

И.Н. Ганиев¹, Р.Д. Исмонов¹, Х.О. Одиназода¹, А.М. Сафаров¹, М.З. Курбонова²

¹Таджикский технический университет им. М.С. Осими

²Таджикский национальный университет

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АБ1 (AL+1%BE) В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Введение небольших (0,1 – 0,5 %) добавок бериллия нашло широкое применение в литых алюминиевых сплавах (эти добавки улучшают жидкотекучесть сплавов и способствуют измельчению зерна). Сплав алюминия с 2,5 % бериллия обладает высоким пределом прочности и стойкостью против коррозии [1]. Благодаря совокупному действию ряда факторов, присущих бериллию, последний обеспечивает снижение окисляемости алюминиевого сплава в сотни раз и является той добавкой, которая исключительно важна при разработке высокопрочного сплава, что в значительной степени решает проблему окисляемости [1].

Как известно [2, 3], диаграмма состояния системы Al – Be является эвтектической. Эвтектика кристаллизуется при 645 °C и 1 % (по массе) бериллия. С учетом целого ряда преимуществ сплавов эвтектического состава (прежде всего это отсутствие интервала кристаллизации, минимальное значение усадки и др. технологические свойства) в качестве модельного был выбран сплав состава Al + 1 % Be (сплав АБ1).

Выбор галлия, индия и таллия в качестве легирующих добавки к сплаву АБ1 объясняется тем, что эти элементы отличаются более положительным значением стандартного электродного потенциала по сравнению с алюминием. Так, если стандартный электродный потенциал реакции $Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ составляет –1,66 В, то для реакции $In^{3+} + 3e \rightleftharpoons In$ имеем –0,342 В [4]. Отсюда, согласно теории катодного легирования металлов по Н.Д. Томашову, добавление в металл, склонный к пассивации (алюминий), малых количеств компонентов, имеющих значительно более положительный потенциал, способствует улучшению его коррозионной стойкости [4].

В данном случае легирующие добавки, являясь катодными включениями, способны обеспечить в условиях низкой катодной поляризации протекание через систему значитель-

ного коррозионного тока. Это в свою очередь приводит к сдвигу потенциала основного металла (анода) в область, где этот металл пассивен. Таким образом, металл как-бы автоматически поддерживается в пассивном состоянии [4].

Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ с использованием алюминиевой лигатуры с бериллием (1 %) и металлических галлия, индия и таллия. Применение лигатур дает возможность уменьшить угар легирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при более низких температурах. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диам. 8 и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50 % канифоли и 50 % парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной (20 °C) с помощью термостата МЛШ-8.

Для изучения электрохимических свойств тройных сплавов применяли потенциостатический метод исследования. Электрохимические испытания образцов проводили в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с в среде раствора электролита NaCl. ГОСТ 908 – 85 «Металлы и сплавы. Определение показателей коррозии и коррозионной стойкости» рекомендует провести коррозионные исследования в среде электролита 3 %-го раствора NaCl. Для выяснения влияния хлорид-иона на коррозионную стойкость сплавов исследования также проводились при 10-кратном (0,3 % NaCl) и 100-кратном (0,03 % NaCl) уменьшении концентрации коррозионно-активного хлорид-

иона. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый.

Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала –1,2 В, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава и удаление оксидного слоя (рис. 1, кривые II и III). Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении, и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры (рис. 1, кривая IV).

В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная кривая исходного сплава АБ1 в среде электролита 3 %-го NaCl. На полученных таким образом поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал питтингообразования ($E_{п.о}$), потенциал и ток коррозии ($E_{кор}$ и $i_{кор}$). Потенциал репассивации ($E_{р.п}$) определяли графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой, или как точку пересечения прямого и обратного ходов. Ток коррозии как основную электрохимическую характеристику процесса коррозии рассчитывали по катодной кривой с учетом тафелевской наклонной $b_k = 0,12$ В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии в свою очередь является функцией тока коррозии, определяемой по формуле

$$K = i_{кор} k,$$

где $k = 0,335$ г/(А·ч) для алюминия.

Подробная методика снятия поляризационных кривых описана в работах [5 – 12].

Обобщенные результаты электрохимического исследования сплава АБ1 с галлием, индием и таллием представлены в табл. 1 и 2. Потенциал свободной коррозии сплавов с ростом концентрации легирующих элементов изменяется в положительном направлении оси ординат. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии сплава АБ1 уменьшается от –0,560 В в среде электролита 0,03 %-го раствора NaCl до –0,728 В в среде 3 %-го раствора NaCl (табл. 1).

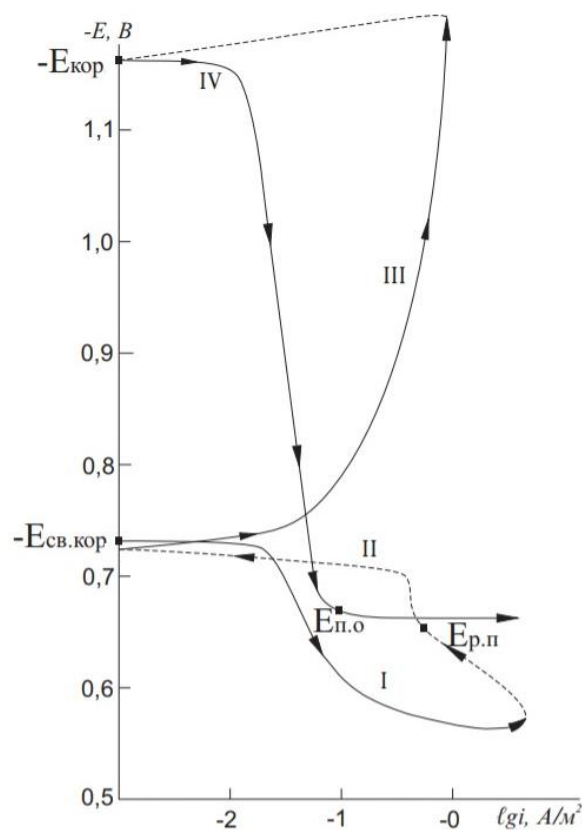


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава АБ1 в среде электролита 3 %-го раствора NaCl

Такая зависимость имеет место и для сплава АБ1, легированного галлием, индием и таллием, т. е. при переходе от слабого электролита к более сильному наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии независимо от содержания легирующего компонента в сплаве. Величины потенциалов питтингообразования и репассивации сплава АБ1 с указанными элементами также по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите изменяются в отрицательном направлении оси ординат. Увеличение концентрации легирующих компонентов способствует росту величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах независимо от концентрации хлорид-иона. Установленные зависимости характерны для сплава АБ1 как с галлием, так и с индием и таллием. При переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием и таллием потенциал свободной коррозии сплава АБ1 растет, т.е. изменяется в положительном направлении оси ординат (табл.1). Потенциал питтингообразования сплавов в указанном ряду от сплавов с галлием к сплавам с индием растет, а к сплавам с таллием – уменьшается.

Т а б л и ц а 1

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.корр}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплава АБ1 с галлием, индием и таллием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, % (по мас- се)	Содержание Ga, In, Tl, % (по массе)	Сплавы с Ga		Сплавы с In		Сплавы с Tl	
		$-E_{\text{св.корр}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.корр}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0,03	–	0,560	0,490	0,560	0,490	0,560	0,490
	0,01	0,524	0,450	0,510	0,440	0,496	0,470
	0,05	0,516	0,440	0,500	0,424	0,486	0,460
	0,10	0,510	0,420	0,495	0,412	0,475	0,452
	0,50	0,506	0,410	0,490	0,400	0,468	0,440
0,30	–	0,600	0,560	0,600	0,560	0,600	0,560
	0,01	0,565	0,530	0,570	0,520	0,550	0,550
	0,05	0,560	0,525	0,566	0,510	0,542	0,538
	0,10	0,556	0,520	0,560	0,500	0,534	0,530
	0,50	0,552	0,510	0,556	0,485	0,528	0,520
3,00	–	0,728	0,670	0,728	0,670	0,728	0,670
	0,01	0,660	0,600	0,642	0,580	0,616	0,640
	0,05	0,650	0,590	0,632	0,565	0,610	0,632
	0,10	0,638	0,580	0,626	0,540	0,604	0,620
	0,50	0,630	0,575	0,620	0,520	0,596	0,610

Плотность тока коррозии и соответственно скорость коррозии сплава АБ1 с галлием, индием и таллием с ростом концентрации хлорид-иона увеличивается. Эта зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от сплава АБ1 с галлием к сплавам с ин-

дием и таллием наблюдается уменьшение скорости коррозии, что коррелирует с изменением потенциала свободной коррозии сплавов (табл. 1 и 2) и некоррелирует со свойствами самых элементов. Для исходного сплава АБ1 также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Зависимость скорости коррозии сплава АБ1 с галлием, индием и таллием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, % (по массе)	Содержание Ga, In, Tl, % (по массе)	Скорость коррозии					
		сплавов с Ga		сплавов с In		сплавов с Tl	
		$i_{\text{корр}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		A/м ²	г/(м ² ·ч)	A/м ²	г/(м ² ·ч)	A/м ²	г/(м ² ·ч)
0,03	–	0,031	10,38	0,031	10,38	0,031	10,38
	0,01	0,028	9,38	0,023	7,70	0,017	5,70
	0,05	0,026	8,71	0,021	7,03	0,015	5,02
	0,10	0,024	8,04	0,019	6,36	0,013	4,35
	0,50	0,022	7,37	0,018	6,03	0,011	3,68
0,30	–	0,036	12,06	0,036	12,06	0,036	12,06
	0,01	0,034	11,40	0,030	10,05	0,028	9,38
	0,05	0,032	10,72	0,029	9,71	0,026	8,71
	0,10	0,030	10,05	0,027	9,04	0,023	7,70
	0,50	0,029	9,71	0,025	8,37	0,020	6,7
3,00	–	0,042	14,07	0,042	14,07	0,042	14,07
	0,01	0,041	13,73	0,038	12,73	0,037	12,40
	0,05	0,039	13,06	0,036	12,06	0,035	11,72
	0,10	0,037	12,40	0,034	11,40	0,032	10,72
	0,50	0,035	11,72	0,033	11,05	0,030	10,05

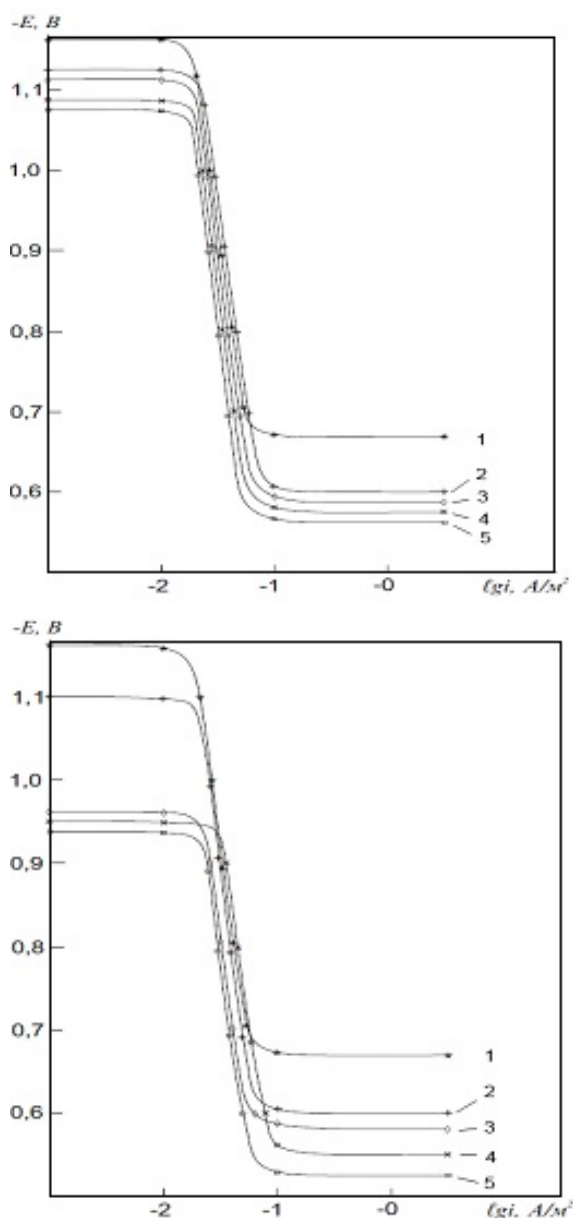


Рис. 2. Анодные ветви потенциодинамических (2 мВ/с) кривых сплава АБ1 (1) с галлием (а) и индием (б), при их содержании 0,01 % (2); 0,05 % (3); 0,1 % (4); 0,5 % (5) в среде электролита 3 %-го раствора NaCl

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплава АБ1 с галлием и индием в среде электролита 3 %-го NaCl (рис. 2) показывают, что кривые, относящиеся к легированным сплавам, располагаются левее кривой исходного сплава АБ1, т.е. скорость анодной коррозии трехкомпонентных сплавов в 2,0 – 2,5 раза меньше, чем у сплава АБ1 во всех исследованных средах.

Как известно, модификаторами структуры сплавов могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твердость [13 – 15]. Диффузия в металлах происходит быстрее вдоль границ зерен, чем в

самых зернах. Наличие границ зерен в поликристаллах влияет на такие свойства, как внутреннее трение, скольжение и т.д. В случае диспергирования структуры продукты коррозии полностью перекрывают незначительную по величине межкристаллитную прослойку и этим усиливают пассивность металла. Таким действием чаще всего обладают *s*- и *p*-элементы, к которым относятся галлий, индий и таллий. Таким образом, существует корреляция между увеличением коррозионной стойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующие представления о модифицирующей роли модификаторов в коррозии сплавов. Как известно, при переходе границы растворимости на кривой зависимости состав – свойства наблюдается перелом, что соответствует точке предельной растворимости второго компонента в металле – основе (сплав АБ1). Исследованы электрохимические характеристики сплава АБ1, содержащего до 0,5 % галлия, индия и таллия. В изученном диапазоне концентраций зависимость плотности тока коррозии от состава носит монотонный характер, т.е. отсутствует точка перегиба, характерная для перехода границы области твердого раствора галлия, индия и таллия в сплаве АБ1.

Выводы. Установлено, что легирование сплава АБ1 до 0,5 % галлием, индием и таллием повышает его анодную устойчивость в 1,5 – 3,0 раза в среде электролита NaCl, что объясняется катодным действием этих элементов и увеличением термодинамической стабильности исходного сплава. При этом с ростом концентрации легирующего компонента отмечается изменение в положительном направлении оси ординат потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите значения указанных потенциалов сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Басс Н.В. Бериллий. – М.: ИЛ, 1960. С. 33 – 47.
2. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 639 с.
3. Сафаров А.М., Ганиев И.Н., Одинаев Х.О. Сплавы алюминия с бериллием и РЗМ. – Берлин: Изд. дом LAP LAMBERT Academic Publishing GmdH & Co. KG, 2011. – 170 с.

4. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981. – 216 с.
5. Сафаров А.М., Ганиев И.Н. Влияние малых добавок циркония и его аналогов на электрохимическое поведение алюминия // Доклады АН Республики Таджикистан. 2007. Т. 50. № 5. С. 255 – 261.
6. Исмонов Р.Д., Ганиев И.Н., Сафаров А.М., Самиев К.А. Анодное поведение сплава АБ1, легированного галлием, в среде электролита 0,3 %-го NaCl // Вестник технологического университета Таджикистана. 2017. № 2 (29). С. 7 – 11.
7. Исмонов Р.Д., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Сафаров А.М. О коррозионном потенциале сплава АБ1, легированного индием, в среде электролита NaCl // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2017. № 3 (39). С. 17 – 23.
8. Сафаров А.М., Ганиев И.Н., Одинаев Х.О. Физикохимия алюминиевых сплавов с бериллием и РЗМ. – Душанбе: изд. Филиала МГУ, 2011. – 282 с.
9. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Хакимов А.Х. Анодное поведение сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 4 (22). С. 57 – 62.
10. Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Ниёзов О.Х., Эшов Б.Б., Ходжаев Ф.К. Влияние щелочно-земельных металлов на анодное поведение свинца в нейтральной среде // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 1 (19). С. 49 – 53.
11. Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т. Влияние свинца на анодное поведение сплава Al + 2,18 % Fe // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2016. № 35 (61). С. 34 – 38.
12. Исмонов Р.Д., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Сафаров А.М. Влияние таллия на анодное поведение сплава Al + 1 % Be // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2017. № 4 (40). С. 67 – 74.
13. Ганиев И.Н., Вахобов А.В. Стронций – эффективный модификатор силуминов // Литейное производство. 2000. № 5. С. 28.
14. Каргаполова Т.Б., Ганиев И.Н., Махмадуллоев Х.А., Хакдодов М.М. Барий – новый модификатор силуминов // Литейное производство. 2001. № 10. С. 6 – 9.
15. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Изд-во научно-технич. литературы, 1956. – 135 с.

© 2018 г. И.Н. Ганиев, Р.Д. Исмонов,
Х.О. Одиназода, А.М. Сафаров,
М.З. Курбонова
Поступила 3 мая 2018 г.