

14. Янчук Н.И., Балух В.М. Общий основной катализ пиридином в реакции образования фосфорсодержащих тиосемикарбазидов// Журн. общ. химии. 1984. Т. 54. Вып. 12. С. 2663-2669.
15. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1969. 248 с.

В.П. Бодров, Л.Г. Бодрова*, В.В. Лазарюк*

*** - Тернопільський державний технічний університет ім. І. Пулюя**

УДК 669.018.25

ЗАЛЕЖНІСТЬ КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОКИСНЕННЯ КЕРМЕТІВ НА ОСНОВІ КАРБІДІВ ТИТАНУ ТА НІОБІУ ВІД ВМІСТУ НІКЕЛЬ-ХРОМОВОЇ ЗВ'ЯЗКИ

Кермети на основі карбіду титану, відомі як зносостійкі та окалиностійкі матеріали. Легування карбідної основи керметів карбідами перехідних металів дозволяє значно покращити їх жаростійкість, фізико-механічні властивості та розширити область використання [1,2].

Дослідження жаростійкості проведено для керметів із постійним вмістом легуючої добавки карбіду ніобію 10 (мас.)% і дисперсної добавки нітриду алюмінію 2 (мас.)% та змінним вмістом нікель-хромової зв'язки у межах 10-24 (мас.)% при постійному співвідношенні Ni : Cr =3:1.

Як характеристику жаростійкості використано величину питомого приросту маси зразків керметів при ізотермічному окисненні на повітрі. Випробування на жаростійкість у середовищі атмосферного повітря проведено згідно методики, що приведена у роботі [3].

В таблиці 1 наведені величини питомого приросту маси зразків g_0 (кг/м²), отримані за час нагріву const (хв.) до температури ізотермічної витримки. При збільшенні температури і часу нагріву ці величини закономірно зростають для зразків з однаковою кількістю зв'язки. Цікаво відзначити, що при будь-якій з досліджених температур, (особливо високих), збільшення кількості зв'язки приводить до зменшення величини питомого приросту маси зразків при неізотермічному нагріві.

Таблиця 1

Величини питомого приросту маси зразків керметів g_0 , отримані за час нагріву зразка до температури ізотермічної витримки

Вміст нікель-хромової зв'язки, %(мас.)	$g_0 \times 10^{-2}$, кг/м ² при температурі окиснення			
	1173 К	1223 К	1273 К	1373 К
10	2,01	2,97	2,53	4,06
18	1,76	1,98	1,93	3,21
24	0,43	0,31	0,34	1,47
const, хв.	55	65	60	80

На рис. 1 приведені кінетичні криві окиснення зразків при 1223 К та 1273 К, на яких вказаний повний питомий приріст маси зразків g_t з врахуванням зміни маси при нагріві зразків до даної температури. При температурі 1223 К збільшення кількості Ni-Cr зв'язки збільшує жаростійкість кермету. Але при T=1273 К кермет з 18 % NiCr зв'язки після шостої години має такий же питомий приріст маси, як і кермет з 10 % зв'язки.

На рис. 2 наведені кінетичні криві, на яких вказані величини питомого приросту маси зразків отримані тільки при ізотермічному нагріві зразків, тобто величина $g = g_t - g_0$. При температурах 1173, 1273 та 1373 К збільшення кількості зв'язки від 10 до 18 % приводить до погіршення жаростійкості кермету. При 1223 К жаростійкість кермету з 18% зв'язки дещо краща, ніж у кермету з 10 % зв'язки. Подібне явище впливу вмісту хрому на корозійну

стійкість кермету на основі карбиду титану при різних температурах описано у роботі [4, с.262]. Збільшення кількості зв'язки до 24% приводить до значного підвищення корозійної стійкості (в 2-2,5 рази) при всіх досліджених температурах.

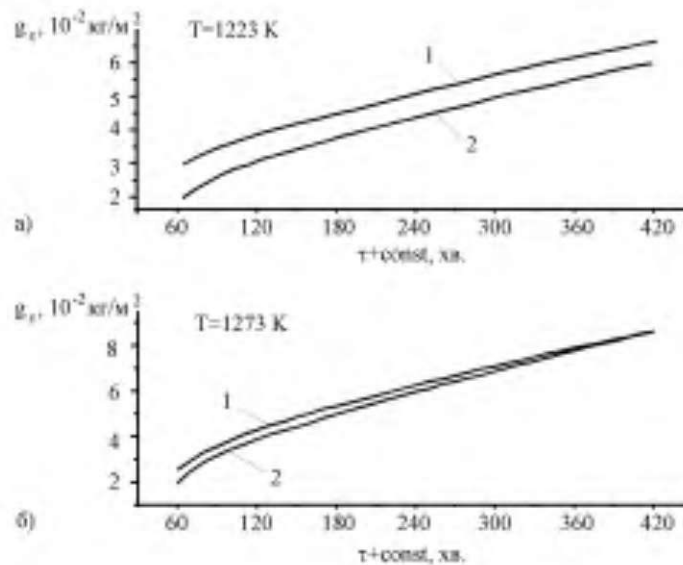


Рис. 1. - Кінетичні криві окиснення зразків керметів із вмістом зв'язки 10 та 18 (мас.)% Ni-Cr отримані під час їх нагріву при температурі ізотермічної витримки 1223 та 1273 К

Встановлено, що в температурному інтервалі 1173 - 1273 К процес окиснення протягом усіх шести годин не підпорядковується відомим рівнянням. Для обробки експериментальних даних були використані кінетичні рівняння виду:

- початковий період: $g_{\tau} = k_1 \cdot \ln(\tau + \text{const}) + A_1$;
- середній період: $g_{\tau} = k_2 \cdot (\tau + \text{const}) + A_2$;
- кінцевий період: $g_{\tau}^2 = k_3 \cdot (\tau + \text{const}) + A_3$;

де τ - тривалість окиснення при постійній температурі (ізотермічний режим); const - час нагріву зразка до даної температури. В нашому дослідженні величина const змінювалася від 55 до 80 хвилин в залежності від швидкості нагріву зразка до заданої температури.

Як видно з рис. 2, протягом перших 1,5-2 годин процес ізотермічного окиснення при низьких температурах 1173-1273 К добре описується логарифмічним рівнянням. Причому збільшення кількості зв'язки в керметі приводить до збільшення часу дії логарифмічного рівняння, особливо чітко це проявляється при низькій температурі 1173 К. Як показано в роботі [3] логарифмічним рівнянням описується початковий момент ізотермічного режиму, протягом якого, в основному, відбувається окиснення металів зв'язки. Час нагріву до температури 1373 К достатньо великий (80-85 хв.), і не дозволяє застосувати логарифмічне рівняння, так як товщина плівки продуктів окиснення є значною.

При високій температурі 1373 К приріст питомої маси керметів добре описується параболічним рівнянням. З метою розрахунку енергії активації процесу окиснення при температурах 1173-1273 К було виявлено також ділянки кінетичних кривих, які описуються параболічним рівнянням.

Значення констант швидкості окиснення керметів k_1 , k_2 , k_3 , розраховані відповідно з логарифмічного, лінійного та параболічного рівнянь при різних температурах окиснення, наведені в таблиці 2. Як впливає з наведених даних, збільшення кількості зв'язки до 24% різко зменшує значення констант швидкості, розрахованих з різних рівнянь, а особливо - параболічного, що добре узгоджується з експериментально виявленим фактом підвищення жаростійкості цього кермету. Збільшення кількості зв'язки від 10 до 18 % збільшує константу параболічного рівняння при 1173 К, і навпаки зменшує при 1223 К, що також добре узгоджується з експериментом. Константи швидкості логарифмічного та лінійного рівнянь також збільшуються при підвищенні вмісту зв'язки з 10 до 18 %. Таким чином, найбільш

точну інформацію по впливу кількості зв'язки на жаростійкість кермету можна отримати аналізуючи константи швидкості параболічного рівняння при всіх температурах, або константу швидкості логарифмічного рівняння при низькій температурі.

Таблиця 2

Константи швидкості окиснення керметів k_1 , k_2 , k_3 , розраховані відповідно з логарифмічного, лінійного та параболічного рівнянь

Вміст Ni-Cr зв'язки, % (мас.)	k_1 , мг · см ²	k_2 , мг · см ² · хв ⁻¹	k_3 , мг ² · см ⁻⁴ · хв ⁻¹
T = 1173 K			
10	0,73	0,00517	0,0393
18	1,064	0,0072	0,0567
24	0,471	0,00398	0,0133
T = 1223 K			
10	1,465	0,00903	0,0962
18	1,682	0,0093	0,0923
24	0,756	0,00497	0,0193
T = 1273 K			
10	2,485	0,0136	0,2076
18	2,488	0,0162	0,2076
24	1,042	0,00605	0,0267
T = 1373 K			
10	-	-	1,347
18	-	-	1,392
24	-	-	0,349

За отриманими значеннями констант швидкості окиснення керметів визначено енергетичний параметр процесу - позірну енергію активації, яка була розрахована за формулою:

$$E = \frac{19,14 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1},$$

де T_1 та T_2 - температури, при яких обчислено значення відповідних констант швидкостей окиснення k_1 , k_2 .

Результати розрахунків наведено в таблиці 3. Аналізуючи дані цієї таблиці, можна зробити висновок, що збільшення кількості зв'язки у досліджуваному керметі знижує значення позірної енергії активації в температурному інтервалі 1173 - 1273 K незалежно від типу кінетичного рівняння.

В температурному інтервалі 1273-1373 K значення енергії активації, розраховане за константами швидкості параболічного рівняння для керметів з 18 та 24 % зв'язки, змінюється, що може вказувати на зміну в механізмі процесу окиснення. Так для кермету з 18 % зв'язки енергія активації зростає від 174,7 до 220,6 кДж/моль. Значне збільшення (в 3,6 рази) енергії активації процесу окиснення кермету з 24% зв'язки і є причиною його підвищеної жаростійкості при високих температурах.

Таблиця 3

Величини позірних енергій активації окиснення керметів на основі карбідів титану та ніобію в температурному інтервалі 1173 - 1373 K

Вміст нікель-хромової зв'язки	Температурний інтервал, $T_2 - T_1$	Позірна енергія активації окиснення E , кДж/моль розрахована з кінетичних рівнянь:		
		$g = k_1 \cdot \ln(\tau + \text{const})$	$g = k_2 \cdot (\tau + \text{const})$	$g^2 = k_3 \cdot (\tau + \text{const})$
10	1173 - 1273 K	156	117	218
	1273 - 1373 K	-	-	218

18	1173 - 1273 K	105,3	89,2	174,7
	1273 - 1373 K	-	-	220,6
24	1173 - 1273 K	88,8	51,9	85,9
	1273 - 1373 K	-	-	316

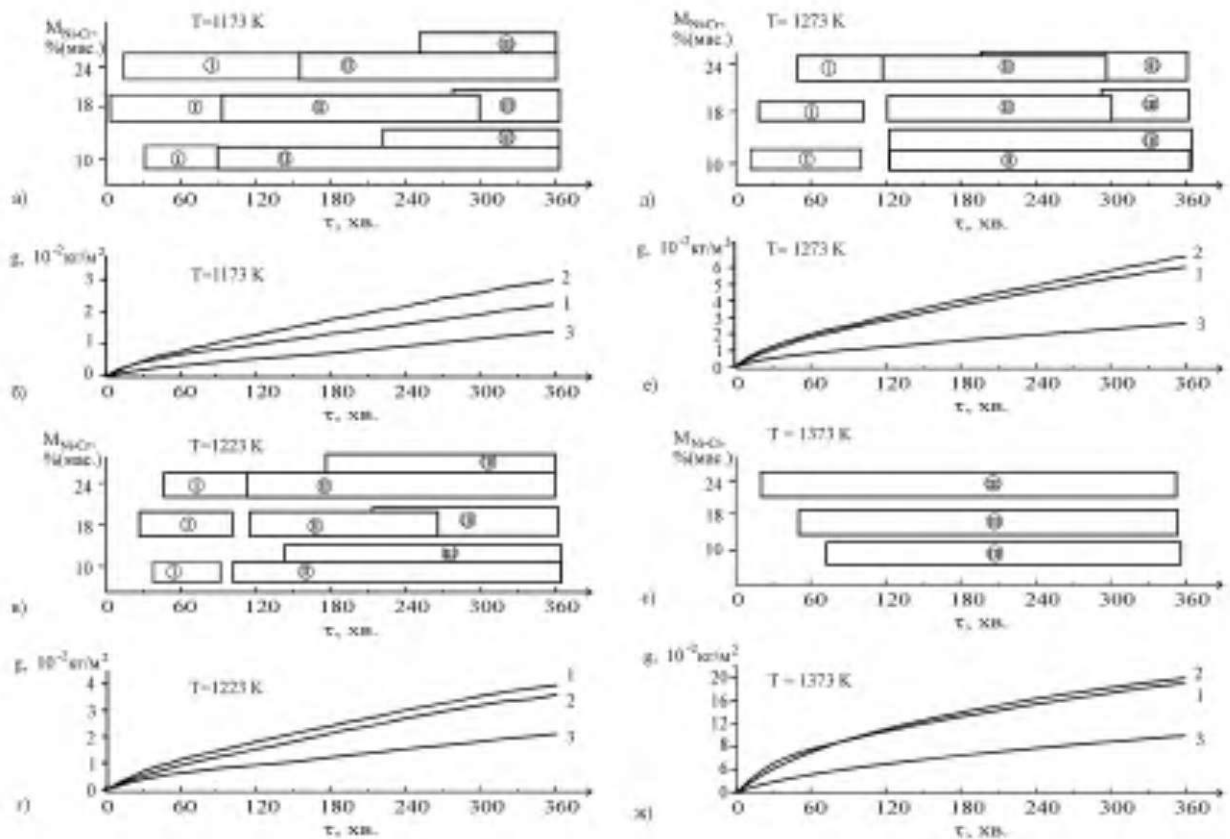


Рис. 2 - Кінетичні криві окиснення зразків керметів отримані при ізотермічному нагріві та інтервали використання логарифмічного (I), лінійного (II) та параболічного рівнянь (III) при температурах 1173 (а, б), 1223 (в, г), 1273 (д, е) та 1373 (є, ж) К

Висновки

1. Збільшення кількості нікель-хромової зв'язки в складі керметів неоднозначно впливає на їх жаростійкість. Так підвищення кількості зв'язки до 18 (мас.)% дещо погіршує жаростійкість в порівнянні з жаростійкістю кермету з 10 (мас.)% зв'язки. Введення в кермет 24 (мас.)% зв'язки значно зменшує питомий приріст маси зразку.

2. При збільшенні кількості зв'язки в керметах при всіх досліджених температурах симбатно зменшується питомий приріст маси зразків - g_0 за час неізотермічного нагріву до заданої температури.

3. Оскільки окиснення металів на початкових стадіях описується логарифмічним рівнянням, то при збільшенні кількості металевої зв'язки час дії логарифмічного рівняння при низьких температурах пропорційно збільшується.

4. Найточнішу інформацію по впливу кількості зв'язки у складі кермету на його жаростійкість можна отримати порівнюючи значення констант швидкості параболічного рівняння при будь-якій дослідженій температурі, або значення констант логарифмічного рівняння при низькій температурі.

5. В температурному інтервалі 1173-1273 К збільшення кількості зв'язки з 10 до 24 (мас.)% зменшує енергію активації приблизно в 2 рази. В інтервалі температур 1273-1373 К кермети з 10 та 18 (мас.)% зв'язки мають приблизно однакову енергію активації (≈ 220 кДж/моль). Підвищення кількості зв'язки до 24 (мас.)% приводить до значного підвищення енергії активації до 316 кДж/моль, що обумовлює високу жаростійкість цього кермету.

РЕЗЮМЕ

Проаналізовано залежність кінетичних характеристик процесу окиснення керметів на основі карбідів титану та ніобію від вмісту нікель-хромової зв'язки. Показано, що збільшення кількості зв'язки з 10 до 24 (мас.)% приводить до симбатного зменшення питомого приросту маси зразків за час неізотермічного нагріву до заданої температури, та збільшення часу дії логарифмічного закону при низьких температурах 1173 - 1273 К. В температурному інтервалі 1173-1273 К енергія активації зменшується приблизно в 2 рази при збільшенні кількості зв'язки, а в інтервалі 1273-1373 К енергія активації для керметів з 10 та 18 % зв'язки практично однакова, (≈ 220 кДж/моль), але різко зростає до 316 кДж/моль для кермету з 24 (мас.)% зв'язки, що і обумовлює його високу жаростійкість. Найбільш цінну і точну інформацію про вплив кількості зв'язки на жаростійкість керметів дає аналіз величин констант швидкості параболічного рівняння при будь-яких досліджених температурах.

РЕЗЮМЕ

Проанализирована зависимость кинетических характеристик процесса окисления керметов на основе карбидов титана и ниобия от содержания никель-хромовой связки. Показано, что увеличение количества связки с 10 до 24 (мас.)% приводит к симбатному уменьшению удельного привеса образцов за время неізотермического нагрева до заданной температуры и увеличению времени действия логарифмического закона при низких температурах 1173-1273 К. В температурном интервале 1173-1273 К энергия активации уменьшается приблизительно в два раза при увеличении количества связки, а в интервале 1273-1373 К энергия активации для керметов с 10 и 18 % связки практически одинакова, (≈ 220 кДж/моль), но резко возрастает до 316 кДж/моль для кермета с 24 % связки, что и обуславливает его высокую жаростойкость. Наиболее ценную и точную информацию о влиянии количества связки на жаростойкость керметов дает анализ величины констант скорости параболического уравнения при любых исследованных температурах.

SUMMARY

The dependence of the kinetic oxidation characteristics of cermets based on titanium and niobium carbides has been analyzed depending on nickel-chromium binder content. It has been shown, that increase of binder content from 10 to 24 (wt.)% results to the cymbate decrease of specific weight gain during the time of unisothermal heating to given temperature and the increase of logarithmic law action time at low temperatures 1173-1273 K. In the temperature interval of 1173-1273 K while increasing the binder content the activation energy decreases approximately in two times. In the interval of 1273-1373 K activation energy for cermets with 10 and 18 % of the binder is practically the same (≈ 220 kJ/mol), but increases greatly up to 316 kJ/mol for cermet with 24 (wt.)% of the binder, and it causes its high heat-resistance. The most valuable and clear information on the influence of binder content on heat-resistance of cermets is given by the rate constants analysis of the parabolic equation at any investigated temperatures.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bodrova L., Lazaryuk V., Kramar H. Properties and Composition of the TiC-NbC Based Cemented Carbides // Proc. of 1998 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition. - Granada (Spain).-1998,-P.105-109.
2. Bodrova L.G., Lazaryuk V.V., Bodrov V.P. Kinetics of high-temperature oxidation of the alloys based on titanium and niobium carbides, Proceeding of the 15th International conference «Corrosion in power industry'98», 16-17.6.1998, Kosice, Slovakia, P.49-53.
3. Бодров В.П., Бодрова Л.Г., Лазарюк В.В. Кінетичні закономірності високотемпературного окиснення на повітрі кермету TiC-10NbC-24NiCr// Наукові записки Тернопільського державного педагогічного університету ім. В. Гнатюка, Серія: Хімія, Вип. 3, -1999.-№3.- С.37-45.
4. Еременко В.Н. Титан и его сплавы. -К.: Изд. АН УССР, 1960. - 500 с.

О.М. Краюткіна, Л.С. Чуйко