

*Дж.Х. Джайлоев<sup>1</sup>, И.Н. Ганиев<sup>2</sup>, Н.И. Ганиева<sup>2</sup>, У.Ш. Якубов<sup>1</sup>, А.Х. Хакимов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

<sup>2</sup>Таджикский технический университет им. М.С. Осими

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ 2.18, МОДИФИЦИРОВАННОГО СТРОНЦИЕМ

### Введение

Железо всегда присутствует в алюминии, так как является преобладающей примесью технического алюминия и основной примесью чистого алюминия. Оно попадает в алюминий при использовании стальной оснастки при плавке и литье, значительная часть железа переходит в алюминий из сырья для его производства – глинозема [1].

При изучении физико-химических свойств высокопрочных, высокопроводящих сплавов Al – Fe выявлено, что с ростом содержания железа повышается вязкость расплавов, снижается теплопроводность, увеличивается электросопротивление, значительно повышается предел ползучести, тогда как предел усталости снижается благодаря присутствию фазы FeAl<sub>3</sub> [2, 3].

Электродный потенциал алюминия меняется незначительно, поскольку потенциал фазы FeAl<sub>3</sub> находится в пределах  $-0,4 \div -0,5$  В, а у алюминия он составляет  $-0,8$  В. Разность потенциалов (0,4 В) между алюминием (матрицей) и частицами фазы FeAl<sub>3</sub> снижает коррозионную стойкость сплавов. Влияние фазы FeAl<sub>3</sub> достаточно велико, так как железо (несколько сотых долей процента) входит в состав твердого раствора, сегрегируя по границам зерен и субзерен, что может привести к межкристаллитной коррозии. Дополнительные добавки к сплавам Al – Fe образуют дисперсные частицы FeAl<sub>3</sub> и тем самым меняют характер коррозии от межкристаллитной до питтинговой [1, 4, 5].

Известно, что низкосортный алюминий с повышенным содержанием железа практически не находит применения (за исключением использования для дегазации и раскисления стали).

Цель настоящих исследований заключается в разработке составов сплавов на основе низкосортного алюминия с тем, чтобы рассматриваемый сплав отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для достижения поставленной цели в качестве объекта исследования был выбран сплав эвтектического состава Al + 2,18 % Fe (АЖ 2.18). Последний

подвергали модифицированию стронцием в количестве от 0,005 до 0,5 % (здесь и далее по массе).

### Материалы и методика исследования

Для изучения кинетики окисления сплавов использовали метод непрерывного взвешивания образца, применяемый обычно при изучении высокотемпературной коррозии твердых металлов [6 – 14].

Для получения сплавов были использованы металлический алюминий марки АО (ГОСТ 11069 – 74), алюминиево-железная лигатура (2,18 % Fe) и алюминиево-стронциевая лигатура (Al + 10 % Sr). Алюминиевые лигатуры были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16ИЗ под давлением 0,5 мПа в атмосфере гелия. Учитывался угар металлов при заготовке шихты. Модифицирование сплавов алюминиево-стронциевой лигатурой осуществляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ. Химический анализ сплавов проводили в Центральной заводской лаборатории ГУП «ТАЛКО» (г. Турсунзаде).

Изучена кинетика окисления сплава АЖ 2.18, модифицированного стронцием в количестве 0,005, 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 %. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления этих сплавов приведены на рис. 1 и в табл. 1, 2.

Характер кинетических кривых окисления алюминиевого сплава АЖ 2.18 показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно: об этом свидетельствует рост удельной массы образцов. Истинная скорость окисления сплава АЖ 2.18 в зависимости от температуры изменяется в пределах от  $1,96 \cdot 10^{-4}$  до  $2,40 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> (рис. 1, а). Кажущаяся энергия активации ( $Q$ ) процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg k - 1/T$ , составляет 149,0 кДж/моль (табл. 1).

Окисление сплава АЖ 2.18, содержащего 0,005 % стронция, в твердом состоянии проводили при температурах 673, 773 и 873 К. Кинетические кривые окисления сплава приведены

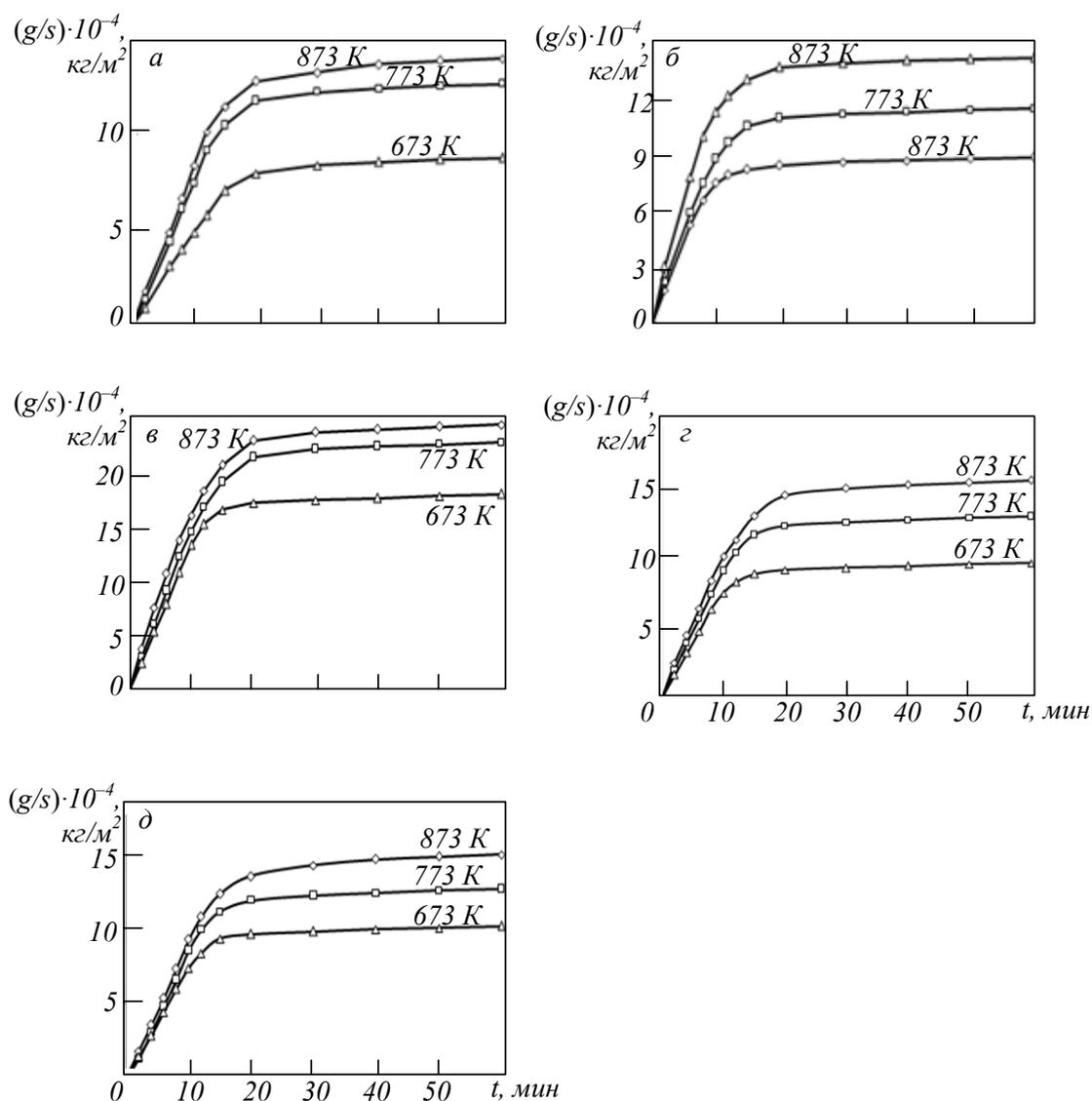


Рис. 1. Кинетические кривые окисления алюминиевого сплава АЖ 2.18 без стронция (а) и со стронцием в количестве 0,005 % (б), 0,01 % (в), 0,05 % (г) и 0,5 % (д)

на рис. 1, б. Скорость окисления сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост удельной массы (g/s) образца при  $t = 20$  мин приобретает постоянное значение, равное  $139,4 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup> при 873 К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 146,3 кДж/моль (табл. 1).

Модифицирование алюминиевого сплава АЖ2.18 стронцием в количестве 0,01 и 0,05 % способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (рис. 1, в, г) и соответственно уменьшению энергии активации окисления по сравнению со сплавом, содержащим 0,005 % стронция. Так, если при температурах 673 и 873 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0,005 % стронция, изменяется от  $2,19 \cdot 10^{-4}$  до  $2,60 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> с энергией активации 139,4 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления сплава АЖ 2.18, содержащего 0,01 и 0,05 % стронция, характеризу-

ется величинами  $2,38 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,72 \cdot 10^{-4}$  и  $2,61 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,91 \cdot 10^{-4}$  кг·м<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> соответственно и при этом значение кажущейся энергии активации составляет 126,7 и 115,0 кДж/моль (табл. 1).

Приведенная на рис. 2 зависимость  $\lg k - 1/T$  для алюминиевого сплава АЖ 2.18, модифицированного стронцием, показывает, что с ростом температуры и содержания стронция скорость окисления растет.

При окислении сплавов наблюдается медленное, но плавное нарастание толщины оксидной пленки, которая при  $t = 20$  мин полностью предотвращает процесс окисления. По мере роста толщины оксидной пленки скорость процесса окисления резко затормаживается, а с увеличением температуры растет. Добавки стронция в пределах до 0,01 % незначительно влияют на окисляемость алюминиевого сплава АЖ2.18. Дальнейшее увеличение концентрации стронция повышает окисляемость исходного сплава АЖ2.18 (рис. 3).

**Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава АЖ2.18 со стронцием в твердом состоянии**

Содержание стронция в сплаве АЖ2.18, % (по массе)	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $k \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$Q$ , кДж/моль
0	673	1,96	149,0
	773	2,10	
	873	2,40	
0,005	673	2,19	139,4
	773	2,41	
	873	2,60	
0,010	673	2,38	126,7
	773	2,50	
	873	2,72	
0,050	673	2,61	115,0
	773	2,70	
	873	2,91	
0,100	673	2,74	105,5
	773	2,89	
	873	3,04	
0,500	673	2,88	69,7
	773	3,23	
	873	3,43	

В табл. 2 приведены результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов в виде зависимости  $(g/s)^2 - t$  (рис. 4) для алюминиевого сплава АЖ2.18 со стронцием. Характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости, так как в уравнении  $y = k \cdot x^n$  значение  $n$  изменяется от 2 до 5 (табл. 2).

В целом, по результатам исследования установлено, что добавки стронция в пределах изученной концентрации увеличивают окисляемость исходного сплава АЖ2.18.

**Выводы.** Методом термогравиметрии исследована зависимость скорости окисления сплава АЖ2.18 от содержания стронция и температуры. Показано, что скорость окисления сплавов с ростом температуры и концентрации стронция увеличивается. Получены полиномы кривых окисления сплавов и с их помощью установлено, что окисление протекает по гиперболическому механизму.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ганиев И.Н., Умарова Т.М., Обидов З.Р. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах. – Германия: Издательский дом LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 198 с.
2. Горо Н. Коррозия алюминия и его сплавов. – Босекугидаюзу, 1978. – 286 с.
3. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы. – Самара: изд. СГУ, 2013. – 81 с.
4. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение) / Под ред. И.Н. Фридляндера. Справочник. – Киев: КОМИТЕХ, 2005. – 365 с.
5. Menan F., Henaff G. Synergistic action of fatigue and corrosion during crack growth in the 2024 aluminium alloy // Procedia Engineering. Elsevier. 2010. Vol. 2. No. 1. P. 1441 – 1450.

**Полиномы кривых окисления алюминиевого сплава АЖ2.18  
со стронцием в твердом состоянии**

Содержание стронция в сплаве АЖ2.18, % (по массе)	T, К	Полиномы кривых окисления сплавов	R <sup>2</sup>
0	673	$y = -10^{-4} - 06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0396x^2 + 0,9982x$	0,989
	773	$y = -10^{-3} - 06x^4 + 0,0006x^3 - 0,0406x^2 + 1,1812x$	0,987
	873	$y = -10^{-4} - 06x^4 + 0,0007x^3 - 0,0505x^2 + 1,4563x$	0,994
0,005	673	$y = -10^{-1} - 06x^5 + 10^{-9} - 05x^4 - 0,003x^3 + 0,035x^2 + 0,377x$	0,999
	773	$y = -10^{-3} - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,006x^3 + 0,079x^2 + 0,470x$	0,999
	873	$y = -10^{-3} - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,083x^2 + 0,562x$	0,998
0,010	673	$y = -10^{-1} - 06x^5 - 10^{-2} - 05x^4 + 0,001x^3 - 0,069x^2 + 1,266x$	0,995
	773	$y = -10^{-1} - 06x^4 + 0,001x^3 - 0,055x^2 + 1,336x$	0,998
	873	$y = -10^{-1} - 06x^5 - 10^{-2} - 05x^4 + 0,002x^3 - 0,090x^2 + 1,832x$	0,998
0,050	673	$y = -10^{-5} - 05x^4 + 0,001x^3 - 0,070x^2 + 1,939x$	0,988
	773	$y = -10^{-4} - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,057x^2 + 1,482x$	0,999
	873	$y = -10^{-2} - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,003x^3 - 0,011x^2 + 2,047x$	0,999
0,100	673	$y = -10^{-1} - 05x^4 + 0,000x^3 - 0,044x^2 + 1,100x$	0,991
	773	$y = -10^{-3} - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,005x^3 + 0,044x^2 + 0,870x$	0,999
	873	$y = -10^{-2} - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,003x^3 + 0,015x^2 + 1,111x$	0,999
0,500	673	$y = -10^{-3} - 05x^4 + 0,000x^3 - 0,035x^2 + 1,014x$	0,986
	773	$y = -10^{-5} - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,009x^3 + 0,109x^2 + 0,447x$	0,998
	873	$y = -10^{-4} - 06x^5 + 0,000x^4 - 0,007x^3 + 0,081x^2 + 0,659x$	0,999

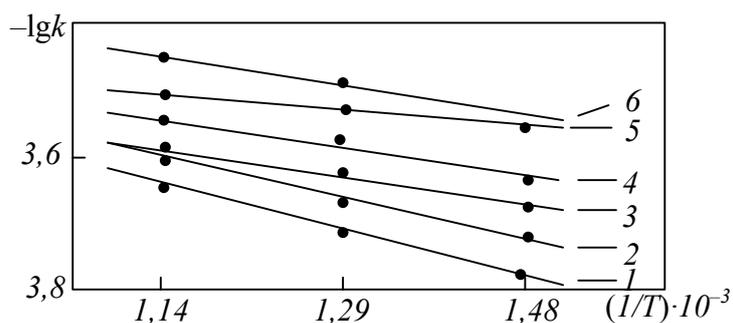


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от параметра  $1/T$  для алюминиевого сплава АЖ 2.18 без стронция (1) и сплава, модифицированного стронцием в количестве 0,005 % (2), 0,01 % (3), 0,05 % (4), 0,10 % (5), 0,50 % (6)

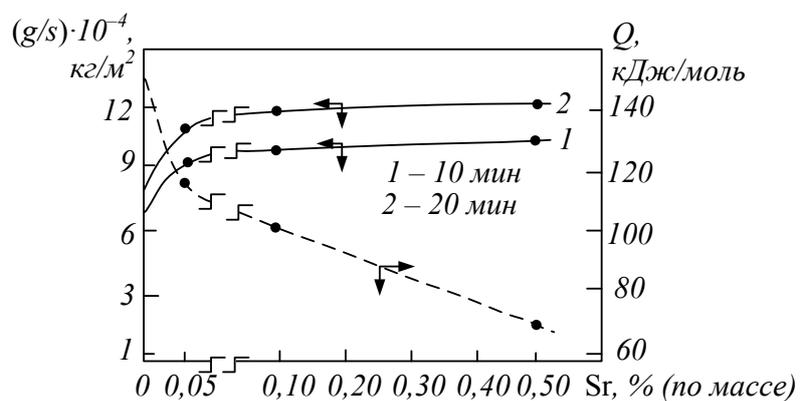


Рис. 3. Изохроны окисления сплава АЖ 2.18 с стронцием при 673 К

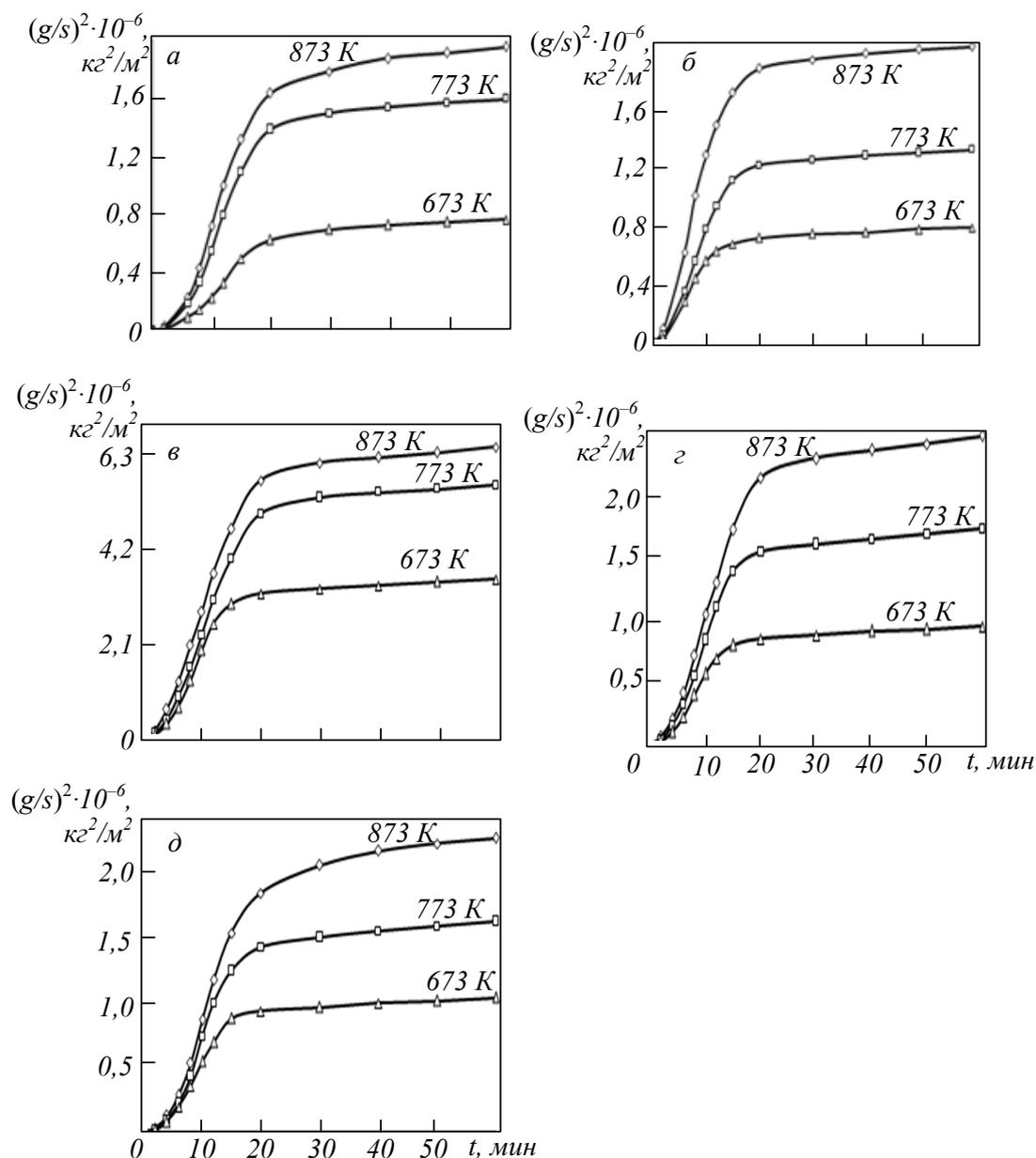


Рис. 4. Квадратичные кривые окисления алюминиевого сплава АЖ 2.18 без стронция (а) и со стронцием в количестве 0,005 % (б), 0,01 % (в), 0,05 % (г) и 0,5 % (д)

6. Пулотов П.Р., Эшов Б.Б., Ганиев И.Н., Норова М.Т. Окисление промышленного сплава АМгЗ с добавками редкоземельных металлов // Изв. АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим., геол. и технич. наук. 2017. № 4 (169). С. 85 – 90
7. Одинаева Н.Б., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Сафарова Ф.Р., Максудов М. Высокотемпературное окисление сплава Zn + 0,5 % Al, легированного галлием, в твердом состоянии // Доклады АН Республики Таджикистан. 2018. Т. 61. № 6. С. 583 – 587.
8. Сафарова Ф.Р., Ганиев И.Н., Одинаева Н.Б., Обидов З.Р. Кинетика окисления сплава Zn5Al, легированного галлием, в твердом состоянии // Доклады АН Республики Таджикистан. 2018. Т. 61. № 7-8. С. 669 – 673.
9. Отаджонова С.Э., Ганиева И.Н., Махмудова М., Махмадизода М.М. Влияние стронция на кинетику окисления сплава АК1 в твердом состоянии // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2018. № 4 (44). С. 64 – 69.
10. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Сангов М.М. Влияние кальция на кинетику окисления сплава АК 12М2, в твердом состоянии // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2018. № 4. С. 130 – 138.
11. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Азимов Х.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ 2.18 с кальцием // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. 2018. № 4. С. 214 – 220.
12. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Irene Calliari, Бердиев А.Э., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6 % Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии // Металлы. 2018. № 1. С. 34 – 40.
13. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6 % Li, модифицированного церием // Металлы. 2018. № 3. С. 33 – 38.
14. Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Эшова Д.Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // Металлы. 2018. № 3. С. 39 – 47.

© 2019 г. Дж.Х. Джайлоев, И.Г. Ганиев,  
Н.И. Ганиева, У.Ш. Якубов,  
А.Х. Хакимов  
Поступила 26 августа 2019 г.