

УДК 544.33

Г.Г. Ладина, Н.Е. Стручева, В.А. Новоженев

Исследование физико-химических свойств сплавов трехкомпонентной системы Tb-Mg-In

Современные технологии вовлекают в процесс производства все новые металлические материалы с высокой устойчивостью к длительной эксплуатации в жестких условиях. Поэтому требуется разработка и исследования металлических сплавов, которые могут удовлетворить требованиям современной техники. К таким сплавам можно отнести сплавы индия с редкоземельными металлами и магнием.

Двойные диаграммы состояния систем (РЗМ–Mg, РЗМ–In, In–Mg), ограничивающих тройные, изучены достаточно подробно [1, с. 185; 2, с. 95]. Но тройные системы РЗМ–Mg–In изучены недостаточно.

Цель настоящей работы – получение сплавов тройной системы Tb-Mg-In и исследование их физико-химических свойств. Диаграмма фазовых равновесий в тройной системе Tb-Mg-In частично построена в работе [3, с. 57–58]. Сплавы изучали методами рентгенофазового, термического, химического анализов и калориметрии растворения.

Для исследования были приготовлены образцы сплавов с различным содержанием компонентов. Образцы готовили из металлов чистотой 99,95% непосредственным сплавлением тонко измельченных металлов в стехиометрических соотношениях в вакуумированных кварцевых ампулах в муфельной печи при температуре 873 К и сплавлением под слоем флюса. Приведение сплавов в равновесное состояние осуществляли путем гомогенизирующего отжига при температуре 673 К в течение 200–300 ч. Из-за высокой активности магния и некоторой его сублимации (0,5–2 ат.%) был проведен химический анализ сплавов.

При сплавлении под слоем флюса, вследствие высокой сублимации магния, полученные образцы содержали только смесь металллов TbIn, TbIn₃ и Tb₂In.

Рентгенофазовый анализ сплавов, полученных ампульным методом, проводили на дифрактометре Shimadzu с Cu K_α-излучением. Идентификация продуктов синтеза проводилась методом сравнения экспериментальных результатов с рентгенографическими данными картотеки JCPDS и оригинальных статей. Штрихрентгенограммы образцов сплавов системы Tb-Mg-In при соотношении компонентов 1:1:2 приведены на рисунке 1. Согласно полученным данным, образование тройных соединений в сплавах изучаемой системы не установлено, в отличие от аналогичной системы с алюминием [4, с. 46]. Данными рентгенофазового анализа было дополнено изотермическое сечение диаграммы состояния при 673 К в области концентраций до 50 ат.% Tb (рис. 2).

Несмотря на то, что сплавы РЗМ с магнием исследуются достаточно длительное время, термодинамические характеристики определены далеко не для всех. Стабильность интерметаллических соединений определяют их энтальпии образования. Для изучения энтальпий образования использовали метод калориметрии растворения [5, с. 46–50]. Из полученных энтальпий растворения сплавов и чистых металлов были рассчитаны энтальпии образования сплавов при 298 К. Энтальпии образования сплавов имеют отрицательные значения.

Термодинамические свойства сплавов бинарной системы Tb-In при стандартных условиях изучены

Таблица 1

Энтальпии образования сплавов тербия с магнием и индием при 298 К

| Содержание Tb, ат. % | Содержание Mg, ат. % | $-\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}$ кДж/(моль атомов) |
|----------------------|----------------------|--------------------------------------------------------|
| 25,1 ± 0,3 | – | 43,7 ± 0,3 |
| 33,4 ± 0,3 | – | 43,9 ± 0,3 |
| 50,0 ± 0,4 | – | 44,2 ± 0,1 |
| 66,7 ± 0,5 | – | 39,4 ± 0,1 |
| 75,3 ± 0,5 | – | 30,5 ± 0,2 |
| 24,57 ± 0,07 | 1,70 ± 0,10 | 46,8 ± 0,3 |
| 30,10 ± 0,09 | 4,10 ± 0,10 | 69,3 ± 0,1 |
| 38,10 ± 0,10 | 2,60 ± 0,30 | 53,8 ± 0,1 |
| 45,21 ± 0,04 | 4,10 ± 0,10 | 70,9 ± 0,1 |
| 46,04 ± 0,07 | 20,60 ± 0,10 | 45,2 ± 0,2 |
| 50,04 ± 0,04 | 14,10 ± 0,07 | 61,2 ± 0,3 |

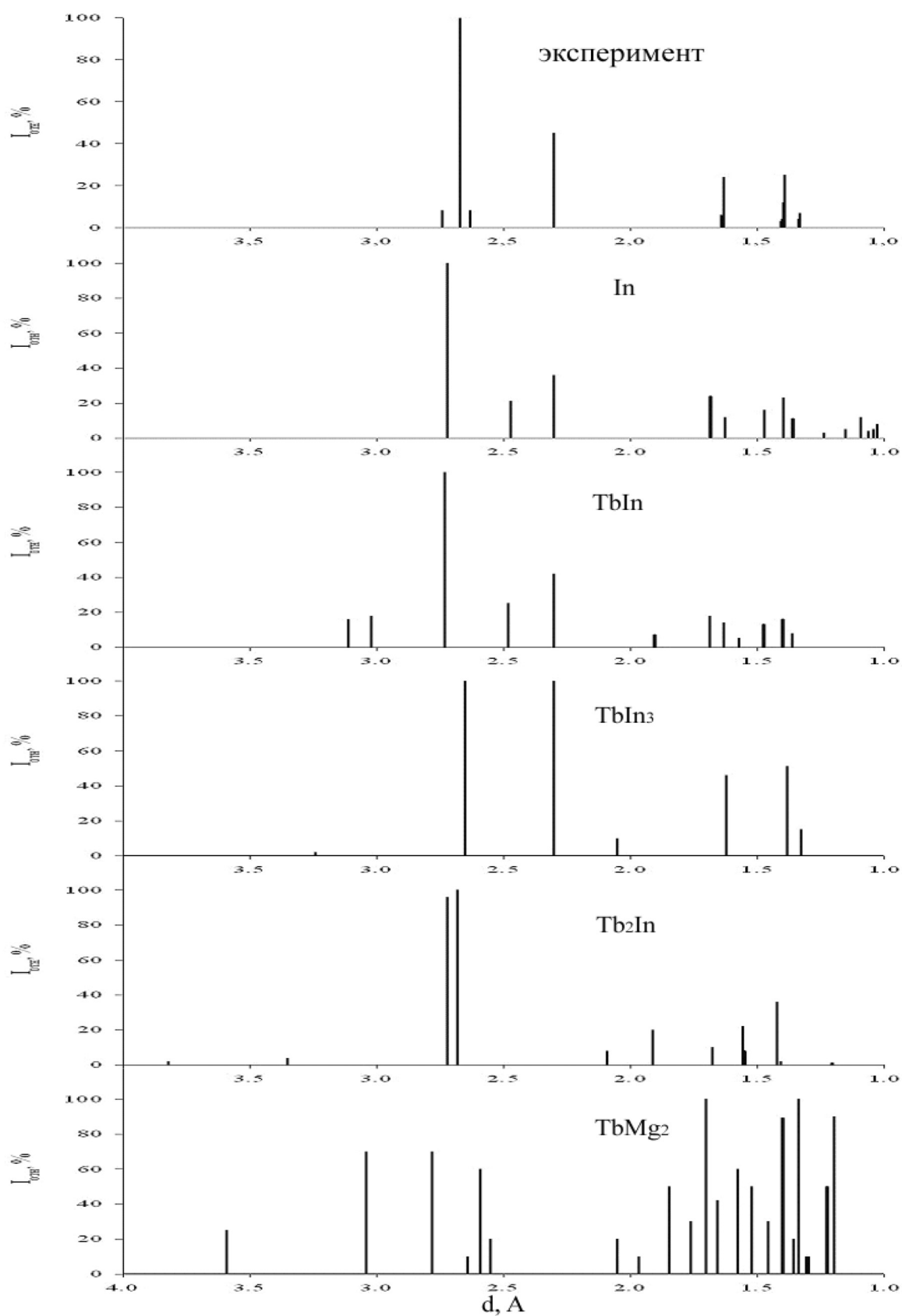


Рис. 1. Штрихрентгенограммы образцов сплавов системы Tb-Mg-In при соотношении компонентов 1:1:2

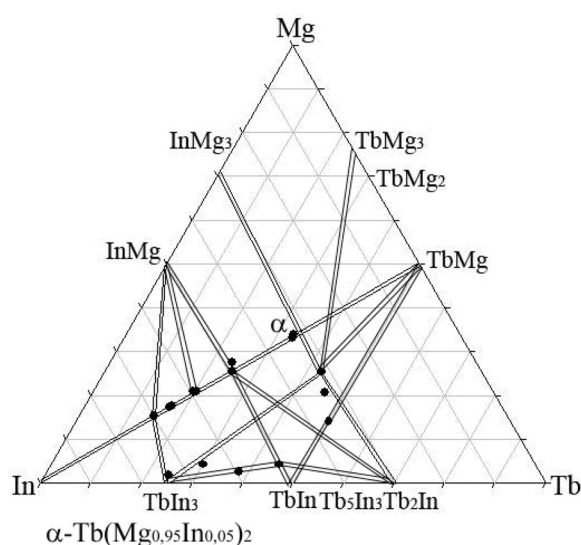


Рис. 2. Диаграмма фазовых равновесий системы Tb-Mg-In при 673 К

в работе [6, с. 53]. Изменение энтальпий образования сплавов хорошо согласуется с диаграммой состояния системы Tb-In [1, с. 185]. В таблице 1 приведены энтальпии образования сплавов трехкомпонентной системы Tb-Mg-In в сравнении с энтальпиями образования двухкомпонентной Tb-In.

Сплавы тройной системы Tb-Mg-In с содержанием 50,04 ат.% Tb имеют достаточно высокое абсолютное значение энтальпии образования ($\Delta H_{\text{обр.}} = -61,2$ кДж/моль атомов). Это можно объяснить большим содержанием (около 60%) наиболее термодинамически стабильного сплава системы Tb-In, содержащего около 50,0 ат.% Tb. На диаграмме состояния такому составу отвечает соединение TbIn ($\Delta H_{\text{обр.}} = -44,2$ кДж/моль атомов). В сплавах системы Tb-Mg-In с содержанием 38,02 ат.% Tb, по результатам рентгенофазового анализа, содержится более 50% соединения TbIn₃, которое определяет термодинамическую стабильность тройной системы.

Таким образом, добавление третьего компонента – магния в сплавы системы Tb-In стабилизирует и упрочняет их, что видно из более высоких абсолютных значений энтальпий образования сплавов трехкомпонентной системы Tb-Mg-In.

Одной из актуальных задач материаловедения является получение высокотемпературных коррозионно-стойких материалов, предназначенных для длительной эксплуатации в жестких условиях. Поэтому было необходимо изучить химическую устойчивость сплавов тербия с магнием и индием к кислороду и определить температуру, при которой полученные сплавы начинают окисляться. Для исследования устойчивости сплавов к окислению проводили высокотемпературное окисление сплавов. Исследование кинетики окисления было проведено термогравиметрическим методом в неизотермических условиях в атмосфере воздуха на С-дериватографе системы F. Paulik – Z. Paulik – L. Erdey фирмы MOM (Венгрия) со скоростью нагрева 10 град/мин, чувствительности ДТА = 1/3 до температуры 1273 К. Контейнером служил тонкостенный корундовый тигель. Навеска образца составляла 25 мг. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

В бинарных системах РЗМ-In окисление начинается при 400–500 К. Введение третьего компонента – магния – несколько повышает температуры начала окисления сплавов. Окисление сплавов тройной системы Tb-Mg-In начинается при температуре 433–633 К. Таким образом, окисление происходит в широком температурном и временном интервале, что свидетельствует об устойчивости сплавов к окислению даже при высокой температуре.

По данным термогравиметрического анализа были рассчитаны значения кажущихся энергий активации и констант скорости реакций окисления сплавов при различных температурах. Расчет энергий активаций проводили по программе, составленной Шестаком и Шкварой. Программа предусматривает расчет кажущихся значений энергии активации по 13 различным механизмам. В формулы расчета заложено различие в функции превращений, в частности – форма образования зародышей. Расчет кинетических параметров окисления сплавов системы Tb-Mg-In приведен в таблице 2. Более высокое значение энергий активации можно объяснить образованием в сплавах твердых растворов, которые упрочняют сплав и замедляют окисление. Низкие значения констант говорят о невысоких скоростях протекания процесса окисления при данной температуре.

Таблица 2

Кинетические параметры окисления сплавов системы Tb-Mg-In

| Состав Tb:Mg:In | E_a , кДж/моль | $T_{\text{нач.}}$, К | $K_{873 \text{ К}}$, c^{-1} | $K_{973 \text{ К}}$, c^{-1} | $K_{1073 \text{ К}}$, c^{-1} | $K_{1173 \text{ К}}$, c^{-1} |
|-----------------|------------------|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1:1:1 | 58 ± 2 | 523 | $7,62 \cdot 10^{-8}$ | $1,74 \cdot 10^{-7}$ | $3,40 \cdot 10^{-7}$ | $5,95 \cdot 10^{-7}$ |
| 1:1:2 | 63 ± 2 | 433 | $8,75 \cdot 10^{-9}$ | $2,13 \cdot 10^{-8}$ | $4,40 \cdot 10^{-8}$ | $8,05 \cdot 10^{-8}$ |
| 1:1:3 | 82 ± 2 | 453 | $6,72 \cdot 10^{-10}$ | $2,17 \cdot 10^{-9}$ | $5,60 \cdot 10^{-9}$ | $1,24 \cdot 10^{-8}$ |
| 1:1:4 | 78 ± 2 | 593 | $2,70 \cdot 10^{-9}$ | $8,18 \cdot 10^{-9}$ | $2,02 \cdot 10^{-8}$ | $4,28 \cdot 10^{-8}$ |
| 1:2:1 | 60 ± 2 | 633 | $2,02 \cdot 10^{-8}$ | $4,72 \cdot 10^{-8}$ | $9,42 \cdot 10^{-8}$ | $1,73 \cdot 10^{-7}$ |
| 1:3:1 | 81 ± 2 | 593 | $2,24 \cdot 10^{-9}$ | $7,08 \cdot 10^{-9}$ | $1,80 \cdot 10^{-8}$ | $3,90 \cdot 10^{-8}$ |

Выводы.

1. Получены образцы сплавов системы Tb-Mg-In с различным содержанием компонентов. Произведен гомогенизирующий отжиг сплавов для приведения их в равновесие.

2. Установлен фазовый состав по данным рентгенофазового анализа, проведен химический анализ полученных сплавов и пересчитано содержание металлов в образцах.

3. Определены энтальпии образования сплавов тербия с магнием и индием. Установлено, что добавление третьего компонента значительно упрочняет

бинарные сплавы, что видно из более высоких абсолютных значений энтальпий образования тройной системы.

4. Проведен анализ термической устойчивости сплавов системы Tb-Mg-In. Методом термического анализа исследован процесс окисления сплавов термогравиметрическим методом в неизотермических условиях в атмосфере воздуха.

5. Определены кинетические параметры окисления сплавов в тройной системе Tb-Mg-In. Максимальные значения энергии активации имеют сплавы с содержанием около 43 ат. % Tb.

Библиографический список

1. Яценко, С.Г. Индий. Свойства и применение / С.Г. Яценко. – М., 1987.

2. Гшнайдер, К.А. Сплавы редкоземельных металлов / К.А. Гшнайдер. – М., 1965.

3. Стручева, Н.Е. Рентгенографическое исследование сплавов тербий-магний с р-элементами III-группы / Н.Е. Стручева, В.А. Новоженев // Успехи современного естествознания. – 2000. – №4.

4. Рохлин, Л.Л. Системы Al-Mg-Dy, Al-Mg-Tb / В.А. Новоженев, Н.И. Никитина // Известия вузов. Цветная металлургия. – 1997. – №2.

5. Новоженев, В.А. Калориметрические методы исследования неорганических веществ / В.А. Новоженев. – Барнаул, 1994.

6. Новоженев, В.А. Теплоты образования сплавов тербия с индием / В.А. Новоженев. Деп. в ОНИИТЭХИМ (Черкассы) 1988 №483-ХП88.