

УДК 669.715.620.193

Р.Х. Саидов, И.Н. Ганиев, А.Э. Бердиев, Д.Б. Эшова

Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

Российско-Таджикский (Славянский) Университет, г. Душанбе

ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Al_4Sr В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Алюминиевые сплавы широко применяются в различных отраслях промышленности в качестве материала для деталей машин и механизмов самых разных назначений – от бытовой техники до летательных аппаратов. Однако многие машины и механизмы при этом подвержены значительным нагрузкам: удару, циклическому изменению температуры, вибрации и т.п. Учитывая вышеизложенное, при конструировании деталей и механизмов необходимо всестороннее изучение свойств этих сплавов [1 – 3].

В настоящее время алюминий и его сплавы по объемам производства и потребления занимают второе место после стали. Производство алюминия и его сплавов в последние годы развивается опережающими темпами. Это связано с его уникальными свойствами, среди которых в первую очередь следует отметить высокую прочность в сочетании с малой плотностью; удовлетворительную коррозионную стойкость; хорошую способность к формоизменению путем литья, давления и резания; способность к нанесению защитных и декоративных покрытий; сварку, пайку и т.д. [4].

Настоящая работа посвящена установлению кинетических и энергетических параметров процесса высокотемпературного окисления сплава Al_4Sr , легированного кремнием, титаном, магнием, скандием и неодимом, в жидком состоянии. Для исследования кинетики окисления были получены сплавы массой 100 г в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1.3.1/16 ИЗ в атмосфере гелия под избыточным давлением 0,5 МПа в тиглях из оксида алюминия. Взвешивание шихты проводили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0,1 \cdot 10^{-6}$ кг. В случае отклонения массы шихты от массы полученного сплава более чем 2 % плавку повторяли. В качестве объекта исследования использовали алюминий марки А95 (ГОСТ 11069–2001); стронций металлический СтМ1; кремний кристаллический (ГОСТ 25347–82); алюминий-титановую легатуру (5 % Ti, ГОСТ 26492–85); магний металлический

(ГОСТ 804–93); промышленную легатуру на основе алюминия, содержащую 2,5 % (по массе) скандия; неодим НМ-2 (ТУ 48-40-205–72) [5, 6].

Изучение кинетики процесса окисления сплавов проводилось методом термогравиметрии с использованием установки, принцип работы которой описан ранее [7 – 10]. Зная истинную скорость окисления $K = g/(s \cdot t)$ при различных температурах, здесь g – вес металла, кг, s – поверхность, m^2 , g/s – удельная прирост веса образцов при их окислении, $кг/м^2$; t – время, мин, можно определить кажущуюся энергию активации по уравнению Аррениуса:

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (1)$$

Используя зависимость $\lg K$ от $-1/T$, можно определить значение кажущейся энергии активации.

Относительная ошибка в определении K складывается из суммы относительных ошибок:

$$\Delta K / K = \Delta g / g = (\Delta s / s)^2 + \Delta t / t. \quad (2)$$

Рассмотрим каждое слагаемое в отдельности. Точность взвешивания определяли по формуле

$$\Delta g / g = \Delta G / 9,0 \cdot 100 + 0,0001_{\text{тв}} / 9,0 \cdot 100 + 0,0001_{\text{тв}} / 100 + \Delta L;$$

здесь ΔL – ошибка, учитывающая испарение металла в процессе эксперимента.

Величина $0,0001_{\text{тв}}$ (числитель второго и третьего слагаемых) представляет ошибку при взвешивании образца до и после опыта на аналитических весах; Δg – точность взвешивания пружинных весов в процессе эксперимента, или их чувствительность, определяемая путем калибровки весов вместе с подвеской, платиновой нитью и тиглем с навеской. Одно-

временно весы проверяли на постоянство модуля упругости пружин (число витков $W = 20$):

$$W = 20 \text{ витков, } w = 0,05 \cdot 10^{-2} \text{ м.}$$

$$\begin{aligned} & \text{Схема калибровки: } gm + a \\ & gm + a + k\Delta h, \\ & gm + 3a, \\ & gm + 3a - k\Delta h, \\ & gm + na, \\ & gm + na - k\Delta h; \end{aligned}$$

здесь gm – вес всей системы, k – постоянная добавка груза ($0,020 \cdot 10^{-3}$ кг/м); Δh – увеличение длины пружины, которая фиксируется с помощью катетометра КМ-8 с ценой деления $0,10 \cdot 10^{-3}$ м.

Отсчет проводили по перемещению указателя, укрепленного на нижнем конце пружины. Чувствительность (ΔG) отградуированных весов по приведенной схеме для нагрузок до $15 \cdot 10^{-3}$ кг составила $0,0001 \cdot 10^{-3}$ кг. Ошибка ΔL для каждого металла имеет свою величину и оценивается следующим образом: металл нагревается до нужной температуры и выдерживается в атмосфере очищенного от кислорода и влаги инертного газа, а затем по разности веса металла до и после нагрева определяется потеря его веса.

Вычисление поверхности реагирования проводилось с помощью катетометра КМ-8, имеющего пределы измерения $0 \div 0,5$ м. При точности измерений $\pm 0,000030$ м и с учетом шероховатости погрешность составляет $\pm 1,9$ %.

Следующий член $\Delta t/t$ выражения (2) мал по величине:

$$\Delta t/t = 1/3600 \cdot 100 = 0,027 \%,$$

поэтому при расчетах может не учитываться.

Температуру замеряли платиноплатинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности расплава. Точность измерения температуры принимали равной ± 2 К. Ошибка в измерениях составила

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0,22 \, \%.$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2) составляет

$$\Delta g/g = (2,71)^2 + (1,5)^2 + 0,027 = 9,62 \, \%.$$

Исследование фазового состава образующихся пленок проводилось методом инфракрасной спектроскопии; ИК-спектры снимались на двулучевом инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Результаты исследования представлены на рис. 1 – 4 и в табл. 1 и 2.

Кинетику окисления сплавов системы $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Si}$ исследовали на тройных сплавах, содержащих 2, 16, 20, 30 % (ат.) кремния. Кинетические кривые окисления при 1373 и 1473 К, приведенные на рис. 1, показывают, что процессы окисления тройных сплавов подчиняются параболическому закону. Константы скорости окисления имеют порядок $10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Т а б л и ц а 1

Результаты обработки кривых окисления сплава Al_4Sr , легированного кремнием, магнием и титаном, в жидком состоянии

Содержание элемента, % (ат.), в сплаве Al_4Sr	Температура окисления, К	Уравнения кривых окисления	R^2
0	1373	$y = -4\text{E-}08x^4 + 2\text{E-}05x^3 - 0,0017x^2 + 0,0509x$	1,000
2,0 Si		$y = -5\text{E-}07x^4 + 5\text{E-}05x^3 - 0,0022x^2 + 0,0494x$	1,000
16,0 Si		$y = 7\text{E-}06x^3 - 0,0006x^2 + 0,0204x$	0,998
20,0 Si		$y = 9\text{E-}06x^3 - 0,0008x^2 + 0,0252x$	0,994
30,0 Si		$y = -8\text{E-}07x^4 + 1\text{E-}04x^3 - 0,0041x^2 + 0,0768x$	1,000
0	1473	$y = 1\text{E-}05x^3 - 0,0013x^2 + 0,0494x$	1,000
7,8 Mg		$y = 2\text{E-}05x^3 - 0,0014x^2 + 0,0428x$	1,000
12,2 Mg		$y = 2\text{E-}05x^3 - 0,0017x^2 + 0,0565x$	0,997
22,1 Mg		$y = 1\text{E-}05x^3 - 0,0013x^2 + 0,0494x$	0,999
0	1473	$y = 1\text{E-}05x^3 - 0,0013x^2 + 0,0494x$	1,000
0,4 Ti		$y = 8\text{E-}06x^3 - 0,0011x^2 + 0,042x - 0,0043$	0,993
0,8 Ti		$y = 2\text{E-}05x^3 - 0,0015x^2 + 0,0512x$	0,999
1,5 Ti		$y = 2\text{E-}05x^3 - 0,002x^2 + 0,0702x$	0,996

Примечание: E – экспоненциальная запись действительного члена; $y = (g/s)^2$; x – время; R – коэффициент корреляции.

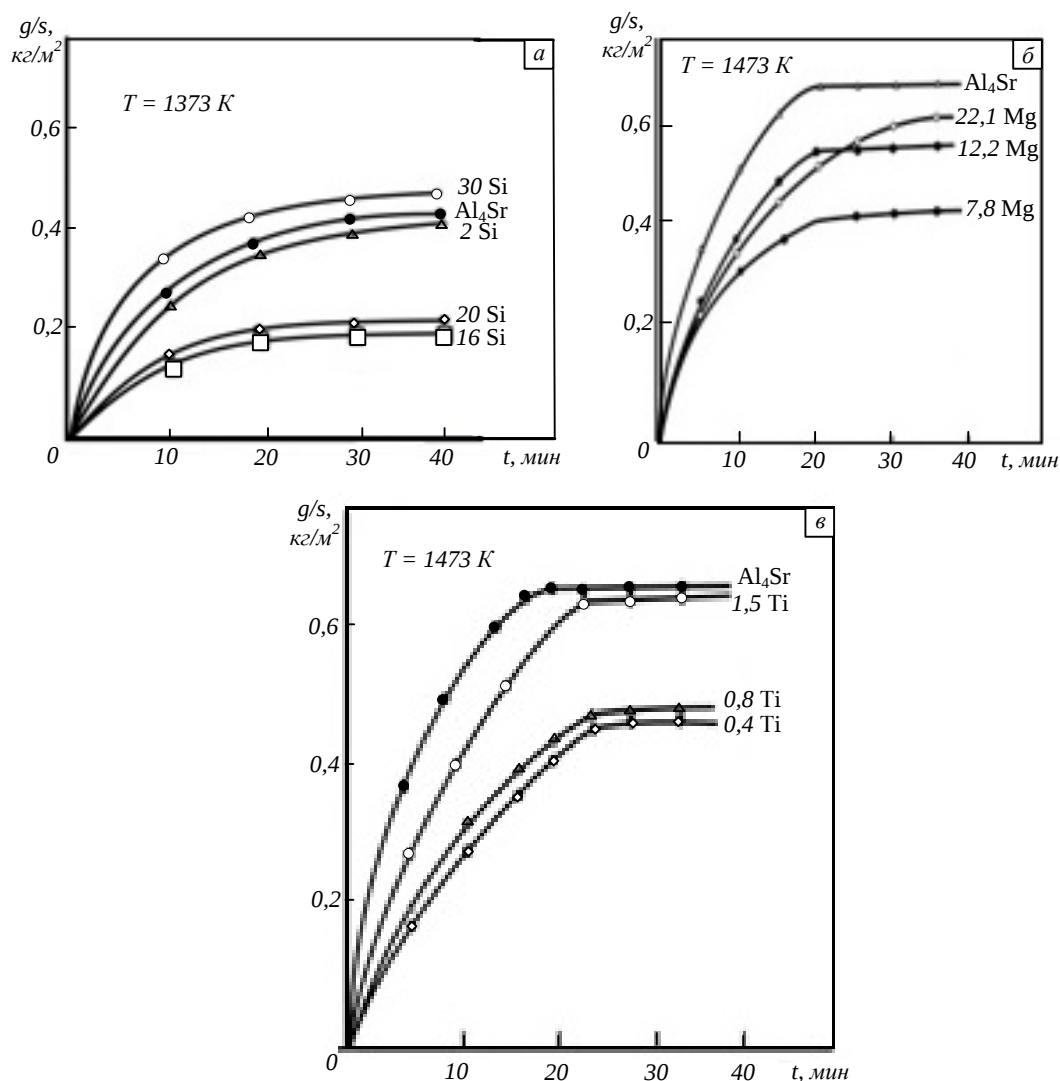


Рис. 1. Кинетические кривые окисления сплава Al_4Sr , легированного кремнием (а), магнием (б) и титаном (в), в жидком состоянии (цифры у кривых обозначают содержание элементов в сплаве Al_4Sr , % (ат.))

На рис. 2 приведены изохроны окисления сплавов систем Al_4Sr –Si (Mg, Ti) при температуре окисления 1373 К. При увеличении содержания кремния от 2 до 16 % (ат.) в исходном сплаве Al_4Sr его скорость окисления уменьшается, а дальнейший рост концентрации кремния приводит к увеличению скорости

окисления (рис. 2, а). Из рис. 2, б видно, что добавки титана к сплаву Al_4Sr при температуре 1373 К несколько снижают скорость его окисления. Разное влияние добавок кремния на характер окисления сплава Al_4Sr объясняется их растворимостью в данной фазе.

Т а б л и ц а 2

Частоты в ИК- спектрах продуктов окисления сплавов систем Al_4Sr –Si (Ti, Mg, Sc, Nd)

Содержание легирующего компонента в Al_4Sr , % (ат.)	Частоты, см^{-1}
16,0 Si	410,420, 510
30,0 Si	400,420, 430, 640, 810, 1080
0,4 Ti	400
1,46 Ti	400,460
7,8 Mg	400,410,420
22,1 Mg	400
0,5 Sc	510, 780, 860, 1040
0,01 Nd	400, 420
0,14 Nd	400, 1140

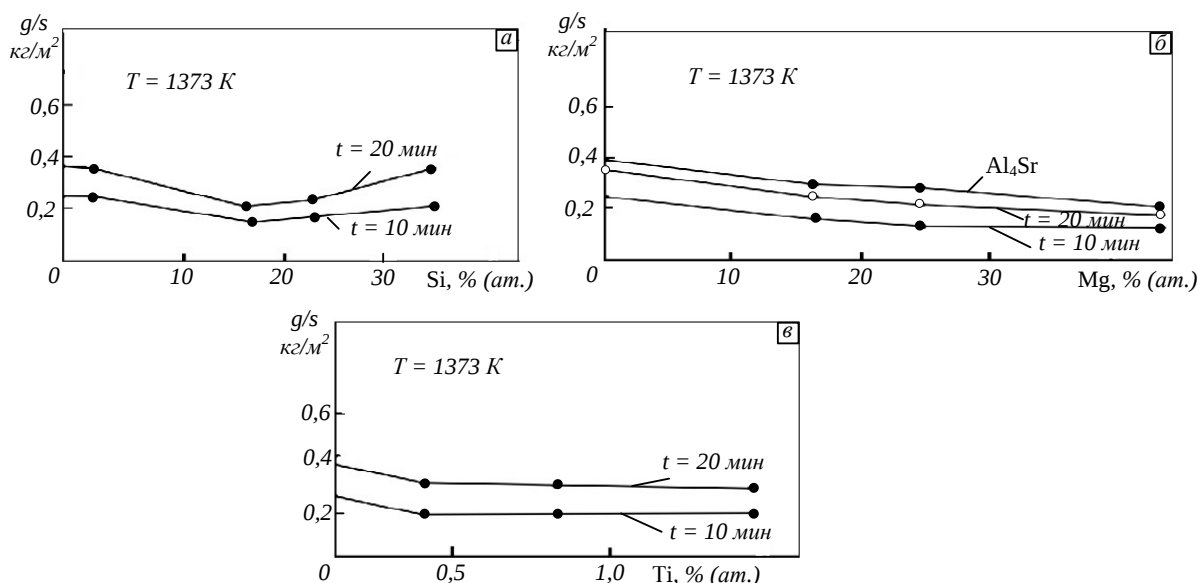


Рис. 2. Изохроны окисления сплава Al_4Sr , легированного кремнием (а), магнием (б) и титаном (в), в жидком состоянии (на кривых показана продолжительность времени окисления)

Аналогичный характер (механизм) окисления наблюдается в тройных сплавах системы $\text{Al}_4\text{Sr-Mg}$ (рис. 1, б). При этом содержание магния в сплаве Al_4Sr составляло 7,8, 12,2 и 22,1 % (ат.). Можно отметить, что легирование сплава Al_4Sr магнием приводит к некоторому снижению скорости окисления (рис. 1, б и рис. 2, б). При этом чем больше магния в сплаве, тем более растянут начальный этап окисления, который характеризует окисление сплавов в течение первых 10 – 30 мин от начала процесса. Значение константы скорости окисления этих сплавов находится в пределах $2,5 \cdot 10^{-4} \div 6,6 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычисленные значения кажущейся энергии активации сплавов составляют 152,8 – 143,3 кДж/моль. Из этих данных следует, что окисление сплавов протекает с большими энергетическими затратами.

Изохроны окисления сплавов системы $\text{Al}_4\text{Sr-Mg}$ (рис. 2, б) показывают, что добавки магния несколько снижают скорость окисления исходного сплава.

Кинетика окисления сплава Al_4Sr , легированного титаном, исследована на сплавах, содержащих 0,4, 0,8 и 1,5 % (ат.) титана. Кинетические кривые окисления приведены на рис. 1, в. Расчеты кривых окисления и их математические модели свидетельствуют, что окисление тройных сплавов $\text{Al}_4\text{Sr-Ti}$ подчиняется параболическому закону (табл. 1). Константы скорости окисления при температуре 1473 К находятся в пределах $(2,5 \div 5,0) \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычисленные значения энергии активации составляют 127,4 – 92,2 кДж/моль. Отмечается увеличение скорости окисления с повышением температуры.

Оптимальным является содержание 0,4 % (ат.) титана, дальнейшее увеличение его при этой температуре практически не влияет на скорость окисления (см. табл. 1).

На рис. 3 приведены кривые окисления сплавов систем $\text{Al}_4\text{Sr-Sc}$ и $\text{Al}_4\text{Sr-Nd}$, которые установлены при температурах 1373 и 1423 К. Истинная скорость окисления, определенная для начального участка указанных кривых для сплавов $\text{Al}_4\text{Sr-Sc}$ лежит в интервале $(1,25 \div 3,33) \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а для сплавов системы $\text{Al}_4\text{Sr-Nd}$ составляет $(1,1 \div 2,77) \cdot 10^{-5} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Исследования проведены в интервале температур 1373 – 1473 К. Отмечается повышение скорости окисления с увеличением температуры. Почти для всех сплавов отсутствует начальный участок формирования пленки, характеризующийся быстрыми скоростями окисления. По-видимому, образующаяся оксидная пленка обладает защитными свойствами, и процесс окисления протекает по механизму тонких пленок. Кажущаяся энергия активации сплавов указанных систем свидетельствует о том, что с увеличением содержания добавок легирующих элементов энергия активации повышается для сплавов со скандием от 174 до 191,1 а для сплавов с неодимом от 140,1 до 143,3 кДж/моль (рис. 3).

Отмечается тенденция к снижению скорости окисления исходного сплава с увеличением в нем содержания легирующего компонента. При этом добавки легирующего компонента от 0,04 до 0,9 % (ат.) скандия и 0,01 – 0,3 % (ат.) неодима почти в 2 – 2,5 раза уменьшают скорость окисления исходного сплава соответственно при температурах 1373 и 1423 К. Оптимальная концентрация легирующего компо-

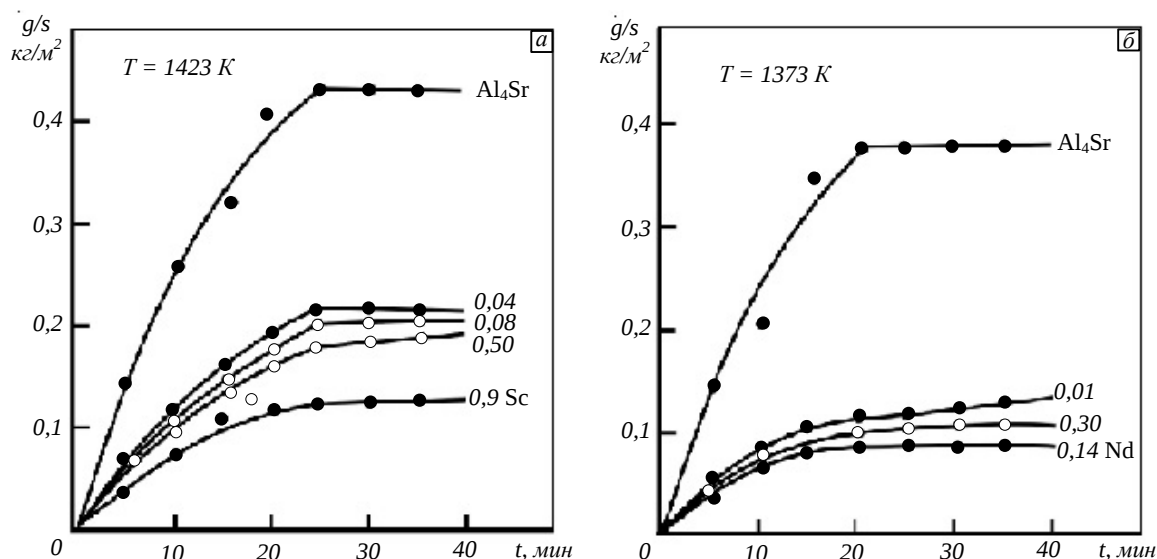


Рис. 3. Кинетические кривые окисления сплавов систем $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Sc}$ (а) и $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Nd}$ (б) в жидком состоянии (цифры у кривых обозначают содержание РЗМ в сплаве Al_4Sr , % (ат.))

нента составляет 0,4 % (ат.) Sc и 0,14 % (ат.) Nd (рис. 3).

Изохроны окисления сплава Al_4Sr со скандием и неодимом, представленные на рис. 4, показывают, что даже незначительные количества ($< 0,05$ % (ат.)) скандия и неодима резко уменьшают скорость окисления исходного сплава, что объясняется характером их растворения в нем, а также фазовым составом образующихся оксидных фаз при окислении. Дальнейший рост концентрации скандия и неодима в сплаве Al_4Sr незначительно влияет на его скорость окисления (рис. 4).

Образующиеся продукты окисления вышеперечисленных тройных сплавов исследовали методом ИК-спектроскопии. Частоты ИК-спектров продуктов окисления сплавов пред-

ставлены в табл. 2. Состав компонентов пленки определяется составом окисляемых сплавов.

Полоса поглощения при 510 см^{-1} в ИК-спектрах продуктов окисления сплавов систем $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Si}$ и $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Sc}$ относится к оксиду Al_2O_3 , а при 780 см^{-1} – к фазе $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Видимо, в тройной системе $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Nd}$ в образующейся при окислении пленке преобладает фаза SrNdAlO_7 , которая характеризуется высокими защитными свойствами.

В табл. 2 приведены параметры частот в ИК-спектрах продуктов окисления тройных сплавов алюминия со стронцием и кремнием (титаном, магнием, скандием, неодимом). В продуктах окисления всех исследованных сплавов встречаются фазы SrO (частота при 400 см^{-1}) и в некоторых – $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (частоты при 640 и 810 см^{-1}).

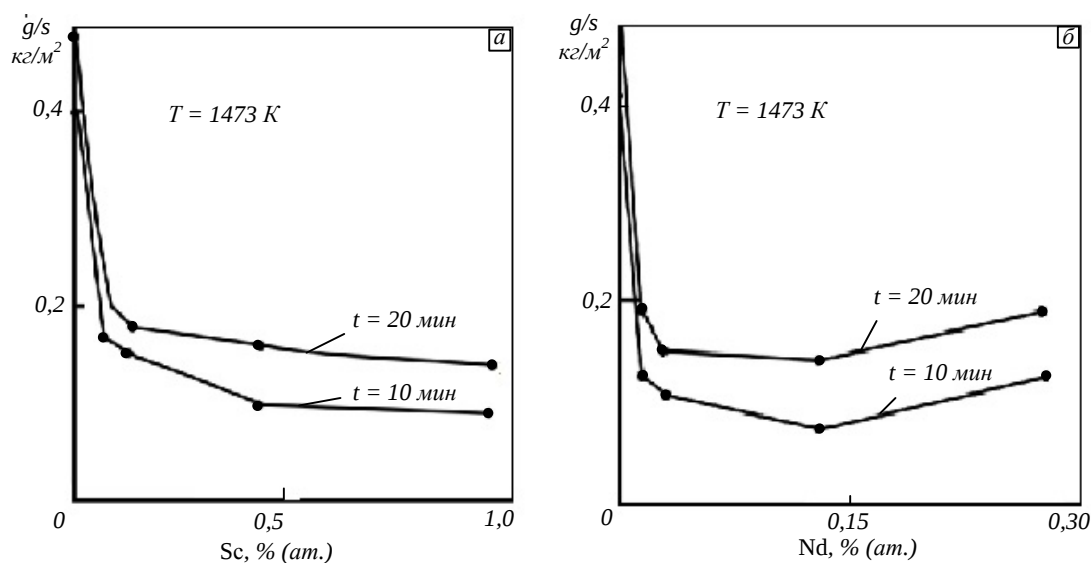


Рис. 4. Изохроны окисления сплавов систем $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Sc}$ (а) и $\text{Al}_4\text{Sr}-\text{Nd}$ (б) в жидком состоянии

Выводы. Термогравиметрическим методом исследовано влияние добавок кремния, магния, титана, скандия и неодима на кинетику окисления интерметаллического сплава состава Al_4Sr в жидком состоянии. Показано, что добавки кремния, магния и титана незначительно уменьшают скорость окисления исходного сплава, а добавки скандия и неодима в небольших количествах ($< 0,05$ % (ат.)) резко уменьшают скорость окисления сплава Al_4Sr . Получены модели кривых окисления сплавов при различных температурах и с их помощью установлено, что окисление сплавов подчиняется параболическому закону, так как в уравнении окисления сплавов $y = Kt^n$ значение n изменяется от 2 до 4. ИК- спектроскопическим методом качественно определен фазовый состав образующихся при окислении сплавов продуктов окисления и показано, что они включают как оксиды простых составов (Al_2O_3 , SrO), так и сложных типа $SrNdAlO_7$, $SrO \cdot Al_2O_3$ и т.д.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. То м а ш о в И.Д., Ч е р н о в а Г.Л. Коррозия и коррозионностойкие сплавы. – М.: Металлургия, 1973. – 232 с.
2. Г а н и е в И.Н., П а р х у т и к П.А., В а х а б о в А.В., К у п р и я н о в а И. Модифицирование силуминов стронцием. – Минск: Наука и техника, 1986. – 140 с.
3. Б е р д и е в А.Э., Г а н и е в И.Н., Г у л о в С.С. Силумины, модифицированные элементами подгруппы германия и стронция. Германия: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 152 с.
4. С и н я в с к и й В.С., В а л ь к о в В.Д., К а л и н и н В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.:Металлургия, 1986. – 368 с.
5. Б е л о у с о в а Н.В., А р х и п о в а Е.О., С а м о й л о А.С. Кинетика окисления расплавов Bi-Al в кислород-аргоновой смеси // Расплавы. 2008. № 3. С. 13 – 17.
6. Л е п и н с к и х В.М., К и с е л е в В.И. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом газовой фазы // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51 – 54.
7. Б е р д и е в А.Э., Г а н и е в И.Н., Г у л о в С.С., С а н г о в М.М. Особенности окисления сплава АК7М2, легированного германием в твердом состоянии // Изв. вуз. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 3. С. 28 – 30.
8. И б р о х и м о в Н.Ф., Г а н и е в И.Н., Б е р д и е в А.Э., Г а н и е в а Н.И. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава АМг2 в твердом состоянии // Металлы. 2015. № 4. С. 15 – 19.
9. Д е н и с о в В.М., И с т о м и н С.А., Б е л о у с о в а Н.В., Д е н и с о в а Л.Т., П а с т у х о в Э.А. Серебро и его сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 368 с.
10. А р с е н ь е в Б.А., К о в б а Л.С., Б а г д а с а р о в Х.С. Химия редких элементов. – М.: Наука, 1983. – 164 с.

© 2016 г. Р.Х. Саидов, И.Н. Ганиев,
А.Э. Бердиев, Д.Б. Эшова
Поступила 22 ноября 2016 г.

Ш.А. Назаров¹, И.Н. Ганиев², Н.И. Ганиева²

¹Технологический университет Таджикистана

²Институт химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА $Al+6\%Li$, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИТТРИЕМ

Различные отрасли современного машиностроения, в частности аэрокосмическая, судостроительная и другие, требуют применения металлов и сплавов с высоким комплексом физико-механических и технологических

свойств. Указанные материалы ответственного назначения можно получать с помощью современных технологических процессов выплавки и литья как фасонного, так и заготовительного [1].