

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].

Разработка новых композиций алюминиевых сплавов пониженной плотности, повышенных жесткости и прочности в сочетании с высокими ресурсными характеристиками, а также технологических параметров получения полуфабрикатов из них в условиях промышленного производства является актуальной задачей. Алюминиево-литиевые сплавы разрабатывались главным образом для снижения веса воздушного судна и аэрокосмических конструкций. Изначально предполагалось, что новая группа алюминиево-литиевых сплавов заменит обычные алюминиевые сплавы и таким образом непосредственно будет достигнута экономия веса изделия [2, 3].

Повышенный интерес к легированию алюминиевых сплавов литием (самым легким из металлов с плотностью $\sim 0,54 \text{ г/см}^3$) обусловлен тем, что каждый процент лития снижает плотность алюминия на 3 %, повышает модуль упругости на 6 % и обеспечивает в сплавах значительный эффект упрочнения после закалки и искусственного старения [4].

Алюминий, прежде всего, является «летающим» металлом. Его большая антикоррозионная стойкость является следствием появления на поверхности металла тончайшей и очень плотной оксидной пленки, которая взаимодействует с окружающей атмосферой и защищает металл от дальнейшего окисления [5].

В системе литий–иттрий имеет место несмешиваемость в жидком состоянии, которая незначительно распространяется в глубь тройной системы алюминий–литий–иттрий примерно до 5 % Al (ат.). С алюминиевым твердым раствором в равновесии находятся интерметаллиды Al_3Y и AlLi . Соединение Al_2Y находится в равновесии с литием и интерметаллидами системы алюминий–литий. Двухфазное равновесие имеет место между интерметаллидами AlLi и Al_3Y . Тройных соединений в системе алюминий–литий–иттрий не обнаружено [6, 7].

Хорошо известно, что редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются в качестве легирующих добавок для улучшения свойств черных металлов [8] и алюминиевых сплавов [9,10]. Широко распространено мнение, что РЗЭ могут повысить прочность алюминиевого сплава путем ингибирования кристаллизации [11], измельчении зерна [12]. Однако металлы и сплавы, в частности алюминиевые, как в стадии производства, так и при эксплуатации в виде изделий, конструкций и оборудования, подвержены окислению. Окисление приводит к преждевременному износу и разрушению конструкций и оборудования, потере их функцио-

нальных характеристик, что связано с огромными экономическими затратами. В этой связи изучение окисления алюминиевых сплавов представляется весьма актуальным как для теории металловедения, так и для практики [13].

Материалы и методика исследования

Для приготовления сплавов использовали алюминий марки А995 (ГОСТ 110669–74), литий–ЛЭ1, иттрий–ИТ М-1 ТУ (ГОСТ 48-4-208–72). Содержание иттрия в сплавах составляло 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 % (по массе).

Сплавы были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16 ИЗ в атмосфере гелия под избыточным давлением 0,5 МПа. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом, а также взвешиванием образцов до и после сплавления. Кроме того, состав и структуру сплавов контролировали с помощью электронного микроскопа SEM серии STEREOSCAN 440 (Англия) и HITACHI 3600N (Япония). В дальнейшем исследованию подвергались сплавы, у которых разница в массе до и после сплавления не превышала 2 – 3 % (отн.). Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава $\text{Al} + 6 \text{ \% Li} + 0,5 \text{ \% Y}$ (по массе) на упомянутом электронном микроскопе приведены на рис. 1, в табл. 1 и показывают их совпадение с составом шихты за исключением небольшого отклонения от заданного состава по литию (5,96 % (по массе)). Результаты исследования микроструктуры сплавов приведены на рис. 2. Как видно, небольшие добавки иттрия, оказывая модифицирующее влияние, значительно измельчают структуру эвтектики ($\alpha - \text{Al} + \text{AlLi}$). Так как сплав $\text{Al} + 6 \text{ \% Li}$ имеет эвтектический состав (эвтектика $\alpha - \text{Al} + \text{AlLi}$ кристаллизуется при 602°C и 6,1 % Li (по массе)), в его структуре наряду с кристаллизацией эвтектики наблюдается первичное выделение алюминиевого твердого раствора. Это хорошо видно из рис. 2, а, т.е. у не модифицированного сплава в микроструктуре видны первичные выделения алюминиевого твердого раствора, а у модифицированных иттрием сплавов из-за резкого измельчения структуры трудно различить первичное выделение твердого раствора алюминия на фоне эвтектики ($\alpha - \text{Al} + \text{AlLi}$) (рис. 2, б, в, г, д).

Исследование процесса окисления сплавов проведено методом термогравиметрии, который основан на непрерывном взвешивании образцов. Для проведения исследований была собрана установка, принцип работы которой описан ранее [14, 15].

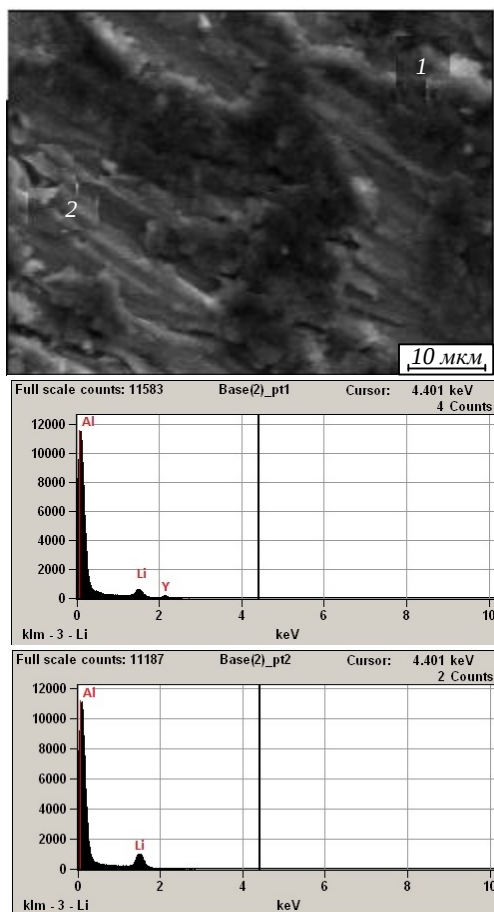


Рис. 1. Микрорентгеноспектральная дифракционная картина анализа сплава Al + 6 % Li + 0,5 % Y.

Цифры «1» и «2» – точки, в которых показан состав при анализе сплава

Тигель с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Температуру поднимали со скоростью 2 – 3 К в минуту. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точки отсчета и в течение нагрева контролировали изменение веса. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета.

Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8.

В опытах использовались тигли из оксида алюминия диам. 18 – 20 мм и высотой 25 – 26 мм. Тигли перед опытом прокаливали при температуре 1273 – 1473 К в окислительной среде в течение 1,5 ч до постоянства массы. Массу исследуемого сплава параллельно контролировали до и после опыта на аналитических весах.

В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакцию поверхность. Затем образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и изучали ее структуру методом микроспектрального анализа на электронном микроскопе SEM.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 3 и 4 представлены кинетические кривые процесса окисления сплава Al + 6 % Li, модифицированного различным количеством иттрия. Кривые окисления как исходного сплава, так и модифицированных иттрием сплавов, в твердом состоянии характеризуются резким повышением удельного (на единицу поверхности) веса образца в начальном периоде окисления с последующим замедлением процесса. Процесс окисления завершается к 20 – 25 мин, так как после этого не наблюдается заметного изменения веса образца. Это в свою очередь объясняется формированием защитной оксидной пленки на поверхности образцов, что затрудняет доступ кислорода к поверхности реагирования. Модифицированные иттрием сплавы имеют низкую окисляемость по сравнению с исходным сплавом и характеризуются ростом кажущейся энергии активации от 35,2 кДж/моль для исходного сплава до 85,3 кДж/моль для сплава с 0,5 % (по массе) иттрия. При этом истинная скорость окисления

Т а б л и ц а 1

Результаты микрорентгеноспектрального анализа сплава Al + 6 % Li + 0,5 % Y

Образец	Содержание, % (по массе)		
	Li	Y	Al
Base(2)_pt1	5,96	0,45	95,39
Base(2)_pt2	5,97	0,53	95,29
Содержание, % (ат.)			
	Li	Y	Al
Base(2)_pt1	6,10	0,40	93,90
Base(2)_pt2	5,98	0,46	94,02

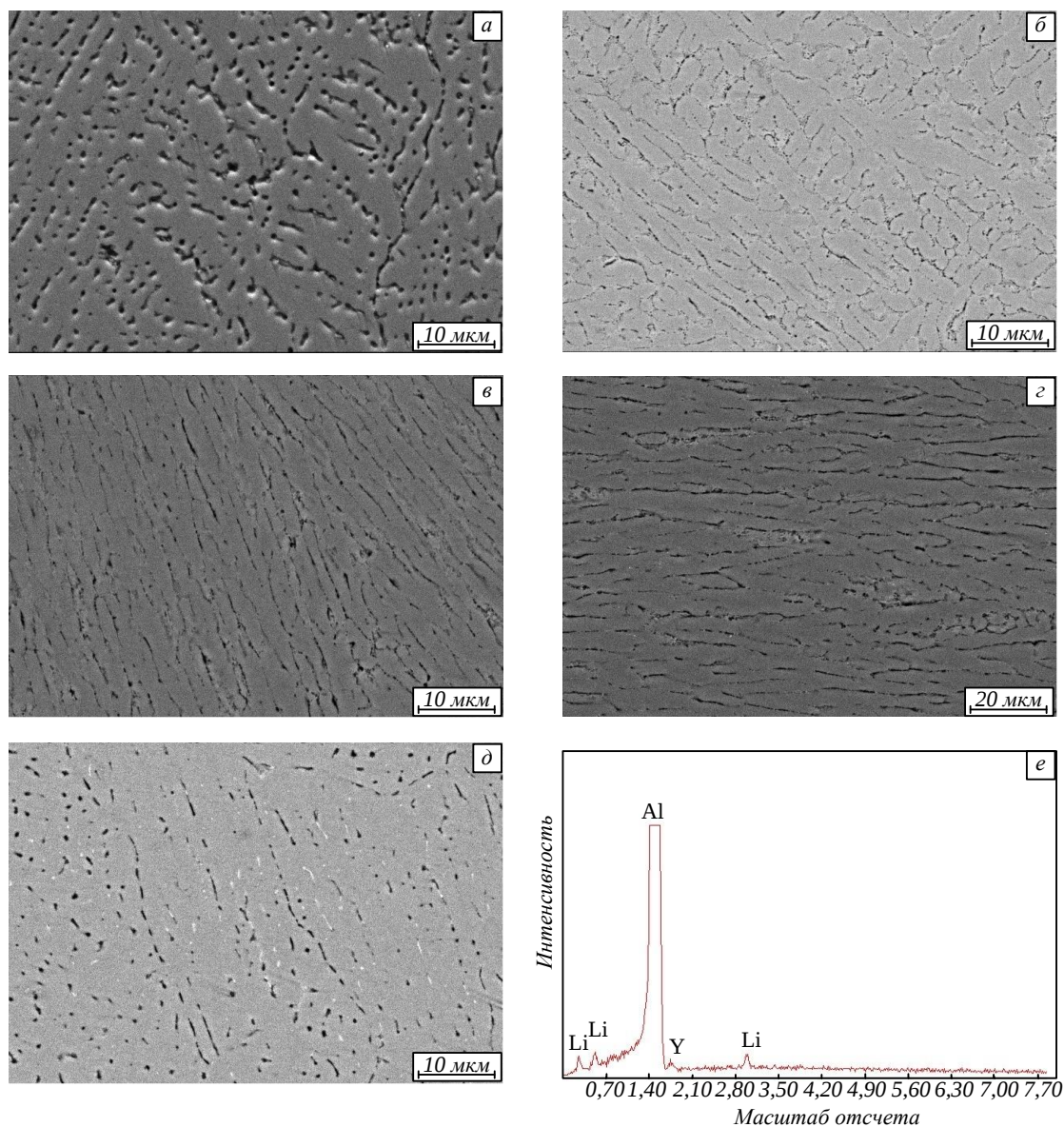


Рис. 2. SEM STEREOSCAN 440 Микроструктура, $\times 400$, сплава Al + 6 % Li (а), содержащего 0,01 % Y (б), 0,05 % Y (в), 0,1 % Y (г), 0,5 % Y (д), и микрорентгено-спектральная дифракционная картина этого сплава (е)

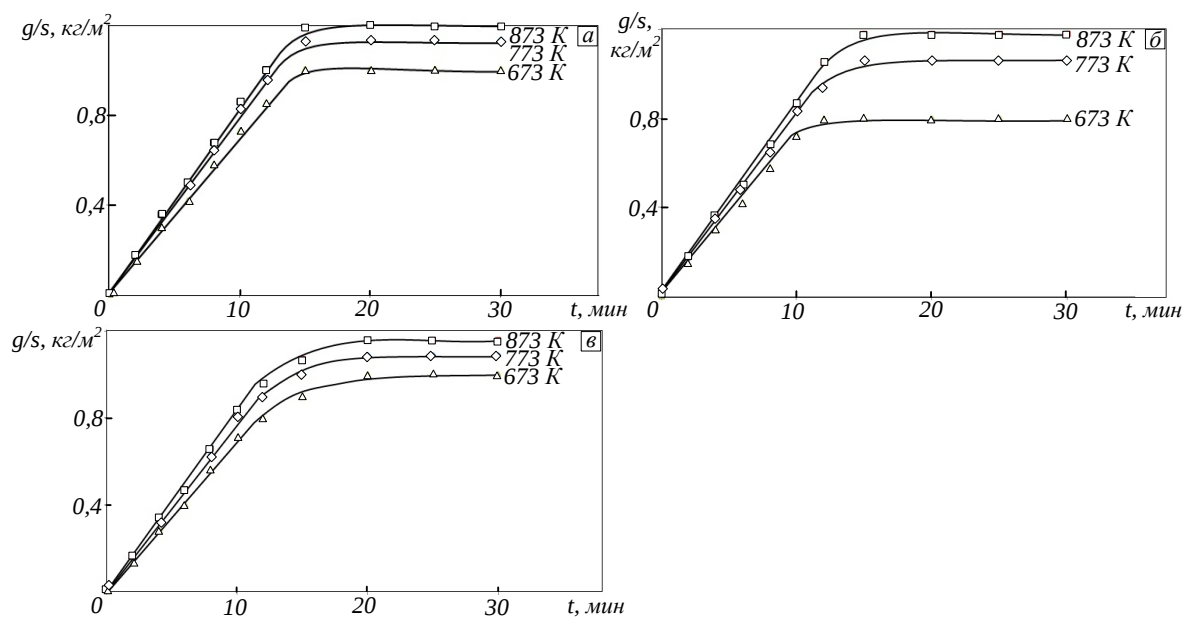


Рис. 3. Кинетические кривые окисления сплава Al + 6 % Li (а), содержащего 0,01 % Y (б) и 0,05 % Y (в)

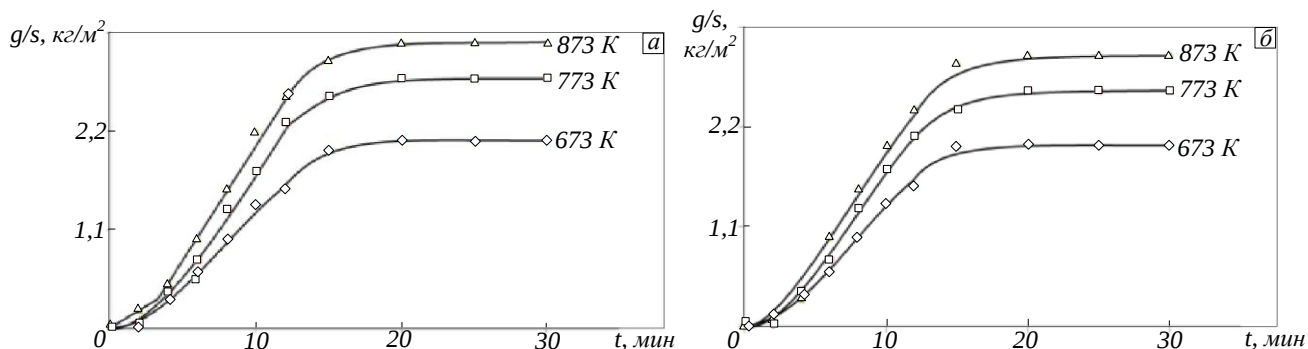


Рис. 4. Квадратичные кинетические кривые сплава Al + 6,0 % Li, легированного 0,10 % Y (a) и 0,50 % Y (б)

уменьшается от $2 \cdot 10^{-4}$ и $3,42 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для исходного сплава при 673 и 873 K соответственно до $1,33 \cdot 10^{-4}$ и $2,86 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при тех же температурах для сплава с 0,5 % иттрия. Повышение температуры независимо от концентрации модифицирующей добавки приводит к росту скорости окисления (см. табл. 2). Окисление сплавов подчиняется параболическому закону, что видно из аналитических зависимостей $y = Kt^n$ (табл. 3).

На рис. 5 приведены изохроны окисления сплава Al+6%Li, модифицированного иттрием при 873 K. Видно, что с ростом содержания иттрия в исходном сплаве Al + 6 % Li увеличение веса сплавов (g/s , кг/м^2) снижается, а

значения кажущейся энергии активации увеличиваются.

В координатах $\lg K - 1/T$ кривые окисления представляются прямыми линиями, по углу наклона которых рассчитаны значения кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов. Как видно, кривая окисления исходного сплава располагается выше кривых окисления легированных сплавов (рис. 6).

Выводы. Оксиды легирующих компонентов (итрий), входят в состав оксидов защищаемого металла, затрудняют диффузию ионов этого металла, тем самым замедляют общий процесс окисления. Если при этом скорость окисления определяется скоростью диффузии, то процесс

Т а б л и ц а 2

Влияние иттрия на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al + 6 % Li (в твердом состоянии)

Содержание иттрия в сплаве Al + 6 % Li, (по массе)	Температура окисления, K	Средняя скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0	673	2,00	35,2
	773	2,63	
	873	3,42	
0,01	673	1,96	38,8
	773	2,45	
	873	3,26	
0,05	673	1,92	42,3
	773	2,31	
	873	3,15	
0,10	673	1,66	60,1
	773	2,10	
	873	3,00	
0,50	673	1,33	85,3
	773	1,95	
	873	2,86	

Результаты обработки кривых окисления сплава Al + 6,0 % Li, легированного иттрием (в твердом состоянии)

Содержание иттрия в сплаве Al + 6,0 % Li, %, (по массе)	Температура окисления, К	Уравнения	R
0	673	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0575x$	0,997
	773	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0048x^2 + 0,0687x$	0,997
	873	$y = 8E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0056x^2 + 0,06x$	0,996
0,01	673	$y = -5E-07x^5 + 4E-05x^4 - 0,0012x^3 + 0,0109x^2 + 0,046x$	0,995
	773	$y = 7E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,0036x^2 + 0,075x$	0,997
	873	$y = 9E-06x^4 - 0,0005x^3 + 0,0061x^2 + 0,0669x$	0,996
0,05	673	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0032x^2 + 0,0602x$	0,999
	773	$y = 5E-06x^4 - 0,0003x^3 + 0,0028x^2 + 0,0739x$	0,998
	873	$y = 6E-06x^4 - 0,0004x^3 + 0,004x^2 + 0,0709x$	0,998
0,10	673	$y = 2E-05x^4 - 0,0015x^3 + 0,0255x^2 + 0,0016x$	0,997
	773	$y = 3E-05x^4 - 0,0022x^3 + 0,0376x^2 - 0,0171x$	0,997
	873	$y = -1E-06x^5 + 0,0001x^4 - 0,0045x^3 + 0,0594x^2 - 0,045x$	0,998
0,50	673	$y = -9E-07x^5 + 9E-05x^4 - 0,0032x^3 + 0,0427x^2 - 0,0562x$	0,997
	773	$y = -2E-06x^5 + 0,0001x^4 - 0,0047x^3 + 0,0598x^2 - 0,0835x$	0,999
	873	$y = -2E-06x^5 + 0,0002x^4 - 0,0055x^3 + 0,0712x^2 - 0,107x$	0,998

П р и м е ч а н и е. E – экспоненциальная запись действительного члена; $y = (g/s)^2$; x – время; R – коэффициент корреляции.

подчиняется временному параболическому закону. Возможно влияние на окисление концентрации легирующего элемента в исходном сплаве. В этом случае имеет место образование интерметаллических фаз с более прочной связью и более высокой температурой плавления. Необходимо учесть также так называемый объемный фактор, т.е. если объем образующего оксида меньше объема металла, тогда можно ожидать получения пористой, не сплошной

пленки оксида. Применительно к случаю изучаемой системы Al+6%Li+Y для определения механизма окисления сплавов (в твердом состоянии) с помощью программы Excel были установлены уравнения кинетических кривых со значением коэффициента корреляции $R = 0,995 \div 0,999$ (табл. 3). Полученные уравнения свидетельствуют о параболическом (но не на всех участках по времени) механизме процесса окисления сплавов.

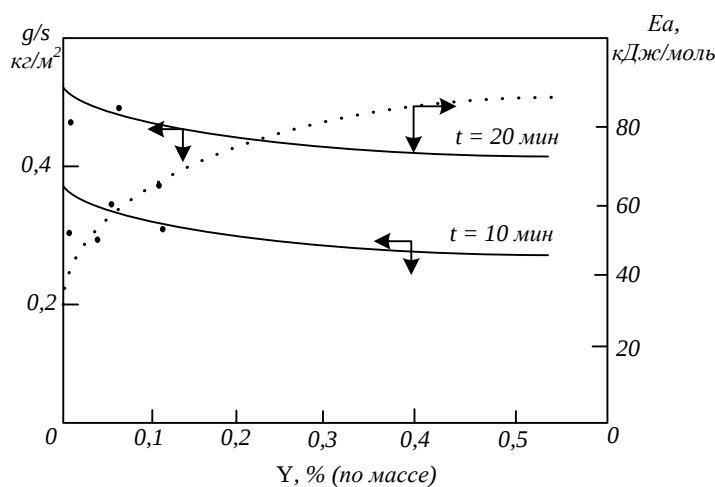


Рис. 5. Изохроны окисления сплава Al + 6,0 % Li, легированного иттрием при 873 К

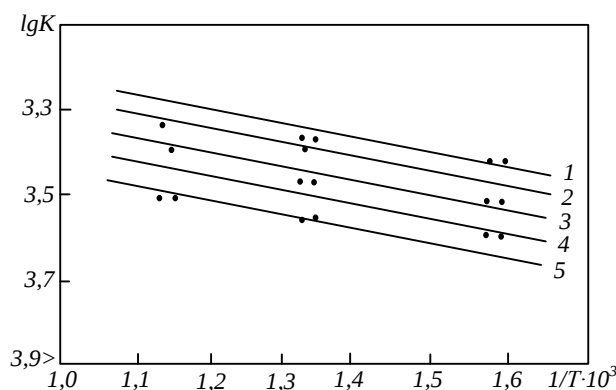


Рис. 6. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для сплава Al + 6,0 % Li (1), легированного иттрием в количестве 0,01 % (2); 0,05 % (3); 0,1 % (4) и 0,5 % (5)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Заббаров Р. Материалы и технологические процессы изготовления заготовок и отливок аэрокосмического назначения: Учебное пособие. – Самара: Изд-во Самарского гос. аэрокосм. ун-та, 2008. – 92 с.
- Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3 – 33.
- Тарасов Ю.М., Антипов В.В. Новые материалы ВИАМ – для перспективной авиационной техники производства ОАО «ОАК» //Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С. 5 – 6.
- Masalski B. Binary Alloy phase Diagrams. London. 1987. Vol.4. 295 p.
- Назаров Ш.А., Ганиев И.Н. и др. Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита NaCl // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2016. Т. 14. № 1. С. 95 – 100.
- Шамсиддинов А.Д., Ганиев И.Н., Кинжеболов В.В., Тыванчук А.Т. Диаграммы фазовых равновесий сплавов систем Al – Li – Sc (Y) при 440 К // Докл. АН Республики Таджикистан. 1992. Т. 35. № 2. С. 45 – 47.
- Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Одинаев Х.О. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами. – Маориф, 2004 – 190 с.
- Wang M.J., Chen L., Wang Z.X. Effect of rare earth addition on continuous heat-
ing transformation of a high speed steel for rolls // J. Rare Earths. 2012. Vol. 30. 84 p.
- Hu X.W., Jiang F.G., Ai F.R., Yan H. Effects of rare earth Er additions on microstructure development and mechanical properties of die-cast ADC12 aluminum alloy // J. Alloys Compd. 2012. Vol. 538. 21 p.
- Stanford N., Atwell D., Beer A., Davies C., Barnett M.R. Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys // Scripta Mater. 2008. Vol. 59. 772 p.
- Chen K.H., Fang H.C., Zhang Z., Chen X., Liu G. // Mater. Sci. Eng. A. 2008. Vol. 426. 497 p.
- Son H.T., Lee J.S., Kim D.G., Yoshimi K., Maruyama K. // J. Alloys Comp. 2009. Vol. 473. 446 p.
- Эшов Б.Б. Физико-химические свойства алюминиевых сплавов с элементами II и III групп периодической таблицы. Автореф. дис. канд. тех. наук. – Душанбе. 2016. С. 2 – 3.
- Иброхимов Н.Ф., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Бердиев А.Э. Влияние празеодима на кинетику окисления сплава AlMg2, в твердом состоянии // Металлы. 2015. № 4. С. 15 – 19.
- Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч. Окисление сплавов системы Al – Ge в жидком состоянии // Расплавы. 2015. № 4. С. 19 – 26.

© 2016 г. Ш.А. Назаров, И.Н. Ганиев
Н.И. Ганиева

Поступила 28 ноября 2016 г.