

**Министерство образования и науки Российской Федерации
«МАИ» – Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет)**

Кафедра «Материаловедение и технология обработки материалов»

**«Взаимодействие тугоплавких металлов с газами воздуха. Кинетика окисления
тантала»**

О.Е. Осинцев, Грушин И.А., Сперанский К.А.

**Методические указания к практической работе по курсу «Материаловедение и
технология современных и перспективных материалов. Тугоплавкие металлы и
сплавы на их основе»**

**Дисциплина из профессионального цикла для студентов магистерской
подготовки специальности 150100**

Москва 2016

Оглавление

1. Краткие сведения из теории.....	3
2. Цель работы.....	11
3. Порядок выполнения работы.....	11
4. Требования к отчету.....	13
5. Контрольные вопросы.....	14
6. Литература.....	15

1. Краткие сведения из теории

1.1. Химическая стойкость тугоплавких металлов в различных реагентах

Общей особенностью тугоплавких металлов (ТМ) VA-VIIA групп является их малая химическая активность по отношению к большинству газовых и жидких сред, в том числе и весьма агрессивных, в обычных условиях (при $t_{\text{комн}}$). При $t_{\text{комн}}$ все эти металлы практически не взаимодействуют с компонентами воздуха, имеют высокую коррозионную стойкость при длительном пребывании в воде. Многие из них химически инертны по отношению к концентрированным кислотам и щелочам.

По химическим свойствам и коррозионной стойкости можно отметить следующие особенности этих металлов.

1) *Металлы одной группы имеют близкие химические свойства.* Это относится как к металлам VA группы – V, Nb, Ta, так и к металлам VIA группы – Cr, Mo, W.

2) *Тугоплавкие переходные металлы могут изменять валентность в химических реакциях.* Однако производные высших валентностей всегда соответствуют номеру группы: для группы V – это 5 (Me_2O_5); для группы Cr – это (MeO_3), для группы Re – (Me_2O_7).

В пределах одной группы *при переходе от первого большого периода к третьему наблюдается усиление тенденции к образованию производных высших валентностей.* Например, Cr – элемент I большого периода в различных соединениях может менять валентность от 3-х до 6-ти (Cr_2O_3 , CrO_3).

В то время для Mo и W характерные соединения где эти металлы 6-ти

3) При переходе в пределах группы от металлов I-го большого периода к III-му (сверху вниз) в рядах $V \rightarrow Nb \rightarrow Ta$ и $Cr \rightarrow Mo \rightarrow W$ наблюдается уменьшение химической активности и увеличение коррозионной стойкости.

Пример. Для металлов VIA группы это особенно наглядно проявляется при взаимодействии их с кислотами: Cr растворяется в разбавленных HCl и H_2SO_4 кислотами; на Mo они не действуют, но в горячей концентрированной H_2SO_4 этот металл растворяется; W весьма устойчив по отношению к обычным кислотам и их смесям (кроме $HF + HNO_3$).

Среди ТМ наиболее высокой коррозионной стойкостью отличается тантал. Он обладает совершенной устойчивостью в минеральных кислотах всех концентраций при $t_{комн}$ и при нагревании.

Чрезвычайная устойчивость тантала по отношению к химическим воздействиям делает этот металл особенно пригодным для изготовления ответственных деталей химической аппаратуры.

1.2. Стойкость тугоплавких металлов в газах

При повышенных температурах химическая активность ТМ резко возрастает. Это создает одну из главных проблем при работе с ТМ – их низкую жаростойкость. Для практики наиболее важным является взаимодействие ТМ с газами воздуха.

Окисление

Заметное окисление начинается при относительно **низких температурах** – **400 - 500°С**. Выше 600°С все рассматриваемые металлы, за исключением хрома, активно реагируют с кислородом. **При рабочих температурах скорость окисления катастрофически высока**, что исключает возможность использования их без специальных защитных покрытий. Молибденовый лист при 1200 - 1400°С окисляется насквозь за несколько минут. Следует отметить, что промышленные жаропрочные сплавы на основе молибдена имеют практически такое же низкое сопротивление окислению, как и нелегированный молибден.

На рис. 1 представлены зависимости изменения массы Δm во время окисления в течение часа в интервале температур 700 - 1400°C. Эти данные показывают, что **наиболее высокие скорости окисления имеют Mo и Re**. Существенно **ниже скорости окисления у Nb, Ta и W** лишь при температурах ниже 1400 - 1500°C. При более высоких температурах скорости окисления всех 5-ти металлов сближаются (рис. 1) даже Cr, обладающий повышенной жаростойкостью, окисляется значительно быстрее, чем окалиностойкие Ni-Cr сплавы.

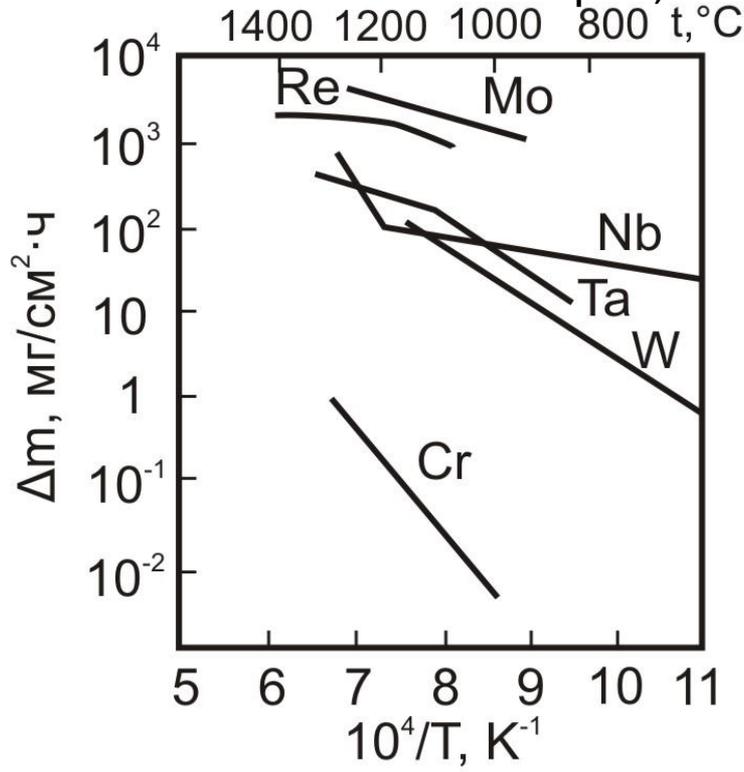


Рис. 1. Температурные зависимости скорости изменения массы (Δm) при окислении ТМ на воздухе

Процесс окисления состоит из 2-х стадий:

1) В результате непосредственного взаимодействия металла с окислительной средой на поверхности образуется оксидная пленка, которая изолирует металл от непосредственного контакта с кислородом;

2) На второй стадии кислород уже взаимодействует с пленкой, через которую он и проникает вглубь металла, вызывая внутреннее окисление.

Кинетика окисления на второй стадии во многом определяется физико-химическими свойствами оксидной пленки

Если окисел достаточно прочный, тугоплавкий, имеет удельный объем (γ) близкий к основному металлу ($\gamma_{\text{meo}} / \gamma_{\text{м}} \approx 1$ – критерий Пиллинга-Бедворса), хорошо сцепляется с металлом, то он может изолировать металл от дальнейшего контакта с кислородом. В этом случае скорость окисления контролируется скоростью диффузии кислорода через оксидную пленку. Она обычно невелика и подчиняется **параболическому закону окисления:**

$$(\Delta m)^2 = K\tau \quad (1) \quad \text{где } \Delta m \text{ – изменение массы (мг/см}^2\text{)}$$

τ – время

У тугоплавких металлов такой ситуации нет: лишь при низких температурах окислы на их поверхности имеют хорошие защитные свойства.

Например, у Ta и Nb только при температурах 300-450°C в результате окисления образуются плотные пленки окислов, через которые диффундирует кислород. При температурах выше 500-550°C начальное параболическое окисление переходит в разрушающее окисление, подчиняющееся линейному закону:

$$(\Delta m) = K_1\tau \quad (2)$$

При температуре 600°C и выше длительность до переходного периода столь мала, что окисление с самого начала идет с постоянной и очень высокой скоростью, т.е. с самого начала действует линейный закон окисления:

Графически смена закона окисления в зависимости от температуры

выглядит так (рис. 2.):

1) T_1 – параболический закон окисления; скорость окисления контролируется скоростью диффузии кислорода через оксидную пленку.

2) при температурах T_2 , T_3 и T_4 в точках a, b и c происходит смена закона окисления с параболического на линейный.

3) при температуре T_5 и выше практически с самого начала окисление идет с постоянной и очень высокой скоростью.

Слабые защитные свойства окислов на поверхности тугоплавких металлов (Nb, Ta, W) обусловлены их «рыхлой» кристаллической структурой. По кристаллической структуре и удельному объему окислы сильно отличаются от металлов. Колебания температуры приводят к растрескиванию окисной пленки из-за различия ТКЛР оксида и основы, и кислород свободно проникает вглубь металла. Однако и в отсутствие трещин кислород быстро диффундирует через рыхлую решетку оксида, и скорость окисления оказывается весьма высокой. Относительно высокая жаростойкость Cr в кислороде как раз объясняется плотной

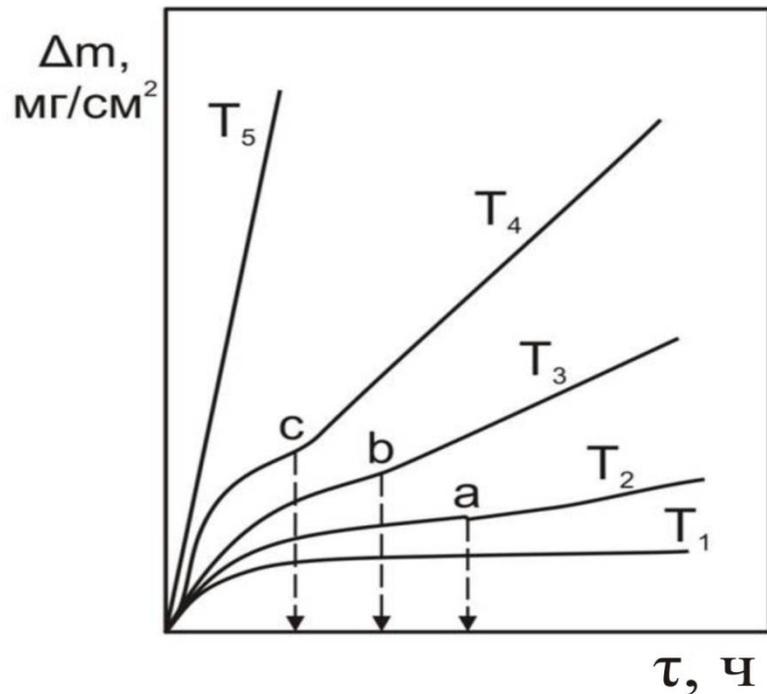


Рис. 2. Кинетические кривые окисления при разных температурах:

$$T_1 < T_2 < T_3 < T_4 < T_5$$

На поверхности некоторых металлов образуются **легкоплавкие, летучие окислы**. В этом случае они не могут защитить металл от дальнейшего окисления. **Такие окислы образуются на поверхности Mo и Re.**

Таблица 1

Свойства окислов Mo и Re

Металл	Окисел	$T_{пл}, ^\circ C$	$T_{кип}, ^\circ C$
Mo	MoO ₃	795	1460
Re	Re ₂ O ₇	279	363

Именно поэтому скорости окисления у Mo и Re при рабочих температурах особенно высоки (см. рис 1). Кислород проникает вглубь металла, **вызывая внутреннее окисление – образование твердых растворов внедрения и частиц окислов** **преимущественно на границах зерен**. Это сказывается на свойствах: **способствует упрочнению и вызывает сильное охрупчивание металла.**

Взаимодействие с азотом

С азотом взаимодействуют все ТМ. **Особенно активно взаимодействуют с азотом металлы IVA группы**. Азот в них растворяется в довольно больших количествах и образуются устойчивые нитриды переменного состава при температурах 500 - 700°C и ниже. **Металлы VA группы** также активно взаимодействуют с азотом, образуя твердые растворы внедрения и нитриды. Взаимодействие Nb и Ta с азотом начинается с 400-600°C.

Металлы VIA группы обладают более высокой устойчивостью в атмосфере азота. Mo и W начинают растворять азот при температурах более 1200°C. Нитриды образуются при очень высоких температурах: у Mo при 1500°C, W -

Из металлов VIA группы **с азотом активно взаимодействует только Cr**, начиная с 700°C. Скорость азотирования даже значительно выше скорости окисления. На поверхности и внутри металла образуются нитриды CrN и Cr₂N, часть азота входит в твердый раствор.

Взаимодействие с водородом

Металлы IVA и VA групп активно взаимодействуют с водородом с образованием твердых растворов и гидридов уже при весьма низких гомологических температурах. Например, Nb начинает активно растворять водород уже при $t \geq 250^\circ\text{C}$. **Нагрев металлов VA группы** даже кратковременный **в водороде приводит к их резкому охрупчиванию** из-за выделения гидридов по границам зерен. **Водород растворяется в Nb и Ta обратимо**. Нагрев гидрированных металлов в вакууме при 800-900°C и выше приводит к полному удалению водорода.

Металлы VIA группы и Re с водородом в твердом состоянии почти не взаимодействуют. Растворимость водорода в этих металлах ничтожно мала, гидриды неустойчивы.

Инертность этих металлов к водороду имеет важное практическое значение, **т. к. позволяет проводить различные технологические нагревы в относительно дешевой водородной атмосфере**.

2. Цель работы

Изучить кинетику окисления образцов технического тантала при различных температурах и научиться выделять на кинетических кривых различные стадии окисления.

3. Порядок выполнения работы

1. Занести в табл. 1 данные по привесу массы образцов технического тантала (Δm , мг/см²) после окисления при температурах 450, 500, 525, 550, 575, и 600 °С с различными выдержками.
2. Построить кинетические кривые окисления при 450, 500, 525, 550, 575, и 600 °С. Отложить по оси ординат время в минутах с шагом 5, по оси абсцисс привесу массы в мг/см² - γ .
3. Сделать заключение о механизмах окисления тантала при различных температурах. Если в процессе окисления происходит смена механизма окисления, то отметить время, при котором осуществляется переход от одной стадии к другой.

Привес массы вещества (мг/см²) при окислении
при температурах 450-600°С в атмосфере
кислорода (Р=0,1 Мпа)

Температура окисления, °С	Длительность окисления образцов, мин									
	5	10	15	20	25	50	75	100	125	150
450	-	-	0,030	0,040	0,045	0,055	0,075	0,095	0,100	0,100
500	-	-	0,045	0,050	0,075	0,120	0,145	0,150	0,165	0,170
525	0,025	0,065	0,080	0,115	0,125	0,200	0,300	0,450	0,600	0,750
550	0,060	0,105	0,145	0,175	0,200	0,500	0,800	-	-	-
575	0,150	0,275	0,550	0,675	0,800	-	-	-	-	-
600	0,350	0,650	0,950	-	-	-	-	-	-	-

4. Требования к отчету

В отчете должны быть представлены рисунки и графики из теоретической части работы, а также таблица с экспериментальными данными и кривые, иллюстрирующие кинетику окисления тантала. Должны быть сделаны заключения о механизмах окисления тантала при различных температурах.

5. Контрольные вопросы

1. Какие общие особенности химических свойств имеют тугоплавкие металлы VA-VIIA групп?
2. Как изменяются химические свойства тугоплавких металлов в пределах одной группы?
3. Какие металлы называют тугоплавкими?
4. Какие важнейшие для практики особенности свойств тантала и его сплавов?
5. Какие вы знаете сплавы на основе тантала?
6. Какова химическая активность тугоплавких металлов при низких температурах, как она изменяется при повышенных температурах?
7. При каких температурах начинается заметное окисление тугоплавких сплавов?
8. Каков механизм окисления тугоплавких металлов при повышенных температурах?
9. Чем обусловлена высокая химическая активность металлов IV-VI групп в воздушной атмосфере?
10. До каких рабочих температур можно эксплуатировать изделия из металлов большой четверки на воздухе без защитных покрытий?
11. Какие тугоплавкие металлы не взаимодействуют с водородом при высоких температурах? Как это используется на практике?
12. Каков механизм окисления тугоплавких металлов при высоких температурах, как он может изменяться в зависимости от температуры и времени?

6. Литература

1. Осинцев О.Е. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов на их основе : учеб. Пособие для вузов. – М.: Машиностроение, 2013 – 156 с., ил.