

Х.Х. Азимов*, И.Н. Ганиев, И.Т. Амонов*, Дж.Х. Джайлоев****

Холикназар Хакимович Азимов (✉), Ильхом Тимурович Амонов
Кафедра технологии машиностроения, металлорежущие станки и инструменты,
Таджикский технический университет им. М.С. Осими, 734042, г. Душанбе, пр. Раджабовых, 10а, Таджикистан
E-mail: kholikazim@mail.ru (✉), ilhomamonov@mail.ru

Изатулло Наврузович Ганиев, Джамшед Хусейнович Джайлоев
Лаборатория «Технология электрохимических производств», Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики
Таджикистан, 734063, Душанбе, ул. Айни 299/2, Таджикистан
E-mail: ganiev48@mail.ru, husenzod85@mail.ru

ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СПЛАВА Al+2.18%Fe, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИТИЕМ В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

Приведены результаты исследования анодного поведения сплава Al+2,18%Fe, легирующего 0,005-0,1 мас.% литием в среде электролита NaCl.

Ключевые слова: сплав Al+2,18% Fe, литий, потенциостатический метод, коррозия, анодное поведение, питтингообразование, среда NaCl

Kh.Kh. Azimov, I.N. Ganiev, I.T. Amonov, J.Kh. Jaiyloev

Kholiknazar Kh. Azimov (✉), Ilkhom T. Amonov
Department of Machinery Building, Tajik Technical University by Osimi,
7734042 Dushanbe, Rajabov Ave., 10a, Tajikistan
E-mail: kholikazim@mail.ru (✉), ilhomamonov@mail.ru

Izatullo N. Ganiev, Jamshed Kh. Jaiyloev
Laboratory of Technology of Electrochemical Productions of Chemistry Institute by V.I. Nikitin of Academy of Science of
Tajikistan Republic, 734063, Dushanbe, Ayni str., 299/2, Tajikistan
E-mail: ganiev48@mail.ru, husenzod85@mail.ru

POTENTIODYNAMIC STUDY OF ALLOY Al+2.18%Fe MODIFIED WITH LITHIUM IN NaCl ELECTROLYTE

The results of the study of anodic behavior of the alloy Al + 2.18% Fe doped with 0.005 - 0.1 wt. % of lithium in the electrolyte medium of NaCl are presented

Key words: alloy Al + 2.18% Fe, lithium, potentiometric method, corrosion, anode behavior, pitting, NaCl medium

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы интерес к созданию новых конструкционных материалов, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с традиционными материалами, возрастает. Поэтому разработка и изучение свойств новых алюминиевых сплавов с участием малоизученных легирующих и модифицирующих добавок, устойчивых к агрессивным средам, является весьма актуальной задачей.

Однако некоторая часть первичного алюминия, извлекаемого из электролизеров (алюминий-сырец), содержит значительное количество таких примесей, как железо и кремний, которые переходят непосредственно из сырья (глинозема) и стальной оснастки при работе с расплавом алюминия.

Примеси железа и кремния в алюминии оказывают существенное влияние на его качество. С увеличением количества примесей значительно ухудшается коррозионная стойкость, уменьшается электропроводность и пластичность, повышается

прочность металла [1]. Естественно, что такой металл по примесям не укладывается в рамки требований ГОСТ 11069-2001 на первичный алюминий и соответственно не находит потребителя, за исключением того, что используется для раскисления и дегазации стали. Отсюда разработка прецизионных сплавов на основе такого металла путем его легирования третьим элементом является актуальной задачей, т.к. позволяет превратить некондиционный металл в нужный и полезный продукт для промышленности.

Часто для компенсации отрицательного влияния железа, алюминий и его сплавы легируют марганцем в количествах 0,5-1%. Это обусловлено тем, что в фазе $FeAl_3$ до 1/10 часть атомов железа может замещаться атомами марганца, и в результате образуется новая фаза $(Fe, Mn)Al_3$, кристаллы которого отличаются более компактной формой в отличие от игольчатой структуры $FeAl_3$ [1].

Нами для изменения формы кристаллов интерметаллида в эвтектике ($\alpha-Al+FeAl_3$), т.е. ее модификации в качестве модифицирующего элемента, выбран металлический литий как поверхностно активный компонент тройного сплава. Выбор исходного сплава $Al+2,18\% Fe$ (по массе) объясняется тем, что данный состав соответствует эвтектике ($\alpha-Al+FeAl_3$), которая примыкает к алюминиевому углу системы $Al-Fe$ и согласно разным источникам плавится при температуре 646-655 °С с концентрацией эвтектической точки в пределах 1,7-2,5% Fe (по массе) [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ с использованием двойной лигатуры алюминия с железом (2,18%) и лития металлического (ГОСТ 8774-75). Применение лигатур даёт возможность уменьшить угар легирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при более низких температурах. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8мм 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 20 °С поддерживалась постоянной с помощью термостата МЛШ-8.

Для изучения электрохимических свойств тройных сплавов применяли следующий метод исследования. Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом

в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с в среде электролита $NaCl$ различной концентрации. Что касается концентрации электролита, ГОСТом для коррозионных испытаний предложен 3%-ный $NaCl$ как и в методе морской среды. С целью изучения влияния хлорид-ионов на коррозионную стойкость сплавов исследования проводились также при 10 и 100 кратном разбавлении электролита $NaCl$.

Выбор электролита $NaCl$ в качестве агрессивной среды объясняется его активным воздействием на оксидную пленку алюминия, результатом которого является его питтинговая коррозия. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, вспомогательным – платиновый [3]. Погрешность определения электродных потенциалов составляла ± 5 мВ.

В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная диаграмма для исходного сплава $Al+2,18\% Fe$ и сплава, содержащего 0,005-0,1 мас.% лития, в среде электролита 3%-ного $NaCl$. Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (кривая II) и по пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее шли в катодную область до значения потенциала -1,1 В для удаления оксидных пленок с поверхности электрода (кривая III) в результате подщелачивания приэлектродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении, и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры (кривая IV).

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 ($E_{р.п.}$) определялся графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода. Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом таффелевского наклона $v_k = 0,12$ 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 и определяется по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

где $k = 0,335$ г/А·час для алюминия [5].

Методика снятия поляризационных кривых сплавов в среде электролита NaCl подробно описана в работе [4].

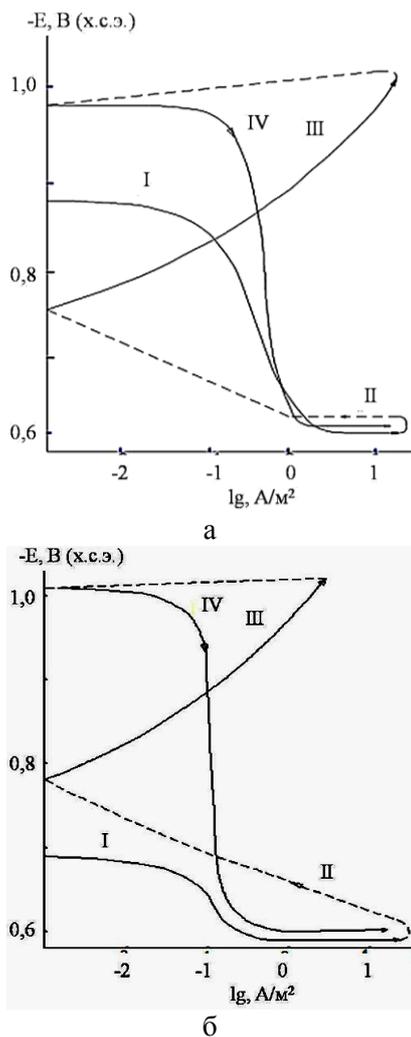


Рис. 1. Полная поляризационная кривая сплавов Al+2,18% Fe (а) и Al+2,18%Fe+0,005% Li (б) в среде электролита 3% NaCl
Fig.1. Complete polarization curve of the alloys Al + 2.18% Fe (а) and Al + 2.18% Fe + 0.005% Li (б) in 3 % NaCl medium

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты исследований представлены в таблице и на рис. 1-3. На рис. 2 обобщена временная зависимость потенциала свободной коррозии сплава Al+2,18%Fe, легированного различным количеством лития в среде электролита NaCl различной концентрации. Результаты исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала свободной коррозии (стационарного потенциала) в положительную область. У сплавов с литием стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается в течение 30-40 мин. Динамика изменения потенциала свободной коррозии в среде электролита NaCl различной концентрации похожи (рис. 2).

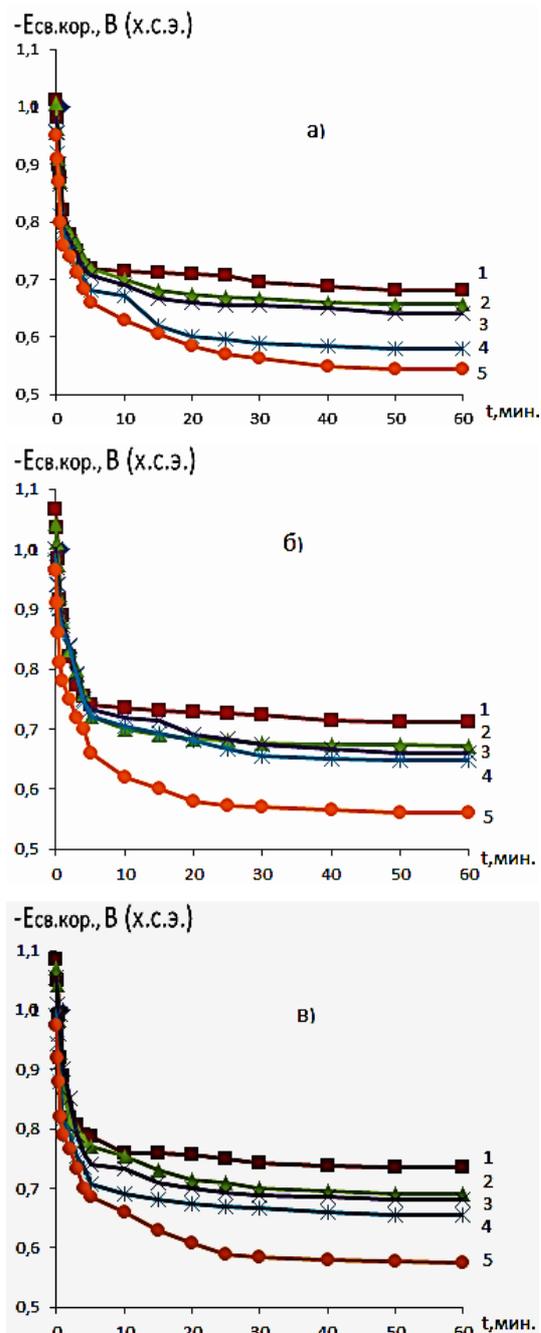


Рис. 2. Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-Esv.kor.,В) сплава Al+2.18%Fe (1), содержащего литий, мас.%; 0,005(2), 0,01(3), 0,05(4), 0,1(5) в среде электролита: 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% (в) NaCl

Fig.2. The time dependence of the free corrosion potential (-Esv.kor. , V) Alloy Al + 2.18% Fe (1) containing lithium, wt . % : 0.005 (2) 0.01 (3) 0.05 (4) 0.1 (5) in the electrolyte medium of : 0.03% (а); 0.3 % (б) and 3% (в) NaCl

Исследования показывают, что добавки лития в пределах 0,005-0,1 мас.% способствуют смещению потенциала свободной коррозии (стационарного потенциала) в положительную область, как в среде 3%-ного NaCl, так и в средах 0,3% и 0,03% NaCl. При этом потенциалы питингообразования и репассивации также смещаются в положительную область значений (таблица).

Таблица

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Al+2,18%Fe, модифицированного литием, в среде электролита NaCl

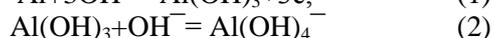
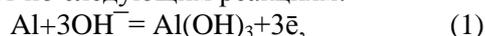
Table. Corrosion electrochemical characteristics of the alloy Al + 2.18% Fe modified with lithium in NaCl medium

Среда	Содержание лития в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	i _{корр.} · 10 ⁻² А/м ²	K · 10 ⁻³ г/м ² ·ч
0,03% NaCl	-	0,680	0,965	0,500	0,650	0,92	3,1
	0,005	0,658	0,950	0,480	0,640	0,73	2,5
	0,01	0,640	0,935	0,465	0,630	0,65	2,2
	0,05	0,580	0,920	0,440	0,620	0,52	1,8
	0,1	0,545	0,920	0,439	0,600	0,48	1,6
0,3% NaCl	-	0,712	0,994	0,520	0,660	1,20	3,4
	0,005	0,672	0,980	0,510	0,658	0,86	2,9
	0,01	0,660	0,970	0,500	0,654	0,72	2,5
	0,05	0,648	0,957	0,500	0,650	0,63	2,2
	0,1	0,560	0,948	0,470	0,620	0,58	2,0
3% NaCl	-	0,735	1,014	0,585	0,720	1,12	4,1
	0,005	0,690	1,010	0,585	0,690	0,93	3,2
	0,01	0,682	1,004	0,540	0,680	0,88	3,0
	0,05	0,655	0,984	0,520	0,674	0,74	2,5
	0,1	0,576	0,960	0,500	0,640	0,60	2,3

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0,005-0,1% лития в 1,5-2,0 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава Al+2,18% Fe (таблица). Добавки лития к сплаву Al+2,18% Fe способствуют снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствует смещение в более положительную область анодных ветвей потенциодинамических кривых легированных сплавов (рис. 3). При этом по мере увеличения концентрации хлорид – ионов в электролите NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от содержания легирующего компонента – лития, что сопровождается смещением в положительную область потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации.

Как известно, наиболее опасным видом коррозии алюминия и его сплавов является питтинговая коррозия, которая протекает под воздействием хлорид-ионов окружающей среды. Этим и объясняются выбор раствора NaCl в качестве коррозионной среды для электрохимических и коррозионных испытаний.

Растворение алюминия в нейтральных средах протекает по следующим реакциям:



Лимитирующий этап процесса определяется скоростью доставки ионов OH^- к поверхности электрода. Кислород выполняет роль деполяризатора в аэрированных нейтральных растворах.

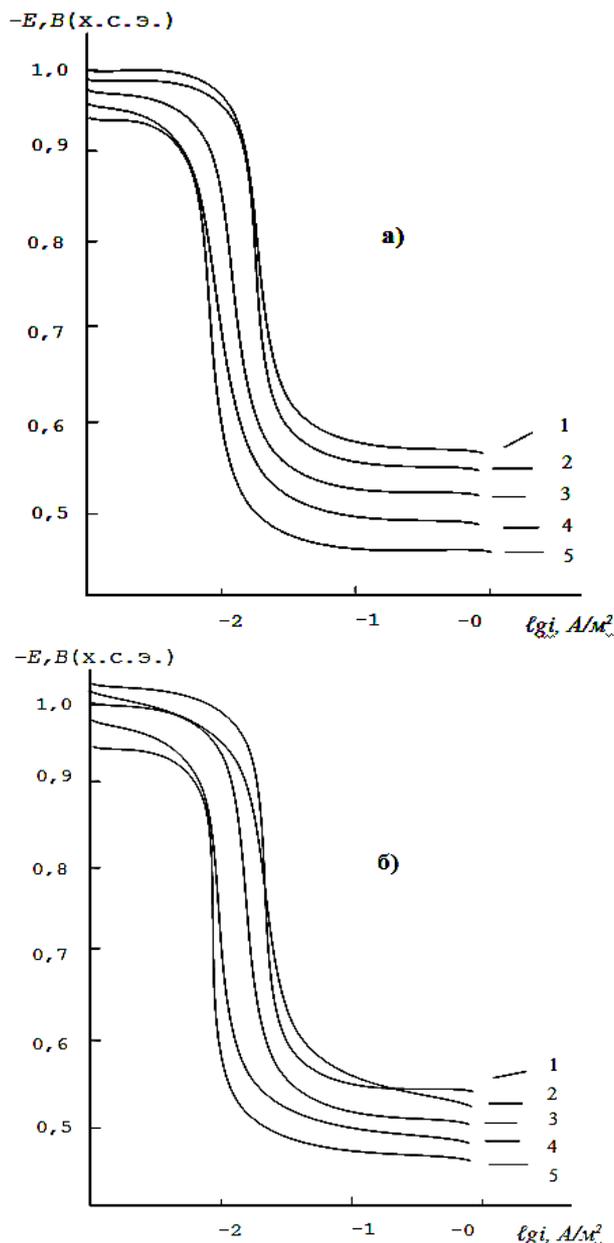
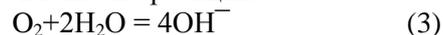


Рис. 3. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) сплава Al+2,18%Fe (1), содержащего литий, мас. %: 0,005 (2), 0,01(3), 0,05 (4), 0,1(5), в среде электролита 0,3% (а), 3% (б) NaCl

Fig. 3. Potentiodynamic anode polarization curves (2 mV/s) of alloy Al + 2.18% Fe (1) containing lithium, wt. % : 0.005 (2) 0.01 (3) 0.05 (4) 0.1 (5) in the medium of NaCl electrolyte with concentration of 0.3 % (a) and 3 % (б)

На границе раздела металл-раствор протекает его восстановление по реакции:



Скорость коррозии в конечном счете определяется процессом диффузии к электроду растворенного в электролите кислорода. Данный этап является лимитирующим. При взаимодействии металла с ионами OH^- на поверхности осаждается гидратированный оксид с общей формулой $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, как промежуточный продукт их взаимодействий.

Оксид и гидроксид алюминия различной модификации хорошо растворимы в щелочных и кислых средах, но практически нерастворимы в нейтральных растворах. Именно этими соображениями объясняется область практического использования алюминия и его сплавов в жидких средах близких к нейтральным. Оксидные пленки на алюминии проявляют высокое защитное действие в таких растворах, а равномерная коррозия алюминия и его сплавов, как правило невелика и протекает на отдельных дефектах оксидной пленки [5].

Образующийся на алюминии в нейтральных средах пассивирующий оксид имеет низкую электронную проводимость. Пленка тормозит практически полностью не только анодную реакцию растворения металла, но и сопряженное катодное восстановление растворенного в электролите кислорода. Формирующиеся на алюминиевых сплавах оксидные пленки обладают большей проводимостью. Этим объясняются относительно высокая коррозия алюминиевых сплавов по сравнению с чистым алюминием [5].

Применительно к нашим исследованиям, следует отметить, что добавки лития к исходному сплаву Al+2,18%Fe, оказывая модифицирующее влияние, существенно изменяют форму кристаллов интерметаллида FeAl₃ от игольчатого к шаровидному, также сокращается их размер. Результатом этого является повышение коррозионной стойкости модифицированных сплавов в 2 раза по сравнению с исходным сплавом Al+2,18% Fe. При этом значительно затормаживается анодный процесс коррозии в результате улучшения структуры оксидных пассивных пленок, уменьшения их электронной проводимости (рис. 3). Добавки лития также затрудняют процесс питтинговой коррозии сплавов. Потенциал питтингообразования облагораживается, что способствует уменьшению плотности зарождающихся питтинговых очагов. Так, если у исходного сплава Al+2,18% Fe величина $E_{п.о.}$ равняется -0,585 В, то у сплава, содержащего 0,1 мас.% лития, $E_{п.о.}$ составляет -0,500 В в той же среде. По мере перехода к более разбав-

ленным средам электролита NaCl разница между $E_{п.о.}$ исходного сплава и сплава с 0,1 мас.% лития уменьшается и составляет: в среде 3%-ного NaCl - 0,085 В; в среде 0,3%-ного NaCl -0,050 В и в среде 0,03%-ного NaCl -0,060 В.

Таким образом, установлено положительное влияние модифицирующей добавки лития на анодные характеристики и скорости коррозии сплава Al+2,18%Fe в среде электролита NaCl. Установленные закономерности могут использоваться при разработке состава новых композиций сплавов на основе низкосортного некондиционного алюминия для нужд технологии противокоррозионной защиты.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Амонов И.Т., Обидов З.Р., Ганиев И.Н.** Сплавы алюминия с железом, РЗМ и элементами подгруппы галлия. Германия: Изд.дом. LAP LAMMERT Academic publishing. 2012. 246 с.;
Amonov I.T., Obidov Z.R., Ganiev I.N. Alloys of alumina with iron, rare earth elements of thallium subgroup. LAP LAMMERT Academic publishing. 2012. 246 p. (in Russian).
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа: Справочник. / Под.ред. О.А. Банных, М.Е. Дрица. М.: Металлургия. 1986. 440 с.;
State diagrams of double and triple system based on iron. Handbook / Ed. O.A. Bannykh, M.E.Drista. M.: Metallurgiya. 1986. 440 p. (in Russian).
3. **Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е.** Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. Л.: Химия. 1972. 240 с.;
Freiyman L.I., Makarov V.A., Bryksin I.E. Potentiostatic methods in corrosion researches and electrochemical protection. / Ed. Ya.M. Kolotyrykin. L.: Khimiya. 1972. 240 p. (in Russian).
4. **Джайлов Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 97-98;
Jailoov J.H., Ganiev I.N., Amonov I.T., Azimov Kh.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 97-98 (in Russian).
5. **Умарова Т.М., Ганиев И.Н.** Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами. Душанбе: Дониш. 2009 232 с.;
Umarova T.M., Ganiev I.N. Anodic aluminum alloys with manganese, iron and rare-earth metals. Dushanbe: Donish. 2009. 232 p. (in Russian).