

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. Д. ДАНКОВ и П. В. ЧУРАЕВ

**ЭФФЕКТ ДЕФОРМАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ МЕТАЛЛА
ПРИ ОКИСЛЕНИИ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 20 VI 1950)

1. Как известно, образование защитных оксидных пленок на металлах связано с тем, что образующаяся на металле окись имеет больший объем, чем объем исходного металла. При этом подразумевалось, что внедряющийся в металлическую решетку кислород приводит к уплотнению поверхностного слоя в результате механических напряжений в окиси, стремящейся занять присущий ей объем. Противоположный эффект предполагался в случае металлов, плотность которых меньше, чем плотность возникающих на них окисей; при этом поверхностный слой должен был подвергаться напряжениям растяжения, приводящим к растрескиванию пленки окиси, т. е. делающим ее незащитной.

Одним из авторов настоящего сообщения было указано⁽¹⁾, что для случая монокристалльной поверхности металла, находящегося в кристалло-химическом соответствии с окисью, указанные отношения могут изменяться, так как сжатие или растяжение окиси на металле определяется различием параметров фаз в двух измерениях параллельных поверхности.

Опытный материал по коррозии металлов в общем подтверждал указанное правило, так как обычно имеют дело с полукристаллическими образцами. Металлы первого рода относительно медленно окисляются на воздухе, тогда как металлы второго рода быстро переходят в состояние окиси при соприкосновении с кислородом.

На основании этого одним из нас⁽²⁾ было высказано предположение о повышении значений химических потенциалов компонентов пленки под влиянием давления, что, в известной мере, должно было являться дополнительными затруднениями для дальнейшего окисления металла.

Явления скручивания изолированных защитных оксидных пленок, наблюдаемые впервые Эвансом⁽³⁾, привели его к заключению, что эти явления есть непосредственный результат напряжений, возникающих в результате окисления поверхностного слоя металла.

Однако, непосредственных наблюдений эффекта деформации поверхностного слоя металла при окислении до сих пор осуществлено не было. Ряд опытов, проведенных нами, позволил не только установить указанную деформацию, но и приблизительно оценить ее величину.

2. Для этого нами была использована следующая установка. В вакуумном приборе, схема которого показана на рис. 1, жестко укреплялся слюдяной или целлулоидный листок А длиной ~ 2 см, шириной ~ 0,6 см и толщиной ~ 15 μ . Одна из сторон этого листка

покрывалась тонким слоем металла, конденсируемого в вакууме из пара, который получался с помощью электрически нагреваемого испарителя ЭИ. Во время этого процесса никаких смещений листка не наблюдалось. Однако после впуска в прибор кислорода листок заметно изгибался, что и указывало на деформацию тонкого слоя металла при его окислении. Контрольные опыты откачки прибора и впуска в него кислорода в тех случаях, когда листок не был покрыт металлом, показали, что при этом изгиба листка не происходит.

Для удобства наблюдений (с помощью короткофокусного микроскопа М) к обратной стороне листка приклеивался весьма тонкий стеклянный указатель С, по отклонению которого оценивался изгиб

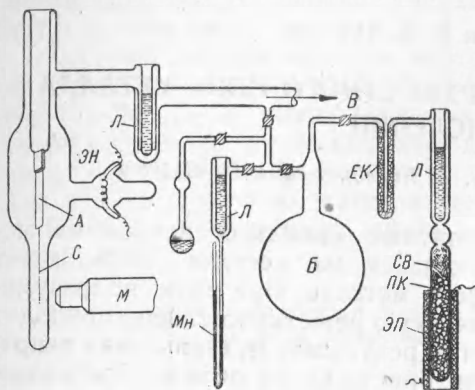


Рис. 1. Схема вакуумной установки. А — слюдяной листок; С — стеклянный указатель; ЭИ — электрический испаритель металла; Л — ловушки с жидким воздухом; М — короткофокусный микроскоп; Б — баллон с чистым кислородом; Мн — манометр; ПК — пробка из стеклянной ваты; ЭП — электрическая печь; ЕК — трубка с едким калием

листка. Наблюдения были проведены для случаев окисления тонких слоев железа, никеля и магния, как представителей металлов первого и второго рода, т. е. образующих окиси с большим и меньшим, чем металл, удельным объемом.

Кислород получался путем термического разложения перманганата калия и последующего освобождения его от примесей с помощью ловушки с жидким кислородом. Обычно окисление велось при комнатной температуре и давлении кислорода в 10—12 мм рт. ст. Кроме того, после завершения окисления при указанных условиях, наблюдения велись после впуска воздуха в прибор. В некоторых случаях вводимый в прибор воздух осушался хлористым кальцием и затем с помощью ловушки с жидким воздухом.

3. Результаты некоторых опытов иллюстрируются диаграммой рис. 2, где по абсциссе отложено время наблюдения в минутах, а по ординате — отклонение свободного конца слюдяного листка от первоначального положения, выраженное в сотых долях мм.

Как видно из кривых окисления (см. рис. 2), деформация листка-подкладки имеет различный знак для железа (никеля) и магния. Если для железа (и никеля) листок изгибался таким образом, что металл и окись находились на выпуклой стороне, то для магния они оказывались на вогнутой стороне. Это находилось в полном соответствии с предполагаемыми знаками напряжений, возникающих в поверхностном слое металла: для железа это будет напряжение сжатия, для магния — напряжение растяжения. Контрольные опыты в общем повторяли картину деформации при окислении, описываемую кривыми рис. 2, хотя от случая к случаю максимальный эффект деформации изменялся, повидимому, в связи с колебаниями толщины листов и их механических свойств. Как правило, в начальные моменты окисления металла деформация быстро нарастала, а спустя 30—40 минут или достигала постоянного значения, или весьма медленно продолжала нарастать. Значительная дополнительная деформация слюды наблюдалась при введении в прибор обычного, не освобожденного от влаги, воздуха. В случае железа деформация того же знака сильно увеличивалась; для магния под влиянием влажного воздуха деформация изменяла свой знак, причем с течением времени первоначальная деформация,

обусловленная окислением, исчезала совсем. Однако, для обоих металлов деформация окисления восстанавливалась (или почти восстанавливалась) после откачки влажного воздуха из прибора. Примечательно, что введение в прибор сухого воздуха при 760 мм рт. ст. не приводило к дополнительным эффектам деформации.

4. Полученные нами данные о деформации листов-подкладок под влиянием явлений расширения или сжатия окисных пленок металлов позволяют сделать приближенные заключения о величине напряжений σ_0 и относительных деформаций ε_0 в окисном слое для предельных случаев окисления железа, никеля и магния. Зная толщину H листка-подкладки, вычисляя из отклонения указателя S радиус кривизны ее ρ_0 , полагая толщину h окисного слоя равным величине порядка 20 \AA и принимая за модуль упругости E_c и

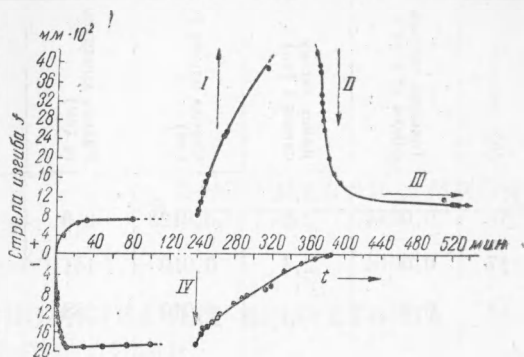


Рис. 2. Кривые деформации поверхностных слоев металла при окислении. Верхняя кривая относится к железу; нижняя кривая — к магнию. I — комнатный (неосушенный) воздух от $p = 12$ до $p = 760$ мм рт. ст. II — откачка комнатного (неосушенного) воздуха от $p = 760$ до $p = 10^{-3}$ мм рт. ст.; III — комнатный (осушенный) воздух; IV — комнатный (неосушенный) воздух от $p = 12$ до $p = 760$ мм рт. ст.

E_0 материалов листка-подкладки и окиси соответствующие величины для массивных материалов, можно приближенно из условий статического равновесия для случая плоской задачи определить значения нормального напряжения и относительной деформации окисного слоя:

$$\sigma_0 = \frac{H^2}{6\rho_0 h} E_0 \quad \text{и} \quad \varepsilon_0 = \frac{H^2}{6\rho_0 h} \frac{E_c}{E_0}.$$

Некоторые численные значения указанных величин приведены в табл. 1 и 2. Там же даны значения σ_0 и ε_0 для напряжений и относительных деформаций в окиси — в случае отсутствия изгиба листка-подкладки. Как видно, эти величины мало отличаются от соответствующих значений в случае наличия изгиба листка-подкладки.

Таблица 1

Данные о деформации слоя окиси железа на слюде при окислении чистым кислородом*

№№ опытов	Толщина листка слюды H (см)	Длина листка слюды l (см)	Стрела изгиба f (см)	Радиус кривизны ρ_0 (см)	Относительное сжатие в окиси ε_0 ($\times 10^3$)	Напряжение в слое окиси σ_0 ($\times 10^{-9}$ дин/см ²)	Относительное удлинение в слое окиси ε_0' ($\times 10^3$)	Напряжение в слое окиси σ_0' ($\times 10^{-9}$ дин/см ²)
13	0,001	1,7	0,011	131	6,36	1,272	6,37	1,273
14	0,0016	2,3	0,024	110	19,24	3,848	19,252	3,850
15	0,0012	2,1	0,0075	294	4,08	0,816	4,10	0,820

* В табл. 1 и 2 толщина окиси принята $h = 2 \cdot 10^{-7}$ см. Модуль упругости слюды, окиси железа и окиси магния приняты $E_c = E_0 = 2 \cdot 10^{11} \frac{\text{дин}}{\text{см}^2}$.

Таблица 2

Данные о деформации слоя окиси магния на слюде при
окислении чистым кислородом

№№ опытов	Толщина листка слюды H (см)	Длина листка слюды l (см)	Стрела изгиба f (см)	Радиус кривизны ρ_0 (см)	Относительное удлинение в слое окиси ϵ_0 ($\times 10^3$)	Напряжение в слое окиси σ_0 ($\times 10^{-9}$ дин/ см ²)	Относительное сжатие в слое окиси ϵ_0' (10^3)	Напряжение слое окиси σ_0' ($\times 10^{-9}$ дин/ см ²)
16	0,0014	2,3	0,0125	210	7,77	1,554	7,78	1,556
17	0,0016	2,4	0,019	151	14,13	2,826	14,29	2,857
18	0,002	2,4	0,010	288	11,92	2,384	11,94	2,388

Найденные величины относительных деформаций (и напряжений) значительно меньше, чем линейные деформации, вычисляемые из отношений молекулярных объемов металлов и их окисей. Так, для железа линейное сжатие окиси при сохранении габаритов поверхности

металлов должно выражаться величиной $\frac{\Delta l}{l} = 1 - \sqrt[3]{\frac{v \text{ Fe}}{v \text{ Fe}_2\text{O}_3}} = 0,23$, а линейная деформация для магния $\frac{\Delta l}{l} = \sqrt[3]{\frac{v \text{ Mg}}{v \text{ MgO}}} - 1 = 0,10$.

Эти величины (порядка 23 и 10%) настолько велики, что практически не могут быть реализованы, так как они далеко превосходят значения, достигаемые при нормальной прочности такого рода металлов, как окиси металлов (допустимые деформации порядка 1%).

Можно было бы полагать, что по мере роста окисных пленок они периодически проходят через предел прочности (4), что вызывает их растрескивание и дальнейшее окисление в обнаженных местах и вместе с тем приводит к пониженным средним значениям напряжений в окисной пленке, измеряемых в опыте. Однако, есть основание для допущения того, что разряжение механических напряжений осуществляется за счет диффузионных переходов атомов металла на фазовую границу окись/газ. Вместе с тем наличие шероховатости исходной поверхности, очевидно, должно также снижать среднее напряжение в окисной пленке.

5. Вышеописанное исследование явлений деформации поверхностных слоев металлов при окислении обнаружило ясно выраженный механический эффект окисления металлов. Оно позволяет также приближенно определить величины возникающих в окисном слое деформаций и напряжений. Наряду с этим отмечено весьма сильно выраженное влияние паров воды на величину деформации системы: листок-подкладка (толщиной 15 μ) — металлический слой (толщиной ~ 200 Å) — окисная пленка (толщиной ~ 20 Å).

Настоящее исследование находится в начальной стадии. Однако, уже теперь видно, что наблюдаемые эффекты представляют большой интерес при решении вопросов окисления и коррозии металлов. Более углубленная экспериментальная и теоретическая разработка этой проблемы является предметом дальнейшей нашей работы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
9 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Д. Данков, ДАН, 23, 548 (1939). ² П. Д. Данков, ДАН, 51, 449 (1946).
³ Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, М., 1941, стр. 85, 94.
⁴ U. R. Evans, The Mechanism of Oxidation and Tarnishing, N. Y., 1947 (The Electrochem. Soc. Preprint, № 91—5, 73).