

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ НАГРЕВАНИЯ НА ВОЗДУХЕ

В. Г. Шевченко, В. И. Кононенко, М. А. Булатов,
И. Н. Латош, И. А. Чупова

Институт химии твердого тела УрО РАН, 620219 Екатеринбург

Показано, что процесс окисления порошков алюминия и редкоземельных металлов при росте температуры сопровождается постоянным растрескиванием слоя продуктов взаимодействия на поверхности частиц. Интенсивность трещинообразования отражается в изменении удельной поверхности порошка в процессе нагревания, зависит от процессов фазообразования в барьерном слое и его физико-механических свойств. Реальная скорость окисления дисперсных металлов выше скорости диффузионных процессов в оксидах, что свидетельствует об определяющей роли трещинообразования в механизме взаимодействия.

Окислению металлов в компактном состоянии посвящено большое число статей и монографий (см., например, [1–3]). Публикации же, посвященные окислению дисперсных металлов, касаются в основном аспектов, связанных с применением их в качестве энергоемких добавок к топливам и промышленным взрывчатым веществам [4, 5]. Несмотря на значительный объем полученной информации, до настоящего времени не найдены теоретические подходы, позволяющие предсказать поведение металла в окислительной среде в широком температурном интервале, описать механизм его взаимодействия с окислителем. Это вызвано многими причинами, но главное — гетерогенным характером окисления, которое сопровождается образованием на поверхности металла барьерного слоя продуктов взаимодействия, свойства которого во многом определяют механизм и кинетику процесса.

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных исследований особенностей окисления порошков алюминия и редкоземельных элементов, сплавы которых представляют интерес в качестве энергоемких добавок к конденсированным системам различного назначения.

Как уже отмечалось, окисление многих активных металлов сдерживается образованием на их поверхности защитной оксидной пленки. Одним из основных критериев для оценки защитных свойств этой пленки считается отношение объема продуктов окисления к объему израсходованного металла (так называемый критерий Пиллинга — Бедворса [6]):

$$\varphi = V_{\text{ок}}/V_{\text{Me}}.$$

При этом считается, что при $\varphi < 1$ продукты взаимодействия не обладают защитными свойствами, при $\varphi > 1$ пленка имеет защитный характер, но при $\varphi \gg 1$ образовавшаяся пленка вновь теряет защитные свойства за счет возникающих в ней напряжений, вызванных ростом оксидной фазы. Этот критерий достаточно широко используется для оценки защитных характеристик оксидного слоя на поверхности металлов. Однако с его помощью нельзя оценить поведение металлов в окислительной атмосфере настолько точно, чтобы определить, какой из них будет более устойчив или активен в реальных условиях.

Подтверждением этому служат, например, результаты работы [7], в которой изучено окисление на воздухе порошков редкоземельных элементов. В таблице приведены значения φ , стандартные потенциалы Гиббса оксидов редкоземельных металлов (ΔG_{298}^0), а также значения температур ($T_{0,5}$), при которых окисляется 50% металла. Результаты по температурам полупревращения получены на дериватографе Q-1500 при скорости нагрева 2,5 К/мин на воздухе. Навески составляли 35–40 мг и имели начальную удельную поверхность $\approx 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$, определенную стандартным методом тепловой десорбции аргона. Из таблицы следует, что, несмотря на близость величин ΔG_{298}^0 и φ в ряду редкоземельных элементов, активность окисления значительно различается, что видно по температурам полупревращения. Более того, критерий Пиллинга — Бедворса для Yb меньше единицы, а значение $T_{0,5}$ наиболее высокое среди изученных металлов.

| Металл | φ | $T_{0,5}$, К | $-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль | Металл | φ | $T_{0,5}$, К | $-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль |
|--------|-----------|---------------|--------------------------------|--------|-----------|---------------|--------------------------------|
| La | 1,1 | 520 | 1705,0 | Dy | 1,26 | 740 | 1771,9 |
| Ce | 1,16 | 425 | 1705,9 | Ho | — | 800 | 1788,8 |
| Pr | 1,15 | 575 | 1732,2 | Er | 1,20 | 820 | 1807,0 |
| Nd | 1,12 | 610 | 1718,4 | Tm | — | 890 | 1795,7 |
| Sm | 1,18 | 670 | 1733,9 | Yb | 0,82 | 940 | 1727,6 |
| Gd | 1,22 | 790 | 1728,4 | Lu | 1,19 | 920 | 1787,4 |
| Tb | — | 700 | 1775,2 | | | | |

Примечание. $T_{0,5}$ — температура полупревращения.

Причиной такого поведения металлов могут служить напряжения, возникающие в оксидной оболочке на поверхности частиц. Эти напряжения могут быть вызваны как различием термических коэффициентов расширения, так и изменениями фазового состава и структуры металла и оксида.

В работе [8] показано, что для частиц алюминия диаметром 20 мкм нагрев всего лишь на $0,1 \div 10$ К приводит к таким внутренним напряжениям, что защитная пленка толщиной $0,005 \div 1$ мкм должна разрушиться, даже если она состоит из однородного чистого корунда. Следовательно, нагрев частиц неизбежно сопровождается постоянным разрушением оксидной оболочки и обнажением чистой поверхности металла, а при температурах, превышающих температуру плавления металла, под действием высокого давления в металлическом ядре частицы возможно выбрызгивание расплавленного металла через образовавшиеся трещины. Это явление, наблюдавшееся в [9] с помощью электронно-микроскопического метода, приводит не только к постоянному обновлению поверхности металла, но и к возможности ее роста.

Проследить за изменением поверхности металла в ходе окисления частицы не представляется возможным. Можно лишь сказать, что она стремится к нулю в ходе процесса, в отличие от массивных образцов, для которых поверхность считается постоянной и равной геометрической поверхности исходного образца.

Однако информацию о процессах, происходящих при окислении дисперсных металлов, можно получить по результатам измерения удельной поверхности порошков, поэтапно определяемой в ходе окисления адсорбционным методом, как это сделано в [8].

В основу рассмотрения процесса окисления положим кинетическую модель, предложенную в работе [10], в которой взаимодей-

ствие сферической частицы вещества с газовой средой лимитируется диффузией газообразного реагента через равномерно растущий слой продуктов реакции на поверхности. Если пренебречь толщиной первоначального оксидного слоя, поверхность металла при равномерном окислении сферической частицы начального радиуса R_0 должна меняться по уравнению

$$S_{i,Me} = 4\pi R_0^2(1 - \alpha)^{2/3},$$

где α — степень превращения металла в оксид. При $\alpha \rightarrow 1$ поверхность металла становится равной нулю. Поверхность частицы при этом изменяется по уравнению

$$S_{i,част} = 4\pi R^2(1 + A\alpha)^{2/3},$$

где A — относительное увеличение объема металла при превращении в оксид:

$$A = \frac{V_{ок} - V_{Me}}{V_{Me}} = \varphi - 1.$$

Масса частицы рассчитывается по уравнению

$$m_{i,част} = m_0(1 + B\alpha).$$

Здесь m_0 — начальная масса частицы, равная массе металла, а

$$B = \frac{M_{ок} - M_{Me}}{M_{Me}} = \frac{M_{O_2}}{M_{Me}},$$

где $M_{ок}$ — молекулярная масса оксида, M_{O_2} и M_{Me} — эквивалентные массы кислорода и металла в оксиде. Тогда удельная поверхность частицы равна

$$S_{уд} = S_{уд,0} \frac{(1 + A\alpha)^{2/3}}{1 + B\alpha},$$

где $S_{уд,0}$ — удельная поверхность исходной частицы при $\alpha = 0$.

Для алюминия $A = 0,29$, $B = 0,9$, поэтому удельная поверхность при расчете ее по идеальной модели должна уменьшаться в процессе окисления и в пределе (при 100%-м окисле-

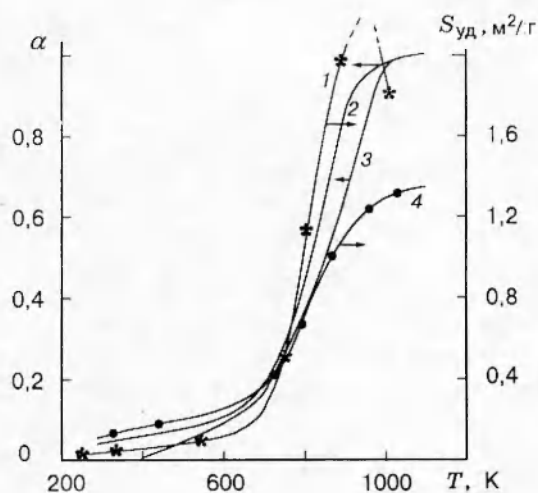


Рис. 1. Изменение удельной поверхности (1, 4) и степени превращения (2, 3) в процессе окисления Dy (1, 3) и Gd (2, 4) при скорости нагрева 10 К/мин на воздухе

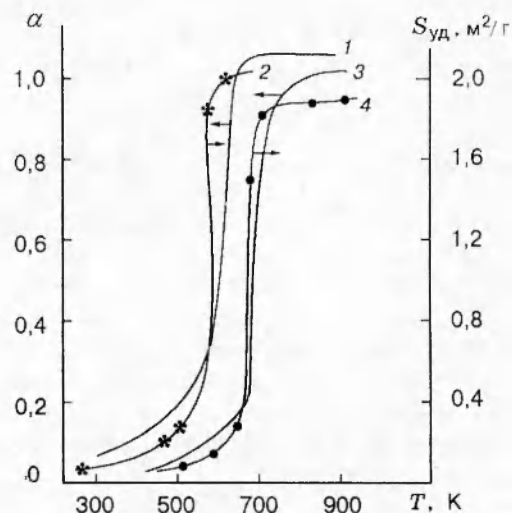


Рис. 2. Изменение удельной поверхности (2, 4) и степени превращения (1, 3) в процессе окисления Pr (1, 2) и Tb (3, 4) при скорости нагрева 10 К/мин на воздухе

нии) составлять 62% первоначальной. В эксперименте же при окислении алюминиевых порошков наблюдается рост удельной поверхности более чем в два раза [8], что свидетельствует о несоответствии «идеальной» модели равномерного роста оксида на поверхности частиц реальному ходу процесса.

Аналогичные результаты наблюдаются при окислении порошков редкоземельных элементов.

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты, подтверждающие такое поведение дисперсных металлов на примере Dy и Gd [11]. Однако для редкоземельных элементов рост удельной поверхности $S_{уд}$ более значителен. Одна из причин этого кроется в физико-механических характеристиках защитной оболочки, поскольку они определяют величину напряжений, приводящих к ее разрушению.

Имеющиеся в литературе данные о прочностных свойствах оксидов алюминия и редкоземельных элементов свидетельствуют о том, что оксиды последних менее прочны. Так, например, в работе [12] имеются сведения о том, что модуль сдвига оксида Gd почти в три раза ниже, чем у оксида Al, предел прочности уступает почти на порядок при практически равных величинах критерия Пиллинга — Бедворса (1,22 и 1,29 соответственно).

Другой причиной менее значительного ро-

ста удельной поверхности алюминия является выход расплавленного металла через трещины в оксидном слое на поверхности частиц, что приводит к их агломерации, слиянию после достижения температуры плавления металла. Температура плавления редкоземельных элементов значительно выше температуры их полного окисления [7].

Таким образом, экспериментальные результаты однозначно показывают, что скорость окисления дисперсного металла при нагреве прямо зависит от механической прочности и теплофизических свойств оксидного слоя. Любые факторы, приводящие к его разупрочнению, должны приводить к повышению активности взаимодействия металла с окислительной средой.

На рис. 2 приведены кривые степени превращения и изменения удельной поверхности порошков Pr и Tb в зависимости от температуры программированного нагрева. Эти металлы по мере увеличения температуры, взаимодействуя с кислородом, образуют целый ряд нестехиометрических оксидов [13]. Происходящие при этом структурные изменения приводят к возникновению дополнительных напряжений и способствуют разрушению защитной оболочки. Об этом можно судить, например, по величинам мольных объемов V_m празеодима и его оксидов, для которых они значительно меняют-

ся как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения по мере роста температуры [14]:

| Фаза | Pr | PrO _{1,5} (C-тип) | PrO _{1,5} (A-тип) | PrO _{1,714} | PrO ₂ |
|----------------------------------|-------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------|------------------|
| V _m , см ³ | 22,21 | 26,11 | 23,35 | 25,31 | 23,62 |

Видно, что объемные изменения носят динамический характер, а, как показано в работе [15], выделение образующихся фаз на граничных поверхностях и вклинивание их между зернами и блоками исходной фазы может приводить к диспергированию порошка. Для Gd и Dy, образующих лишь полуторные оксиды, активизация окисления вместе с ростом удельной поверхности наступает при более высоких температурах, чем в системах Pr — O, Tb — O.

Таким образом, постоянно возникающие динамические напряжения в процессе образования новых фаз служат дополнительным источником появления трещин в защитном слое, разрушения оксидной оболочки и активизации окисления за счет взаимодействия окислителя с чистой поверхностью металла.

В работе [16] изучена диффузия кислорода в некоторых частично восстановленных оксидах редкоземельных элементов при повторном окислении. Там же представлены результаты изменения толщины окисляющихся слоев в зависимости от времени для оксида лютетия. Сопоставление этих результатов с данными, полученным при окислении порошкообразных редкоземельных металлов [7], свидетельствует о том, что при сопоставимых температурах скорость реального процесса окисления металла почти на два порядка выше скорости диффузии в оксиде лютетия. Это относится к ситуации, когда в условиях нагрева с заданной скоростью кривая степени превращения выходит на участок интенсивного ускорения окисления. До этого времени (или температуры нагрева), как показано в [17], кинетика окисления неплохо описывается диффузионными моделями.

Интересные результаты получены нами также при изучении окисления ультрадисперсных порошков алюминия с площадью исходной удельной поверхности $7 \div 40 \text{ м}^2/\text{г}$ [18, 19]. На начальных этапах окисления при температурах до 773 К наблюдается резкий спад удельной поверхности, вызванный агломерацией частиц за счет теплот взрывной кристаллизации аморфной составляющей и интенсивного окисления металла с развитой поверхностью. При дальнейшем нагреве после укрупнения повторяются

закономерности, установленные для порошков микронных размеров, т. е. активизацию окисления при переходе $\gamma \rightarrow \alpha$ в оксиде алюминия.

ВЫВОДЫ

Установлена корреляция между изменением степени превращения и удельной поверхностью в процессе окисления металлических порошков. Рост удельной поверхности вызван процессом трещинообразования в барьерном слое продуктов окисления, а его интенсивность определяется физико-механическими свойствами контактирующих фаз и процессами фазообразования в оксиде. Реальная скорость окисления дисперсных металлов на этапах ускорения окисления выше скорости диффузионных процессов, что свидетельствует об определяющей роли трещинообразования в механизме взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965.
2. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
3. Hauffe K. Oxidation of Metals. New York: Plenum Press, 1972.
4. Похил П. Ф., Беляев А. Ф., Фролов Ю. В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.
5. Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я. Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
6. Pilling N. V., Bedworth R. E. The oxidation of metals at high temperatures // I. Inst. Metals. 1923. V. 29. P. 529.
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. № 11. С. 120.
8. Шевченко В. Г., Булатов М. А., Кононенко В. И. и др. Влияние свойств поверхностного слоя оксида на окисление порошков алюминия // Порошковая металлургия. 1988. № 2. С. 1.
9. Локенбах А. К., Запорина Н. А., Книппеле А. З. и др. Влияние условий нагрева на агломерацию порошкообразного алюминия в атмосфере воздуха // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 1. С. 73.
10. Carter R. E. Kinetic model for solid-state reactions // I. Chem. Phys. 1961. V. 34, N 6. P. 2010.

11. Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Булатов М. А. и др. Кинетика окисления порошков алюминия и некоторых РЗМ и изменение их удельной поверхности в процессе окисления // Тез. докл. X Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черногоровка, 1989. С. 105.
12. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова и др. М.: Металлургия, 1978.
13. Соединения редкоземельных элементов. Системы с оксидами элементов I-III групп / П. А. Арсеньев, Л. М. Ковба, Х. С. Багдасаров и др. М.: Наука, 1983.
14. Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Латош И. Н. и др. Реакционная способность порошков празеодима и тербия и изменение их удельной поверхности в процессе нагревания на воздухе // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27, № 10. С. 2098.
15. Леонов А. И. Роль переходного активированного состояния в химической кинетике // Журн. физ. химии. 1961. Т. 35, № 10. С. 2329.
16. Berard M. F., Wirkus C. D., Wilder D. R. Diffusion of oxygen in selected monocrystalline rare earth oxides // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. V. 51, N 10. P. 643.
17. Шевченко В. Г., Чупова И. А., Латош И. Н. и др. Особенности окисления дисперсного гадолиния при нагреве на воздухе // Изв. РАН. Неорганические материалы. 1994. Т. 30, № 3. С. 391.
18. Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Латош И. Н. и др. Окисление ультрадисперсных порошков на основе алюминия легированного РЗМ // Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. «Физико-химия ультрадисперсных систем». Рига, 1989. С. 170.
19. Шевченко В. Г., Кононенко В. И., Латош И. Н. и др. Влияние размерного фактора и легирования на процесс окисления алюминиевых порошков // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 68-71.

*Поступила в редакцию 9/VII 1996 г.,
в окончательном варианте — 23/IV 1997 г.*