

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМg2 С ГАЛЛИЕМ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

И.Н. Ганиев, Х.Я. Шарипова, Н.И. Ганиева, Ф.Ш. Зокиров, Н.Ф. Иброхимов

E-mail: ganiev48@mail.ru

**Таджикский технический университет имени М.С. Осими, Душанбе, Республика
Таджикистан**

Аннотация. Многие задачи современной техники решаются путем использования материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. Изучение взаимодействия кислорода с металлами и сплавами приобрело в последнее время большое значение в связи с широким применением в различных областях науки и техники новых материалов с особыми физическими и химическими свойствами. Важное место занимают сплавы алюминия с магнием. Представлены результаты термогравиметрического исследования взаимодействия алюминиевого сплава АМg2, содержащего галлий, с кислородом воздуха в интервале температур 773 – 873 К в твердом состоянии. Определены кинетические параметры процесса окисления. Показано, что добавки до 1,0 % (по массе) галлия увеличивают скорость окисления алюминиевого сплава АМg2, что сопровождается снижением величины кажущейся энергии активации процесса окисления со 100 до 40 кДж/моль. Процесс окисления сплавов подчиняется параболическому уравнению.

Ключевые слова: алюминиевый сплав АМg2, галлий, термогравиметрический метод, кинетика окисления, истинная скорость окисления, энергия активации окисления.

OXIDATION KINETICS OF ALUMINUM ALLOY AMg2 WITH GALLIUM IN SOLID STATE

I.N. Ganiev, Kh.Ya. Sharipova, N.I. Ganieva, F.Sh. Zokirov, N.F. Ibrokhimov

E-mail: ganiev48@mail.ru

Technological University of Tajikistan n.a. M.S. Osimi, Dushanbe, Republic of Tajikistan

Abstract. Solution of many problems in modern technology involves the use of materials that has a high oxidation resistance. Therefore the study of the oxygen interaction with metals and alloys has acquired great importance in connection with the widespread use of new materials with special physical and chemical properties in various fields of science and technology in recent years. In this series special place is given to alloys of aluminum with magnesium. The thermogravimetric method was used to study the interaction of the AMg2 alloy containing gallium with atmospheric oxygen in the range 773 – 873 K in solid state. The kinetic parameters of the oxidation process are determined. Gallium additives up to 1.0 % increase the oxidation rate, which is accompanied by an increase in the apparent activation energy of the oxidation process from 100 to 40 kJ/mol. The alloys oxidation process obeys the parabolic equation.

Keywords: aluminum alloy AMg2, gallium, thermogravimetric method, oxidation kinetics, true oxidation rate, oxidation activation energy.

Введение

Алюминиево-магниевого сплавы широко применяются при изготовлении сварных кон-

струкций в качестве присадочного материала. Промышленные сплавы содержат от 0,5 до 13,0 % (по массе) Mg и около 13,0 % (по массе) в

сумме других элементов (Si, Fe, Mn, Cr, Cu, Ni, Zn, Ti, B, Be, Li и Zr) [1].

Сплав АМг2 проявляет высокую стойкость к питтинговой коррозии под действием различных ионов в обратной охлаждающей воде. Для повышения максимальной коррозионной стойкости сплавы типа АМг приготавливаются из алюминия повышенных (99,7 % Al) сортов и выше [2 – 4].

Для сплавов системы Al – Mg электрохимические факторы в коррозионном растрескивании играют большую роль, чем для сплавов других систем. Поэтому предотвращение образования пленки β -фазы по границам зерен целесообразно и для повышения сопротивления коррозионному растрескиванию. Для устранения указанных недостатков сплавы типа «магналий» подвергаются легированию различными компонентами [2 – 4].

Для изучения кинетики окисления алюминиевого сплава АМг2 с галлием использовали метод непрерывного взвешивания образца, применяемый обычно при изучении высокотемпературной коррозии твердых металлов [5 – 11].

Материалы и методики эксперимента

Для получения сплавов были использованы алюминий марки А85, магниевый металлический марки Мг90 (ГОСТ 804 – 93) и галлий металлический – марки Гл-1 (ГОСТ 12797 – 77). Сплавы алюминия с 2,0 % (по массе) Mg были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1.1/16ИЗ. Легирование алюминиевого сплава АМг2 галлием осуществляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ.

Исследование процесса окисления сплавов проводили методом термогравиметрии, который основан на непрерывном взвешивании образцов. Для проведения исследований была собрана установка, принцип работы которой описан ранее в работах [12 – 15]. Тигель с исследуемым металлом помещали в изотермическую зону печи. Температуру повышали со скоростью 2 – 3 К/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точки отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы образца. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета.

Изменение массы образца фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовали тигли из оксида алюминия диам. 18 – 20 и высотой 25 – 26 мм. Тигли перед опытом прокаливали при температуре 1273 – 1473 К в окислительной среде в течение 1,5 ч до достижения постоянной массы. Массу образца из исследуемого сплава параллельно контролировали до и после опыта на аналитических весах.

В качестве прибора, регистрирующего температуру, использовали потенциометр ПП-63. По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и изучали ее структуру методом микроспектрального анализа на микроскопе SEM.

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости для линейного закона окисления [4]:

$$k = \frac{g}{st^2}, \quad (1)$$

где g – изменение массы металла; s – поверхность реагирования; t – время [4].

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta k}{k} = \left(\frac{\Delta g}{g} \right)^2 + \left(\frac{\Delta s}{s} \right)^2 + \frac{\Delta t}{t}, \quad (2)$$

где Δk , Δg и Δs – изменения скорости окисления образцов, массы образцов и площади поверхности образцов до и после окисления; Δt – интервал времени.

Относительная ошибка эксперимента составила

$$\frac{\Delta k}{k} = 2,71^2 + 1,5^2 + 0,027 = 9,62 \, \%.$$

Температуру замеряли платина-платиновой термодической термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры принята равной ± 2 К. Ошибка измерений температуры составила $\frac{\Delta T}{T} = 2 \left(\frac{100\%}{900} \right) = 0,22\%$. Методика исследования кинетики окисления сплавов подробно описана в работах [5 – 11].

Результаты исследований и их обсуждение

Для исследования кинетики окисления алюминиевого сплава АМг2, легированного галлием, была синтезирована серия сплавов с содержанием галлия 0,01, 0,05, 0,10, 0,50, 1,00 % (по массе). Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов приведены на рис. 1 – 4 и в табл. 1, 2.

Характер кинетических кривых окисления исходного алюминиевого сплава АМг2 показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост

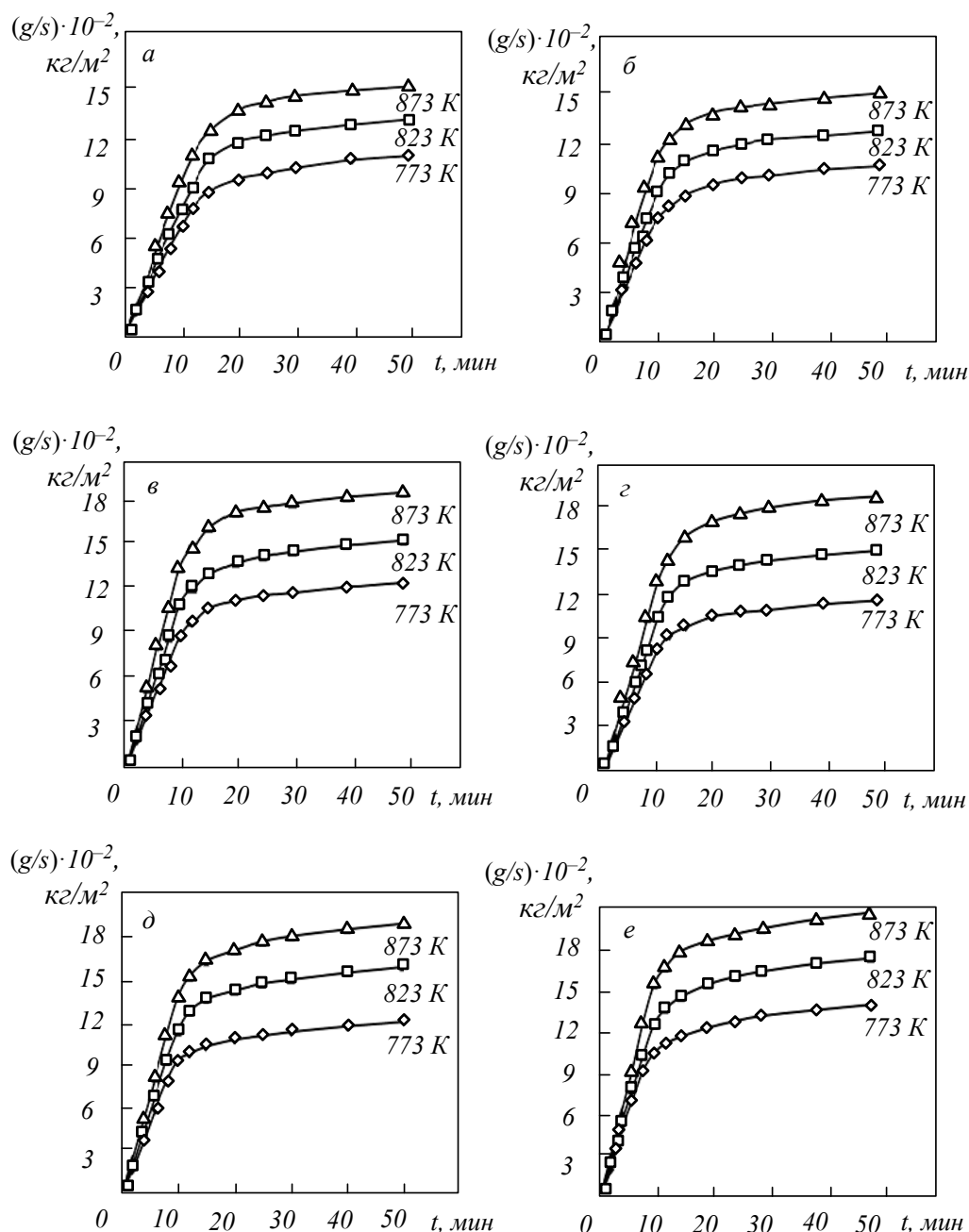


Рис. 1. Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АМг2 без галлия (а) и сплава с галлием в количестве 0,01 (б); 0,05 (в); 0,10 (г); 0,50 (д); 1,00 % (е)

удельной массы образцов (рис. 1, а). Истинная скорость окисления алюминиевого сплава АМг2 в зависимости от температуры изменяется в пределах от $1,02 \cdot 10^{-4}$ до $1,53 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg k - 1/T$, составляет 100 кДж/моль (табл. 1).

Окисление сплава АМг2, содержащего 0,01 % галлия в твердом состоянии, проводили при температурах 773, 823 и 873 К. Кинетические кривые окисления сплава приведены на рис. 1, б. Скорость окисления сплава в зависимости от времени и температуры увеличивается. Однако рост величины удельной массы образца к 20 мин приобретает зна-

чение, равное $13,8 \cdot 10^{-2}$ кг/м² при температуре 873 К. Далее рост удельной массы образцов замедляется и даже к 50 мин не становится постоянным. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 92 кДж/моль (табл. 1).

Легирование сплава АМг2 галлием в количестве 0,05 и 0,01 % (по массе) способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (рис. 1, в, г) и уменьшению энергии активации окисления по сравнению со сплавом, содержащим 0,01 % галлия. Если при температурах 773 и 873 К истинная скорость окисления сплава, содержащего 0,01 % (по массе) галлия, изменяется от $1,06 \cdot 10^{-4}$ до $1,61 \cdot 10^{-4}$ кг·м⁻²·с⁻¹ с энергией активации 92 кДж/моль, то при этих же температурах

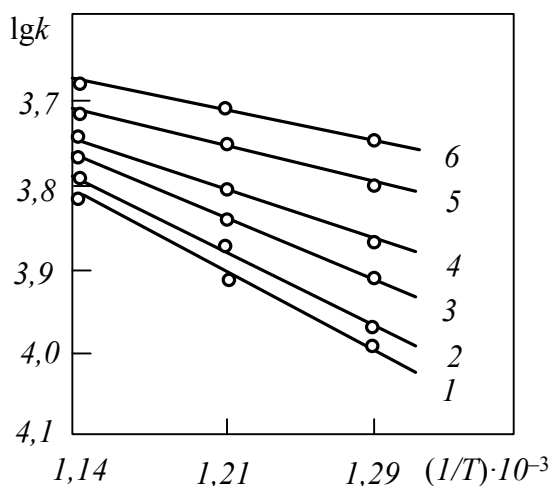


Рис. 2. Зависимость $\lg K - 1/T$ для алюминиевого сплава АМг2 без галлия (1) и сплава с галлием в количестве 0,01 (2), 0,05 (3), 0,10 (4), 0,50 (5), 1,00 (6)

скорость окисления алюминиевого сплава АМг2, содержащего 0,05 и 0,10 % галлия, характеризуется величинами $1,21 \cdot 10^{-4}$, $1,71 \cdot 10^{-4}$ и $1,36 \cdot 10^{-4}$, $1,78 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, при этом значение кажущейся энергии активации составляет 85 и 72 кДж/моль (табл. 1).

Зависимость $\lg k - 1/T$ (рис. 2) для алюминиевого сплава АМг2 с галлием показывает, что с ростом температуры и содержания галлия скорость окисления увеличивается.

При окислении сплавов наблюдается нарастание толщины оксидной пленки, скорость роста после 20 мин замедляется, но процесс окисления не прекращается. По мере роста толщины оксидной пленки скорость процесса окисления затормаживается, а с увеличением температуры – растет. Добавки галлия в пределах 0,01 – 0,05 % незначительно влияют на окисляемость алюминиевого сплава АМг2. Дальнейшее увеличение концентрации галлия в сплаве

до 1,00 % повышает скорость окисления исходного сплава АМг2 (рис. 3).

В табл. 2 приведены результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости $(g/s)^2 - t$ для алюминиевого сплава АМг2, содержащего до 1,00 % галлия (рис. 4). Характер окисления сплавов описывается параболической зависимостью $y = kx^n$, где величина n изменяется от 2 до 5 (табл. 2).

Выводы

Окисление сплавов при высоких температурах приводит к образованию на поверхности металла оксидной пленки или окалина. Именно от природы окалина зависит механизм окисления. Если образующаяся окалина твердая, то характер окисления определяется тем, насколько она плотно прилипает к поверхности реагирования. Если пленка пористая, она плохо препятствует проникновению кислорода к поверхности реагирования. Плотная окалина служит преградой, которая разделяет металл и газообразный кислород.

Применительно к изучаемой системе АМг2 – Ga, следует отметить, что легирование исходного алюминиевого сплава АМг2 галлием снижает защитную способность пленки оксида алюминия, превращая ее из плотной в пористую, результатом чего является рост скорости окисления сплавов, о чем свидетельствует снижение кажущейся энергии активации процесса их окисления.

Анализ диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ свидетельствует, что между двумя оксидами никаких структурных композиций типа $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{O}_z$ не образуется, то есть в структуре оксидной пленки каждый оксид существует сам по себе. Внедрение оксида Ga_2O_3 в состав основного

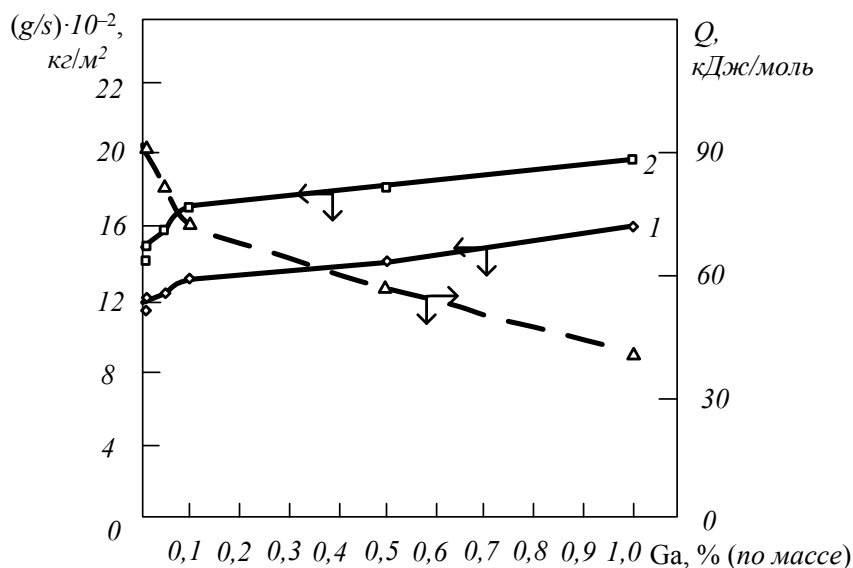


Рис. 3. Изохронны окисления алюминиевого сплава АМг2 с галлием при температуре 873 К: 1 и 2 – 10 и 20 мин

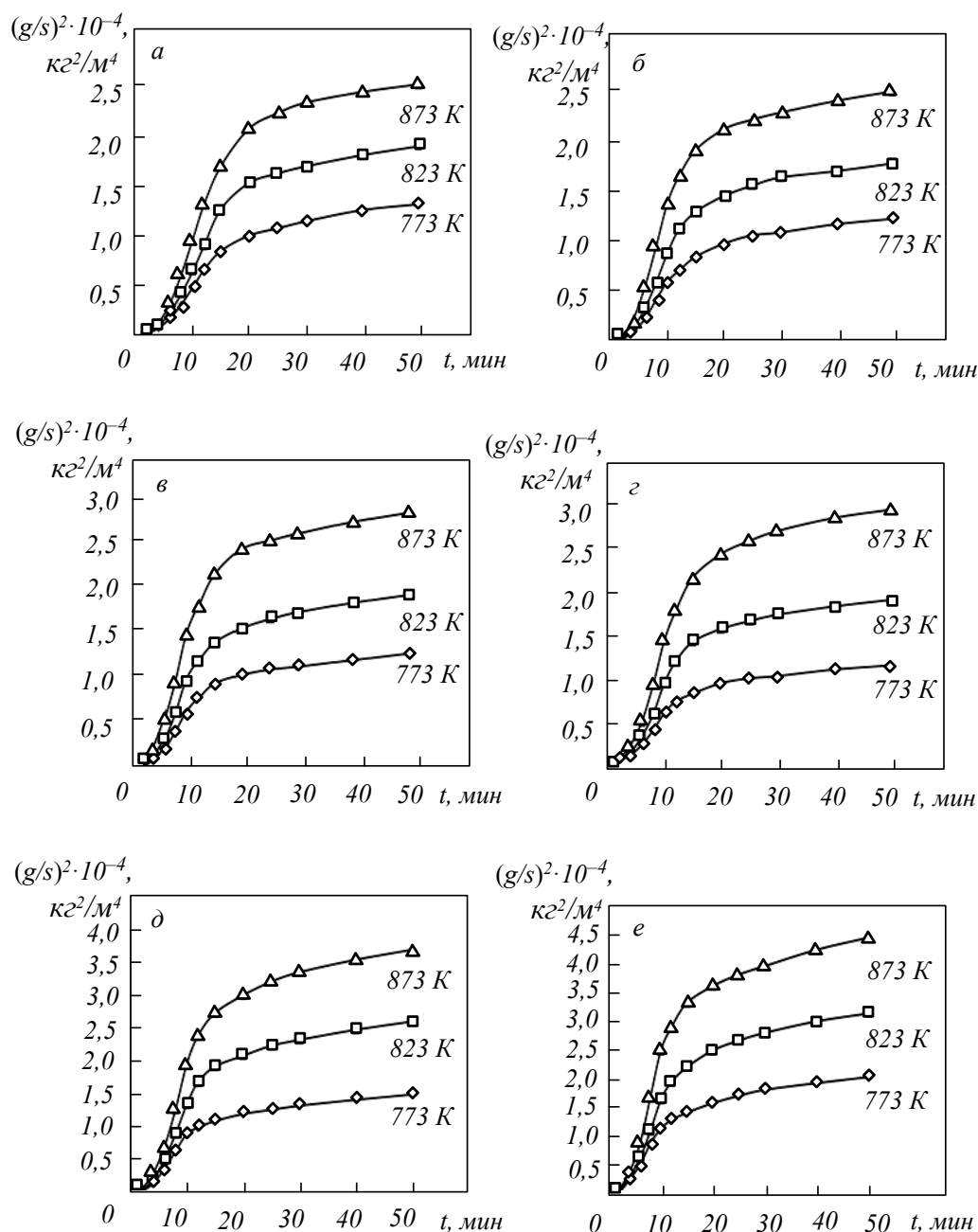


Рис. 4. Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АМг2 без галлия (а) и сплава с галлием в количестве 0,01 (б); 0,05 (в); 0,01 (г); 0,50 (д); 1,00 % (е)

оксида Al_2O_3 снижает его защитную способность, увеличивает его пористость и тем самым способствует снижению защитных способностей пленки, формирующейся в результате окисления.

Методом термогравиметрии исследована зависимость скорости окисления алюминиевого сплава АМг2 от содержания галлия и температуры. Показано, что скорость окисления сплавов с ростом температуры и концентрации галлия увеличивается. Получены полиномы кривых окисления сплавов и с их помощью установле-

но, что окисление протекает по параболическому закону.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 639 с.
2. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Неуймина Н.А., Кочедыков В.А., Алкашев Л.А. Влияние Sc, La и Sm на окисление алюминия // Изв. АН

**Кинетические и энергетические параметры процесса окисления
алюминиевого сплава АМг2 с галлием в твердом состоянии**

Содержание галлия в сплаве, % (по массе)	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0	773	1,02	100
	823	1,22	
	873	1,53	
0,01	773	1,06	92
	823	1,34	
	873	1,61	
0,05	773	1,21	85
	823	1,42	
	873	1,71	
0,10	773	1,36	72
	823	1,55	
	873	1,78	
0,50	773	1,58	57
	823	1,77	
	873	1,94	
1,00	773	1,76	40
	823	1,90	
	873	2,08	

- СССР. Неорганические материалы. 1986. Т. 22. № 2. С. 241 – 244.
- Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Ганиева Н.И. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава АМг2 в твердом состоянии // Металлы. 2015. № 4. С. 15 – 19.
 - Пулотов П.Р., Эшов Б.Б. Окисления промышленного сплава АМг3 с добавками редкоземельных металлов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. 2017. № 4 (169). С. 81 – 89.
 - Лепинских В.М., Киселев В.И. Об окислении жидких металлов и сплавов из газовой фазы // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51 – 54.
 - Белоусова Б.Ш., Денисов В.М., Истомин С.А. и др. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. – Екатеринбург: УрО РАН, 2002. – 600 с.
 - Бердиев А.Э., Ганиев И.Н., Ниёзов Х.Х. Кинетика окисления твердого сплава АК1М2, модифицированного скандием // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2012. № 12. С. 82 – 85.
 - Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Сангов М.М. Влияние кальция на кинетику окисления сплава АК12М2 в твердом состоянии // Вестник Таджикского национального университета. 2018. № 4. С. 130 – 138.
 - Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6 % Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии // Металлы. 2018. № 1. С. 34 – 40.
 - Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Эшова Д.Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // Металлы. 2018. № 3. С. 39 – 47.
 - Норова М.Т., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Кинетика окисления сплава АМг0.2 с лантаном, празеодимом и неодимом, в твердом состоянии // Изв. Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). 2018. № 44 (70). С. 35 – 39.
 - Наврузов Х.П., Ганиев И.Н., Махмадуллозода Х.А., Эшов Б.Б., Муллоева Н.М. Кинетика окисления сплавов системы Pb – Cd, в твердом состоянии кислородом газовой фазы // Вестник Казанского технологического университета. 2020. Т. 23. № 2. С. 59 – 63.
 - Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Якубов У.Ш., Хакимов А.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. № 4 (40). С. 34 – 39.
 - Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Одинаев Ф.Р., Якубов У.Ш., Ганиева Н.И. Влияние добавок свинца на кинетику окисления сплава АЖ4.5, в твердом состоянии. – В кн.: Металлургия: технологии, инновации, качество. Труды XXI Международной научно-практической конференции, Новокузнецк,

Полиномы кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АМг2 с галлием в твердом состоянии

Содержание галлия в сплаве, % (по массе)	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент корреляции (R^2)
0	773	$y^* = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + 5 \cdot 10^{-5}x^4 - 10^{-3}x^3 - 7 \cdot 10^{-3}x^2 + 0,902x^{**}$	0,997
	823	$y = -9 \cdot 10^{-6}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 3 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,039x$	0,997
	873	$y = -10^{-5}x^5 + 7 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0,018x^2 + 1,424x$	0,996
0,01	773	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + x^4 - 8 \cdot 10^{-3}x^3 + 0,066x^2 + 0,665x$	0,999
	823	$y = -10^{-5}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 0,011x^2 + 1,013x$	0,996
	873	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0,016x^3 + 0,129x^2 + 0,933x$	0,999
0,05	773	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 0,014x^2 + 0,829x$	0,997
	823	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0,016x^3 + 0,144x^2 + 0,588x$	0,999
	873	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0,016x^3 + 0,141x^2 + 0,881x$	0,999
0,10	773	$y = -8 \cdot 10^{-6}x^5 + x^4 - 0,011x^3 + 0,095x^2 + 0,599x$	0,999
	823	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 4 \cdot 10^{-3}x^3 + 0,042x^2 + 0,937x$	0,996
	873	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0,018x^3 + 0,166x^2 + 0,829x$	0,999
0,50	773	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0,015x^3 + 0,122x^2 + 0,707x$	0,998
	823	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0,02x^3 + 0,178x^2 + 0,684x$	0,999
	873	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + 10^{-3}x^4 - 0,023x^3 + 0,207x^2 + 0,840x$	0,999
1,00	773	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0,013x^3 + 0,081x^2 + 1,080x$	0,998
	823	$y = -10^{-5}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0,014x^2 + 1,526x$	0,996
	873	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + x^4 - 4 \cdot 10^{-3}x^3 + 4 \cdot 10^{-3}x^2 + 1,756x$	0,994

Пр и м е ч а н и е. * – удельное увеличение массы сплавов; ** – продолжительность времени окисления.

23 – 24 октября 2019 г. – Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2019. С. 245 – 250.

15. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Ганиева Н.И., Джайлоев Дж.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с кальцием. – В кн.: Металлургия: технологии, инновации, качество. Труды XXI Международной научно-практической конфе-

ренции, Новокузнецк, 23 – 24 октября 2019. – Новокузнецк: ИЦ СибГИУ, 2019. С. 260 – 265.

© 2019 г. И.Н. Ганиев, Х.Я. Шарипова, Н.И. Ганиева, Ф.Ш. Зокиров, Н.Ф. Иброхимов
Поступила 24 сентября 2020 г.