

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКОВ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ЦЕРИЕМ ПРИ НАГРЕВЕ В ВОЗДУХЕ

В. Г. Шевченко, В. И. Кононенко, И. А. Чупова,
И. Н. Латош, Н. В. Лукин

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620219 Екатеринбург

Методами дериватографии, рентгенофазового анализа, термической десорбции аргона исследовано влияние церия на окисление порошков сплавов церия с алюминием при температуре до 1773 К в воздухе. Установлено увеличение скорости и полноты окисления алюминия при легировании его церием. Влияние церия вызвано его поливалентностью, высокой реакционной способностью и поверхностной активностью по отношению к алюминию. Структурные и фазовые неоднородности, возникающие в процессе роста оксидных фаз на поверхности окисляющихся частиц сплавов, приводят к интенсификации взаимодействия этих частиц с кислородом воздуха. Показано, что предположение о микронеоднородном строении поверхности сплавов, обогащении ее группировками составов соединений $CeAl_2$ и $CeAl_4$ достаточно достоверно отражает картину процесса окисления.

Сплавы на основе алюминия с редкоземельными элементами нашли широкое применение в различных отраслях техники. Однако многие их свойства не изучены. Это касается, в частности, поведения порошкообразных сплавов на основе алюминия с церием в активных газовых средах.

Известно [1], что диаграммы состояния алюминия с редкоземельными металлами относятся к системам эвтектического типа с наличием химических соединений. В системе Al–Ce наиболее богат алюминием сплав $CeAl_4$ [2] или, по другим данным, Ce_3Al_4 [3], далее следует $CeAl_2$. В работе [3] обнаружено также промежуточное соединение $CeAl_3$, однако его удастся идентифицировать лишь при значительных выдержках (более 10 суток) при температуре $T = 850$ °С. Растворимость церия в алюминии очень мала (0,05 % (по массе) при $T = 910$ К [4]), поэтому свойства сплавов, богатых алюминием, будут определяться количеством ближайшего соединения в его структуре.

При этом если в твердом состоянии структура сплава однозначно определяется его составом, то структура поверхностного слоя в жидком состоянии значительно отличается от той, что существует в объеме образца. Это касается сплавов алюминия с малым содержанием церия, поскольку ранее было показано [5],

что церий является поверхностно-активным по отношению к алюминию.

В работе [6] авторами было установлено, что введение в алюминий 1,5 ат. % церия значительно увеличивает скорость окисления порошкообразных сплавов, особенно при переходе в жидкое состояние. При этом исходя из анализа экспериментальных результатов по термодинамике сплавообразования и на основе данных о поверхностных свойствах и вязкости расплавов высказано предположение, что активация окисления вызвана наличием в поверхности жидких сплавов микрогруппировок, отвечающих составам соединений, и в частности наиболее тугоплавкому из них — $CeAl_2$.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования окисления порошков соединений $CeAl_2$, $CeAl_4$ и сплавов Al с Ce в условиях программированного нагрева в воздухе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных материалов для исследований использовался алюминий АВ-000 и церий марки «ЦЕМ-1». Сплавы готовили в алундовых тиглях в вакуумной печи марки СШВЛ, позволяющей получать в рабочей зоне температуру до 1873 К при вакууме не хуже 10^{-5} мм. рт. ст. До сплавления с алюминием церий подвергался вакуумному переплаву для освобождения от газовых и легколетучих

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 99-03-32710а).

Результаты рентгенофазового анализа исходных образцов
и продуктов их поэтапного окисления при скорости нагрева 15 К/мин

T, K	Фазовый состав исходных образцов и продуктов их поэтапного окисления		
293	Al, CeAl ₄ (Al + 10 ат. % Ce)	CeAl ₄	CeAl ₂
873	Al, CeAl ₄	CeAl ₄	CeAl ₂ , CeAlO ₃
1233	Al, CeAl ₄ , α -Al ₂ O ₃ , CeAlO ₃	CeAlO ₃ , α -Al ₂ O ₃ , Al — очень мало	CeAl ₂ , CeAlO ₃
1473	Al, α -Al ₂ O ₃ , CeO ₂	α -Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , Al — очень мало	CeO ₂ , α -Al ₂ O ₃
1773	α -Al ₂ O ₃ , CeO ₂	α -Al ₂ O ₃ , CeO ₂	α -Al ₂ O ₃ , CeO ₂

примесей. Порошки готовили механическим измельчением и растиранием в агатовой ступке. Удельная поверхность порошков определялась методом тепловой десорбции аргона и составляла $0,2 \div 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Процесс окисления изучали на дериватографе Q-1500Д при скоростях нагрева сплавов 7,5 и 15 К/мин. Масса навески исследуемого сплава составляла $0,015 \div 0,03 \text{ г}$. Рентгенофазовый анализ исходных сплавов и продуктов их окисления осуществляли на дифрактометре ДРОН-2,0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены кривые изменения степени превращения алюминия и его сплавов в зависимости от температуры и состава. Степень превращения α рассчитывали с учетом окисления алюминия до Al₂O₃, а церия, содержащегося в сплаве, — до высшего оксида CeO₂, что основано на результатах проведенных ра-

нее исследований окисления порошков чистых металлов [7].

Из рис. 1 следует, что увеличение содержания Ce в сплавах приводит к значительному росту полноты и скорости процесса взаимодействия и к значительному снижению температуры начала интенсивного окисления порошков. Такое поведение сплавов можно объяснить высокой реакционной активностью церия, который в порошкообразном состоянии воспламеняется при $T = 375 \div 403 \text{ К}$ [7]. Поскольку энергия Гиббса образования полупроцентного оксида церия выше энергии Гиббса образования оксида алюминия ($-\Delta G_{298}^0 = 1705,9$ и 1582 кДж/моль соответственно), в сплавах преимущественно окисляется легирующий элемент, тем более что за счет переменной валентности церия возможно образование (кроме CeO_{1,5} и CeO₂) фаз переменного состава, что должно приводить к снижению защитных характеристик барьерного слоя продуктов взаимодействия.

В таблице приведены результаты рентгенофазового анализа исходных образцов и продуктов их поэтапного окисления.

Анализ продуктов окисления соединения CeAl₂ показал, что при $T < 873 \text{ К}$ кроме исходного интерметаллида наблюдается также оксидная фаза моноалюмината CeAlO₃.

Эти же фазы существуют при нагреве до $T = 1233 \text{ К}$, меняется лишь соотношение интенсивности линий. Исходя из стехиометрии кроме приведенных в таблице фаз следует ожидать присутствие алюминия или его оксида, однако даже отжиг продуктов окисления в вакуированной ампуле в течение 120 ч при $T = 873 \text{ К}$ не дал изменений на рентгенограммах. Это свидетельствует как о недостаточной чувствительности рентгенофазового анализа, так и о малом размере частиц фаз Al и Al₂O₃, возникающих в процессе нагрева и окисления.

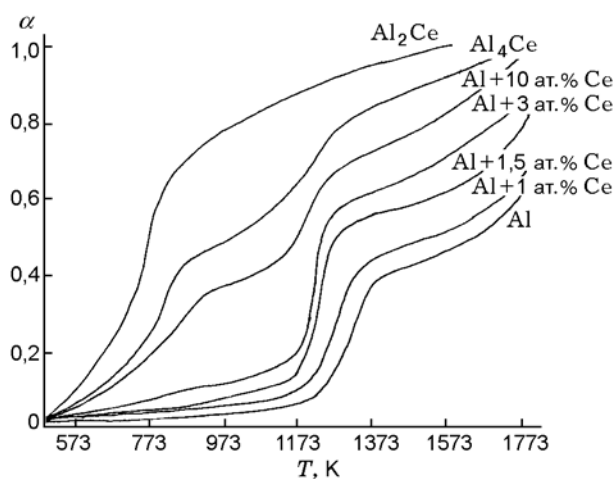


Рис. 1. Изменение степени превращения алюминия и его сплавов в зависимости от содержания Ce в Al

Дальнейшее повышение температуры приводит к образованию диоксида CeO_2 и появлению $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Полное окисление навески заканчивается при $T \approx 1573$ К образованием индивидуальных оксидов компонентов сплавов CeO_2 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поскольку соединение CeAl_2 плавится конгруэнтно при $T = 1753$ К, весь процесс взаимодействия заканчивается в твердой фазе. Максимальная скорость окисления сплава наблюдается при $T \approx 740$ К.

Кривая изменения степени превращения интерметаллида CeAl_4 имеет более сложный характер, чем в случае с CeAl_2 . Это, скорее всего, связано с большим содержанием алюминия. Моноалюминат CeAlO_3 в этом случае регистрируется в продуктах взаимодействия при более высоких температурах, одновременно обнаруживается $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. таблицу). До $T = 873$ К, несмотря на то, что навеска окислена более чем на 40 % (см. рис. 1), рентгенофазовый анализ регистрировал лишь наличие соединения CeAl_4 (см. таблицу). Причиной этого, как отмечалось выше, могут быть слишком малые размеры образующихся оксидных фаз, что делает их рентгеноаморфными. Как и в случае CeAl_2 , при $T > 1373$ К алюминат церия не обнаруживается, однако кроме CeO_2 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются также слабые линии, соответствующие неокисленному алюминию в частицах.

Окисление сплава с 10 ат. % Се идет еще менее интенсивно. Анализ продуктов окисления показал, что алюминат церия CeAlO_3 в этом случае появляется при $T \approx 1200$ К. При этом продукты окисления содержат в своем составе оксид алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Кроме того, рентгенофазовый анализ (в отличие от данных для соединения CeAl_4) фиксирует большее количество чистого алюминия. При $T > 1370$ К алюминат церия не обнаружен, однако кроме индивидуальных оксидов CeO_2 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдаются линии, соответствующие алюминию. Малая растворимость церия в алюминии не влияла на положение и относительную интенсивность максимумов, соответствующих алюминию на рентгенограммах. Полное окисление состава с 10 ат. % церия в алюминии также заканчивается образованием CeO_2 и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $T \approx 1770 \div 1780$ К.

Анализ литературных данных о взаимодействии оксидов алюминия и церия в системах говорит о том, что при нагреве в воздухе CeO_2 не образует с $\text{AlO}_{1,5}$ химических соеди-

нений определенного состава или твердых растворов вплоть до $T = 1970$ К. Лишь выше этой температуры образуются два химических соединения — CeAlO_3 и $\text{CeO}_{1,5} \cdot 11\text{AlO}_{1,5}$ [8, 9]. В нашем случае образование алюмината церия состава CeAlO_3 наблюдается в процессе окисления соединения CeAl_2 при $T < 873$ К и при более высокой температуре для сплавов, более богатых алюминием. Образование алюмината такого состава в воздухе возможно только при взаимодействии $\text{CeO}_{1,5}$ и $\text{AlO}_{1,5}$ [10].

Как отмечается в литературе, кинетика синтеза существенно зависит от дисперсности и химической активности исходных реагентов [11].

Из приведенных данных следует, что при окислении сплавов Al–Ce первоначально церий окисляется до $\text{CeO}_{1,5}$, который взаимодействует с образующимся при этом оксидом алюминия. По-видимому, положительным моментом является тот факт, что образующиеся в поверхностных слоях оксиды имеют тесный контакт, находясь в молекулярном, а далее — в наноразмерном состоянии.

В работе [12] методом оже-электронной спектроскопии было показано, что при содержании 10 ат. % Се в алюминии при $T = 873$ К резко активизируется окисление алюминия в воздухе. При этом кислород проникает на такую глубину, где алюминий находится в металлическом состоянии, а состав приповерхностного слоя оксидной пленки указывает на раздельное окисление алюминия и церия при этой температуре. В работе [12] отмечается также, что ускоренное проникновение кислорода к поверхности сплава происходит не только за счет его диффузии, но и непосредственно через микротрещины.

Об этом, в частности, свидетельствуют измерения удельной поверхности S даже однофазного образца CeAl_2 в процессе поэтапного окисления (рис. 2). Увеличение удельной поверхности на этапе ускоренного окисления (до $T = 873$ К) свидетельствует о процессе трещинообразования в ходе роста разнородных оксидных фаз на поверхности интерметаллида, что согласуется с результатами, полученными ранее на чистых поливалентных металлах [13]. Необходимо также отметить, что в процессе роста новых фаз в дисперсных системах существенную роль играет не только фазовая, но и морфологическая, структурная и субструктурная неравновесность, в результате которых ин-

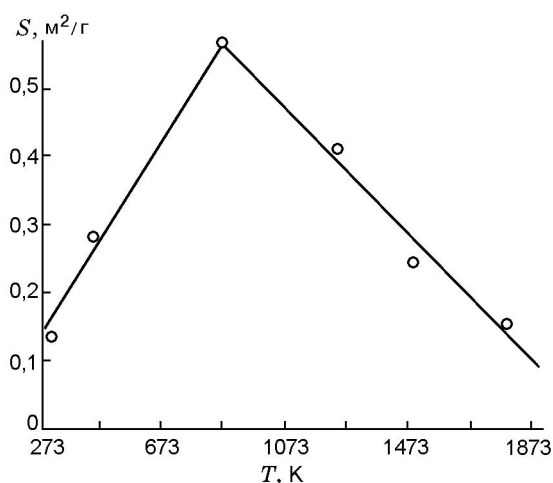


Рис. 2. Изменение удельной поверхности в процессе окисления интерметаллида CeAl_2

тенсифицируются диффузионные процессы, поскольку качественно изменяется механизм диффузии в системе [14].

Такой характер окисления приводит к интенсификации взаимодействия оставшегося алюминия, что особенно ярко видно на примере соединения CeAl_2 , которое полностью окисляется при $T \approx 1537$ К, в отличие от порошка чистого алюминия, который провзаимодействовал при этой температуре менее чем на 50 %.

В этой связи интересно отметить результаты работы [15], в которой методом рентгеновской фотоэлектронной и ультрафиолетовой электронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения исследовано действие тонкого цериевого покрытия на окисление алюминия. Интерметаллид Ce-Al , образующийся при напылении на поверхности чистого алюминия, приводит при последующем окислении к образованию смешанного оксида Ce-Al-O и оксида алюминия под ним. При этом скорость окисления алюминия под слоем, имеющим эффективную толщину ≈ 9 Å, значительно возрастает, как и при взаимодействии с чистой поверхностью, что также объясняется дефектами различной природы в слое продуктов взаимодействия.

Если вернуться к окислению сплавов с низким содержанием церия, то для доэвтектических составов (до ≈ 3 ат. % Ce) характер окисления наиболее значительно меняется при переходе в жидкое состояние. Для этих сплавов характерно значительное увеличение скорости и полноты взаимодействия в интерва-

ле температур $1073 \div 1373$ К, где наиболее сильно идет окисление чистого алюминия (см. рис. 1). По-видимому, сделанное в [6] предположение о наличии в поверхности этих сплавов микрогруппировок составов, близких соединениям Al с редкоземельными металлами, достаточно достоверно отражает картину происходящих процессов, так как активность окисления растет пропорционально концентрации церия в алюминии.

Для заэвтектических сплавов характерно значительное увеличение полноты окисления в твердой фазе. Как следует из рис. 1, в эксперименте со сплавом Al с 10 ат. % Ce более 30 % порошка окисляется до температуры плавления эвтектики (913 К). Появляющаяся после этого жидкая фаза вновь ускоряет процесс окисления.

Как видно, отличие в механизме окисления порошков доэвтектических и заэвтектических сплавов состоит в том, что для последних характерно наличие зон, обогащенных церием, которые присутствуют в виде отдельных фаз, имеющих размеры, соизмеримые с размером частиц. Их высокая химическая активность значительно увеличивает глубину проникновения кислорода в частицу, что облегчает его взаимодействие с менее активным алюминием, также присутствующим в структуре сплава. В доэвтектических сплавах, окисление которых интенсифицируется в жидкой фазе, эти зоны равномерно распределены в поверхностном слое расплава и их концентрация уменьшается по мере увеличения степени превращения, так как поверхность, стремясь сохранить минимум избыточной энергии, работает как насос, доставляющий активный церий в зону реакции окисления.

ВЫВОДЫ

Установлено увеличение скорости и полноты окисления алюминия при легировании его церием. Высокая химическая активность церия, его поливалентность, а также поверхностная активность по отношению к алюминию определяют механизм его воздействия на алюминий.

Сложный характер фазообразования в барьерном слое продуктов взаимодействия на поверхности окисляющихся частиц в процессе нагрева ($\text{AlCe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CeO}_{1,5} + \text{AlO}_{1,5} \rightarrow \text{CeAlO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CeO}_2 + \text{AlO}_{1,5}$) облегчает доступ окислителя в зону протекания реакции окисления, ускоряя ее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. М.: Наука, 1975. С. 272.
2. Vutch J. H. N., van. Beitrag zur Kenntnis des System Cer-aluminum // Z. Metallkunde. 1957. Bd 48, N 5. P. 253–258.
3. Buschow K. H. J., Vutch J. H. N., van. Die binaren System Cer-Aluminum and Praseodym-Aluminum // Z. Metallkunde. 1966. Bd 57, N 2. P. 162–166.
4. Дриц М. Е. и др. Растворимость РЗМ в алюминии в твердом состоянии // Изв. АН СССР. Металлы. 1969. № 1.
5. Сухман А. Л., Кононенко В. И., Шевченко В. Г. Экспериментальное исследование влияния РЗМ на поверхностное натяжение и плотность алюминия // Тез. науч. сообщ. III Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов. Ч. II. Свердловск: Изд-во Ин-та металлургии УНЦ АН СССР. 1978. С. 467–469.
6. Голубев С. В., Кононенко В. И., Латош И. Н., Шевченко В. Г. Сегрегация на поверхности и в объеме жидких сплавов алюминия с РЗМ и ее влияние на процесс их окисления // Поверхность и новые материалы. Свердловск: УрО РАН СССР, 1990. С. 56–61.
7. Кононенко В. И., Шевченко В. Г., Латош И. Н., Чупова И. А. Окисление порошков редкоземельных металлов в условиях программированного нагрева // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. № 1. С. 120–125.
8. Леонов А. И., Келер Э. К. Реакции между Ce_2O_3 и Al_2O_3 при высоких температурах и свойства образующихся алюминатов церия // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1962. № 11. С. 1905–1911.
9. Леонов А. И., Андреева А. Б., Швайко-Швайковский В. Е., Келер Э. К. Высокотемпературная химия церия в системах окислы церия — Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 // Изв. АН СССР. Сер. неорг. матер. 1966. Т. 2, № 3. С. 517–523.
10. Леонов А. И. Высокотемпературная химия кислородных соединений церия. Л.: Наука, 1970. С. 201.
11. Страхов В. И., Жуковская А. Е., Сараева Т. М., Сергеев Г. Г. Кинетика синтеза NdAlO_3 и CeAlO_3 // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. С. 2740–2742.
12. Кожанов В. Н., Шевченко В. Г., Ярмошенко Ю. М., Кононенко В. И. Элементный состав поверхности алюминия в присутствии церия // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71, вып. 5. С. 712–715.
13. Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Булатов М. А. и др. О механизме окисления порошкообразных металлов в процессе их нагревания на воздухе // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 1. С. 45–49.
14. Новиков В. И., Гвоздецкий О. М. Твердофазные превращения в ультрадисперсных средах // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. «Физико-химия ультрадисперсных систем». Рига, 1989. С. 99–100.
15. Braaten N. A., Grepstad J. K and Raagens. Effects of thin cerium overlayers on the oxidation of tantalum and aluminum // Surface Sci. 1989. V. 222, N 2/3. P. 499–516.

Поступила в редакцию 25/V 2000 г.,
в окончательном варианте — 19/X 2000 г.