

УДК 669.046:546.3

*Н.Е. Стручева, В.Д. Картавых, В.А. Новоженков*

### **Особенности кинетики окисления сплавов системы церий–алюминий**

*N.E. Strucheva, V.D. Kartavykh, V.A. Novozhenov*

### **The Peculiarities of the Oxidation Kinetics of the Cerium-Aluminum Alloys**

Методами термогравиметрии исследованы особенности кинетики окисления сплавов системы церий–алюминий в неизотермических условиях. Кинетика окисления зависит от температуры, фазового состава, наличия примесей оксида алюминия в образцах и полиморфных превращений, происходящих в сплавах и оксидных пленках. Процессы окисления сплавов протекают в кинетической области.

**Ключевые слова:** кинетика окисления, сплавы, фазовый состав, термогравиметрия, оксиды, энергия, энтальпия и энтропия активаций.

Сплавы на основе редкоземельных металлов и алюминия весьма перспективны для создания новых материалов. Для эффективной работы таких материалов при высоких температурах необходимо знать кинетические параметры окисления, которые позволяют определить для каждого сплава наиболее оптимальные температурные режимы. Такие сведения в литературе крайне ограничены [1].

Цель нашей работы – изучение кинетических параметров окисления. Кинетику окисления чистых металлов и твердых сплавов (с размером частиц менее 1 мм) исследовали методом термогравиметрического анализа 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, чувствительность DTA = 1/3 до температуры 1373К. Контейнером служил тонкостенный корундовый тигель. Навеска образца составляла 25 мг, что обеспечивало погрешность измерения массы ±1%. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия.

Церий уже при комнатной температуре активно взаимодействует с воздухом с образованием оксида  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и гидроксида  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ , что приводит к потере пленкой защитных свойств. Кубичиотти показал, что при окислении церия наблюдаемый в интервале температур 303–398К параболический закон при дальнейшем нагревании сменяется линейным [2]. Лорисс при 573К наблюдал лишь линейный закон. Энергия активации окисления по параболическому закону равна 50 кДж/моль [2]. Церий самовоспламеняется при

The TG method was used for investigating peculiarities of the oxidation kinetics of cerium-aluminum alloys in non-isothermal conditions. The oxidation kinetics depends on temperature, phase composition, presence of touch aluminum oxide in samples and polymorph conversion resulting in the alloys and in the oxides pellicle. The processes of oxidation proceed in kinetics region.

**Key words:** kinetics oxidation, alloys, phase composition, TG, energy activation, oxides, enthalpy activation, entropy activation.

нагревании при 600–630К (рис. 1а). Образующийся на начальной стадии кубический оксид  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  неустойчив и при температурах более 573К переходит в более стабильный оксид  $\text{CeO}_2$ .

Алюминий начинает активно окисляться при 660–680К (рис. 1б). Влияние исходного состояния и фазового состава оксидного слоя поверхности на кинетику окисления алюминия показано в работах [3–7]. В интервале температур 830–930К небольшой скачок скорости окисления связан с растрескиванием защитной пленки оксида [4, 5], а также с рекристаллизацией металла [6]. Дополнительным фактором, нарушающим защитные свойства пленки в указанном интервале температур, авторы работ [4, 5] считают кристаллизацию аморфного оксида алюминия в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Выше 973К скорость окисления начинает резко возрастать. При этой температуре начинается фазовый переход  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , сопровождающийся относительным объемным сжатием оксидной фазы [7]. Защитные свойства пленки снижаются, сплошность ее постоянно нарушается, металл начинает быстро окисляться и удельная поверхность продуктов окисления возрастает [8].

Способность к окислению сплавов определяется зависимостью от сродства компонентов сплава к кислороду и от их концентрации на поверхности [9]. На большинстве чистых металлов оксидная пленка образуется уже при низких температурах. Склонность к окислению металлов определяется, прежде всего, свободной энергией Гиббса, образованием соответствующих оксидов, поверхностной активностью,

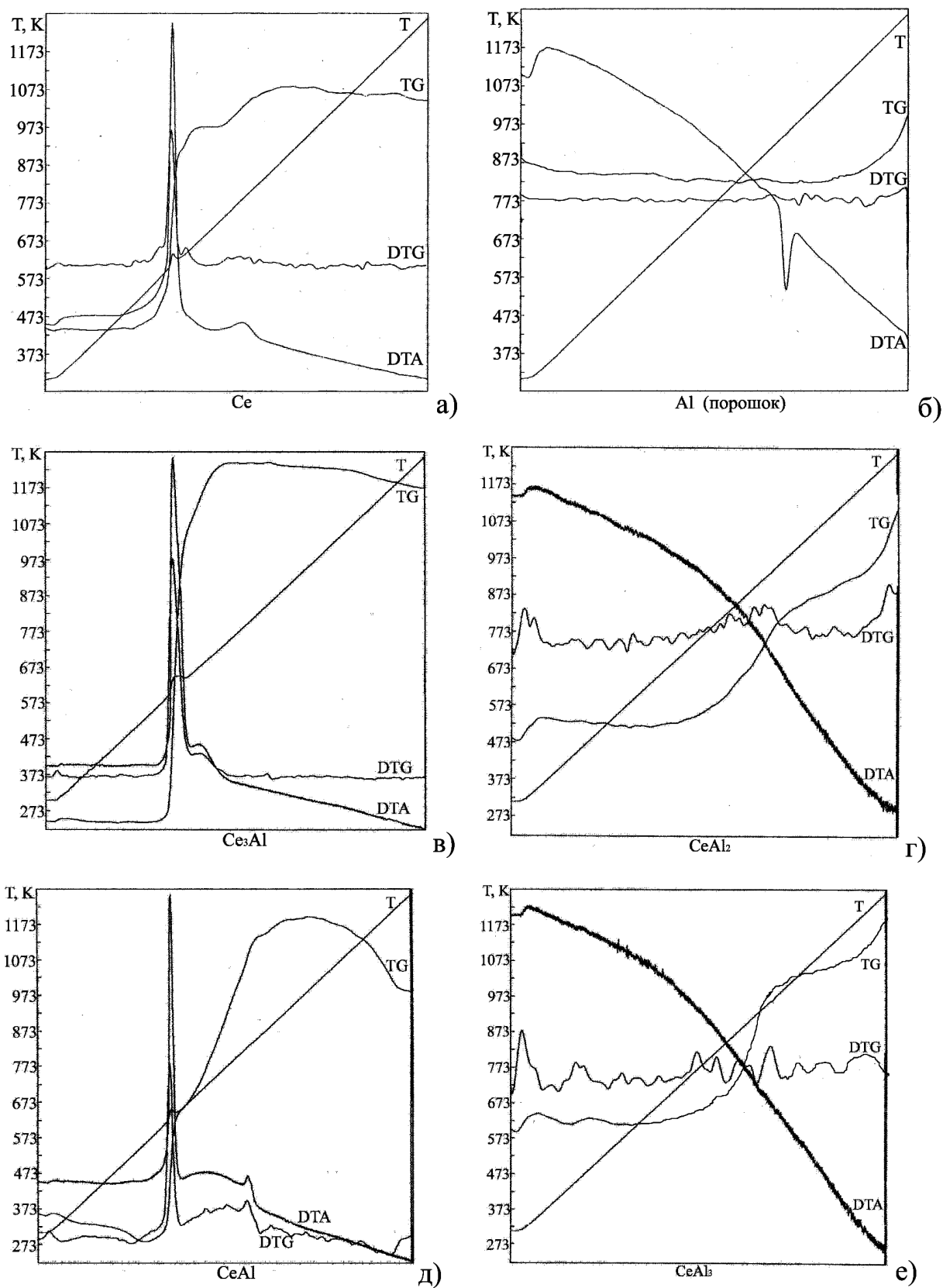
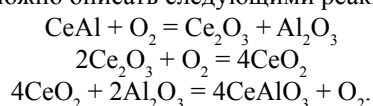


Рис. 1. Термограммы окисления чистых металлов и сплавов

скоростью диффузии этого металла в основе сплава и другими факторами.

Сравнительный анализ термограмм окисления твердых сплавов показал, что заметное окисление сплавов происходит в интервале 500–650К. С увеличением содержания церия температуры начала окисления, в целом, понижаются. Таким образом, добавка церия к алюминию уменьшает стойкость последнего к окислению, что связано с поверхностной активностью церия.

Процессы окисления сплавов, содержащих 75,0 и 50,0 ат.% церия, сопровождаются самовозгоранием образцов (рис. 1в, г). Вблизи поверхности образцов сплавов образуются метастабильные оксиды  $Ce_2O_3$  и  $\gamma-Al_2O_3$ . Дальнейшее повышение температуры приводит к изменению фазового состава продуктов окисления – исчезновению метастабильных фаз с образованием стабильных оксидов церия и алюминия ( $CeO_2$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ) и сложного оксида  $CeAlO_3$ . Возрастающие скорости окисления в момент фазовых переходов в оксидной пленке, так называемый эффект Хедвелла [10], обусловлено, с одной стороны, ускорением частоты разрыва пленки в результате снижения ее механической прочности; с другой – увеличением скорости диффузии кислорода через оксидный слой в момент перестройки структуры оксида. Процессы окисления сплавов можно описать следующими реакциями:



Последняя реакция идет при температуре выше 1000К и сопровождается незначительными потерями массы образцов.

Наличие полиморфного превращения в сплавах также может оказывать существенное влияние на их окисление. Так, в сплавах, содержащих 75,0 ат.% церия, при температуре 523К  $\alpha-Ce_3Al$  (ст. тип  $CdMg_3$ ) переходит в  $\beta-Ce_3Al$  (ст. тип  $Cu_3Au$ ). Полиморфное превращение протекает с изменением координационной плотности упаковки без изменения состава. Нарушение прочности связей в момент перестройки решетки приводит к увеличению скорости окисления сплавов.

TG-кривая сплавов, содержащих 25,0 и 33,3 ат.% церия, имеет характерную форму двойной сигмы

(рис. 1г, е). Суммарный процесс окисления таких образцов состоит из двух отдельных стадий: на первой происходит окисление основной части сплавов до температуры 973К, характеризующей начало фазового перехода  $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ . Дальнейшее нагревание способствует образованию дополнительных трещин в оксидном слое и, как следствие, приводит к снижению защитных свойств пленки и к увеличению скорости окисления сплавов. Увеличение содержания алюминия в сплавах приводит к изменению кривой степени превращения от обратной температуры, которая приобретает характерную для чистого алюминия форму двойной сигмы. Таким образом, наличие термодинамически стабильных интерметаллических соединений несколько увеличивает температуру начала окисления сплавов. Из результатов термического и рентгенофазового анализа следует, что сплавы, богатые алюминием, окисляются не полностью, в отличие от сплавов, богатых церием.

Исходя из экспериментальных данных нами рассчитаны кинетические параметры окисления сплавов (табл. 1). Значения кажущейся энергии активации с увеличением содержания церия меняются немонотонно (рис. 2). Для чистых металлов и всех сплавов с повышением температуры наблюдается увеличение константы скорости реакции окисления.

Минимальные значения константы скорости реакции окисления имеют сплавы, содержащие 33,3 ат.% церия. На диаграмме состояния таким сплавам соответствует термодинамически наиболее стабильное соединение  $CeAl_2$  (1753К). Этому же сплаву соответствует максимальное значение кажущейся энергии активации  $166 \pm 4$  кДж/моль и самые низкие значения константы скорости окисления ( $5,85 \cdot 10^{-10} - 2,06 \cdot 10^{-7}$  кг/с) в зависимости от температуры. При повышении температуры скорость реакции окисления увеличивается немонотонно для всех сплавов.

Также нами было исследовано влияние добавок оксида алюминия на процессы окисления сплавов. Добавка 10 масс.% оксида алюминия к сплавам, содержащим 50,0 и 75,0 ат.% церия, приводит к изменению формы TG-кривой на термограммах. Добавка оксида алюминия исключает самовозгорание образцов спла-

Таблица 1

Кинетические параметры окисления чистых металлов и сплавов

Состав	$E_a$ , кДж/моль	$K_{873K}$ , кг/с	$K_{973K}$ , кг/с	$K_{1073K}$ , кг/с	$K_{1173K}$ , кг/с
Ce	$50 \pm 1$	$4,85 \cdot 10^{-6}$	$9,90 \cdot 10^{-6}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$2,85 \cdot 10^{-5}$
Al	$110 \pm 8$	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$6,18 \cdot 10^{-5}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-4}$
$Ce_3Al$	$66 \pm 2$	$7,13 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$3,88 \cdot 10^{-5}$	$7,28 \cdot 10^{-5}$
CeAl	$98 \pm 3$	$8,00 \cdot 10^{-7}$	$3,18 \cdot 10^{-6}$	$9,80 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$
$CeAl_2$	$166 \pm 4$	$5,85 \cdot 10^{-10}$	$6,18 \cdot 10^{-9}$	$4,20 \cdot 10^{-8}$	$2,06 \cdot 10^{-7}$
$CeAl_3$	$133 \pm 4$	$4,93 \cdot 10^{-9}$	$3,23 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$5,30 \cdot 10^{-7}$
$CeAl+Al_2O_3$	$25 \pm 1$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$4,10 \cdot 10^{-5}$	$5,48 \cdot 10^{-5}$	$6,95 \cdot 10^{-5}$

Энтальпии и энтропии активации процессов окисления чистых металлов и сплавов

Состав	Ce	Al	Ce <sub>3</sub> Al	CeAl	CeAl <sub>2</sub>	CeAl <sub>3</sub>	CeAl+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
-ΔH <sup>‡</sup> <sub>873°</sub> , кДж/моль	43	103	59	91	159	126	18
-ΔH <sup>‡</sup> <sub>973°</sub> , кДж/моль	42	102	58	90	158	125	17
-ΔH <sup>‡</sup> <sub>1073°</sub> , кДж/моль	41	101	57	89	157	124	16
-ΔH <sup>‡</sup> <sub>1173°</sub> , кДж/моль	40	100	56	88	156	123	15
ΔS <sup>‡</sup> <sub>873°</sub> , Дж/моль·град	49	118	67	104	182	144	20
ΔS <sup>‡</sup> <sub>973°</sub> , Дж/моль·град	43	105	60	92	162	128	17
ΔS <sup>‡</sup> <sub>1073°</sub> , Дж/моль·град	38	94	53	83	146	116	15
ΔS <sup>‡</sup> <sub>1173°</sub> , Дж/моль·град	34	85	48	75	133	105	13

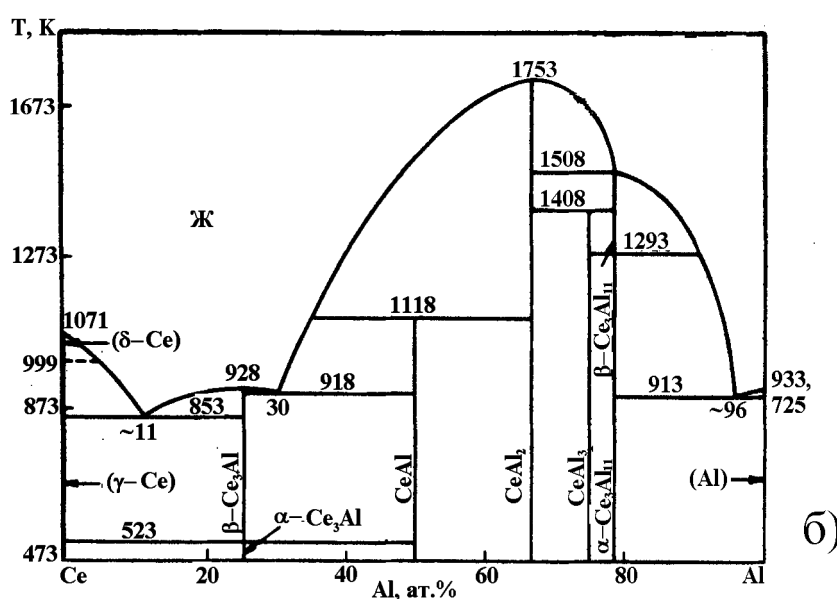
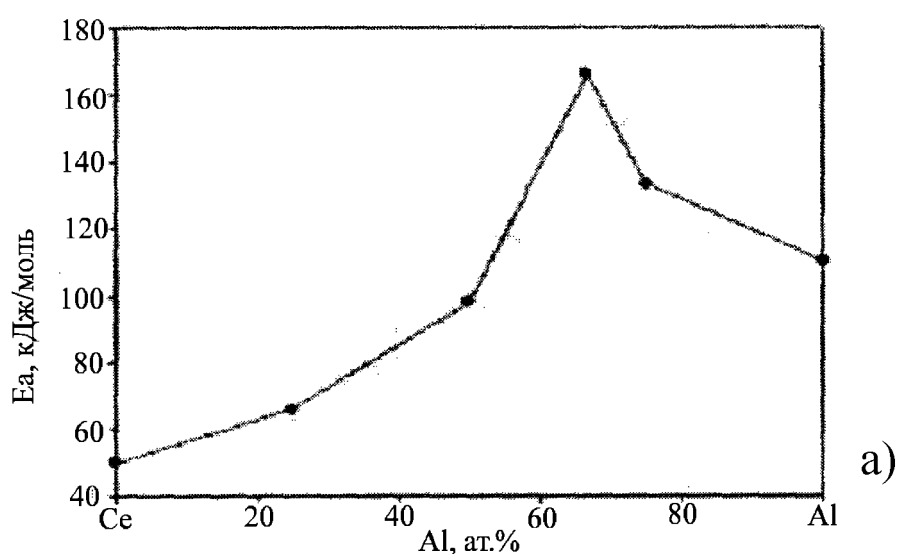


Рис. 2. Зависимость энергии активации окисления от состава (а) для сплавов системы церий–алюминий (б)

вов вследствие изменения механизма их окисления. Добавка оксида алюминия изменяет и кинетические параметры окисления. Величина энергии активации перемещается из области, лимитируемой кинетикой (50–200 кДж/моль), в область значений, где процессы окисления лимитируются диффузией и кинетикой одновременно (20–50 кДж/моль).

Из экспериментальной зависимости константы скорости от температуры и значений кажущихся энергий активации нами были определены энтальпии ( $\Delta H^\ddagger$ ) и энтропии активации ( $\Delta S^\ddagger$ ) (табл. 2). Увеличение температуры в системе приводит к уменьшению значений энтальпии и энтропии активации.

С увеличением содержания церия значения энтальпии и энтропии активации также меняются немонотонно. Максимальные абсолютные значения

энтальпии и энтропии активации окисления соответствуют составам тугоплавких интерметаллических соединений  $\text{CeAl}_2$  (1753К) и  $\text{CeAl}_3$  (1508К).

Выводы:

1. Термогравиметрическим методом в неизотермических условиях в атмосфере воздуха исследован процесс окисления сплавов. Рассчитаны значения кажущихся энергий активации и констант скорости реакций окисления сплавов при различных температурах.

2. Установлено, что максимальные значения кажущейся энергии активации, минимальные значения константы скорости реакции, максимальные абсолютные значения энтальпии и энтропии активации соответствуют составам тугоплавких интерметаллических соединений  $\text{CeAl}_2$  (1753К) и  $\text{CeAl}_3$  (1508К).

### Библиографический список

1. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий–церий // *Расплавы*. – 1995. – №4.
2. Окисление металлов / под ред. Ж. Бернара. – М., 1969. – Т. 1.
3. Локенбах А.К., Строд В.В., Лепинь Л.К. Влияние исходного состояния поверхности на кинетику окисления высокодисперсных порошков алюминия // *Известия АН ЛатССР. Сер. Хим.* – 1981. – №1.
4. Локенбах А.К., Строд В.В., Лепинь Л.К. Окисление высокодисперсных порошков алюминия в неизотермических условиях // *Известия АН ЛатССР. Сер. Хим.* – 1983. – №3.
5. Чистяков Ю.Д., Менделевич А.Ю. Закономерности растрескивания окисной пленки на алюминии при высокой температуре // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 1965. – №3.
6. Петров Ю.Н., Бабилашвили Р.Ш. О выделении газобразных продуктов при окислении алюминия и структурных превращениях его окисной оболочки // *Журнал физической химии*. – 1964. – Т. 38, №11.
7. Thielle W. Die oxidation von aluminium und aluminiumleairung smelzen // *Aluminium*. – 1962. – Vol. 38, №11.
8. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Латоша И.Н. и др. Влияние дисперсности на кинетику окисления алюминия // *Порошковая металлургия*. – 1991. – №5.
9. Баре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М., 1976.
10. Хауфе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М., 1963.