

УДК 620.193 + 669.715

*И.Н. Ганиев¹, Дж.Х. Джайлоев¹, И.Т. Амонов², Н.Р. Эсанов¹*¹Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан²Технологический университет Таджикистана**ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА AL + 2,18 % Fe В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

Железо всегда присутствует в алюминии, так как является преобладающей примесью технического алюминия и основной примесью чистого алюминия. Оно попадает в алюминий при использовании стальной оснастки при плавке и литье, значительная часть – из сырья для производства алюминия – глинозема.

При изучении физико-химических свойств высокопрочных, высокопроводящих сплавов Al – Fe выявлено, что с ростом содержания железа повышается вязкость расплавов, снижается теплопроводность, увеличивается электросопротивление, значительно повышается предел ползучести, тогда как предел усталости снижается благодаря присутствию фазы FeAl₃.

Электродный потенциал меняется незначительно, поскольку потенциал фазы FeAl₃ находится в пределах $-0,4 \div -0,5$ В, а алюминия – 0,8 В, разность потенциалов 0,4 В между алюминием (матрицей) и частицами фазы FeAl₃ снижает коррозионную стойкость сплавов. Влияние фазы FeAl₃ достаточно велико, так как несколько сотых долей процента железа входят в состав твердого раствора, сегрегируя по границам зерен и субзерен, что может привести к межкристаллитной коррозии. Последующие добавки к сплавам Al – Fe образуют дисперсные частицы FeAl₃ и тем самым меняют характер коррозии от межкристаллитной до питтинговой [1 – 4].

В работах [5, 6] показано влияние чистоты алюминия на его коррозионную стойкость. Так, сравнительное исследование коррозионной стойкости алюминия марок А6 (99,6 % Al) и А995 (99,995 % Al) показало, что скорость коррозии металла марки А6 составляет 8,04 г/(м²·ч), а алюминия А995 – 1,68 г/(м²·ч) в среде 3%-ного NaCl.

Известно, что низкосортный алюминий с повышенным содержанием железа практически не находит применения, за исключением дегазации и раскисления стали. Цель настоящих исследований заключается в разработке сплавов на основе низкосортного алюминия с тем, чтобы превратить

этот металл в сплав, который отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для достижения поставленной цели в качестве объекта исследования выбран сплав эвтектического состава Al + 2,18 % Fe, который подвергался легированию щелочноземельными металлами (Ca, Sr, Ba) в количествах от 0,005 до 0,5 % (по массе). Ранее сообщалось о влиянии кальция и стронция на анодное поведение указанного сплава [7, 8]. Однако нет данных о влиянии добавок бария на коррозионно-электрохимическое поведение сплавов.

Экспериментальная часть

Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ с использованием двойных алюминиевых лигатур с железом (2,18 %) и щелочноземельными металлами (5 %). 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 diam. 8 мм 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, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной (20 °С) 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 электролита NaCl. ГОСТ 908 – 85 «Металлы и сплавы. Определение показателей коррозии и коррозионной стойкости» рекомендует провести определение коррозионной стойкости металлов в

среде электролита 3 %-ного 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 (рис. 1, кривая II) и по перечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее образцы поляризовали в катодной области до значения потенциала $-1,1$ В для удаления оксидных пленок с поверхности электрода (рис. 1, кривая III) в результате подщелачивания при электродной поверхности. Затем образцы поляризовали вновь в положительном направлении,

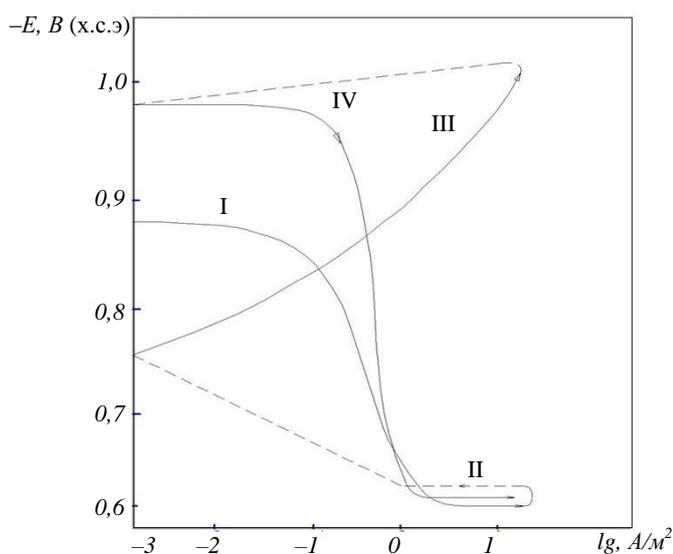


Рис. 1. Полная поляризационная кривая сплава Al + 2,18 % Fe в среде электролита 3 %-ного NaCl при скорости развертки потенциала 2 мВ/с

и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры (рис. 1, кривая IV).

В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная диаграмма исходного сплава Al + 2,18 % Fe в среде электролита 3 %-ного NaCl. На полученных таким образом поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал питтингообразования ($E_{\text{пю}}$), потенциал и ток коррозии ($E_{\text{кор}}$ и $i_{\text{кор}}$). Потенциал репассивации ($E_{\text{рп}}$) определяли графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точку пе-

ресечения прямого и обратного ходов. Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом таффеловской 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, найденной по формуле

$$K = i_{\text{кор}} k,$$

где $k = 0,335$ г/(А·ч) для алюминия.

Подробная методика снятия поляризационных кривых представлена в работах [7 – 13].

Обобщенные результаты исследования сплавов систем Al + 2,18 % Fe – Ca (Sr, Ba) представлены в табл. 1 и 2. Потенциал свободной коррозии сплавов систем Al + 2,18 % Fe – Ca (Sr, Ba) с ростом концентрации щелочноземельного металла изменяется в положительном направлении оси ординат. С увеличением концентрации хлорид-иона потенциал свободной коррозии сплава Al + 2,18 % Fe уменьшается от $-0,680$ В в среде 0,03 % NaCl до $-0,860$ В в среде 3 %-ного NaCl (табл. 1).

Такая зависимость имеет место также и для сплава Al + 2,18 % Fe, легированного ЩЗМ, т. е. при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии независимо от содержания легирующего компонента. Значения потенциалов питтингообразования и репассивации сплава Al + 2,18 % Fe с ЩЗМ также, по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите, изменяются в более отрицательном направлении оси ординат. Увеличение концентрации легирующего компонента способствует росту потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах независимо от концентрации хлорид-иона. Установленные зависимости характерны для сплавов Al + 2,18 % Fe со всеми щелочноземельными металлами. При переходе от сплавов Al + 2,18 % Fe с кальцием к сплавам со стронцием и барием потенциал свободной коррозии уменьшается, т.е. изменяется в отрицательном направлении оси ординат, потенциал питтингообразования также уменьшается (табл. 1).

Плотность тока коррозии и соответственно скорость коррозии сплавов систем Al + 2,18 % Fe – Ca (Sr, Ba) с ростом концентрации хлорид-иона увеличиваются. Указанная зависимость характерна для всех сплавов независимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от сплавов Al + 2,18 % Fe с кальцием к сплавам со стронцием и барием наблюдается рост скорости коррозии,

что коррелирует со свойствами самих щелочно-земельных металлов. Для сплава Al + 2,18 % Fe также характерен рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите (табл. 2).

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов систем Al + 2,18 % Fe – Ca (Sr) в сре-

де 3%-ного NaCl (рис. 2) показывают, что кривые, относящиеся к легированным сплавам, располагаются левее кривой исходного сплава Al + 2,18 % Fe, т.е. скорость анодной коррозии легированных сплавов несколько меньше скорости анодной коррозии сплава Al + 2,18 % Fe во всех исследованных средах.

Т а б л и ц а 1

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.корр}$) и питтингообразования ($-E_{по}$) сплавов систем Al + 2,18 % Fe – Ca(Sr, Ba) в среде электролита NaCl

Среда	Содержание ЦЗМ % (по массе)	Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
		$-E_{св.корр}$, В	$-E_{по}$, В	$-E_{св.корр}$, В	$-E_{по}$, В	$-E_{св.корр}$, В	$-E_{по}$, В
0,03 % NaCl	–	0,680	0,484	0,680	0,484	0,680	0,484
	0,005	0,700	0,350	0,690	0,518	0,672	0,450
	0,01	0,690	0,340	0,682	0,500	0,665	0,440
	0,05	0,670	0,320	0,670	0,487	0,654	0,440
	0,1	0,660	0,320	0,658	0,460	0,640	0,430
	0,5	0,640	0,300	0,640	0,450	0,634	0,415
0,3 % NaCl	–	0,850	0,560	0,850	0,560	0,850	0,560
	0,005	0,840	0,520	0,794	0,530	0,790	0,480
	0,01	0,830	0,520	0,780	0,510	0,770	0,450
	0,05	0,790	0,480	0,768	0,500	0,754	0,440
	0,1	0,770	0,460	0,740	0,480	0,720	0,440
	0,5	0,762	0,450	0,700	0,464	0,695	0,418
3 % NaCl	–	0,860	0,600	0,860	0,600	0,860	0,600
	0,005	0,860	0,560	0,860	0,550	0,858	0,500
	0,01	0,856	0,520	0,848	0,534	0,840	0,484
	0,05	0,844	0,500	0,832	0,518	0,832	0,460
	0,1	0,830	0,470	0,818	0,500	0,810	0,446
	0,5	0,820	0,460	0,800	0,480	0,798	0,420

Т а б л и ц а 2

Зависимость скорости коррозии сплавов систем Al + 2,18 % Fe – Ca (Sr, Ba) от содержания ЦЗМ в среде электролита NaCl

Среда	Содержание ЦЗМ, % (по массе)	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{корр} \cdot 10^{-2}$ А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$ г/(м ² ·ч)	$i_{корр} \cdot 10^{-2}$ А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$ г/(м ² ·ч)	$i_{корр} \cdot 10^{-2}$ А/м ²	$K \cdot 10^{-3}$ г/(м ² ·ч)
0,03 % NaCl	–	0,130	4,35	0,130	4,35	0,130	4,35
	0,005	0,125	4,19	0,122	4,09	0,118	3,95
	0,01	0,120	4,02	0,118	3,95	0,115	3,85
	0,05	0,115	3,85	0,115	3,85	0,112	3,75
	0,1	0,113	3,79	0,112	3,69	0,090	3,01
	0,5	0,110	3,69	0,100	3,35	0,080	2,69
0,3 % NaCl	–	0,160	5,36	0,160	5,36	0,160	5,36
	0,005	0,148	4,96	0,145	4,86	0,140	4,69
	0,01	0,135	4,52	0,130	4,45	0,133	4,36
	0,05	0,130	4,35	0,124	4,35	0,130	4,15
	0,1	0,127	4,25	0,120	4,15	0,124	4,02
	0,5	0,122	4,08	0,118	3,95	0,110	3,68
3 % NaCl	–	0,170	5,70	0,170	5,70	0,170	5,70
	0,005	0,165	5,53	0,162	5,42	0,160	5,36
	0,01	0,156	5,22	0,150	5,03	0,148	4,96
	0,05	0,150	5,02	0,146	4,89	0,140	4,69
	0,1	0,145	4,86	0,134	4,52	0,135	4,48
	0,5	0,130	4,35	0,130	4,35	0,128	4,29

Положительное действие щелочноземельных металлов на анодные свойства сплава Al + 2,18 % Fe не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением продуктов коррозии на поверхности электрода. Стойкость сплава Al + 2,18 % Fe, легированного ЦЗМ, зависит также от изменения и модифицирования структуры эвтектики (α -Al + FeAl₃), которая является основной фазой сплавов. Добавки ЦЗМ значительно измельчают структуру эвтектики (α -Al + FeAl₃), изменяя величину кристаллов фазы FeAl₃ в эвтектике.

Как известно, модификаторами структуры сплавов могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и следовательно низкую температуру плавления, малую прочность и твердость [14 – 16]. Диффузия в металлах происходит быстрее вдоль границ зерен, чем в самих 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 и щелочноземельные металлы. Таким образом, существует корреляция между увеличением коррозионной стой-

кости 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 (Al + 2,18 % Fe). Были исследованы электрохимические характеристики сплавов систем Al + 2,18 % Fe – Ca (Sr, Ba), содержащих до 0,5 % (по массе) ЦЗМ. 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 ЦЗМ в сплаве Al + 2,18 % Fe.

Следовательно, ЦЗМ до содержания 0,5 % (по массе), растворяясь в сплаве Al + 2,18 % Fe, модифицируют кристаллическую структуру эвтектики (α -Al + FeAl₃), не изменяя его фазовый состав, повышают анодную устойчивость. Последнее подтверждается диаграммой состояния системы Al – Fe – Sr, в которой отсутствует кристаллизация тройных фаз [17, 18].

Выводы. Установлено, что легирование щелочноземельными металлами сплава Al + 2,18 % Fe до 0,5 % (по массе) повышает его анодную устойчивость в 1,5 – 2 раза в среде электролита NaCl. При этом с ростом концентрации леги-

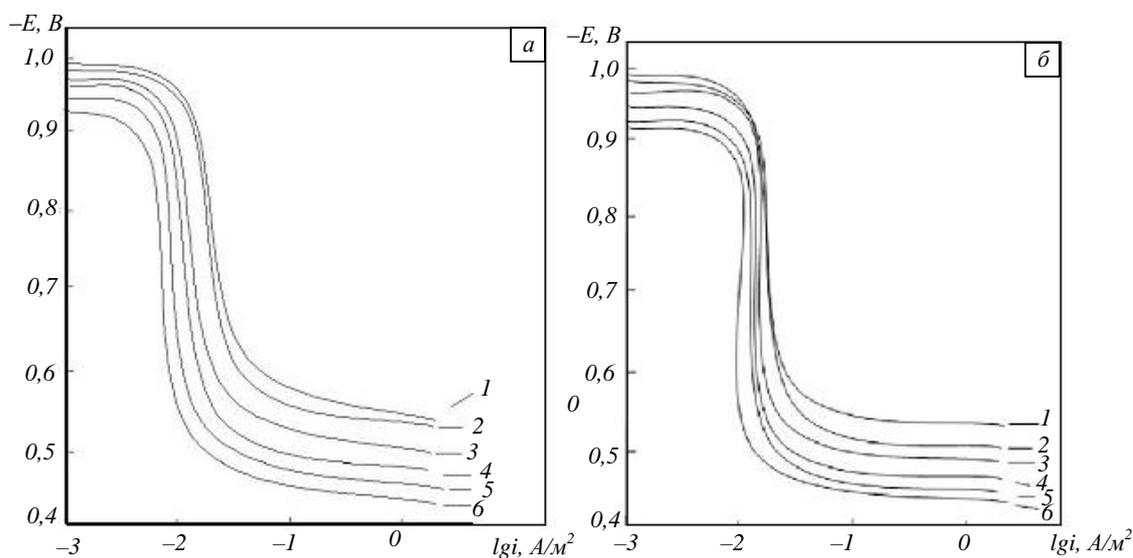


Рис. 2. Анодные ветви потенциодинамических кривых (2 мВ/с) сплавов систем Al + 2,18 % Fe – Ca и Al + 2,18 % Fe – Sr, содержащих кальций (а) и стронций (б): 1 – 0 %; 2 – 0,005 %; 3 – 0,01 %; 4 – 0,05 %; 5 – 0,1 %; 6 – 0,5 % в среде электролита 3 %-ного NaCl

рующего компонента отмечается изменение в положительном направлении оси ординат потенциалов свободной коррозии, питтингообра-

зования и репассивации. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите потенциалы свободной коррозии, питтингообразо-

вания и репассивации сплавов уменьшаются, скорость коррозии увеличивается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы. – Самара: изд. Самарского государственного технического ун-та, 2013. – 81 с.
2. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). Справочник / Под ред. И.Н. Фридляндера. – Киев: КОМИТЕХ, 2005. – 365 с.
3. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1973. – 639 с.
4. Красноярский В.В., Сайдалиев Н.Р. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с железом в нейтральных растворах. Э.И.: Защита от коррозии и окружающей среды. – М., 1991. Вып. 3. С. 14 – 19.
5. Умарова Т.М., Ганиев И.Н. Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами. – Душанбе: Дониш, 2009. – 232 с.
6. Ганиев И.Н., Умарова Т.М., Обидов З.Р. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах. – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2011. – 198 с.
7. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х. Потенциодинамическое исследование сплава Al + 2,18 % Fe, легированного барием // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. № 2. С. 97, 98.
8. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х. Анодное поведение сплава Al + 2,18 % Fe, легированного кальцием в среде электролита NaCl // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 12. С. 38 – 42.
9. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И. Влияние лантана на анодное поведение сплава Al + 6 % Li // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 1 (44). С. 49 – 53.
10. Раджабалиев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т. Влияние свинца на анодное поведение сплава Al + 2,18 % Fe // Вопросы материаловедения. 2016. № 2 (86). С. 147 – 152.
11. Азимов Х.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Джайлоев Дж.Х. Потенциодинамическое исследование сплава Al + 2,18 % Fe, модифицированного литием в среде электролита NaCl // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. № 2. С. 74 – 79.
12. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И. Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита NaCl // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2016. Т. 14. № 2. С. 95 – 100.
13. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ4.5, легированного свинцом в среде электролита NaCl // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 2 (45). С. 64 – 68.
14. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев, Г.А. Пархутик, А.В. Вахобов, И.Ю. Куприянова. – Минск: Наука и техника, 1985. – 143 с.
15. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1984. – 280 с.
16. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Изд-во научно-техн. литературы, 1956. – 135 с.
17. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Назаров Х.М. Металлургия стронция и его сплавов. – Душанбе: Дониш, 2000. – 205 с.
18. Вахобов А.В., Ганиев И.Н. Диаграммы состояния двойных и тройных систем с участием бария и стронция. – Душанбе: Дониш, 1992. – 296 с.

© 2017 г. И.Н. Ганиев, Дж.Х. Джайлоев,
И.Т. Амонов, Н.Р. Эсанов
Поступила 28 августа 2017 г.