

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 669.76+542.943

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn55Al С МОЛИБДЕНОМ
В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2023 г. Ш. Г. Раджабова^{а,*}, П. Р. Иброхимов^а, И. Н. Ганиев^а, З. Р. Обидов^а

^аИнститут химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

*e-mail: obidovzr@gmail.com

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 14.07.2022 г.

Принята к публикации 19.07.2022 г.

Приведены результаты исследования кинетики окисления сплава Zn55Al с молибденом в твердом состоянии. В интервале температур 523–623 К установлены кинетические параметры процесса окисления сплавов. Показано, что поведение легированных сплавов третьим компонентом существенно отличается от наблюдаемого при окислении двойного сплава; добавки молибдена в количествах 0.01–0.1 мас. % значительно уменьшают окисляемость сплава Zn55Al. При окислении твердых сплавов на их поверхности образуются защитные оксидные пленки Al_2O_3 , ZnO, $ZnAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot Mo_2O_3$.

Ключевые слова: сплав Zn55Al, термогравиметрический метод, скорость окисления, энергия активации, молибден

DOI: 10.31857/S0044453723020218, **EDN:** EKJIGC

Одна из актуальных задач материаловедения – получение высокотемпературных коррозионно-стойких материалов, предназначенных для длительной эксплуатации в жестких условиях. В последние годы появились работы, посвященные экспериментальному изучению различных свойств сплавов Zn–Al для различных целей эксплуатационного назначения [1–6]. Имеются данные о кинетике окисления этих сплавов, легированных некоторыми металлами, кислородом воздуха [7–10].

В настоящей работе исследовано влияние температуры и легирующей добавки молибдена на кинетику окисления сплава Zn55Al.

Исследовали сплавы бинарных и тройных систем, содержащие 55 мас. % Al (остальное – цинк) в бинарной системе и 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % Mo в тройных системах. Для получения образцов использовали цинк марки “х.ч. (гранулированный)”, алюминий марки “А7” и молибден марки “х.ч.”.

Алюминиевую лигатуру, содержащую 2 мас. % молибдена, предварительно синтезировали в печи СНВЭ-1.3.1/16ИЗ в корундовых тиглях под избыточным давлением инертного газа – гелия.

Сплавы с различным содержанием молибдена получали из цинка, алюминия и алюминиевой лигатуры с молибденом (2 мас. % Mo) под слоем защитного флюса состава NH_4Cl и $ZnCl_2$ (0.1–

0.2% от массы шихты) в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи типа “СШОЛ” в интервале температур 700–850°C.

Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ-200 с точностью 0.1×10^{-4} кг. Образцы диаметром 8 мм и длиной 4 мм изготовляли на установке электроэрозионной резки. Для удаления поверхностного слоя, загрязненного примесями при резке, образцы шлифовали наждачной бумагой и обезжиривали в течение 10–15 с в 10%-ном растворе NaOH. Навеска образца составляла 1.25 г, что обеспечивает погрешность определения изменения массы $\pm 0.5\%$.

Элементный состав сплавов контролировали локальным рентгеноспектральным анализом на сканирующем электронном микроскопе серии NORMAL AIS2100 (Seron Technologies), оснащенном энерго-дисперсионным анализатором INCA (Южная Корея). Точность определения содержания молибдена составляла $\pm 10^{-3}\%$ от измеренной величины. На примере сплава Zn55Al, легированного 0.1 мас. % молибденом, показано соответствие заданного и полученного состава сплава (рис. 1).

Кинетику окисления сплавов в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Исследования проводили на установке, состоящей из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия [11]. Изменение массы сплавов фиксировали по растяжению пружины с помо-

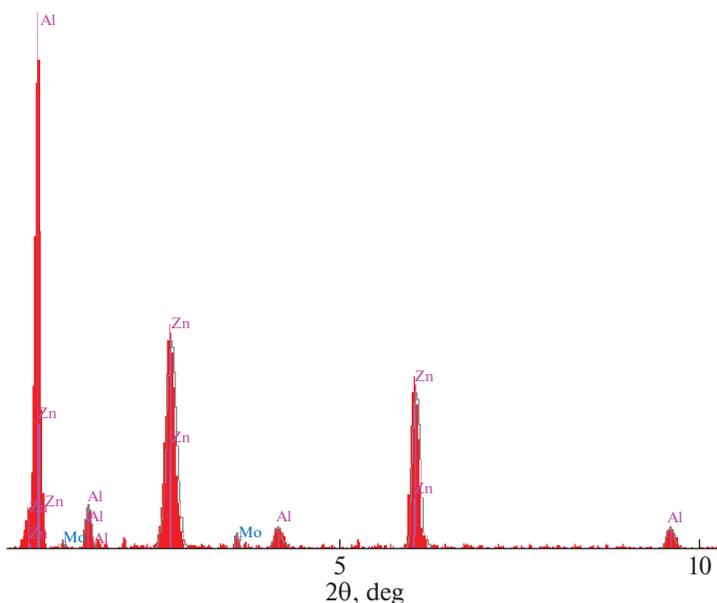


Рис. 1. Интенсивность рентгеноспектральных линий компонентов сплава Zn55Al, содержащего 0.1 мас. % молибдена.

шью катетометра КМ-8. По окончании опытов тигель с содержимым взвешивали и определяли реакцию поверхность. Образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и изучали ее методом рентгенофазового анализа [11, 12].

Рентгенофазовый анализ порошка проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с использованием CuK_α -излучения (никелевый фильтр, интервал углов 2θ 10–70°, шаг 0.05, время экспозиции 3 с на точку). Порошок сплавов получали с помощью напильника, микрочастицы материала напильника очищали магнитом. Обработку полученных данных проводили с применением программного продукта Diffract.eva.

Окисление образцов сплавов осуществляли в течение 1 ч. Так как масса сплава на единицу площади его поверхности практически не изменялась во времени, кинетические кривые окисления сплавов ограничили 30 мин. Полученные кинетические кривые окисления сплавов (рис. 2) свидетельствуют о сложном характере процесса окисления сплавов. Математическое описание изменения массы сплавов на единицу площади их поверхности от времени представлено в табл. 1.

Кривые окислительного процесса базового сплава Zn55Al имеют степенной характер (рис. 2а). В первые 15 мин скорость окисления резко увеличивается, что связано с растрескиванием и снижением защитных свойств оксидного слоя. Сплав

Таблица 1. Результаты математической обработки данных исследования окисления сплавов Zn55Al, легированных молибденом, в твердом состоянии

[Mo], мас. %	T , К	Полиномы кривых окисления сплавов	R
–	523	$g_s = 0.002t^4 - 0.028t^3 + 0.053t^2 - 0.088t + 1.245$	0.997
	573	$g_s = 0.002t^4 - 0.036t^3 + 0.064t^2 - 0.092t + 1.278$	0.992
	623	$g_s = 0.002t^4 - 0.044t^3 + 0.077t^2 - 0.108t + 1.286$	0.990
0.01	523	$g_s = 0.001t^4 - 0.006t^3 + 0.018t^2 - 0.043t + 1.003$	0.999
	573	$g_s = 0.001t^4 - 0.008t^3 + 0.022t^2 - 0.048t + 1.017$	0.998
	623	$g_s = 0.001t^4 - 0.011t^3 + 0.028t^2 - 0.052t + 1.025$	0.996
1.0	523	$g_s = 0.001t^4 - 0.016t^3 + 0.031t^2 - 0.054t + 1.044$	0.998
	573	$g_s = 0.001t^4 - 0.019t^3 + 0.036t^2 - 0.057t + 1.057$	0.997
	623	$g_s = 0.001t^4 - 0.024t^3 + 0.042t^2 - 0.061t + 1.066$	0.995

Обозначения: g_s – масса сплава на единицу его площади поверхности; t – время окисления сплавов, T – температура окисления, R – коэффициент корреляции

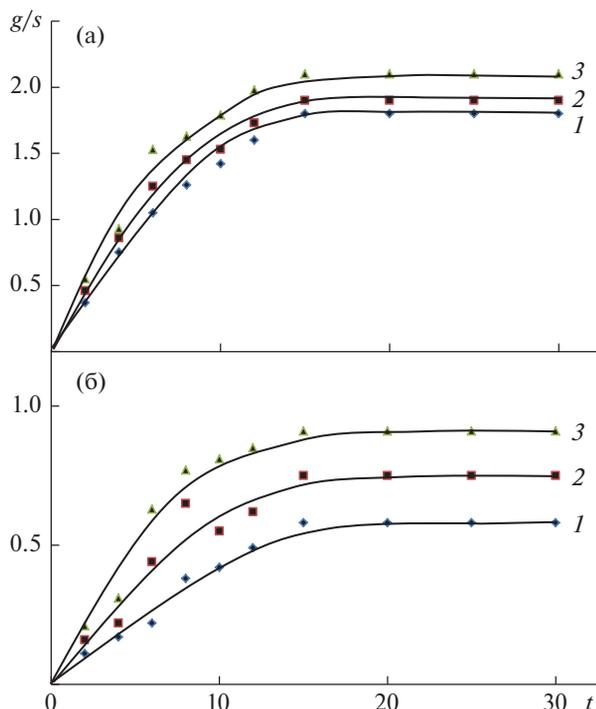


Рис. 2. Кинетические кривые окисления сплава Zn55Al (а) и сплава Zn55Al, легированного 0.01 мас. % Mo (б), в координатах “масса сплава на единицу его площади поверхности ($(g/s) \times 10^{-2}$, $кг/м^2$) – время (t , мин)” при 523 (1), 573 (2) и 623 К (3).

Таблица 2. Эффективная энергия активации (E_a) процесса окисления сплавов Zn55Al с молибденом, в твердом состоянии (T и W – температура и истинная скорость окисления)

[Mo], мас. %	T , К	$W \times 10^{-4}$, $кг/(м^2 \text{ с})$	E_a , кДж/моль
–	523	2.74	154.4
	573	3.32	
	623	3.73	
0.01	523	2.05	188.2
	573	2.35	
	623	2.71	
0.05	523	2.16	184.8
	573	2.55	
	623	2.86	
0.1	523	2.30	180.0
	573	2.42	
	623	3.05	
0.5	523	2.41	168.4
	573	2.83	
	623	3.29	
1.0	523	2.52	163.6
	573	2.94	
	623	3.39	

начинает быстро окисляться, и удельная поверхность продуктов окисления возрастает. Причина процесса снижения защитных свойств оксидной пленки при нагревании образцов – различие в коэффициентах термического расширения металлического сплава и оксидного слоя.

Легирование сплава Zn55Al молибденом значительно снижает скорость окисления. Для сплава, содержащего 0.01 мас. % молибдена, характерна минимальная высота кинетических кривых окисления. На начальном этапе, в первые 12–15 мин, окисление контролируется процессами на поверхности раздела “поверхность сплава – воздух” и характеризуется линейной зависимостью изменения массы сплава на единицу его площади поверхности от времени окисления. С повышением времени окисления при всех температурах на кинетической кривой появляется параболический участок (рис. 2б), указывающий на то, что лимитирующей стадией процесса окисления является диффузия кислорода через окисленный слой.

Введение в состав сплава Zn55Al 0.01–1.0% молибдена способствует повышению его стойкости к окислению. Так, при температуре 573 К истинная скорость окисления снижается от $3.32 \times 10^{-4} \text{ кг}/(м^2 \text{ с})$ для сплава Zn55Al до $2.35 \times 10^{-4} \text{ кг}/(м^2 \text{ с})$ для сплава Zn55Al с 0.01 мас. % молибдена (табл. 2).

Изменение состава сплава влияет на значения эффективных энергий активации. Полученные в работе значения эффективной энергии активации для двойного сплава Zn55Al (табл. 2) удовлетворительно согласуются с данными работы [7].

Как видно из данных табл. 2, для окисления сплавов Zn55Al с содержанием молибдена 0.01–0.1% требуются большие энергетические затраты, что свидетельствует об образовании оксидных пленок с хорошими защитными свойствами – термически устойчивых алюминатов сложного состава.

В результате окисления твердых сплавов, по данным рентгенофазового анализа, образуются оксиды Al_2O_3 , ZnO , $ZnAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot Mo_2O_3$, алюминаты и шпинели сложного состава, также присутствуют кристаллические фазы исходных компонентов (рис. 3).

В результате экспериментального исследования установлен сложный характер зависимости изменения массы сплава на единицу его площади поверхности от времени, включающий линейный и параболический участки кинетических кривых окисления сплавов Zn55Al с различным содержа-

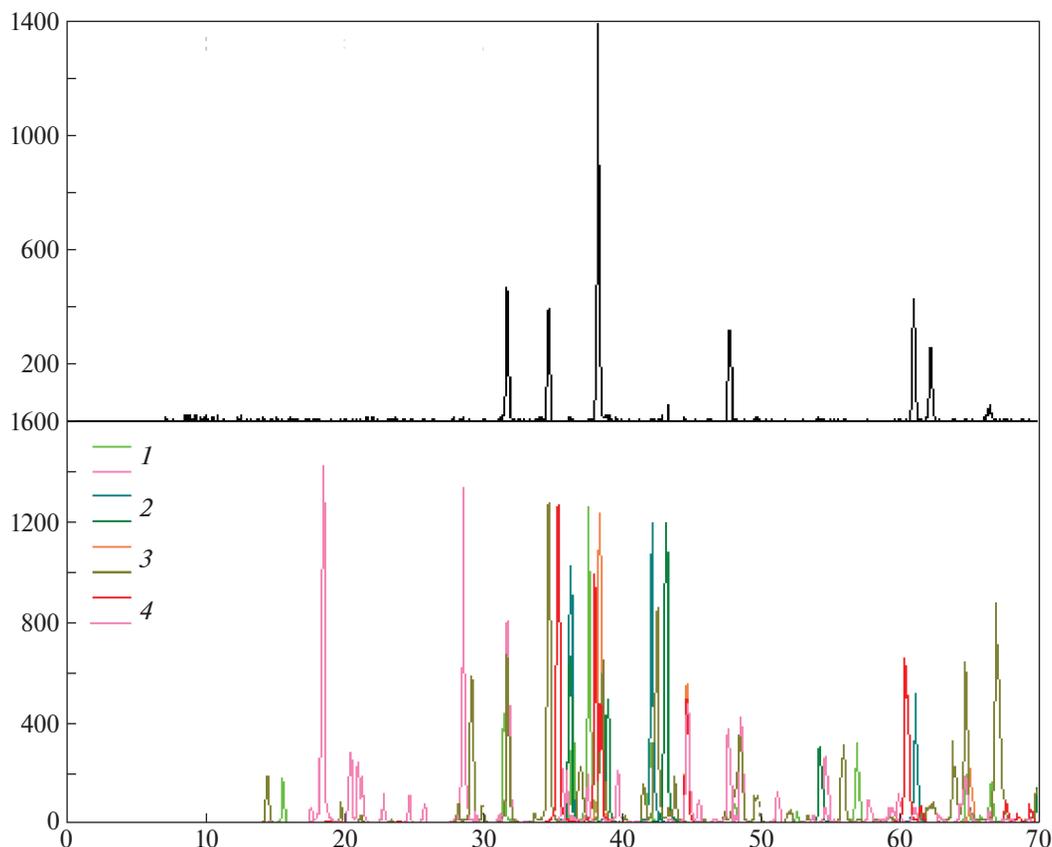


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов окисления сплава Zn55Al, содержащего 0.1 мас. % молибдена; 1 – Al_2O_3 , 2 – ZnO , 3 – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_3$, 4 – ZnAl_2O_4 .

нием молибдена. Установлены кинетические параметры окисления кислородом воздуха твердых сплавов Zn55Al с различным содержанием молибдена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986. 247 с.
2. Amini R.N., Irani M., Ganiev I., Obidov Z. // *Orien. J. Chem.* 2014. V. 30. № 3. P. 969. <https://doi.org/10.13005/ojc/300307>
3. Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V. et al. // *Mat. Lett.* 2012. V. 84. P. 63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026>
4. Obidov Z.R. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. № 9. P. 1451. <https://doi.org/10.1134/S1070427215090116>
5. Uesugi T., Takigawa Y., Kawasaki M., Higashi K. // *Lett. on Mat.* 2015. № 5 (3). P. 269. <http://www.letterson-materials.com>
6. Maniram S.G., Satender D., Manoj Sh., Upadhyay N.C. // *IOSR J. Mech. and Civil Eng.* 2013. V. 10. Issue 2. P. 39. <http://www.iosrjournals.org>
7. Obidov Z.R., Amonova A.V., Ganiev I.N. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 4. P. 702. <https://doi.org/10.1134/S0036024413040201>
8. Tuck C.D.S., Whitehead M.E., & Smallman R.E. // *Corr. Sci.* 1981. № 21 (5). P. 333. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(81\)90071-8](https://doi.org/10.1016/0010-938x(81)90071-8)
9. Obidov Z.R. // *Prot. of Met. and Phys. Chem. Surf.* 2012. V. 48. № 3. P. 352. <https://doi.org/10.1134/S2070205112030136>
10. Baca R., Juárez G., Solache H. et al. // *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng.* 2010. (8). P. 012043. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/8/1/012043>
11. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al–ЩЗМ и Zn55Al–ЩЗМ. Германия: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2012. 288 с.
12. Васильев Е.К., Назмансов М.С. Качественный рентгеноструктурный анализ. Новосибирск: Наука, 1986. 200 с.