

УДК 66.094.34:669.715'798

Н.Е. Стручева, В.А. Новоженев

Исследование кинетики окисления сплавов редкоземельных металлов с магнием и алюминием

Одной из актуальных задач материаловедения является получение высокотемпературных коррозионно-стойких материалов, предназначенных для длительной эксплуатации в жестких условиях.

В настоящей работе исследовалась кинетика окисления сплавов редкоземельных металлов (РЗМ) с алюминием и магнием.

В последние годы появились работы, посвященные изучению окисления бинарных сплавов систем РЗМ-Al (РЗМ=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) [1-7].

Для исследования нами были выбраны сплавы бинарных и тройных систем, содержащие 25, 33, 50 и 75 ат.% РЗМ в бинарных системах и до 33,3 ат.% Tb в тройной системе.

Сплавы для исследований готовили двумя способами: плавлением под слоем флюса при 1200°С и непосредственным взаимодействием металлов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 600°С. Образцы сплавов подвергали гомогенизирующему отжигу также в вакуумированных кварцевых ампулах при 400-500°С в течение 240-350 часов с последующей закалкой в холодной воде.

Исследование кинетики окисления порошковых и компактных сплавов проводили в неизотермических условиях с линейной скоростью нагрева 5-10 град./мин на С-дериватографе фирмы «ММ» (Венгрия) в интервале температур от комнатной до 1100°С. Контейнером служил тонкостенный корундовый тигель. Навеска образца составляла 25 мг., что обеспечивает погрешность определения изменения массы ± 1%. В качестве эталона использовали Al₂O₃. Фазовый анализ продуктов окисления проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с кобальтовым излучением.

Полученные термограммы свидетельствуют о сложном характере процесса окисления. На начальном этапе процесс окисления контролируется процессами на поверхности раздела и удовлетворяет линейному закону. В дальнейшем, с повышением температуры лимитирующей является диффузия реагента через слой продукта.

Температурная зависимость степени превращения α , рассчитанная по кривым TG, свидетельствует о том, что в температурном интервале 170-240°С скорость окисления невысока. Однако она значительно превышает скорость окисления при комнатной температуре, когда процесс идет очень медленно, т.к. лимитирующей стадией является диффузия через защитную оксидную пленку.

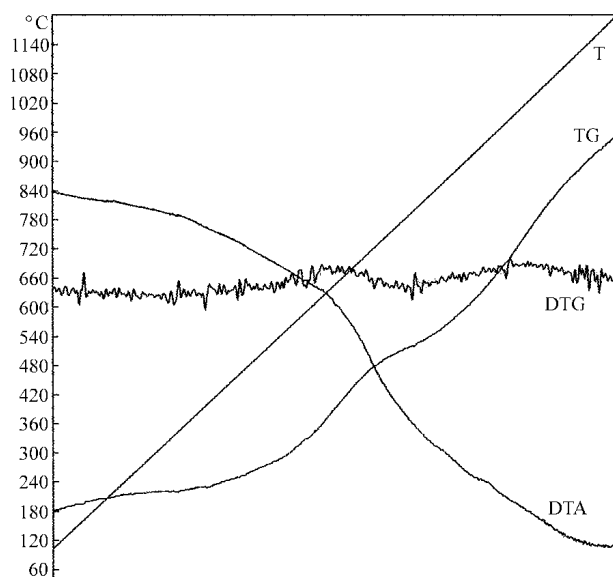
Малые добавки РЗМ к алюминию уменьшают стойкость последнего к окислению, т.к. они способствуют образованию трещин и тем самым создают дополнительную поверхность для реакций окисления.

В интервале температур 240-760°С скорость окисления резко увеличивается, что связано с растрескиванием и снижением защитных свойств оксидного слоя. Сплав начинает быстро окисляться, и удельная поверхность продуктов окисления возрастает. Причиной процесса снижения защитных свойств оксидной пленки при нагревании образцов является разница в коэффициентах объемного расширения частиц сплавов и оксидной оболочки.

В кинетике реакций окисления большую роль играют исходное состояние (дисперсность) и фазовый состав образцов. Увеличение дисперсности

Таблица
Кинетические параметры процесса окисления порошковых и компактных сплавов РЗМ с магнием и алюминием.

Состав, РЗМ ат. %	Степень превращения	E _a , кДж/моль
Ce-Al		
25	0,054-0,684	99
33,3	0,28-0,536	145
Nd-Al		
25	0,02-0,999	55
33,3	0,061-0,595	88
50	0,078-0,919	90
Gd-Al		
25	0,015-0,457	121
33,3	0,261-0,876	123,7
50	0,254-0,904	129
Tb-Al		
25	0,033-0,621	103
33,3	0,063-0,915	111
50	0,02-0,993	76,4
Dy-Al		
25	0,09-0,452	115
33,3	0,01-0,64	110
50	0,005-0,810	102
Ho-Al		
25	0,129-0,513	83,6
33,3	0,124-0,478	96
Yb-Al		
33,3	0,03-0,99	100,7
Tb-Mg-Al (порошковые)		
14	0,071-0,999	155
17	0,28-0,99	128
25	0,170-0,876	174
33,3	0,006-0,999	109
Tb-Mg-Al (компактные)		
14	0,004-0,924	150
17	0,151-0,738	110
19	0,223-0,999	143
25	0,184-0,641	177
33,3	0,002-0,922	249

Рис. 1. Термограмма окисления сплава $TbAl_2$

ти сплавов приводит к росту их реакционной активности, что отчетливо проявляется в снижении температур начала окисления и значений кажущейся энергии активации. В результате окисления порошковых сплавов, по данным рентгенофазового анализа, образуются оксиды MgO , $\gamma-Al_2O_3$, алюминаты сложного состава и присутствуют кристаллические фазы исходных компонентов. В результате окисления компактных сплавов образуются, как правило, алюминаты сложного состава и также присутствуют кристаллические фазы исходных веществ.

В бинарных сплавах систем РЗМ-Al заметное окисление порошкообразных сплавов начинается при $210-287^\circ C$.

Полученные опытным путем кинетические кривые (рис. 1, 2) содержат информацию о совокупности процессов различного типа, для описания которых нужны кинетические модели.

Расчеты кинетических параметров проводили по программе, алгоритм которой предложен чешскими учеными Шестаком и Шкварой. Так как лимитирующей стадией является диффузионный процесс, то вследствие сходства всех диффузионных процессов получено несколько вариантов допустимых диффузионных процессов. Выбор наиболее вероятного механизма проводили по стандартному отклонению.

В таблице приведены кинетические параметры окисления сплавов РЗМ с алюминием и магнием для порошковых и компактных образцов.

Изменение состава сплава сказывается и на значениях энергий активации.

Так, для окисления сплавов с содержанием РЗМ 33,3 ат. % требуются большие энергетичес-

кие затраты, т. к. соединения, соответствующие им на диаграммах состояния, имеют наиболее высокие температуры плавления, и максимальные значения кажущихся энергий активации составляют $52-111$ кДж/моль. Эти значения для сплавов металлов иттриевой подгруппы убывают с возрастанием порядкового номера РЗМ. Исключение составляет иттербий, который имеет более высокое значение атомного радиуса.

Более высокие значения энергий активации свидетельствуют о том, что при окислении данных образцов сплавов образуются оксидные пленки с хорошими защитными свойствами.

Сплавы, богатые РЗМ, имеют минимальные значения кажущейся энергии активации от 36 до 48 кДж/моль.

Полученные нами значения энергий активации для системы Nd-Al удовлетворительно согласуются с данными работы [5], однако для системы Ce-Al [6] такого согласия нет.

Введение третьего компонента, магния, несколько повышает температуры начала окисления сплавов. Для порошковых образцов температурный интервал начала окисления составляет $330-540^\circ C$, компактных – $400-590^\circ C$.

Более высокий температурный интервал начала окисления компактных образцов объясняется тем, что процесс окисления сопровождается образованием на поверхности образцов оксидной пленки, толщина которой значительно меньше, чем размеры образца.

Для порошкообразных сплавов тройных систем значения кажущихся энергий активации процесса окисления составляют $109-174$ кДж/моль.

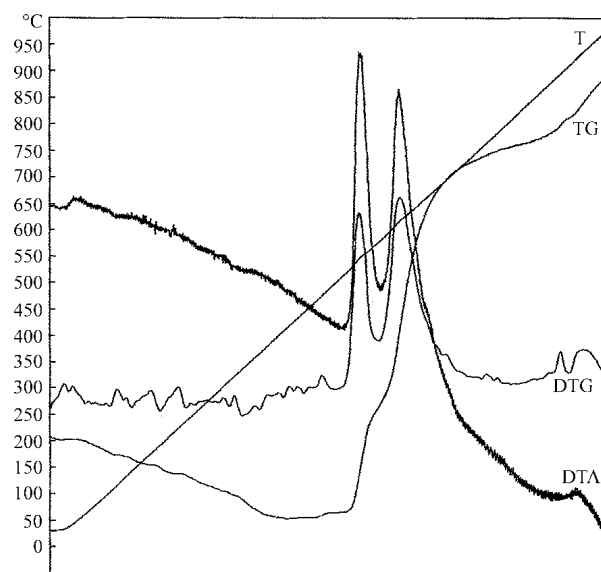


Рис. 2. Термограмма окисления сплава системы Tb-Mg-Al (1:1:4)

Для компактных образцов кажущаяся энергия активации составляет 109–249 кДж/моль.

Более высокие значения кажущейся энергии ак-

тивации для тройных сплавов объясняются образованием на их поверхности аллюминатов сложного состава, которые химически достаточно устойчивы.

Литература

1. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий – скандий // Докл. АН Тадж. ССР. 1989. №8.
2. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий – празеодим // Изв. АН Тадж. ССР. Отделение «Физические, химические и геологические исследования». 1989.
3. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий – лантан // Расплавы. 1990, №5.
4. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий – иттрий // Расплавы. 1990, №6.
5. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий – неодим // Раплавы. 1995. №4.
6. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий – церий // Расплавы. 1995. №4.
7. Шевченко В.И., Кононенко В.И., Неуймина И.Н., Кочедиков В.А., Акашев Л.А. Влияние Sc, La и Sm на окисление алюминия // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986, 22, №2.