

На правах рукописи



**Климашин Антон Алексеевич**

**Ускоренное окисление меди в контакте с  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$**

Специальность 02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук  
Белоусов Валерий Васильевич

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, профессор  
Кецко Валерий Александрович (ИОНХ РАН)  
Доктор химических наук, профессор  
Ракоч Александр Григорьевич (НИТУ МИСиС)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт физической химии и  
электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

Защита состоится 22 марта 2012 года в 14:00 на заседании диссертационного совета Д 002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинский проспект, д. 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН и на сайте института [www.imet.ac.ru](http://www.imet.ac.ru).

Автореферат разослан «    » февраля 2012 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 002.060.04  
д.т.н.



В.С. Комлев

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Высокая теплопроводность меди позволяет использовать ее в различных устройствах охлаждения, применяемых в ракетно-космической технике, ядерной и топливной энергетике и других отраслях народного хозяйства. В таких устройствах медь работает в непосредственном контакте с жаростойким сплавом (на основе Ni, Co или Cr) или тугоплавким металлом (W, Nb, Mo, V и др.). Практика показала, что не все тугоплавкие металлы в контакте с медью обеспечивают достаточный ресурс охлаждающих устройств при повышенной температуре в окислительной атмосфере. Например, в системах Cu–Mo и Cu–V может происходить ускоренное окисление меди, обусловленное образованием легкоплавких оксидов MoO<sub>3</sub> или V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Проблема ускоренного окисления металлов и сплавов широко обсуждается в литературе, особенно в связи с так называемыми «горячей коррозией» и «катастрофическим окислением» металлов, вызванными образованием жидкой фазы в продуктах окисления. Для объяснения ускоренного окисления металлов и сплавов, инициированного образованием жидкой фазы в продуктах окисления, были предложены растворный (кислое или основное флюсование) и диффузионный (ускоренный массоперенос в жидкой фазе) механизмы. Однако единая точка зрения на механизм ускоренного окисления металлов отсутствует. В настоящее время недостаточно изучена кинетика процесса, транспортные свойства и микроструктура оксидных слоев, отсутствует адекватная модель процесса ускоренного окисления металлов. В этой связи работа направлена на выявление механизмов ускоренного окисления меди в контакте с легкоплавкими оксидами и разработку модели этого процесса.

**Цель работы.** Установление кинетических закономерностей и разработка модели процесса ускоренного окисления меди в контакте с MoO<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Конкретные задачи, решаемые в рамках сформулированной цели:

- исследование кинетики окисления меди в контакте с  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  в температурном интервале 400-800 °С на воздухе;
- изучение микроструктуры и фазового состава продуктов ускоренного окисления меди;
- исследование транспортных свойств продуктов ускоренного окисления меди;
- разработка модели процесса ускоренного окисления меди в контакте с легкоплавкими оксидами.

### **Научная новизна работы**

1. Установлены кинетические закономерности процесса ускоренного окисления меди в контакте с  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  на воздухе. Показано, что процесс ускоренного окисления меди подчиняется параболическому временному закону.
2. Установлено, что ускоренное окисление меди обусловлено образованием поперечных жидких каналов в оксидном слое. Показано, что диффузия ионов кислорода по жидким каналам является лимитирующей стадией процесса.
3. Определены константы скорости. Показано, что константа параболической скорости окисления меди возрастает на два порядка величины и составляет  $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$  (удельная масса покрытия  $\text{MoO}_3$  0,9  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2}$ ) и  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$  (удельная масса покрытия  $\text{V}_2\text{O}_5$  0,225  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2}$ ) при 700 °С.
4. Обнаружена высокая селективная проницаемость по кислороду модельных композитов  $\text{MoO}_3$  – 8-11 вес.%  $\text{CuMoO}_4$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 12-18 вес.%  $\text{CuV}_2\text{O}_6$ . Удельный поток кислорода через композиты  $\text{MoO}_3$  – 11 вес. %  $\text{CuMoO}_4$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 18 вес. %  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  составляет  $\sim 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при 720 °С и 640 °С, соответственно.
5. Разработана модель процесса ускоренного окисления меди в контакте с легкоплавкими оксидами. Рассчитанные в рамках этой модели и экспериментально полученные константы параболической скорости

окисления меди совпадают по порядку величины, что свидетельствует об удовлетворительном согласии теории с экспериментом.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработанная модель ускоренного окисления меди может использоваться для оценки рабочего ресурса камер сгорания жидкостных ракетных двигателей, охлаждаемых жидким кислородом.
2. Предложенная модель может служить основой при создании эффективной защиты от «горячей коррозии» и «катастрофического окисления» металлов и сплавов.
3. Обнаруженная высокая селективная проницаемость по кислороду ( $\sim 1.7 \cdot 10^{-4}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>) композитов MoO<sub>3</sub> – 11 вес. % CuMoO<sub>4</sub> (при 720 °С) и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 18 вес. % CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (при 640 °С) указывает на возможность их использования в качестве ионно-транспортных мембран в таких электрохимических устройствах, как топливные элементы (энергетика), мембранные реакторы конверсии метана в синтез-газ (химическая промышленность), сепараторы особо чистого кислорода (микро- и наноэлектроника, фармацевтическая промышленность) и др.

### **На защиту выносятся**

1. Модель ускоренного окисления меди в контакте с легкоплавкими оксидами.
2. Экспериментальные результаты исследований кинетики высокотемпературного окисления меди в контакте с легкоплавкими оксидами, транспортных свойств и микроструктуры оксидных слоев.
3. Результаты измерений проницаемости по кислороду композитов MoO<sub>3</sub> – 8-11 вес.% CuMoO<sub>4</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 12-18 вес.% CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

**Публикации и апробация работы.** Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях, и доложены на следующих научных конференциях: VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и

аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2010), Gordon Research Conference on High Temperature Materials, Processes and Diagnostics (Вотервиль, США, 2010), The European Corrosion Congress “EUROCORR 2011” (Стокгольм, Швеция, 2011), секция №7 НТС РКК «Энергия» им. С. П. Королева (Королев, 2011) и VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2011).

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН Программа №8 «Новые подходы к повышению коррозионной и радиационной стойкости материалов и радиозэкологической безопасности» и РФФИ (грант 11-08-00732-а).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа изложена на 99 страницах машинописного текста, иллюстрирована 60 рисунками и 20 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 126 наименований. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, методы исследования, результаты и их обсуждение), выводов и списка цитируемой литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации. Сформулированы цель работы и конкретные задачи исследования. Отмечены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В **первой главе** представлен обзор литературы, который состоит из 3-х основных разделов. В первом рассмотрена теория высокотемпературного окисления металлов. Во втором разделе обсуждены особенности высокотемпературного окисления меди. В третьем дан аналитический обзор работ по ускоренному окислению меди в контакте с легкоплавкими оксидами.

Во **второй главе** описаны методы исследования: термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, рентгенофазовый анализ, материалография, растровая электронная микроскопия и газовая хроматография.

*Термогравиметрия.* Кинетику окисления меди (марка М00к ГОСТ 546-2001 99,98%) изучали методом термогравиметрии (ТГ) на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® (NETZSCH, Германия). Медный образец (10 мм × 10 мм × 1 мм) с нанесенным на его верхнюю поверхность порошком  $\text{MoO}_3$  (осч) или  $\text{V}_2\text{O}_5$  (осч) помещали в кварцевый тигель, закрепленный на ТГ-держателе прибора, и нагревали на воздухе (расход 250 мл/мин) со скоростью 20 °С/мин до заданной температуры в интервале 400-800 °С. Затем в изотермических условиях регистрировали изменение массы образца.

*Дифференциальная сканирующая калориметрия.* Для определения температуры плавления эвтектики в продуктах окисления использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для этого были приготовлены модельные порошковые смеси. Полученную смесь помещали в корундовый тигель, закрепленный на ДСК-держателе прибора STA 449 F3 Jupiter® (NETZSCH, Германия). Образец нагревали со скоростью 20 °С/мин до заданной температуры в интервале 600-700 °С и регистрировали разницу температур между тиглем с образцом и тиглем сравнения.

*Рентгенофазовый анализ.* Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Дрон-3М (Россия)  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение. Рентгенограммы снимали в интервале  $2\Theta$  от 10° до 100° с шагом 0,1° (время экспозиции на каждом шаге – 5 секунд). Для идентификации фаз использовали базу данных Powder Diffraction Files (PDF).

*Материаловедение.* Пробоподготовку осуществляли на материаловедческом оборудовании STRUERS (Дания), включающем отрезной станок, автоматический пресс ProntoPress-20 и шлифовально-полировальную систему TegraSystem. Для приготовления шлифов образцы помещались в автоматический пресс для горячей запрессовки на дно цилиндрической формы (диаметр 30 мм, глубина 10 мм) и засыпались токопроводящей смолой. После термообработки смола застывала. Поверхность полученной “шайбы” обрабатывали с помощью модульной шлифовально-полировальной системы TegraSystem по следующей методике: шлифовка

набором абразивных бумаг с уменьшающейся зернистостью (от 500 до 2400) до устранения канавок; полировка образцов на сукне с использованием набора алмазных паст с уменьшающейся зернистостью до 1 мкм. Качество полировки шлифа контролировали с помощью оптического микроскопа GX-51 (Olympus, Япония).

*Растровая электронная микроскопия.* Микроструктуру образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронном микроскопе с полевой эмиссией JSM-7401F (Jeol, Япония), используя детектор упругих электронов. Напряжение на ускоряющем электроде составляло 5-10 кВ, увеличение – 1000-15000. Исследовали поверхности шлифов. Определение химического состава образцов проводили методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (ЭРМА). Для анализа были выбраны линии спектра соответствующие Cu, Mo, V и O. Концентрация различных элементов для наглядности была отображена в виде картины с градиентами цветов (мэппинг).

*Газохроматографический метод.* Измерение проницаемости образцов по кислороду осуществляли газохроматографическим методом с помощью хроматографа Кристаллюкс-4000 (Россия). Для этого ячейку с образцом помещали в печь и нагревали до заданной температуры в интервале 600-720 °С. С одной стороны образец контактировал с воздухом ( $P''_{O_2} = 0,21$  атм), а с другой – с газом-носителем He ( $P'_{O_2} = 10^{-2}$  атм). После достижения стационарного состояния определяли концентрацию кислорода и азота в газе-носителе и фиксировали расход газовой смеси. С целью выявления натекания воздуха через уплотнения магистраль предварительно аттестовали. При расчете удельного потока кислорода  $J$  [моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>] через образец эти натекания учитывались:  $J = \frac{Y - Y^f}{S} \cdot K_{O_2} \cdot \frac{\beta}{V_M}$ , где  $Y$  [мВ·мин] – площадь пика на хроматограмме, соответствующая концентрации кислорода в газе-носителе, проникшего через образец;  $Y^f$  [мВ·мин] – площадь пика на хроматограмме, соответствующая концентрации кислорода в газе-носителе, проникшего через неплотности магистрали;  $K_{O_2} = 6,36 \cdot 10^{-4}$  [мВ<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>] – калибровочный

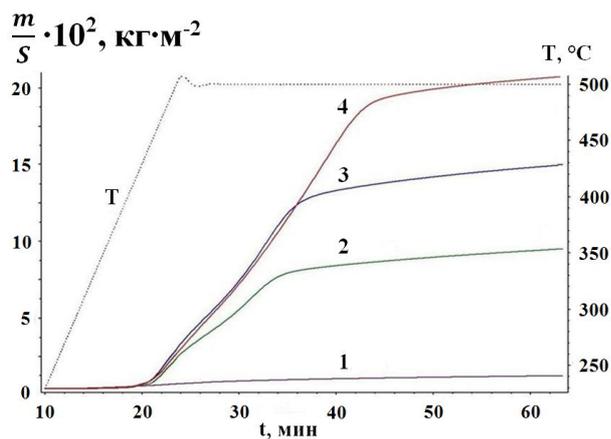
коэффициент;  $S$  [ $\text{м}^2$ ] – площадь рабочей поверхности мембраны;  $\beta$  [ $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ] – расход газовой смеси,  $V_M$  [ $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ] – мольный объем газа при комнатной температуре и атмосферном давлении  $P$ . Парциальное давление кислорода внутри ячейки рассчитывали по формуле:  $P'_{O_2} = Y \cdot K_{O_2} \cdot P$ .

В третьей главе представлены экспериментальные результаты исследования кинетики окисления, фазового состава, транспортных свойств и микроструктуры оксидных слоев. Рассмотрена модель ускоренного окисления меди в контакте с легкоплавкими оксидами.

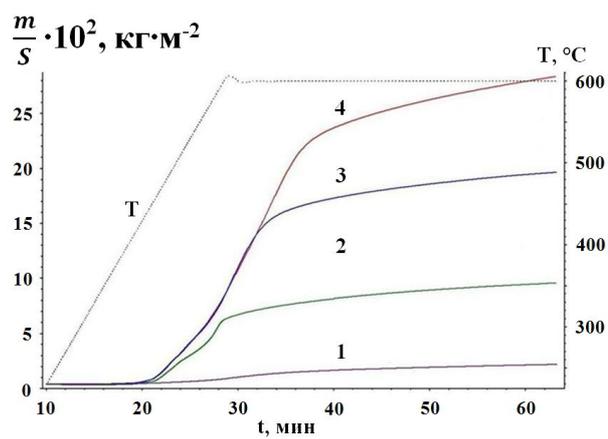
*Кинетика окисления.* На рис. 1 а-в приведены кинетические кривые окисления меди, предварительно покрытой  $\text{MoO}_3$  и окисленной на воздухе при 500, 600 и 700°C, соответственно, в зависимости от удельной массы покрытия (для сравнения приведена кривая 1 окисления меди без покрытия), где по оси абсцисс отложено время окисления, а по оси ординат – привес на единицу площади меди. Медь с покрытием  $\text{MoO}_3$  окисляется ускоренно при 480 °С. Кинетические кривые окисления меди, покрытой  $\text{V}_2\text{O}_5$ , на воздухе при 600, 700 и 800°C приведены также в зависимости от удельной массы  $\text{V}_2\text{O}_5$  на рис. 1 г-е, соответственно. Ускоренное окисление меди в данной системе происходит при 560 °С. Установлено, что медь с покрытием  $\text{MoO}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$  окисляется ускоренно на воздухе при 480 и 560 °С, соответственно. Скорость окисления меди возрастает с увеличением удельной массы покрытия.

*Фазовый состав и микроструктура продуктов окисления.* В соответствии с данными РФА продукты окисления в системе  $\text{Cu-MoO}_3$  состоят из  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$  и незначительного количества исходного  $\text{MoO}_3$ ; в системе  $\text{Cu-V}_2\text{O}_5$  из  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$  и незначительного количества исходного  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

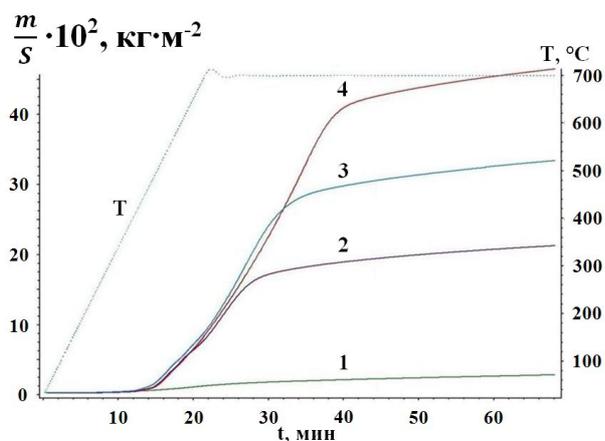
Типичная микроструктура продуктов окисления меди в контакте с  $\text{MoO}_3$  приведена на рис. 2 а. На микрофотографии видны две структурные составляющие – темная (основа) и светлая в виде поперечных сквозных каналов. В соответствии с данными ЭРМА, темная структурная составляющая содержит элементы медь и кислород; светлая – медь, молибден и кислород.



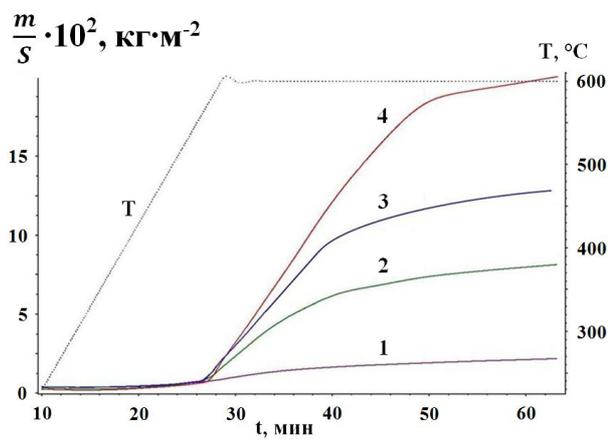
(а)



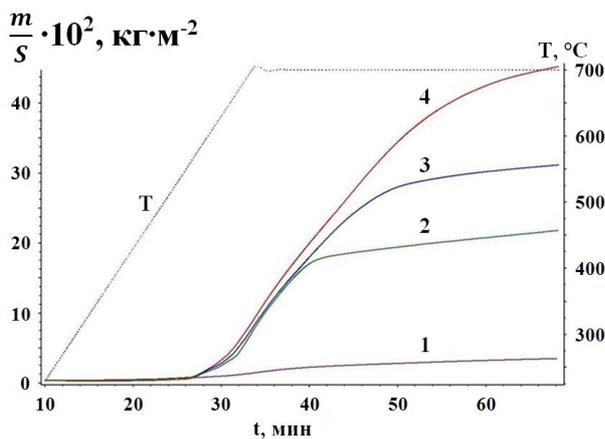
(б)



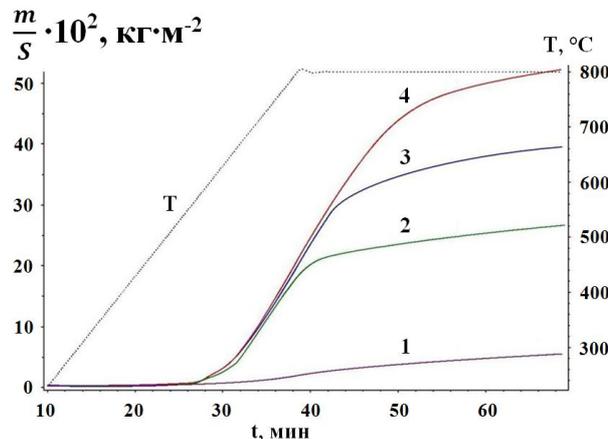
(в)



(г)



(д)



(е)

Рис. 1. Кинетика окисления меди в контакте с  $\text{MoO}_3$  на воздухе при (а)  $500^\circ\text{C}$ , (б)  $600^\circ\text{C}$  и (в)  $700^\circ\text{C}$  (удельная масса  $\text{MoO}_3$  [ $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$ ]: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,6; 4 – 0,9) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  при (г)  $600^\circ\text{C}$ , (д)  $700^\circ\text{C}$  и (е)  $800^\circ\text{C}$  (удельная масса  $\text{V}_2\text{O}_5$  [ $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$ ]: 1 – 0; 2 – 0,075; 3 – 0,15; 4 – 0,225).

Типичная микроструктура продуктов окисления меди в контакте с  $V_2O_5$  приведена на рис. 2 б. На микрофотографии наблюдаются две структурные составляющие – светлая (основа) и темная в виде поперечных сквозных каналов. Светлая структурная составляющая, в соответствии с данными ЭРМА, содержит элементы медь и кислород; темная – медь, ванадий и кислород.

На рис. 2 в-г представлено распределение элементов (мэппинг) Cu, Mo и V в продуктах окисления меди в контакте с  $MoO_3$  или  $V_2O_5$ , соответственно. Мэппинг, как и ЭРМА, показал, что молибден и ванадий присутствуют только в поперечных каналах.

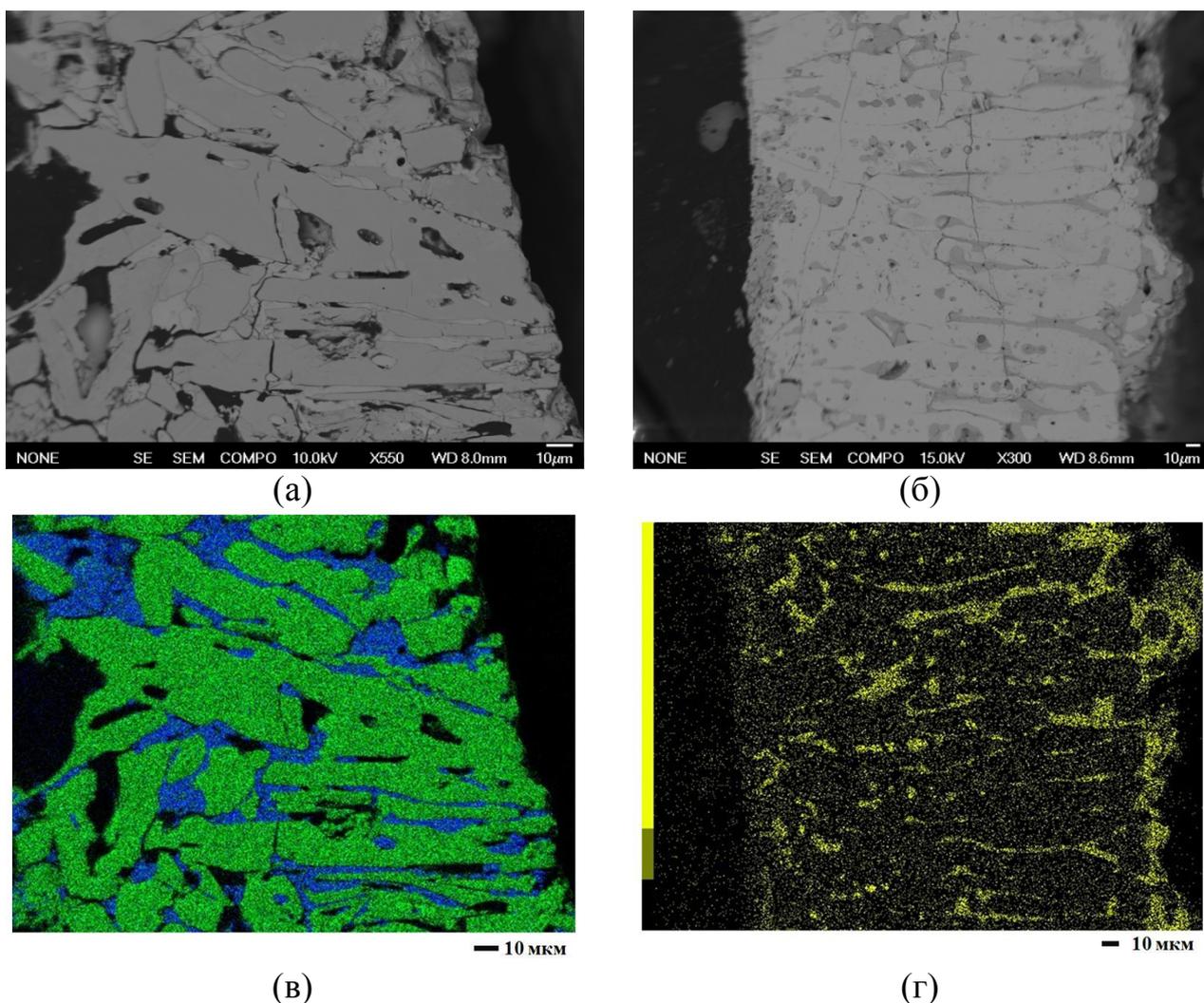


Рис. 2. Микроструктура продуктов окисления меди в контакте с (а)  $MoO_3$  (удельная масса  $MoO_3$   $0,9 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ ) и (б)  $V_2O_5$  (удельная масса  $V_2O_5$   $0,225 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ ) при 600 и 700 °С, соответственно, и (в, г) распределение элементов (Cu – (■), Mo – (■), V – (■)).

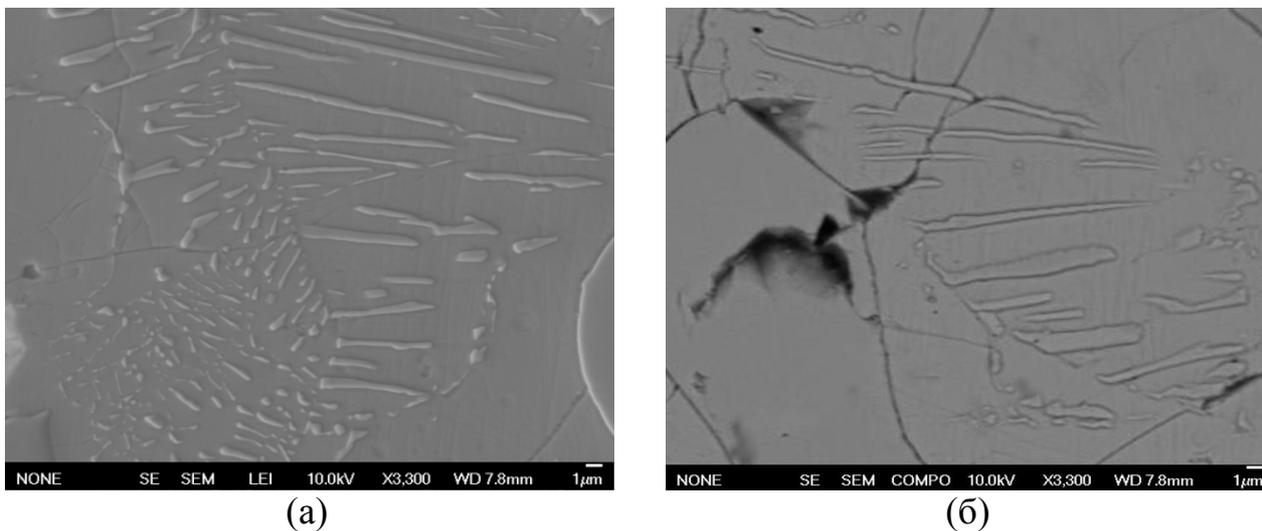


Рис. 3. Микроструктура каналов (а)  $\text{Cu-MoO}_3$  (соответствует рис. 2 а) и (б)  $\text{Cu-V}_2\text{O}_5$  (соответствует рис. 2 б).

Микроструктура «каналов» (более высокое разрешение) показана на рис. 3. На микрофотографиях наблюдается типичная микроструктура эвтектики. Следовательно, при температуре окисления эти поперечные каналы жидкие и служат транспортными путями для ускоренного массопереноса, так как коэффициенты диффузии ионов в жидких оксидах значительно выше, чем в твердых. Существование жидкой фазы в продуктах окисления также подтверждено данными термических исследований модельных порошковых смесей  $\text{Cu}_2\text{O} - 50 \text{ вес.}\% \text{ MoO}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{O} - 50 \text{ вес.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$  при  $P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6}$  атм. ДСК-кривые нагревания этих смесей приведены на рис. 4. На кривых присутствуют пики эндоэффектов при  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  (для системы  $\text{Cu}_2\text{O-MoO}_3$ ) и  $560 \text{ }^\circ\text{C}$  (для системы  $\text{Cu}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ ), которые, по-видимому, соответствуют плавлению эвтектики в этих системах. Визуальный осмотр охлажденных образцов также подтвердил существование застывшего расплава. Температура плавления эвтектики совпадает с пороговой температурой ускоренного окисления меди в контакте с  $\text{MoO}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$  (рис. 1). Ускоренное окисление меди в системах  $\text{Cu-MoO}_3$  и  $\text{Cu-V}_2\text{O}_5$  связано с образованием жидкой фазы в оксидном слое.

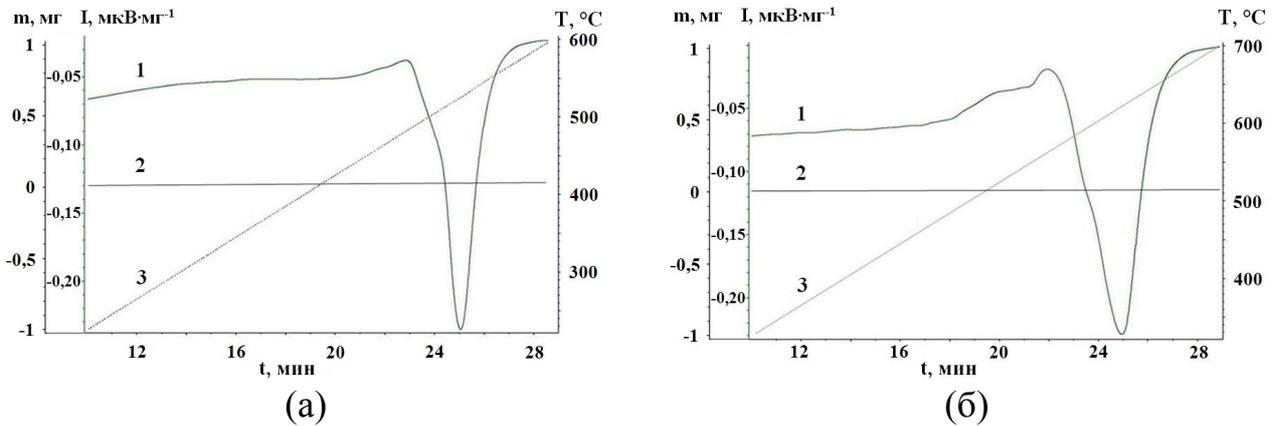
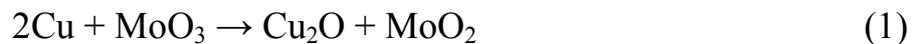


Рис. 4. Синхронный термический анализ порошковой смеси (а)  $\text{Cu}_2\text{O} - 50 \text{ вес.}\%$   $\text{MoO}_3$  и (б)  $\text{Cu}_2\text{O} - 50 \text{ вес.}\%$   $\text{V}_2\text{O}_5$  при  $P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6}$  атм: 1 – ДСК, 2 – ТГ, 3 – Т.

*Взаимодействие в системах Cu-MoO<sub>3</sub> и Cu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.* Изучение взаимодействия в системах Cu-MoO<sub>3</sub> и Cu-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при 800 °С и 680 °С, соответственно, ( $P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-6}$  атм) показало, что на границе раздела «медь - оксидный слой» возможны следующие окислительно-восстановительные реакции:



*Транспортные свойства модельных композитов MoO<sub>3</sub>-CuMoO<sub>4</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.* Для установления роли жидкой фазы в процессе ускоренного окисления меди в контакте с легкоплавкими оксидами изучались транспортные свойства модельных композитов MoO<sub>3</sub> – 8-11 вес. % CuMoO<sub>4</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 12 - 18 вес. % CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> как ниже эвтектической температуры (твердые фазы), так и выше - в двухфазной области диаграммы состояния, где твердая фаза существует в равновесии с жидкой. Выбор именно этих фаз для создания модельных композитов обусловлен наличием для них фазовых диаграмм состояния, что позволяет целенаправленно варьировать объемную долю жидкой фазы в этих композитах при температуре выше эвтектической: 710°С в системе MoO<sub>3</sub> – CuMoO<sub>4</sub> и 630°С в системе V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

Результаты измерений потока кислорода ( $J$ ) в зависимости от объемной доли жидкой фазы ( $\eta$ ) в композитах приведены на рис. 5. Установлено, что

композиты обладают высокой селективной проницаемостью по кислороду только при температурах выше эвтектической. Ниже этой температуры проницаемость по кислороду не обнаружена. Этот результат свидетельствует о том, что ускоренное окисление меди связано с интенсивным переносом кислорода в жидкой фазе. Поток кислорода возрастает с увеличением объемной доли жидкой фазы и достигает значений  $1,7 \cdot 10^{-4}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> через композит MoO<sub>3</sub>–11 вес. % CuMoO<sub>4</sub> ( $\eta \approx 25$  об. %) при 720°C и  $1,6 \cdot 10^{-4}$  моль·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> через композит V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–18 вес. % CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ( $\eta \approx 30$  об. %) при 640°C.

Образование жидкой фазы в оксидном слое приводит к существенному повышению его диффузионной проницаемости по кислороду и резкому возрастанию скорости окисления меди. Чем выше объемная доля жидкой фазы в оксидном слое, тем выше скорость окисления меди.

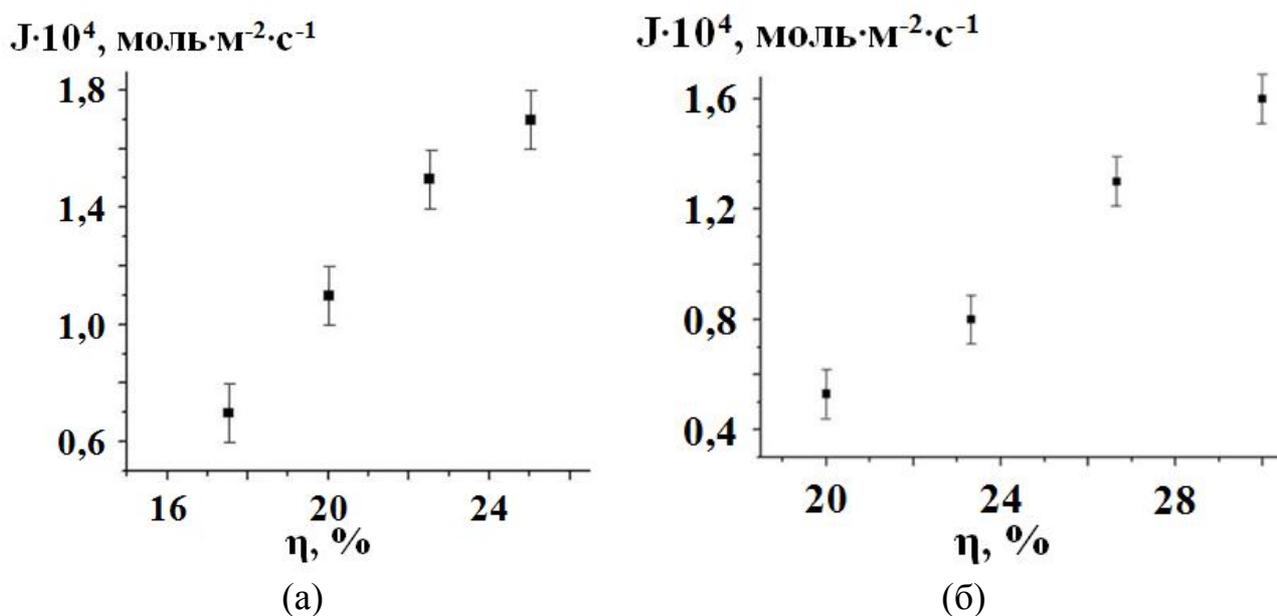


Рис. 5. Зависимость удельного потока кислорода ( $J$ ) через композиты (а) MoO<sub>3</sub>–8, 9, 10, 11 вес. % CuMoO<sub>4</sub> при 720°C и (б) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–12, 14, 16, 18 вес. % CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> при 640°C от объемной доли жидкой фазы ( $\eta$ ).

*Константы параболической скорости окисления меди.* На рис. 6 представлена кинетика окисления меди в контакте с MoO<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в параболических координатах. Все изотермические участки кривых, представленных на рис. 1, спрямляются в параболических координатах. Это

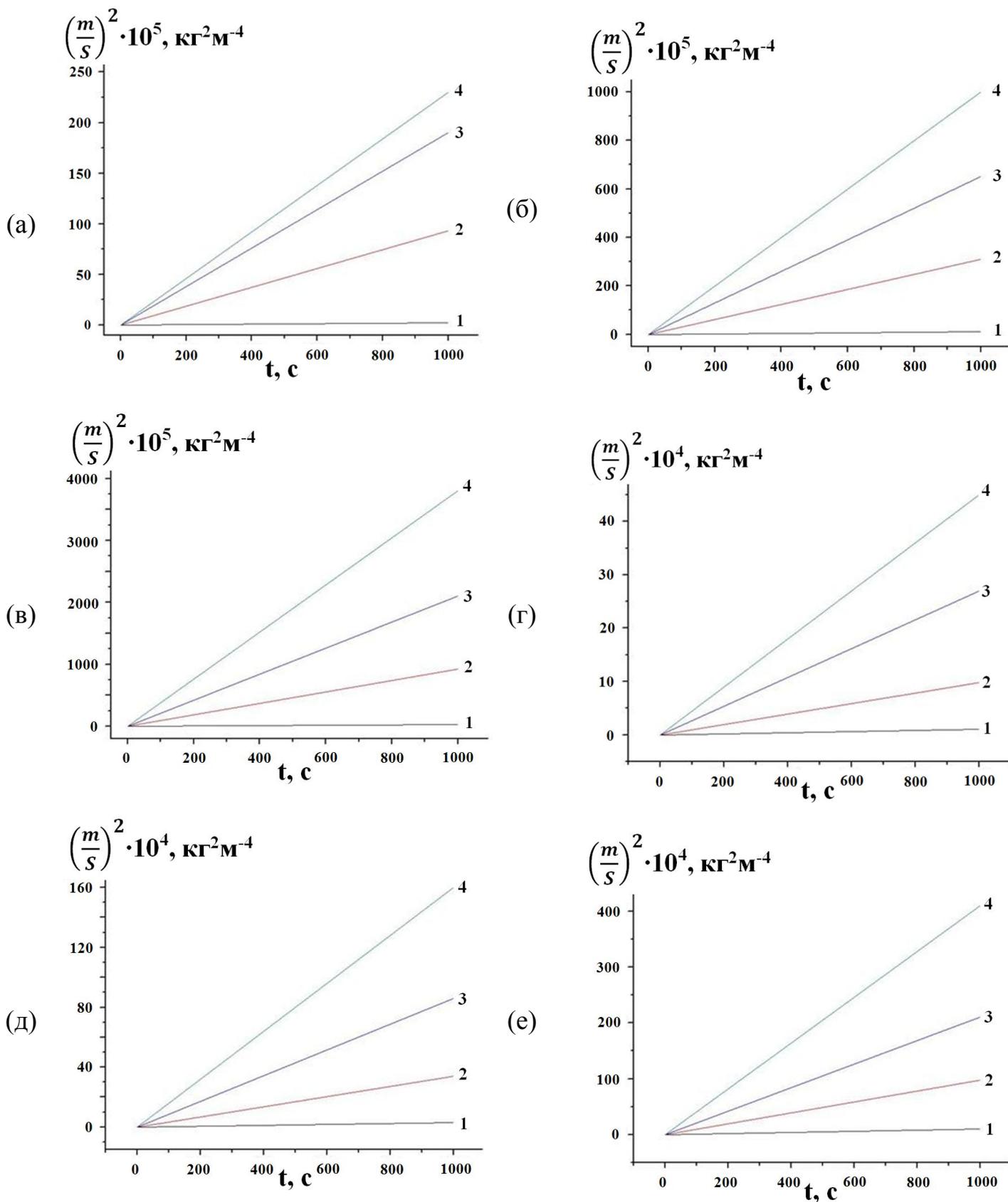


Рис. 6. Кинетика окисления меди в контакте с  $\text{MoO}_3$  на воздухе при (а)  $500^\circ\text{C}$ , (б)  $600^\circ\text{C}$  и (в)  $700^\circ\text{C}$  (удельная масса  $\text{MoO}_3$  [ $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$ ]: 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,6; 4 – 0,9) и  $\text{V}_2\text{O}_5$  при (г)  $600^\circ\text{C}$ , (д)  $700^\circ\text{C}$  и (е)  $800^\circ\text{C}$  (удельная масса  $\text{V}_2\text{O}_5$  [ $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$ ]: 1 – 0; 2 – 0,075; 3 – 0,15; 4 – 0,225) в параболических координатах.

означает, что окисление происходит по параболическому временному закону (3)

$$\left(\frac{m}{S}\right)^2 = k''t, \quad (3)$$

где  $m$  – изменение массы образца [кг],  $S$  – площадь окисляемой поверхности [ $\text{м}^2$ ],  $k''$  – константа параболической скорости окисления [ $\text{кг}^2\text{м}^{-4}\text{с}^{-1}$ ] и  $t$  – время [с]. Диффузия ионов кислорода в оксидном слое контролирует скорость процесса. Константы параболической скорости окисления меди, рассчитанные по формуле (3) из графиков, представленных на рис. 6 приведены в таблицах 1 и 2. Константа параболической скорости окисления меди, покрытой  $\text{MoO}_3$  или  $\text{V}_2\text{O}_5$ , возрастает с увеличением удельной массы покрытия и может превышать собственную константу параболической скорости окисления меди (без покрытия) на два порядка величины.

Таблица 1. Константа параболической скорости окисления меди в контакте с  $\text{MoO}_3$ .

$\frac{m(\text{MoO}_3)}{S}$ , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$	T, °C	$k''$ , $\text{кг}^2\text{м}^{-4}\text{с}^{-1}$
0	500	$2,5 \times 10^{-8}$
0,3	500	$9,3 \times 10^{-7}$
0,6	500	$1,9 \times 10^{-6}$
0,9	500	$2,3 \times 10^{-6}$
0	600	$1,0 \times 10^{-7}$
0,3	600	$3,1 \times 10^{-6}$
0,6	600	$6,5 \times 10^{-6}$
0,9	600	$1,0 \times 10^{-5}$
0	700	$2,9 \times 10^{-7}$
0,3	700	$9,2 \times 10^{-6}$
0,6	700	$2,1 \times 10^{-5}$
0,9	700	$3,8 \times 10^{-5}$

Таблица 2. Константа параболической скорости окисления меди в контакте с  $V_2O_5$ .

$\frac{m(V_2O_5)}{S}$ , $кг \cdot м^{-2}$	T, °C	$k''$ , $кг^2 м^{-4} с^{-1}$
0	600	$1,0 \times 10^{-7}$
0,075	600	$9,8 \times 10^{-7}$
0,150	600	$2,7 \times 10^{-6}$
0,225	600	$4,5 \times 10^{-6}$
0	700	$2,9 \times 10^{-7}$
0,075	700	$3,4 \times 10^{-6}$
0,150	700	$8,6 \times 10^{-6}$
0,225	700	$1,6 \times 10^{-5}$
0	800	$1,0 \times 10^{-6}$
0,075	800	$9,7 \times 10^{-6}$
0,150	800	$2,2 \times 10^{-5}$
0,225	800	$4,1 \times 10^{-5}$

Температурные зависимости константы параболической скорости окисления меди и энергии активации процесса представлены на рис. 7 а, б и в таблицах 3 и 4, соответственно.

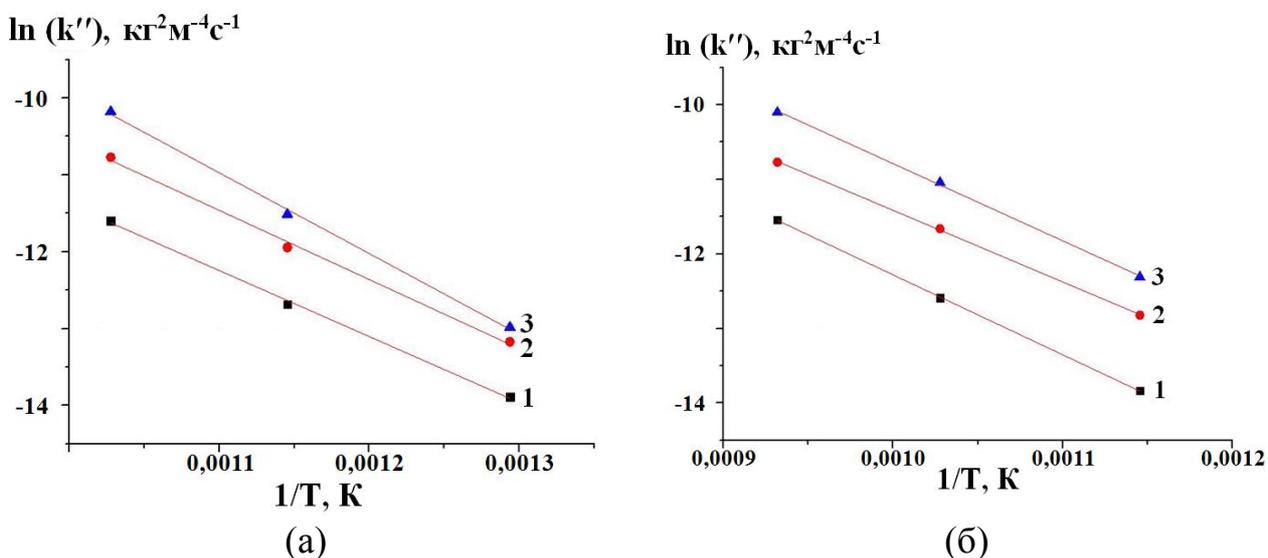


Рис. 7. Температурные зависимости константы параболической скорости окисления меди в контакте с (а)  $MoO_3$  (удельная масса  $MoO_3$  [ $кг \cdot м^{-2}$ ]: 1 - 0,3; 2 - 0,6; 3 - 0,9) и (б)  $V_2O_5$  (удельная массы  $V_2O_5$  [ $кг \cdot м^{-2}$ ]: 1 - 0,075; 2 - 0,15; 3 - 0,225).

Таблица 3. Энергия активации процесса ускоренного окисления меди в контакте с  $\text{MoO}_3$ .

$\frac{m(\text{MoO}_3)}{s}$ , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$	$E_a$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
0,3	71,5
0,6	74,9
0,9	87,5

Таблица 4. Энергия активации процесса ускоренного окисления меди в контакте с  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

$\frac{m(\text{V}_2\text{O}_5)}{s}$ , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}$	$E_a$ , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
0,075	89,3
0,150	80,0
0,225	86,2

*Модель ускоренного окисления меди.* Разработана модель процесса ускоренного окисления меди в контакте с легкоплавкими оксидами, ключевыми положениями которой являются:

1. При ускоренном окислении меди в контакте с легкоплавкими оксидами имеет место образование жидкой фазы в оксидном слое.
2. В процессе ускоренного окисления меди формируются непрерывные поперечные жидкие каналы в оксидном слое.
3. Жидкие каналы служат диффузионными путями для ионов кислорода.
4. На внутренней границе раздела «металл – оксидный слой» медь взаимодействует с легкоплавким оксидом, образуя при этом  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Продукты взаимодействия окисляются кислородом воздуха.
5. Диффузия ионов кислорода по жидким каналам является лимитирующей стадией процесса.
6. Ионы кислорода и электроны являются основными носителями заряда.
7. Толщина оксидного слоя значительно больше расстояния, на котором сказывается воздействие объемного заряда (двойной электрический слой).

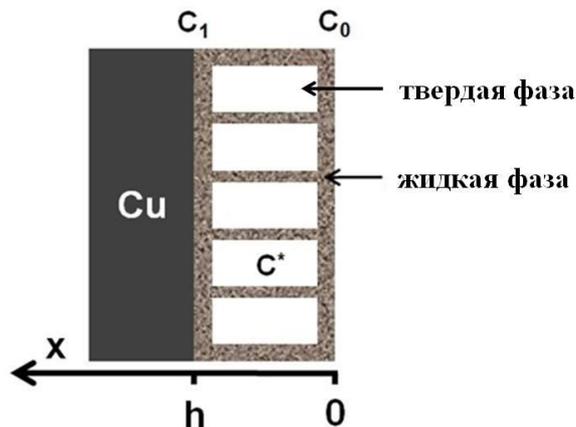


Рис. 8. Схематическое изображение оксидного слоя.

Если в момент времени  $t$  толщина оксидного слоя на меди равна  $h$  (рис. 8), уравнение баланса массы запишется в виде:

$$c^* \frac{dh}{dt} = D_i \eta \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

где  $c^*$  – концентрация кислорода в оксидном слое [ $\text{моль} \cdot \text{м}^{-3}$ ],  $D_i$  – коэффициент диффузии ионов кислорода в жидкой фазе [ $\text{м}^2 \text{с}^{-1}$ ],  $\eta$  – объемная доля жидкой фазы в оксидном слое.

В работе приведено решение уравнения (4) для граничных условий  $c(x=0, t) = c_0$  и  $c(x=h, t) = c_1$ . Получено выражение (5) для константы параболической скорости окисления меди

$$k'' = \frac{2D_i \rho^2 \eta c_0}{c^*} \quad (5)$$

где  $\rho$  – плотность оксидного слоя [ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ]. Рассчитанные по формуле (5) и экспериментально полученные значения константы параболической скорости окисления меди одного порядка величины (табл. 5 и 6), что свидетельствует об удовлетворительном согласии теории с экспериментом.

Таблица 5. Теоретически рассчитанные ( $k_T''$ ) и экспериментально полученные ( $k_3''$ ) значения константы параболической скорости окисления меди в контакте с  $\text{MoO}_3$ .

$\frac{m(\text{MoO}_3)}{S}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2}$	T, °C	$\eta$	$k_3''$ , $\text{кг}^2 \text{м}^{-4} \text{с}^{-1}$	$k_T''$ , $\text{кг}^2 \text{м}^{-4} \text{с}^{-1}$
0,9	600	0,16	$1,0 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$
0,9	700	0,25	$3,8 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$

Таблица 6. Теоретически рассчитанные ( $k_T''$ ) и экспериментально полученные ( $k_3''$ ) значения константы параболической скорости окисления меди в контакте с  $V_2O_5$ .

$\frac{m(V_2O_5)}{s}, \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$	T, °C	$\eta$	$k_3'', \text{ кг}^2\cdot\text{м}^{-4}\cdot\text{с}^{-1}$	$k_T'', \text{ кг}^2\cdot\text{м}^{-4}\cdot\text{с}^{-1}$
0,225	700	0,14	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-5}$
0,225	800	0,27	$4,1 \times 10^{-5}$	$2,3 \times 10^{-5}$

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что процесс ускоренного окисления меди в контакте с  $MoO_3$  и  $V_2O_5$  подчиняется параболическому временному закону. Показано, что константа параболической скорости окисления меди в контакте с  $MoO_3$  и  $V_2O_5$  возрастает на два порядка величины и составляет  $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$  (удельная масса  $MoO_3$   $0,9 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ ) и  $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$  (удельная масса  $V_2O_5$   $0,225 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-2}$ ) при  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .
2. Установлено, что ускоренное окисление меди обусловлено образованием поперечных жидких каналов в оксидном слое. Показано, что диффузия ионов кислорода по жидким каналам является лимитирующей стадией процесса.
3. Разработана модель процесса ускоренного окисления меди в контакте с легкоплавкими оксидами. Рассчитанные в рамках этой модели константы параболической скорости окисления меди совпадают по порядку величины с экспериментально полученными, что свидетельствует об удовлетворительном согласии теории с экспериментом.
4. Обнаружена высокая селективная проницаемость по кислороду модельных композитов  $MoO_3 - 8-11 \text{ вес.}\% \text{ CuMoO}_4$  и  $V_2O_5 - 12-18 \text{ вес.}\% \text{ CuV}_2O_6$ . Удельный поток кислорода через композиты  $MoO_3 - 11 \text{ вес.}\% \text{ CuMoO}_4$  и  $V_2O_5 - 18 \text{ вес.}\% \text{ CuV}_2O_6$  составляет  $\sim 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$  при  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $640 \text{ }^\circ\text{C}$ , соответственно.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **A. A. Klimashin**, V. V. Belousov. Accelerated corrosion of MoO<sub>3</sub>-deposited copper // *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53, No. 10, P. 3150-3155.
2. **A. A. Klimashin**, V. V. Belousov. Accelerated oxidation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-deposited copper // *Oxid. Met.* 2011. Vol. 76, No. 5-6, P. 359-366.
3. **А. А. Климашин**, В. В. Белоусов. Кинетика и механизм ускоренного окисления меди в контакте с V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // *Материаловедение*. 2011. № 4, С. 53-55.
4. **А. А. Климашин**, В. В. Белоусов. Ускоренная высокотемпературная коррозия меди в контакте с MoO<sub>3</sub> // *Коррозия: материалы, защита*. 2011. № 9, С. 1-4.
5. **А. А. Климашин**. Кинетика и механизм ускоренного окисления меди в присутствии MoO<sub>3</sub> и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Сборник материалов VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 8-11 ноября 2010, С. 352-353.