

КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ

УДК 669.76+542.943

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn0.5Al, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ,  
В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

© 2021 г. З. Р. Обидов<sup>a,\*</sup>, П. Р. Иброхимов<sup>a</sup>, Ф. А. Рахимов<sup>a</sup>, И. Н. Ганиев<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Академия наук Республики Таджикистан, Институт химии им. В.И. Никитина, Душанбе, Таджикистан

\*e-mail: z.r.obidov@rambler.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 02.04.2020 г.

Принята к публикации 14.04.2020 г.

Термогравиметрическим методом исследовано взаимодействие сплава Zn0.5Al, легированного хромом, с кислородом воздуха в интервале температур 523–623 К, в твердом состоянии. Определены кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплавов. Показано, что добавки хрома в пределах 0.01–1.0 мас. % несколько уменьшают окисляемость исходного сплава, а продуктами окисления сплавов являются оксиды ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** сплав Zn0.5Al, термогравиметрический метод, кинетика окисления, энергия активации, хром

**DOI:** 10.31857/S0044453721010209

Вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными и различными агрессивными средами при высоких температурах являются ключевыми в современном материаловедении. Так как, вследствие физико-химического воздействия, затрагивающее форму, размеры, структуру, состав или состояние поверхности металлического материала изменяются их свойства.

Цинк-алюминиевые сплавы широко используются в различных областях техники. В связи с чем, изучению их различных свойств посвящено несколько работ для различных целей эксплуатационного назначения [1–6]. Также имеются данные о кинетике окисления цинка и сплавов на его основе кислородом воздуха [7–10].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния температуры и легирующей добавки хрома на кинетику окисления сплава Zn0.5Al.

Образцы сплава для исследования из цинка марки “х.ч. (гранулированный)”, алюминий марки “А7” и его лигатуры с хромом (2% Cr) были получены под слоем защитного флюса ZnCl<sub>2</sub> (0.1–0.2% от массы шихты) в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи типа “СШОЛ” в интервале температур 650–750°C. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Химический состав полученных сплавов выборочно контролировался взвешиванием до и после сплавления. Дальнейшим исследованием подвергались сплавы, вес которых отличался от веса шихты не более чем на 0.5–1%. Далее, из полученных сплавов на установке электроэрозионной резки отрезали об-

разцы диаметром 8 мм и длиной 4 мм. Затем образцы шлифовали наждачной бумагой для удаления поверхностного слоя, загрязненного примесями при резке и обезжиривали в течение 10–15 с в 10%-ном растворе NaOH. Навеска образца составляла 1.25 г, что обеспечивает погрешность определения изменения массы ±0.5%.

Кинетику окисления сплавов в твердом состоянии изучали термогравиметрическим методом. Исследования проводились на установке [11], состоящей из печи угольного сопротивления с чехлом из оксида алюминия. Изменение веса сплавов фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигли диаметром 18–20 мм, высотой 25–26 мм перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1000–1200°C в окислительной среде до постоянного веса. По окончании опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и для получения информации о составе фаз изучали ее методом рентгенофазового анализа [11, 12]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием медного K<sub>α</sub>-излучения. Порошок нанесли на поверхность каретки аппарата так, чтобы он тонким равномерным слоем покрыл среднюю рабочую часть каретки. Для устойчивого прилипания порошка на поверхность каретки пипеткой наносили 3–4

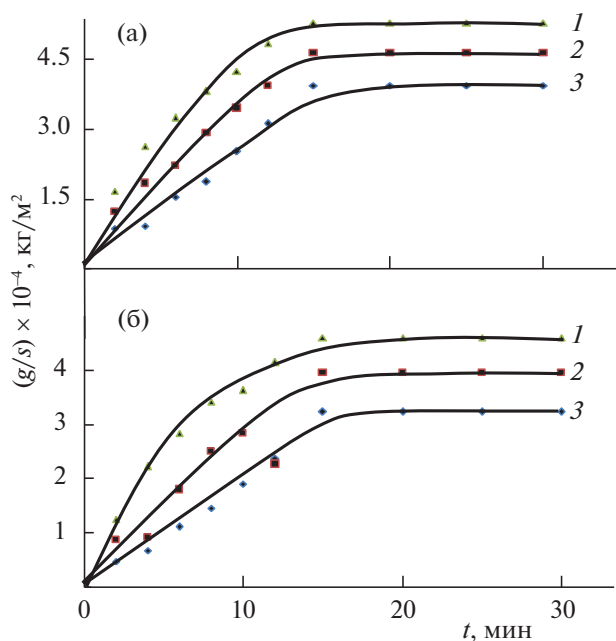


Рис. 1. Кинетические кривые окисления сплава Zn0.5Al (а), легированного 0.01 мас. % хромом (б) при: 623 (1), 573 (2) и 523 К (3).

капли спирта. Затем каретку с образцом вставляли в аппарат и снимали дифрактограмму от 6 до 80 градусов по показанию счетчика аппарата.

Таблица 1. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn0.5Al, легированного хромом

[Cr], мас. %	T, К	$K \times 10^{-4}$ , кг/(м <sup>2</sup> с)	$E_a$ , кДж/моль
—	523	3.68	168.4
	573	3.91	
	623	4.11	
0.01	523	2.16	187.7
	573	2.45	
	623	2.60	
0.05	523	2.25	185.2
	573	2.56	
	623	2.71	
0.1	523	2.46	181.0
	573	2.75	
	623	2.91	
0.5	523	3.13	176.5
	573	3.27	
	623	3.58	
1.0	523	3.28	172.4
	573	3.42	
	623	3.73	

Обозначения: [Cr] — содержание Cr в сплаве, T — температура окисления, K — истинная скорость окисления,  $E_a$  — эффективная энергия активации.

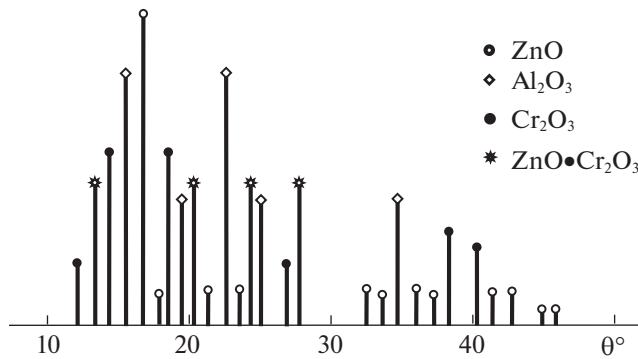


Рис. 2. Штрихдифрактограммы продуктов окисления сплава Zn0.5Al, содержащего 0.5 мас. % хрома.

Термогравиметрическое исследование влияния добавок легирующего компонента на кинетику окисления сплава Zn0.5Al, в атмосфере воздуха проводилось при температурах 523, 573 и 623 К. С повышением температуры удельная масса всех образцов (g/s) возрастает в зависимости от времени (t). Сначала процесс окисления сплавов интенсивно протекает до 12 мин по линейному закону. Затем, по мере проявления защитной способности оксидной пленки линейная зависимость переходит в параболу (рис. 1).

Сплавы, содержащие 0.01–0.1 мас. % хрома характеризуются наибольшим значением эффективной энергии активации по сравнению со сплавом Zn0.5Al. Истинная скорость окисления данных сплавов изменяется от 3.91 до  $2.44 \times 10^{-4}$  кг/(м<sup>2</sup> с), а величины эффективной энергии активации сплавов колеблется в диапазоне 168.4–187.7 кДж/моль, при температуре 523 К (табл. 1).

Исследуя продукты окисления сплавов, в частности оксидную пленку, которая формируется при нагреве на поверхности образцов, можно получить важную информацию об их механизме окисления. Поскольку, процесс окисления сплавов определяется процессом диффузии его компонентов через оксидную пленку. Все это в целом изменяет кинетику процесса. Оксиды легирующих компонентов, входя в состав оксидов цинка, затрудняют либо облегчают диффузию ионов цинка, тем самым замедляют или ускоряют общий процесс окисления.

Продукты окисления, образующиеся при окислении сплава Zn0.5Al с различным содержанием хрома, на примере указанного сплава показало, что при окислении образуются оксиды ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2).

В результате исследования установлен параболический закон окисления сплавов. При легировании сплава Zn0.5Al хромом (0.01–1.0 мас. %) несколько снижается окисляемость. Наиболее перспективным для устойчивого к окислению за-

щитного покрытия изделия из углеродистой стали, считается сплав Zn0.5Al, содержащий по 0.01, 0.05 и 0.1 мас. % хром.

#### 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. Jour. of 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. Jour. of 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.lettersonmaterials.com>
6. *Maniram S.G., Satender D., Manoj Sh., Upadhyay N.C.* // *IOSR Jour. of 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. Jour. of Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. № 4. P. 702. <https://doi.org/10.1134/S0036024413040201>
8. *Tuck C.D.S., Whitehead M.E., and 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. of Surf.* 2012. V.48. № 3. P. 352. <https://doi.org/10.1134/S2070205112030136>
10. *Vaca R., Juárez G., Solache H. et al.* // *IOP Conf. Ser.: Mat. Sci. and Eng.* 2010. (8) 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.