

УДК 546.56'5

М.В. Тимошенко, Н.М. Білявина, Ю.О. Тітов, В.Я. Марків, М.С. Слободяник

ІЗОТЕРМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ПОРОШКІВ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$

В інтервалі температур 630—730 °С досліджено кінетику ізотермічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) і визначено константи швидкості їх окиснення в залежності від температури та вмісту в сплаві цинку. Показано, що окиснення здійснюється не тільки з поверхні матеріалу, але, вірогідно, й із зони внутрішнього окиснення, яка утворюється за рахунок дифузії кисню всередину зразка. На швидкість процесу суттєво впливає шар продуктів окиснення, який складається з оксидів $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ та ZnO .

ВСТУП. Багаті на мідь сплави твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (деформовані латуні томпак та напівтомпак) знайшли широке застосування завдяки своїм механічним властивостям і характерному золотистому кольору. Областями використання деформованих латуней є виготовлення дрібних деталей машин, біметалу сталь-латунь, мідних духових інструментів, художніх виробів з імітацією золота, а також плакірування сталі та інше. Латуням з вмістом більше 90 % Cu при температурах до 300 та вище 700 °С притаманні висока пластичність [1, 2], антикорозійні та антифрикційні властивості [2]. Латуні з вмістом вище 15 % цинку також пластичні, але в холоднодеформованому стані вони схильні до спонтанного корозійного розтріскування (особливо у вологому середовищі), чому запобігають короткотривалим низькотемпературним відпалом при 250—300 °С [2].

Наявність у літературі даних про існування для компактних сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ двох механізмів корозії [1, 2] спонукало нас провести дослідження кінетики окиснення не компактних сплавів, а їх порошків, оскільки за рахунок розвинутої поверхні порошкових матеріалів повноту окиснення можна досягнути достатньо швидко і в результаті цього отримати інформацію про процес окиснення на усіх його стадіях.

Мета даної роботи — дослідження кінетики ізотермічного (630—730 °С) окиснення на повітрі порошків твердого розчину цинку в міді $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Об'єктами досліджень вибрано 5 сплавів, склади яких належать до області існування твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.1, 0.20, 0.25$). Зразки сплавів виготовлено методом електродугової плавки в середовищі очищеного аргону з електроліти-

чної міді (99.99 %) та з цинку марки ЦВ0 (99.996 %).

Фазовий склад виготовлених сплавів контролювали методом рентгенівського фазового аналізу. Дифрактограми сплавів та продуктів їх окиснення записували в мідному фільтрованому випромінюванні на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 [3] у дискретному режимі: крок сканування 0.05°, час експозиції в кожній точці 3 с. Первинну обробку дифракційних даних виконували за методом повнопрофільного аналізу. При цьому положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm (0.001—0.005)^\circ$, а інтегральні інтенсивності — з похибкою $\pm (5—15) \%$. Якісний та кількісний фазовий аналіз вихідних сплавів та окиснених порошків виконано за комплексом програм [3] (похибка визначення вмісту фази $\pm 1 \%$ мас.). За результатами рентгенівського фазового аналізу всі виготовлені зливки сплавів однофазні і містять твердий розчин $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$, періоди ґратки якого лінійно змінюються із вмістом у сплаві цинку (рис. 1).

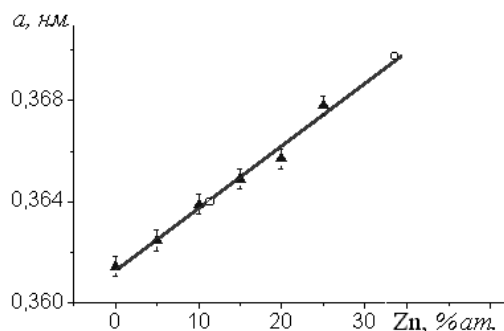


Рис. 1. Залежності значень періодів ґратки твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ від вмісту в литому сплаві цинку (трикутники — експеримент, кружальця — літературні дані).

Для дослідження кінетики ізотермічного окиснення з литих сплавів надфілем натирали порошки, які потім послідовно просіювали через два сита з розміром вічок 0.1 та 0.05 мм. Отримані порошки (розмір зерна від 50 до 100 мкм) розташовували у двох алундових тиглях (контрольному та робочому) діаметром 15 мм (загальна вага досліджуваного матеріалу становила 0.7—0.8 г) і окиснювали їх на повітрі в трубчатій печі при температурах 630, 680 або 730 °С. Час ізотермічної витримки порошоків збільшували за логарифмічною шкалою від 1 до 2000—5000 хв (в залежності від температури окиснення). Через певні проміжки часу з контрольного тигля відбирали проби для рентгенівського фазового аналізу, а зміну маси порошку в робочому тиглі кожен раз після його витримки в печі визначали на аналітичних терезах ВЛР — 20 г з точністю ± 0.0001 г. Мірою ступеня окиснення порошку твердого розчину слугував параметр α — відношення приросту маси порошку за час окиснення t до маси цього порошку при $t = 0$. Типові залежності параметра α від часу витримки при температурі 680 °С зображені на рис. 2.

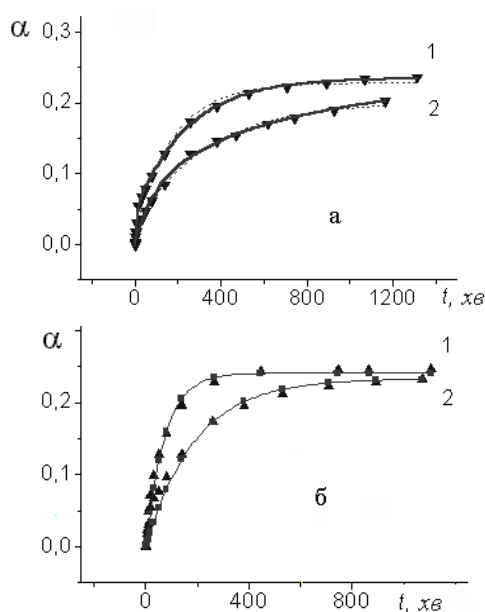


Рис. 2. Кінетичні криві окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$: 1 — 680 °С ($A_2 \approx 0.2A_1$); 2 — 630 °С ($A_2 \approx 0.6A_1$). Суцільна лінія — обробка експериментальних даних з використанням виразу (1); пунктирна лінія — обробка даних з використанням виразу (2) (а). Експериментальні (трикутники) та розраховані за рівнянням (2) (квадрати) кінетичні криві порошоків: 1 — $\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}$; 2 — $\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}$ при 680 °С (б).

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Для інтерпретації отриманих результатів було застосовано феноменологічний підхід, який базується на знаходженні математичної функції, яка найкраще описує експериментальні залежності $\alpha(t)$ і в той же час відповідає певним фізичним моделям теорії фазових перетворень [4]. Враховуючи те, що дифузійні процеси при корозії латуні активно здійснюються як в середині ґратки, так і на границях зерен [1, 2], а також те, що латуням притаманне явище “децинкофікування” [5], за математичну функцію для опису кінетики окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (трикутники на рис. 2, а), було вибрано функцію виду:

$$\alpha = A_1(1 - e^{-k_1 t}) + A_2(1 - e^{-k_2 t}) + A_3(1 - e^{-k_3 t}), \quad (1)$$

де t — час витримки порошку при певній температурі; A_1 — A_3 , k_1 — k_3 — коефіцієнти.

Ця функція ідеально описує кожен з експериментальних кінетичних кривих $\alpha(t)$ окиснення (630—730 °С) порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (суцільна лінія на рис. 2, а). При цьому в залежності від температури дослідження і складу твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ значення коефіцієнтів A_1 , A_2 варіюються в межах $0.05 \leq (A_1, A_2) \leq 0.25$, а коефіцієнт A_3 приймає одне значення: $A_3 \approx 0.01$. Наявність трьох нерівнозначних за їх внеском складових у виразі (1) (і відповідних цим складовим значень параметрів k_1 , k_2 та k_3), вірогідно, і можна пов’язати з трьома механізмами протікання дифузійних процесів у сплавах цинку, один з яких при певному складі та температурі окиснення превалює над двома іншими. Саме тому одночленний вираз:

$$\alpha = A(1 - e^{-k_{\text{еф}} t}), \quad (2)$$

(t — час витримки порошку при певній температурі; A , $k_{\text{еф}}$ — коефіцієнти), задовільно описує експериментальні дані (пунктирна лінія на рис. 2, а) і в першому наближенні може бути застосованим для подальшої інтерпретації отриманих результатів.

Відомо, що якщо реакція у часі відбувається за експоненціальним законом:

$$\zeta = N_0(1 - e^{-k_{\text{еф}} t^n}), \quad (3)$$

де t — час окиснення; ζ — доля речовини, яка зазнала перетворення; k — константа швидкості перетворення; N_0 — кількість центрів зародкоутворення; n — показник ступеня, то згідно з формальною теорією кінетики перетворень [4], її реаліза-

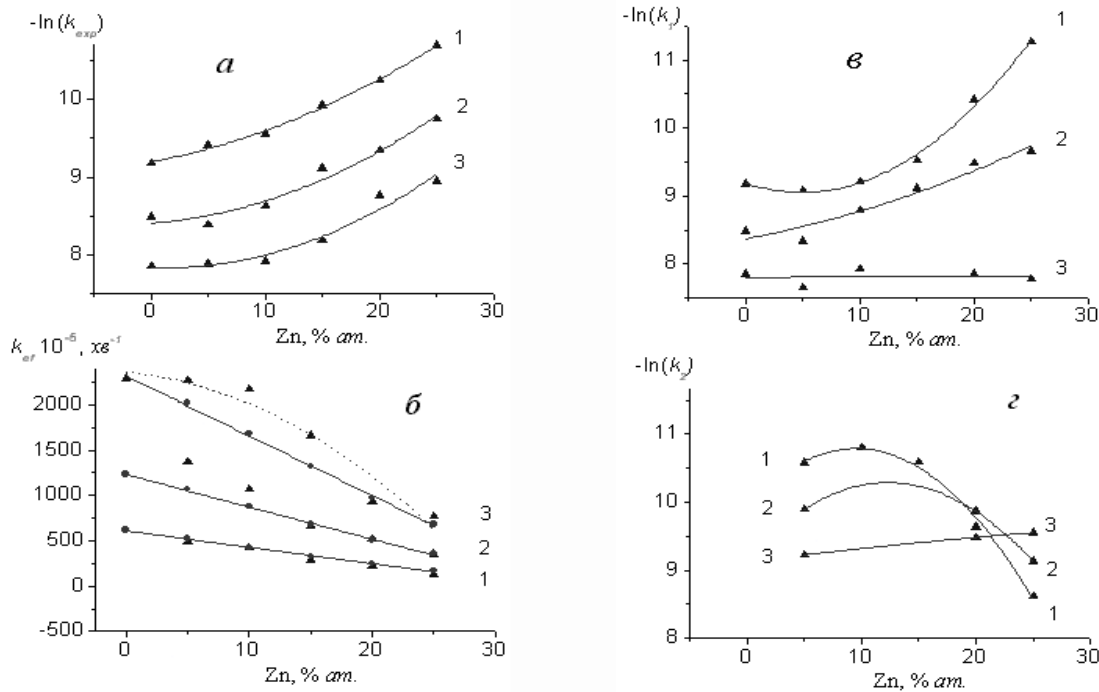


Рис. 3. Логарифмічні залежності експериментальних значень констант швидкості окиснення $k_{\text{еф}}$ (а), k_1 (в), k_2 (г) і залежності значень ефективних констант швидкості окиснення (експериментальні $k_{\text{еф}}$ — трикутники та розраховані за формулою (5) $k_{\text{розр}}$ — кружальця) (б) від вмісту цинку в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$: 1 — 630, 2 — 680, 3 — 730 °С.

ція пов'язана з виникненням на місцях підвищеної реакційної здатності активних центрів зародкоутворення з подальшим зростанням розміру цих центрів. Аналіз отриманих кінетичних кривих окиснення в координатах $\ln(-\ln(1-\alpha(t)))$ від $\ln(t)$ показує, що на початкових стадіях (до 10–30 хв) окиснення твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ показник ступеня n у виразі (3) практично дорівнює одиниці, проте після 30 хв окиснення для всіх кінетичних кривих $n \approx 0.5-0.67$. Тобто на відміну від окиснення порошків твердих розчинів $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ та $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ [6, 7] окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ починається з випадкового зародкоутворення активних центрів окиснення у об'ємі зерен матеріалу, а після 30 хв переважно здійснюється на границях зерен, на дислокаціях та інших просторових дефектах [4].

Застосовуючи функцію (2), для кожної з досліджених кінетичних кривих окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ було визначено експериментальні значення ефективних констант швидкості окиснення $k_{\text{експ}}$ (рис. 3, б, табл. 1), а використовуючи функцію (1) — експериментальні значення кожної з констант k_1 , k_2 (рис. 4, табл. 2) та k_3 . Отримано, що кожна кінетична крива $\alpha(t)$ ха-

Т а б л и ц я 1

Ефективні константи швидкості ізотермічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($k_{\text{еф}} \cdot 10^{-5}$, хв^{-1}), визначені за виразом (2)

Zn^1 , % ат.	630 °С		680 °С		730 °С	
	$k_{\text{експ}}^2$	$k_{\text{розр}}^3$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$	$k_{\text{експ}}$	$k_{\text{розр}}$
0	—	617	—	1231	—	2295
5	490	524	1370	1066	2273	2021
10	426	425	1075	876	2173	1680
15	292	330	662	683	1667	1318
20	219	244	523	506	934	975
25	135	172	350	356	775	682

¹ Вміст Zn у вихідному сплаві; ² похибка у визначенні за виразом (2) експериментального значення $k_{\text{експ}}$ не перевищує $\pm 10\%$; ³ значення ефективних констант швидкості окиснення для усіх температур розраховано за формулою (5).

рактеризується своїми значеннями параметрів k_1 та k_2 і відповідними їм значеннями параметрів A_1 та A_2 ($0.05 \leq (A_1, A_2) \leq 0.25$) (табл. 2). Проте тре-

тій член у виразі (1) притаманний лише кінетичним кривим $\alpha(t)$, отриманим при 680 °С. При цьо-

му значення параметрів k_3 та A_3 для кожної з них однакові і рівні: $A_3 \cong 0.01$, $k_3 \cong 10000 \cdot 10^{-5} \text{ хв}^{-1}$.

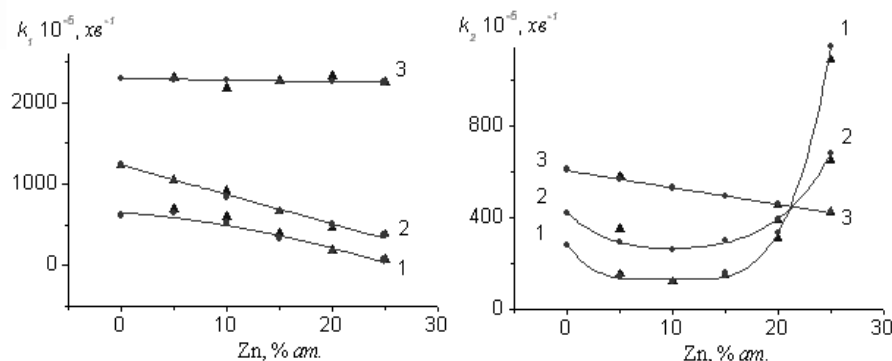


Рис. 4. Залежності значень констант швидкості окиснення k_1 та k_2 від вмісту цинку в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (експериментальні значення — трикутники, розраховані за формулами (6)—(8) значення — кружальця). 1 — 630, 2 — 680, 3 — 730 °С.

Т а б л и ц я 2

Константи швидкості ізотермічного окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$, визначені за виразом (1)

Zn ¹ , % ат.	A ₁	k ₁ · 10 ⁻⁵ , хв ⁻¹		A ₂	k ₂ · 10 ⁻⁵ , хв ⁻¹		A	k · 10 ⁻⁵ , хв ⁻¹	
		k _{експ}	k _{розн}		k _{експ}	k _{розн}		k _{експ}	k _{розн}
630 °С									
0	—	—	616	—	—	—	—	—	616
5	0.172	684	639	0.076	152	142	0.242	490	492
10	0.172	602	522	0.076	122	117	0.239	426	411
15	0.163	390	335	0.076	150	155	0.232	292	262
20	0.163	190	169	0.075	390	332	0.235	219	224
25	—	76	67	0.075	1090	1151	0.235	135	141
680 °С									
0	—	—	1231	—	—	—	—	—	1231
5	0.158	1052	1034	0.090	300	295	0.242	1370	1363
10	0.234	917	840	—	—	259	0.247	1075	1054
15	0.226	662	661	—	—	298	0.247	662	681
20	0.166	455	502	0.050	312	393	0.232	523	562
25	0.160	383	369	0.050	650	682	0.241	350	348
730 °С									
0	—	—	2295	—	—	610	—	—	2295
5	0.206	2300	2285	0.046	590	568	0.244	2273	2265
10	0.238	2173	2275	—	581	529	0.240	2173	2189
15	0.236	2260	2260	—	550	492	0.247	1667	1643
20	0.123	2325	2256	0.110	456	458	0.238	934	918
25	0.122	2250	2247	0.110	425	425	0.242	775	766

П р и м і т к а. Для порошків, окиснених при 630 або 730 °С, розрахунок за формулою $k = k_1^{A_1/A} k_2^{A_2/A}$, а при 680 °С — за формулою $k = k_1^{A_1/A} k_2^{A_2/A} k_3^{A_3/A}$.

Аналіз наведених у табл. 1 даних показує, що в інтервалі температур 630 — 730 °С залежності логарифмів констант швидкостей окиснення ($-\ln(k_{\text{експ}})$) порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ від вмісту в ньому цинку можна апроксимувати поліномом другого ступеня (див. рис. 3, а).

Враховуючи те, що вираз для константи швидкості реакції зазвичай має дві складові:

$$k_{\text{еф}} \cong k_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right), \quad (4)$$

сумісним аналізом температурних та концентраційних залежностей $-\ln(k_{\text{експ}})$ порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ відокремлено ентропійну та ентальпійну частини швидкостей їх окиснення.

У результаті отримано, що в інтервалі температур 630—730 °С значення констант швидкостей окиснення k порошоків $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ описуються виразом:

$$k_{\text{еф}} \cong k_0 \exp\left(\frac{0.437c - 0.027c^2}{R}\right) \times \exp\left(-\frac{E_0 + 600c - 17c^2}{RT}\right), \quad (5)$$

де k_0 — константа ($k_0 = 52.905 \text{ хв}^{-1}$); c — вміст в твердому розчині цинку, % ат.; R — універсальна газова постійна ($R = 8.3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}^{-1}$); E_0 — енергія активації окиснення міді, визначена нами в роботі [6] (98420 Дж/моль); T — температура окиснення, К.

$$\text{Тобто } \Delta S = (0.437c - 0.027c^2) \text{ Дж/моль} \cdot \text{К};$$

$$\Delta H = E_0 + \Delta E \text{ з } E_0 \approx 98.42 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta E \approx (0.600c - 0.017c^2) \text{ кДж/моль}.$$

Кінетичні криві, розраховані за формулою (2) при $n=1$ з використанням виразу (5), добре співпадають із експериментальними кінетичними кривими (рис. 2, б) для усіх досліджених зразків. Проте, якщо розраховані за формулою (5) значення констант швидкостей окиснення $k_{\text{розр}}$ (табл. 1) при температурах до 700 °С у цілому узгоджуються з визначеними за формулою (2) експериментальними значеннями ($k_{\text{експ}}$), то при температурі 730 °С відхилення констант, розрахованих за формулою (5), від експериментальних значень стає більш суттєвим (рис. 3, б). Цей факт, а також те, що значення констант A_1 та A_2 у виразі (1) співмірні, спонукав нас окремо розглянути концентраційні та температурні зміни кожної з констант швидкості окиснення k_1 та k_2 .

Аналізуючи температурні та концентраційні залежності $-\ln(k_1)$ і $-\ln(k_2)$ порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (рис. 3, в, з) було відокремлено ентропійну та ентальпійну частини швидкостей їх окиснення. В результаті для розрахунку кожної складової ефективною константи швидкості окиснення в досліджуваному інтервалі температур отримано наступні емпіричні формули:

$$k_1 \cong k_0 \exp\left(\frac{9.705c - 0.614c^2}{R}\right) \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{E_0 - 8970c + 591c^2}{RT}\right) \quad (\text{до } 700 \text{ } ^\circ\text{С}), \quad (6)$$

$$k_1 \cong k_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (\text{після } 700 \text{ } ^\circ\text{С}), \quad (7)$$

$$k_2 \cong k_{00} \exp\left(\frac{12.545c - 0.719c^2}{R}\right) \times \exp\left(-\frac{E_{00} + 12670c - 719c^2}{RT}\right), \quad (8)$$

$$k_3 \cong k_{000}, \quad (9)$$

де k_0 , k_{00} , k_{000} — константи ($k_0 = 52.905$, $k_{00} = 9.02$, $k_{000} = 6.00 \text{ хв}^{-1}$); c — вміст у твердому розчині цинку, % ат.; R — універсальна газова постійна ($R = 8.3144 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}^{-1}$); $E_0 = 98420$; $E_{00} = 58140 \text{ Дж/моль}$; T — температура окиснення, К.

Розраховані за формулами (6)—(8) значення констант швидкості окиснення k_1 та k_2 добре узгоджуються з аналогічними константами, які визначені для них з виразу (1) за експериментальними даними (табл. 2, рис. 4, 5).

Приймаючи до уваги, що при аналізі експериментальних значень ефективних констант швидкостей окиснення $k_{\text{експ}}$ було використано вираз (2), а для експериментальних констант швидкості окиснення k_1 — k_3 — вираз (1), то при умові $A \cong A_1 + A_2 + A_3$ (табл. 2) між ними повинно виконуватися співвідношення:

$$k_{\text{експ}} = k_1^{A_1/A} k_2^{A_2/A} k_3^{A_3/A}. \quad (10)$$

При цьому третій співмножник, як зазначено вище, є суттєвим лише для порошоків, окиснених при 680 °С.

Отже, значення констант швидкості окиснення порошоків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ у роботі розраховано двома способами: із застосуванням виразу (5), а також з використанням виразів (6)—(10). У другому випадку значення констант швидкостей окиснення k_1 — k_3 розраховано за формулами (6)—(9), а відповідні їм значення констант A_1 — A_3 визначено з виразу (1) при апроксимації експериментальних кінетичних кривих (табл. 2). Використовуючи зазначені величини (з урахуванням визначеної з (2) константи A) за формулою (10) розраховано значення $k_{\text{експ}}$. Отримані при цьому дані наведено в табл. 2, а також на рис. 5. Ці дані показують, що внесок у процес окиснення дифузійних процесів, які відбуваються на границях зерен, для більшості сплавів твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ є досить значним. Насправді, поперше, значення коефіцієнтів A_2 , які вказують на

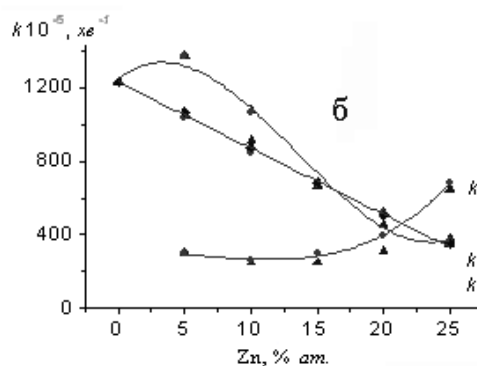
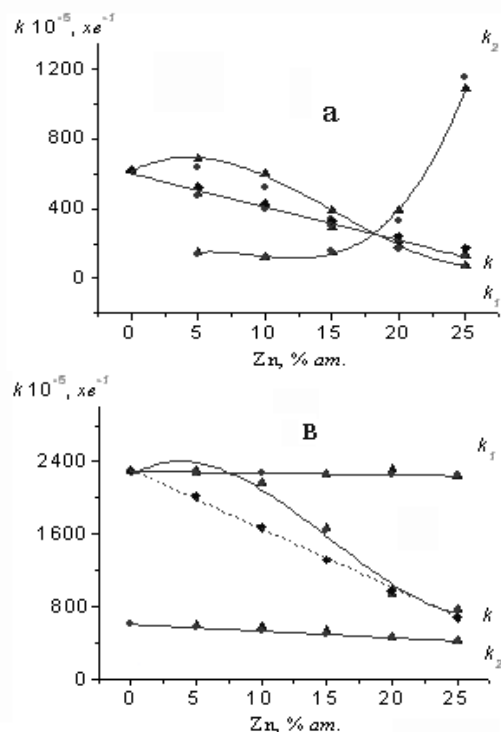


Рис. 5. Залежності значень констант швидкості окиснення k , k_1 та k_2 від вмісту цинку в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ (експериментальні значення — трикутники, розраховані за формулами (6)—(10) значення — кружальця, розраховані за формулою (5) значення — ромби): а — 630, б — 680, в — 730 °С.

долю реактивоздатних центрів окиснення, для більшості цих сплавів складають $A_2 \cong A_1$ або $A_2 \cong 0,5A_1$ (табл. 2). По-друге, для температур 630—680 °С зі збільшенням вмісту цинку в сплаві константа швидкості окиснення на границях зерен (k_2) сильно зростає (рис. 5).

Враховуючи суттєвий внесок процесів, які пов'язані із дифузиею компонентів крізь шар продуктів реакції окиснення (другий член у рівнянні (1)), для усіх досліджених кінетичних кривих на початкових стадіях окиснення проаналізовано залежності $\alpha(t)^2$, які певною мірою відтворюють характер параболічного росту цього шару ($\Delta x^2 = k_x t$, де k_x — коефіцієнт пропорційності). А саме, оскільки при дослідженні кінетики окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ кількість вихідної речовини (m) та дисперсність порошку у всіх експериментах була однаковою, то, значить, однаковим було і відношення m/s (де s — питома поверхня). У даній роботі для кожної кінетичної кривої $\alpha(t)$ визначено константи k_p ($(\alpha(t))^2 = k_p t$), які з точністю до постійного множника $(m/s)^2$ співпадають із константами окалиноутворення цих сплавів. Отримані для кожної концентрації твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ і

температури окиснення значення констант k_p і часу t_p (до якого параболічний закон ще діє) наведено в табл. 3 та на рис. 6.

За даними рентгенівського фазового аналізу продуктами окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ на кожному етапі окиснення є твердий розчин (Cu,Zn) (періоди ґратки якого з часом поступово зменшуються) та оксиди Cu_2O , CuO і ZnO . Кількісний вміст зазначених фазових складових варіюється в залежності від складу сплаву та умов окиснення. Процес повного окиснення на повітрі твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ відбувається за рівнянням: $2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x + \text{O}_2 \rightarrow 2(1-x)\text{CuO} + 2x\text{ZnO}$.

У цілому показано, що реакції окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ відбуваються на реактивоздатних центрах, які з часом активу-

Т а б л и ц я 3

Параметри параболічного росту шарів продуктів при ізотермічному окисненні порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$

Вміст Zn у вихідному сплаві, % ат.	630 °С		680 °С		730 °С	
	$k_p \cdot 10^{-6}, \text{хв}^{-1}$	$t_p, \text{хв}$	$k_p \cdot 10^{-6}, \text{хв}^{-1}$	$t_p, \text{хв}$	$k_p \cdot 10^{-6}, \text{хв}^{-1}$	$t_p, \text{хв}$
5	125	150	290	50	560	40
10	100	470	240	140	500	90
15	55	800	165	260	440	115
20	45	1100	105	370	225	155
25	30	1450	80	520	185	175

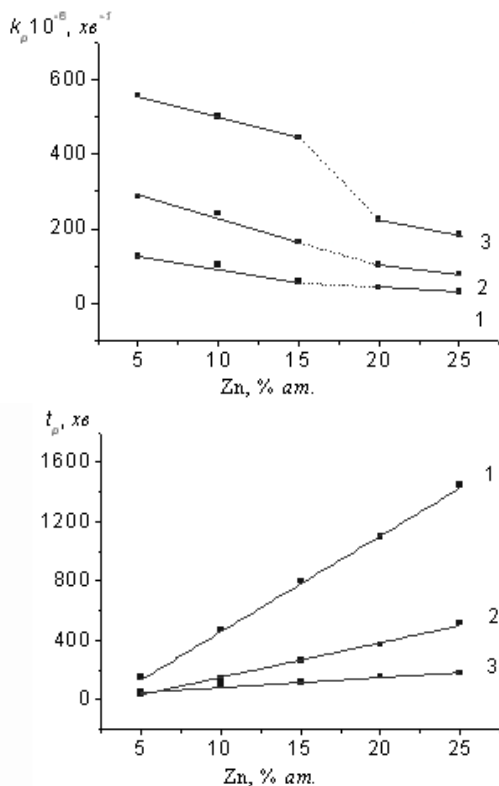


Рис. 6. Залежності значень параболічних констант окиснення k_p та часу t_p від вмісту цинку в твердому розчині $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$: 1 — 630, 2 — 680, 3 — 730 °С.

ються згідно з експоненційним законом (1). Характерною рисою цього процесу є те, що окиснення здійснюється не тільки з поверхні матеріалу, але, вірогідно, і в зоні внутрішнього окиснення, яка утворюється за рахунок дифузії кисню всередину зразка. Швидкість окиснення суттєво залежить від температури та від вмісту в твердому розчині цинку. Так, вплив шару продуктів окиснення зі збільшенням вмісту в сплаві цинку поступово зменшується (зменшуються і значення k_p). Це приводить до зростання констант швидкості окиснення k_2 за рахунок збільшення спроможності кисню досягти зони реакції. Тобто, якщо при окисненні порошків твердих розчинів $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_x$ та $\text{Cu}_{1-x}\text{Sn}_x$ [6, 7] загальна константа швидкості окиснення із вмістом галію або олова при температурах 600—800 °С знижувалася експоненційно, то за рахунок впливу шару продуктів реакції та утворення зо-

ни внутрішнього окиснення загальна константа швидкості окиснення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ зменшується практично лінійно. Таким чином, добавки цинку знижують швидкість окиснення сплавів на основі міді, але при вмісті більше 15 % ат. Zn процес окиснення литих сплавів $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ініціюється збільшенням швидкості дифузії через шар продуктів реакції і може викликати спонтанне корозійне розтріскування, яке і притаманне холоднодеформованим латунним сплавам [2].

РЕЗЮМЕ. В інтервалі температур 630—730 °С дослідована кінетика ізотермічного окислення порошків твердого розчину $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) і определены константи скорости их окисления в зависимости от температуры и содержания в сплаве цинка. Показано, что окисление осуществляется не только на поверхности материала, но, вероятно, и в зоне внутреннего окисления, которая образуется за счет диффузии кислорода внутрь образца. На скорость окисления существенно влияет слой продуктов окисления, состоящий из оксидов $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ и ZnO .

SUMMARY. Kinetics of isothermal oxidation of the $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) solid solution powders was studied at 630—730 °С. The oxidation rate was determined as a function of temperature and zinc content. It was shown, that oxidation process take place not only on the powder surface, but also, probably, into a zone of internal oxidation. Oxidation rates essentially depended by a layer of the oxidation products: $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ and ZnO .

- Nowosielski R. // J. Materials Proc. Technology. -2001. -109, № 1-2. -P. 142—153.
- Смирягин А.П., Смирягина Н.А., Белова А.В. Промышленные цветные металлы и сплавы. Справочник. Изд. 3-е доп. и перераб. -М: Металлургия, 1974.
- Марків В.Я., Беявіна Н.М. // Тез. доп. II міжнар. конф. "КФМ 97". - Львів, 1997. -С. 260—261.
- Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах -М.: Мир, 1978. -Т. 1.
- Robinson F.P.A., Shalit M. // Anti-Corrosion Methods and Materials. -1964. -11, № 4. -P. 11—14.
- Тимошенко М.В., Білявіна Н.М., Тимов Ю.О. та ін. // Укр. хим. журн. -2010. -76, № 4. -С. 75—80.
- Тимошенко М.В., Тимов Ю.О., Марків В.Я. // 36. тез. доп. XI Всеукр. конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". -Київ, 19-21 травня, 2010.