

поверхности металла (железная окалина) в результате возникающих внутренних напряжений. Фактор Пиллинга — Бэдвордса дает очень приближенную оценку, так как состав оксидных слоев имеет большую широту области гомогенности, что отражается и на плотности оксида. Так, например, для хрома $a = 2,02$ (по чистым фазам), но пленка оксида, образующегося на нем, весьма устойчива к действию окружающей среды. Толщина оксидной пленки на поверхности металла меняется в зависимости от времени. При низких температурах толщина пленки изменяется по логарифмическому закону и асимптотически приближается к некоторой постоянной величине:

$$d = d_0 (1 - e^{-kSt})$$

где d — толщина пленки; d_0 — постоянная, предельная величина; k — константа скорости гетерогенной реакции; S — поверхность раздела (1 см^2), t — время. Уравнение есть кинетическое уравнение для гетерогенной реакции, в которой площадь контакта не изменяется со временем. В рассмотренном случае лимитирующим фактором является скорость реакции, а не диффузия.

При больших температурах четко выявляется параболический закон роста, т. е. затухание диффузии с ростом толщины слоя. В этом случае лимитирующим процессом является уже диффузия, но не скорость химической реакции, а условия диффузии можно определить соотношением

$$d \text{ grad } C = \text{const}$$

где d — толщина оксидного слоя; $\text{grad } C$ — градиент концентрации кислорода по толщине пленки.

Если пленка оксида такова, что кислород в ней обладает высокой диффузионной способностью при высоких температурах, можно считать $\text{grad } C = \text{const}$. В этом случае возникает линейный закон роста пленки.

В зависимости от температуры для одного и того же окисляющегося металла проявляются различные законы роста пленки оксида. Например, для титана при низких температурах выполняется логарифмический закон роста пленки; она пассивирует его очень стабильно. При $900\text{—}1100 \text{ К}$ он окисляется уже по параболическому закону, т. е. пассивируется частично, а при более высоких температурах окисляется по линейному закону, т. е. пленка оксидов перестает быть защитной.

Строение оксидных пленок очень сложно и зависит от характера образующихся между металлом и кислородом соединений и процессов диффузии. Процессы диффузии в оксидных слоях могут происходить за счет перемещения ионов кислорода O^{2-} от газовой фазы по направлению к металлу или ионов Me^+ в противоположном направлении. Ионы перемещаются по вакансиям в кристаллических решетках оксидов.