V.N.Semenov, L.S.Shwindlerman, B.B.Straumal. *Acta Metall.*, **39**, 627 (1991)
85. D.R.Clarke, M.L.Gee. In *Materials Interfaces. Atomic-Level Structure and Properties*. (Eds D. Wolf, S. Yip). Chapman and Hall, London, 1992. P.255
86. Е.А.Продан. *Неорганическая топочимия*. Наука и техника, Минск, 1986
87. Е.А.Продан. *J. Thermal Anal.*, **29**, 941 (1984)
88. В.Н.Чеботин. *Химическая диффузия в твердых телах*. Наука, Москва, 1989
89. В.Н.Чеботин, М.В.Перфильев. *Электрохимия твердых электролитов*. Химия, Москва, 1978
90. S.Chandra. *Superionic Solids*. North Holland, Amsterdam, 1981
91. *Physics of Superionic Conduct and Electrode Materials*. (Ed. J.W.Perram). Plenum, New York, 1983
92. *Superionic Solids and Solid Electrolytes — Recent Trends*. (Eds A.L.Laskar, S.Handra). Academic Press, New York, 1989
93. J.C.Maxwell. *A Treatise on Electricity and Magnetism. Vol. 1*. Clarendon Press, Oxford, 1881. P.403
94. В.И.Одецкий. *Журн. тех. физики*, **21**, 661 (1951)
95. Б.Н.Шкловский, А.Л.Эфрос. *Электрические свойства легированных полупроводников*. Наука, Москва, 1979
96. D.J.Bergman. In *Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media*. American Physics Institute, New York, 1978. P.46
97. S.Kirkpatrick. *Rev. Mod. Phys.*, **45**, 574 (1973)
98. I.L.Tallon, W.H.Robinson, S.Smedley. *J. Phys. C*, **10**, L579 (1977)
99. M.Yan, R.Cannon, H.Bowen, R.Coble. *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 120 (1977)
100. C.C.Liang. *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1289 (1973)
101. E.W.Hart. *Acta Metall.*, **5**, 597 (1957)
102. О.Кубашевский, С.Б.Олкокк. *Металлургическая термхимия*. Металлургия, Москва, 1982
103. P.Schuk, S.Jakobs, H.Moebius. *Haupt. Chem. Ges. DDR*, 100 (1980)
104. Н.А.Васильева, А.Ф.Майорова. *Докл. АН СССР*, **280**, 385 (1985)

CATASTROPHIC OXIDATION OF METALS

V.V.Belousov

Joint-Stock Company «Research Institute of Steel»

81a, Dubninskaya ul., 127411 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)485–4395

Modern state of the problem of catastrophic oxidation of metals («hot corrosion») is surveyed. The phenomenon is connected with the formation of liquid phase in multicomponent systems. The kinetics, thermodynamics, and mechanisms of the two stages of metal oxidation, fast and superfast, are discussed taking Cu–Bi₂O₃ system as an example. It is shown that the fast stage is caused by the formation of liquid channel grain boundary structures in the corrosion product; the superfast stage is caused by the high rate of dissolution of the protective oxide layer. The results of the study of liquid phase interaction with two-dimensional defects (grain boundaries) in solids are summarised. The model of the fast stage of the catastrophic oxidation of metals is proposed.

Bibliography — 104 references.

Received 21st March 1997