

В. М. ДЕКАНЕНКО, В. В. ВАВИЛОВА

МЕХАНИЗМ АНОМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ НИОБИЯ НИЖЕ 600° С

(Представлено академиком И. В. Танаевым 25 I 1971)

Жаростойкость ниобия изучена достаточно подробно в широком диапазоне температур и давлений кислорода. Однако исследования направлены в основном на определение скоростей и установление законов окисления. Связь кинетических законов на отдельных этапах окисления с составом и свойствами образующих фаз изучена недостаточно. Вследствие этого возникли значительные затруднения при объяснении некоторых явлений, возникающих в процессе окисления на отдельных этапах. К ним следует отнести аномальное окисление ниобия ниже 600° С.

Экспериментальные исследования показали, что конечным продуктом окисления выше 300° является Nb_2O_5 (^{1, 2}), однако скорости окисления в интервале температур 550—600° оказались аномально высокими, т. е. выше, чем при 700 и 750° (³). Исходя из равновесной диаграммы состояния, объяснить процессы, происходящие при этом, не удастся. Этим явлением заинтересовались многие исследователи и предложили ряд объяснений (⁴⁻⁶), но единого мнения по этому вопросу до настоящего времени не существует. В продуктах окисления ниобия в интервале температур, соответствующих аномальным скоростям его окисления, а также в продуктах распада пересыщенных твердых растворов были обнаружены субоксиды (^{7, 8-11}). Влияние субоксидов на жаростойкость ниобия не изучено. Поэтому представляло значительный интерес исследование этого вопроса.

Так как конечным продуктом окисления ниобия выше 300° является Nb_2O_5 , а субоксиды предшествуют этому процессу, изучить их влияние на окисляемость представляло большие трудности. В связи с этим были приготовлены образцы сплавов, содержащие субоксиды. Химический и фазовый состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1. Исходными материалами для приготовления сплавов служили ниобий электроннолучевой плавки и Nb_2O_5 особой чистоты. Для сравнения скоростей окисления одновременно с указанными сплавами окисляли чистый ниобий.

Окисление сплавов проводили при 500, 600 и 800° по методике, описанной в работе (¹¹). Там же описано окисление сплавов при 300 и 400°. Показано, что скорости окисления отожженных при 300° сплавов на два порядка выше по сравнению с закаленными сплавами того же химического состава.

Кинетические кривые окисления сплавов при 500° показаны на рис. 1 (А), из которого видно, что наибольшими скоростями окисления облада-

Таблица 1

Химический и фазовый состав изучаемых сплавов (ат. %)

Nb	O	Термическая обработка и фазовый состав сплавов			
		закалка	отжиг 300° 340 час.	отжиг 500° 200 час.	длительный ступенч. отжиг 1800 час.
95	5	Nb — (O)	Nb — (O) + Nb ₂ O	Nb — (O) + Nb ₂ O	Nb — (O) + Nb(O)
94	6	То же	То же	То же	То же

ют силы в закаленном состоянии, а также отожженные при температуре ниже температуры окисления и содержащие субоксид Nb_2O . Однако ход этих кривых в начальный период разный. Так, сплав, содержащий субоксид Nb_2O , окисляется с линейной скоростью с самого начала окисления, в то время как однофазный сплав в начальный момент окисляется значительно медленнее. По всей вероятности, в этом сплаве происходят процессы, способствующие значительному повышению скорости окисления и связанные с процессом распада пересыщенного твердого раствора.

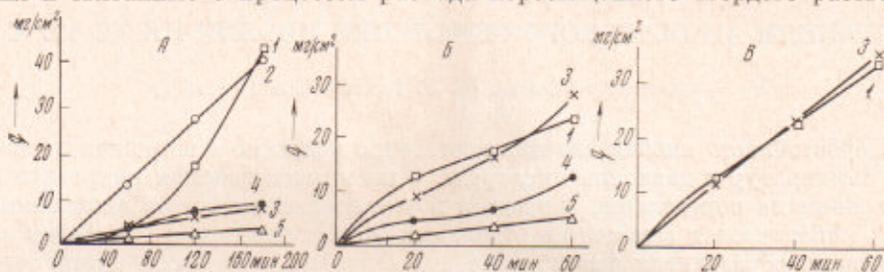


Рис. 1. Кинетические кривые окисления сплавов ниобия с кислородом при 500° (А), при 600° (Б), при 800° (В), 1 — закалка; 2 — отжиг 300°; 3 — отжиг 500°; 4 — длительный ступенчатый отжиг; 5 — ниобий

Микроструктура закаленного сплава после окисления показана на рис. 2а.

Сравнительно медленно окисляются сплавы в состоянии, близком к равновесному, а также отожженные предварительно при 500° и содержащие субоксид Nb_2O . По-видимому, субоксид Nb_2O устойчив при этой температуре, а отжиг при 500° привел его в своеобразное метастабильное равновесие с твердым раствором. Окисление этого сплава происходит по границам зерен и субоксидных пластин (рис. 2б). Как видно из рис. 1, ниобиевые сплавы, содержащие кислород, обладают меньшей жаростойкостью по сравнению с чистым ниобием.

Интересные данные получены при анализе результатов окисления образцов при 600°. Реакции окисления при 600° проходят значительно быстрее, чем при 500° (рис. 1Б). Скорости окисления закаленных сплавов, а также отожженных при 500°, близки между собой, однако в начальный период закаленный сплав окисляется медленнее по сравнению с отожженным при 500° и содержащим в своем составе субоксида. По всей вероятности, это можно объяснить протеканием диффузионных процессов, связанных с образованием субоксида Nb_2O , который мало устойчив при 600°. В присутствии пластинчатых выделений метастабильного субоксида скорость окисления увеличивается и становится более высокой по сравнению со скоростью окисления сплава, предварительно содержащего Nb_2O .

Согласно микроструктурным данным, в процессе окисления при 600° на поверхности металла защитный окисел не образуется. Окисление происходит путем клиновидного вращающегося окислов в тело металла (рис. 2в). Такое вращающееся окисление наблюдалось при окислении как чистого ниобия, так и сплавов, содержащих в своем составе кислород и имеющих различное фазовое состояние. На рис. 2г показана микроструктура сплава, приведенного в состояние, близкое к равновесному, и содержащего кроме твердого раствора монооксид ниобия. Видно, что в зернах твердого раствора, расположенных близко к поверхности образца, происходит насыщение кислородом до состава, при котором могут образоваться пластинчатые выделения субоксида Nb_2O . Такие выделения видны на рисунке. Обобщая данные по микроструктуре, можно сказать, что процесс окисления при 600° происходит с обязательным образованием субоксида Nb_2O .

Окисление сплавов, содержащих в своем составе мало устойчивый при 600° пластинчатый субоксид Nb_2O , происходит с очень высокими скоро-

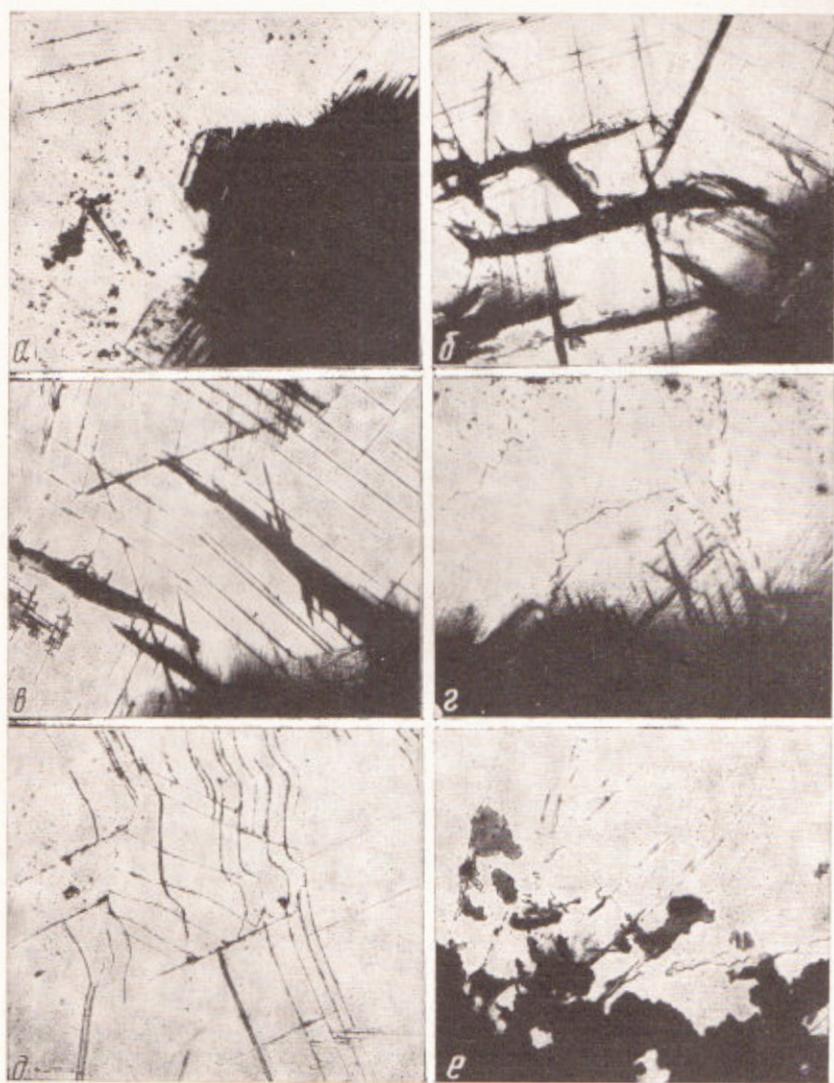


Рис. 2. Микроструктуры окисленных сплавов: *a* — закалка + окисление при 600°C ; *b* — отжиг при 500° + окисление при 500° ; *c* — отжиг при 500° + окисление при 600° ; *d* — длительный ступенчатый отжиг + окисление при 600° ; *e* — центральная часть образца *b* после окисления; *f* — отжиг при 500° + окисление при 800°

К статье А. Б. Аюповой и др., к стр. 617

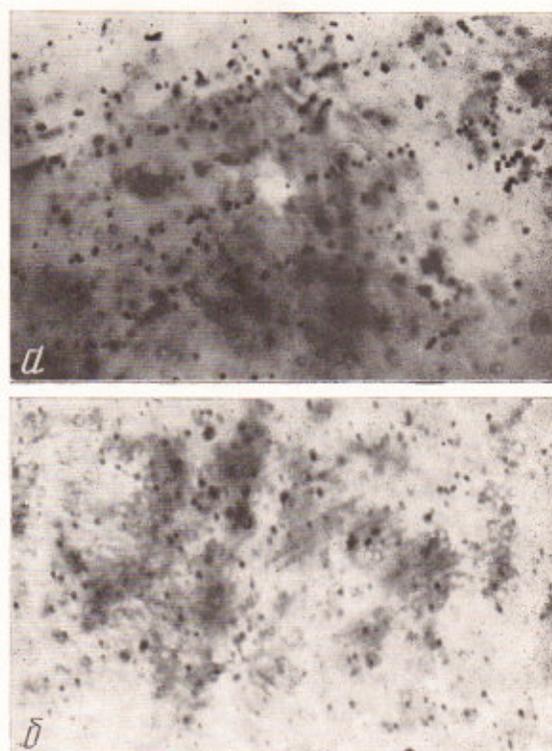
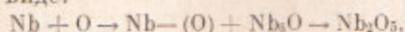


Рис. 1. Разрушение скрытого изображения следов релятивистских электронов в эмульсиях типа *P* при действии и.э.п., $E = 1,25 \cdot 10^5$ в/см; *a* — результат, полученный для следов электронов в отсутствие поля, *b* — результат воздействия 100 импульсов электрического поля длительностью 10 мсек

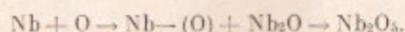
стями, так как пластины облегчают проникновение кислорода в глубь металла, с одной стороны, а с другой, — будучи неустойчивыми при этой температуре, они при свободном доступе кислорода быстро окисляются до высшего окисла — Nb_2O_5 . Так как объем Nb_2O_5 , образовавшегося на месте субоксидных пластин, велик по сравнению с объемом, занимаемым Nb_2O , в металле возникают очень большие напряжения, приводящие к деформации и выделению по ослабленным плоскостям новых пластин субоксида, которые, окисляясь до пентоксида, разрушают металл. О величине напряжений, возникающих в процессе окисления, можно судить по деформации центральной части образца, окисленного при 600° (рис. 2*д*).

С целью выяснения влияния субоксидов на окисляемость, интересно было провести сравнительные исследования окисления аналогичных сплавов при температурах выше интервала устойчивости субоксидов. Для этого был использован сплав с 6 ат. % кислорода в однофазном состоянии, представляющий собой пересыщенный твердый раствор, а также в двухфазном состоянии, т. е. состоящий из твердого раствора кислорода в ниобии $Nb - (O)$ и Nb_2O . Окисление проводили при 800° . Кинетические кривые окисления этих сплавов показаны на рис. 1*В*, из которого видно, что скорости окисления этих сплавов близки между собой. Следовательно, субоксиды не оказывают существенного влияния на жаростойкость ниобия при окислении выше температуры устойчивости. По всей вероятности, они при 800° очень быстро превращаются в NbO и процесс окисления протекает как в обычном двухфазном сплаве, содержащем $Nb - (O) + NbO$. При изучении микроструктуры окисленных образцов было обнаружено, что преимущественно окисляется вторая фаза. Однако образующиеся в процессе окисления продукты, в отличие от продуктов окисления при 600° , имеют компактную форму (рис. 2*е*).

Исходя из литературных данных и экспериментальных результатов настоящей работы, можно сделать заключение, что окисление ниобия и его сплавов с кислородом до 600° и выше 600° происходит различно. Ниже 600° при окислении между твердыми растворами и стабильными окислами образуются субоксиды. Механизм окисления до 500° можно представить в следующем виде:



между 500 и 600° :



Выше 600° субоксиды не образуются. Поэтому механизм окисления в этих условиях можно понять, исходя из равновесной диаграммы состояния. Итак, при окислении ниобия и его сплавов с кислородом ниже 600° образуются субоксиды. Их появление значительно повышает жаростойкость ниобия.

Образование пластинчатого субоксида Nb_2O и быстрое его окисление до высшего окисла при свободном доступе кислорода приводит к аномально высоким скоростям окисления при температурах, близких к 600° .

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
17 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Н. Ревякин, И. И. Корнилов и др., В сборн. Металлургия и металловедение чистых металлов, в. 3, № 1, М., 1961, стр. 85. ² T. Hurlen, J. Inst. Metals, 89, 273 (1960—1961). ³ J. Stringer, Acta Metallurgica, 17, № 10, 1227 (1969). ⁴ В. В. Argent, В. Phelps, J. Inst. Metals, 88, 301 (1959—1960). ⁵ P. Kofstadt, H. Kjolesdal, Trans. AIME, 221, 285 (1961). ⁶ J. Stringer, Electrochem. Soc., 114, 428 (1967). ⁷ И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом, «Наука», 1967. ⁸ N. Norman, J. Less-Common Metals, 4, 52 (1962). ⁹ N. Terao, Japan J. Appl. Phys., 18, 691 (1964). ¹⁰ E. Gebhardt, R. Rothenbacher, Zs. Metallkund., 2, 156 (1963). ¹¹ В. М. Деканенко, И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Неорганические материалы, 6, № 6, 1110 (1970). ¹² В. М. Деканенко, И. И. Корнилов, В. В. Вавилова, Изв. АН СССР, Металлы, № 6, 225 (1970).