

2000-56

На правах рукописи

САФАРОВ Амиршо Габович

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С КРЕМНИЕМ, СУРЬМОЙ
И ВИСМУТОМ**

(02.00.04 – Физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Душанбе – 2000 г.

Работа выполнена в отделе "Коррозионностойкие материалы" Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ: доктор химических наук, член – корреспондент АН Республики Таджикистан, профессор Ганиев И.Н. *
кандидат технических наук, доцент Муродов А. Ш.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук, главный научный сотрудник Пулатов М.С.
кандидат химических наук Холов А.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Таджикский государственный педагогический университет им. К. Джураева

Защита состоится « 5 » 04. 2000 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета К.013.02.02 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2.
E – MAIL, guli @ academy. td, silk. org.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « 3 » март 2000 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук

Касымов Г.Ф.

Касим

-3-

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие современной науки и техники предъявляет все возрастающие требования к уровню, качеству и разнообразию свойств изделий из цветных металлов. В связи с этим особое значение приобретают производство и использование алюминия и его сплавов, обладающих высокой механической прочностью и пластичностью, малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью и рядом других свойств.

Особый интерес для современного машиностроения представляют высокопрочные литейные алюминиевые сплавы со свойствами, идентичными деформируемым сплавам. Основным фактором, определяющим механические и технологические свойства литейного сплава, является его состав, зависящий от технологии плавки и состава исходных материалов.

Литейные алюминиевые сплавы, содержащие кремний, силумины, обладают коррозионностойкими свойствами. Из таких сплавов отливают цилиндры, корпуса, поршни, кронштейны и другие детали авиационных и автомобильных двигателей. Присутствие кремния в твердом растворе приводит к небольшим изменениям электродного потенциала алюминия. Однако, силумины по уровню коррозионной стойкости уступают сплавам алюминия с магнием. Одним из способов улучшения коррозионной стойкости и механических свойств силуминов является легирование их магнием. Потенциал сплава, легированного магнием и кремнием в соотношении, соответствующем образованию соединения Mg_2Si такой же, как потенциал алюминия, в то время как добавки магния и кремния порознь приводят к тому, что потенциал твердого раствора становится соответственно более электроположительным или более электроотрицательным.

В последние годы в литературе сообщалось о перспективе использования в качестве модификатора алюминиево-кремниевых сплавов сурьмы и висмута. Эти элементы благоприятно влияют на структуру алюминиево-кремниевой эвтектики, особенно при литье в металлическую форму. Структурные эвтектики при введении 0,1-0,2% сурьмы тонкопластинчатые в отличие от зернистого и при этом не образуются тонко разветвленные дендриты кремния коралловидной формы.

Несмотря на актуальность проблемы в литературе отсутствуют данные по высокотемпературной и электрохимической коррозии силуминов обработанных сурьмой и висмутом.

Цель работы заключается в исследовании кинетики высокотемпературного окисления и электрохимического поведения алюминия и алюминиево-кремниевых сплавов легированных сурьмой и висмутом и разработке условий получения новых литейных алюминиевых сплавов с модифицированной структурой.

Работа выполнялась в соответствии с планом НИР Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан на 1995-2000г.г. по теме "Разработка новых алюминиевых сплавов с полезными свойствами для нужд

народного хозяйства Республики Таджикистан”, (Номер Госрегистрации 000000354 от 15.03.1996г.).

Научная новизна работы. Потенциодинамическим методом исследовано коррозионно-электрохимическое поведение алюминия и алюминиево-кремниевых сплавов, легированного сурьмой и висмутом в среде электролита 3%-ного NaCl. Построены диаграммы “электрохимические свойства - состав”. Показано, что небольшие добавки сурьмы и висмута значительно снижают плотность тока начала пассивации и полной пассивации как алюминия, так и алюминиево-кремниевых литейных сплавов в нейтральной среде.

Механизм улучшения коррозионной стойкости алюминиево-кремниевых сплавов объясняется модифицирующим влиянием сурьмы на электротехнические составляющие структуры сплавов.

Методом термогравиметрии исследована кинетика высокотемпературного окисления жидких сплавов систем: Al-Sb, Al-Bi, Al-Si-Sb и Al-Si-Bi в кислородной газовой фазе. Показано, что окисление сплавов подчиняется параболическому закону. Установлены кинетические и энергетические константы характеризующие процесс окисления. Изучены продукты окисления сплавов и показан механизм высокотемпературной коррозии жидких алюминиевых сплавов, легированных сурьмой и висмутом.

Практическая значимость работы заключается в разработке металлургического способа улучшения коррозионной стойкости литейных алюминиево-кремниевых сплавов, путем микролегирования их малыми добавками сурьмы и висмута.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Концентрационные зависимости электрохимических характеристик сплавов систем Al-Sb, Al-Bi, Al-Si-Sb и Al-Si-Bi в нейтральной среде;
2. Кинетические и энергетические характеристики процесса высокотемпературного окисления жидкого алюминия и алюминиево-кремниевых сплавов с сурьмой и висмутом;
3. Механизм окисления жидких сплавов и идентификация продуктов окисления.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы обобщались на международной научно - практической конференции, посвященной 5-ой годовщине независимости Республики Таджикистан и 40-летию образования Таджикского технического университета им. М.С. Осими (Душанбе - Худжанд, 1996), научной конференции посвященной памяти член - корр. АН РТ О.Ш. Шукурова (Душанбе 1998), международной научно - практической конференции “Химия и проблемы экологии” (Душанбе 1998).

Публикации: Основное содержание диссертации изложено в 2 статьях и 4 тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Изложена на 110 страницах, машинописного текста, иллюстрирована 34 рисунками, и 11 таблицами. Список цитируемой литературы включает 88 наименований.

ГЛАВА II. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С СУРЬМОЙ, ВИСМУТОМ И КРЕМНИЕМ

2.1. Методика исследования электрохимической коррозии сплавов

При изучении электрохимических свойств сплавов систем Al-Sb, Al-Bi, Al-Si-Sb и Al-Si-Bi был использован следующий метод включающий получение, подготовку и исследование сплавов: сплавы получали в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ из алюминия марки А85, кремния марки КРО, сурьмы и висмута марки “чистый”. Из полученных сплавов в графитовых изложницах отливали цилиндрические стержни длиной 60 мм и диаметром 10 мм. Поверхность полученных образцов обезжиривали ацетоном и протравливали 10%-ным раствором NaOH при температуре 50-56⁰ С, в течение 0,5-2 мин. Далее, образцы промывали проточной водой, осветляли 30%-ным раствором азотной кислоты, в течение 2-3 мин вновь промывали проточной, а затем дистиллированной водой при температуре 70-90⁰ С и высушивали в эксикаторе в течение 24 час. Перед установкой на испытание образцы промывали этиловым спиртом. Исследования проводились в среде электролита 3% - ного раствора хлорида натрия. Анодные потенциодинамические кривые снимались с помощью потенциостата ПИ-50-1 на цилиндрических образцах в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с. Электродные потенциалы измеряли относительно хлор - серебряного электрода - электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода. За стационарный потенциал (потенциал коррозии) принимали значение потенциала электрода, которой установился за 1 час. Таким образом, на полученных потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциалы коррозии ($E_{кор.}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$), а также плотность тока начала пассивации ($i_{н.п.}$) и полной пассивации ($i_{п.п.}$).

2.2 Анодное поведение сплавов систем Al-Sb и Al-Bi в среде 3 % - ного раствора NaCl

Результаты электрохимического исследования сплавов систем Al-Bi и Al-Sb представлены на рис. 1-3 и в табл. 1, 2. Анализ потенциодинамических кривых показывает, что алюминиевым сплавам с малыми добавками сурьмы и висмута соответствуют пониженные токи начала пассивации ($i_{н.п.}$) и полной пассивации ($i_{п.п.}$). С повышением содержания сурьмы и висмута в алюминии потенциал коррозии ($E_{кор.}$), потенциалы питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) смещаются в отрицательную область. При этом потенциалы $E_{п.о.}$ и $E_{реп.}$ у сплавов алюминия с 20 мас.% Sb и 4,0 мас.% Bi смещаются в отрицательную область соответственно на 220, 275 и 210, 230 мВ по сравнению с нелегированным металлом (табл. 1, 2).

Электрохимические характеристики (х.с.э) сплавов системы алюминий-сурьма (скорость развертки потенциала 10 мВ/с) в среде 3%-ного раствора NaCl

Содержание Sb в алюминии, мас. %	-E _{кор}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{по}	-E _{реп}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					мА/см ²	
0,00	0,94	1,44	1,37	0,70	0,75	2,66	0,40
0,01	0,91	1,30	1,13	0,74	0,75	1,72	0,32
0,03	0,91	1,31	1,13	0,74	0,75	1,71	0,32
0,07	0,90	1,31	1,13	0,74	0,76	1,72	0,31
0,10	0,90	1,31	1,13	0,75	0,77	1,72	0,32
0,50	0,93	1,29	1,13	0,80	0,81	1,78	0,32
2,00	0,93	1,29	1,12	0,85	0,89	1,90	0,44
5,00	0,94	1,30	1,11	0,90	0,92	1,96	0,44
10,00	0,94	1,30	1,05	0,91	0,93	2,00	0,45
15,00	0,94	1,31	1,04	0,91	0,95	2,50	0,45
20,00	0,98	1,30	1,01	0,92	0,96	2,90	0,45

На рис.1 представлена зависимость плотности тока начала пассивации сплавов систем Al-Sb и Al-Bi от содержания сурьмы и висмута. Как видно, добавка сурьмы и висмута в пределах до 0,1 мас.% вызывают резкое уменьшение плотности тока начала пассивации, а с ростом концентрации легирующего элемента до 20 мас.% $i_{н.п.}$ замечное увеличение. Резкое повышение $i_{н.п.}$ с ростом концентрации сурьмы в алюминии отмечается при значительных концентрациях легирующего элемента.

Из рис. 1 видно, что абсолютная величина $i_{н.п.}$ образцов алюминиево-сурьмяных сплавов лежит ниже, чем алюминиево-висмутовых сплавов. По-видимому, это связано с образованием более устойчивой защитной пленки на поверхности алюминий-сурьмяных сплавов, по сравнению со сплавами системы Al-Bi. Следует отметить, что при концентрациях сурьмы в алюминии более 5 мас% поверхность электрода покрывается тонкой пленкой черного цвета, что связано, на наш взгляд, с его селективным растворением и обогащением поверхности электрода сурьмой.

На рис.2 приведены кривые, характеризующие зависимость изменения потенциала коррозии алюминиевых сплавов от содержания сурьмы и висмута. Как видно, наблюдается определенная зависимость $E_{кор}$ от содержания легирующих металлов. При малых добавках сурьмы и висмута (до 0,1 мас%) наблюдается некоторый сдвиг потенциала коррозии в положительную область. В дальнейшем, с ростом концентрации легирующего элемента, происходит сдвиг стационарного потенциала в отрицательную область, особенно в сплавах системы алюминий - висмут.

Электрохимические характеристики (х.с.э) сплавов системы алюминий-висмут (скорость развертки потенциала 10 мВ/с) в среде 3%-ного раствора NaCl

Содержание Bi в алюминии, мас. %	-E _{кор}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{по}	-E _{реп}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					мА/см ²	
0,00	0,94	1,44	1,37	0,70	0,75	2,66	0,40
0,005	0,93	1,34	1,10	0,74	0,76	1,98	0,28
0,01	0,93	1,33	1,10	0,74	0,75	1,98	0,32
0,03	0,93	1,30	1,15	0,74	0,75	1,95	0,32
0,07	0,93	1,30	1,15	0,84	0,85	1,94	0,32
0,10	1,02	1,30	1,15	0,84	0,85	1,95	0,34
0,50	1,04	1,28	1,16	0,95	0,97	2,20	0,36
1,00	1,07	1,28	1,20	0,96	0,97	2,26	0,36
2,00	1,12	1,29	1,19	0,97	0,98	2,24	0,40
3,00	1,15	1,29	1,20	0,97	0,98	2,30	0,40
4,00	1,22	1,30	1,20	0,97	0,98	2,30	0,41

На рис. 3 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, характеризующие анодное поведение алюминиевых сплавов, содержащих добавку сурьмы и висмута. На потенциодинамических кривых сплавов и алюминия хорошо выявляются области активно - пассивной, пассивной и транспассивной активности. При скоростях развертки потенциала менее чем 10мВ/с на потенциодинамических кривых область активно - пассивного состояния проявляется слабо. У сплавов, по сравнению с алюминием, на потенциодинамических кривых область активно - пассивного состояния смещена в сторону положительных значений потенциала. Протяженность активно - пассивной области у сплавов, содержащих до 0,1 мас% легирующего элемента, меньше, чем у чистого алюминия (рис.3). С ростом концентрации легирующего элемента происходит рост величины плотности тока начала пассивации и полной пассивации. Это, в свою очередь, сопровождается сдвигом потенциала питтингообразования в отрицательную область, и как следствие этого, происходит значительное сужение протяженности пассивной области на потенциодинамических кривых, что в целом свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов. Следует отметить, что добавки висмута более интенсивно уменьшают ширину пассивной области на потенциодинамических кривых, чем добавки сурьмы.

Таким образом, установлен двойственный характер влияния добавок висмута и сурьмы на электрохимические свойства алюминия, т.е. при концентрациях легирующего элемента до 0,1 мас% наблюдается уменьшение токовых показателей коррозионного процесса, а при более высоких концентрациях сурьмы и висмута происходит рост плотности тока начала пассивации и уменьшение протяженности пассивной области на потенциодинамических кривых, что свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов.

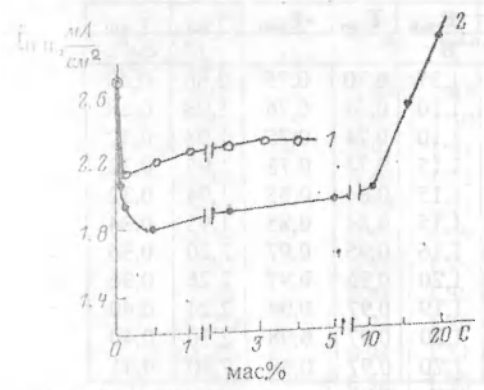


Рис. 1. Зависимость плотности тока начала пассивации ($i_{нд}$) от содержания (С) висмута (1) и сурьмы (2) в алюминии.

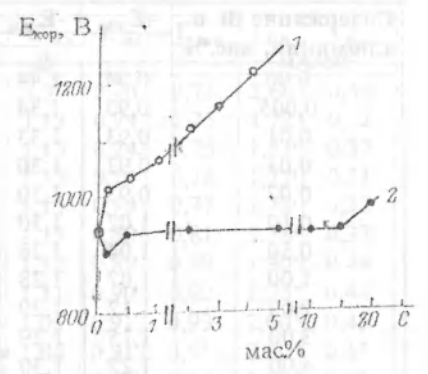


Рис. 2. Зависимость потенциала коррозии ($E_{корр}$) от содержания (С) висмута (1) и сурьмы (2) в алюминии.

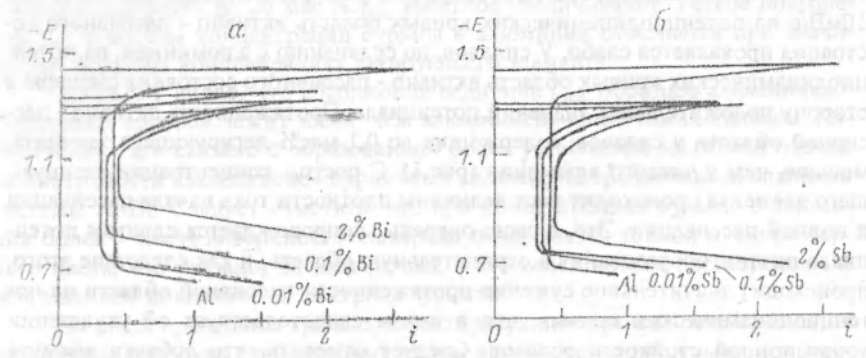


Рис. 3. Потенциодинамические кривые (10 мВ/с) алюминиево - висмутовых (а) и алюминиево - сурьмяных (б) сплавов. E - потенциал (В), i - плотность тока (MA/cm^2)

2.3 Исследование влияние добавок сурьмы на электрохимическую коррозию литейных алюминиево - кремниевого сплава АК-8 в нейтральной среде

Зависимость потенциала коррозии сплавов от времени играет важную роль в установлении состояния пассивации поверхности в различных средах. Зависимость потенциала коррозии алюминиево - кремниевых сплавов с добавками сурьмы от времени в электролите 3%-ного раствора хлорида натрия представлена в табл. 3. Как видно, при легировании силумина (8,0 мас% кремния), сурьмой в незначительных количествах отмечается сдвиг потенциала в более отрицательную сторону. Потенциал коррозии силумина устанавливается быстрее при добавлении сурьмы. Легирование силумина сурьмой переводит поверхность образцов в пассивное состояние.

Изменение потенциала коррозии сплавов от концентрации сурьмы показано на рис. 4. Зависимость потенциала коррозии силумина от концентрации сурьмы имеет прямолинейный характер. Небольшой минимум на кривой зависимости потенциала коррозии от содержания сурьмы соответствует сплавам, содержащим 0,05 мас% сурьмы. Дальнейшее увеличение концентрации сурьмы в силумине приводит к смещению потенциала в более отрицательную область, что свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов.

Таблица

Зависимость потенциала коррозии ($-E_{корр}$, В, х.э.) сплавов системы Al-Si-Sb от времени

Время, в мин.	Содержание Sb в сплавах, мас. %				
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5
0,15	0,962	1,046	1,057	1,060	1,074
0,30	0,962	1,043	1,045	1,049	1,057
0,45	0,950	1,010	0,970	0,975	1,043
1	0,939	0,945	0,905	0,902	1,015
3	0,927	0,890	0,890	0,885	0,920
5	0,925	0,870	0,880	0,885	0,900
10	0,905	0,865	0,879	0,880	0,885
20	0,890	0,865	0,876	0,875	0,885
30	0,870	0,865	0,868	0,870	0,880
40	0,860	0,865	0,865	0,865	0,875
50	0,855	0,860	0,860	0,860	0,875
60	0,845	0,850	0,860	0,860	0,870
90	0,840	0,850	0,856	0,856	0,865
120	0,835	0,850	0,850	0,850	0,855

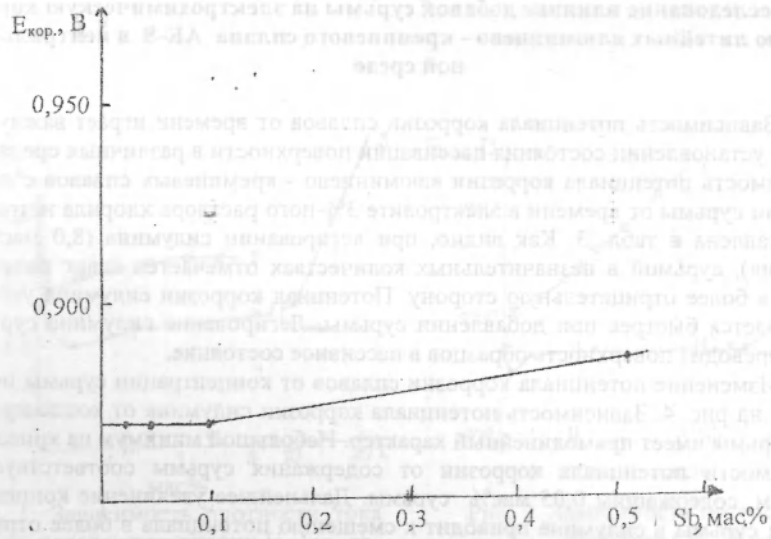


Рис. 4. Зависимость потенциала коррозии сплава АК 8 от концентрации сурьмы

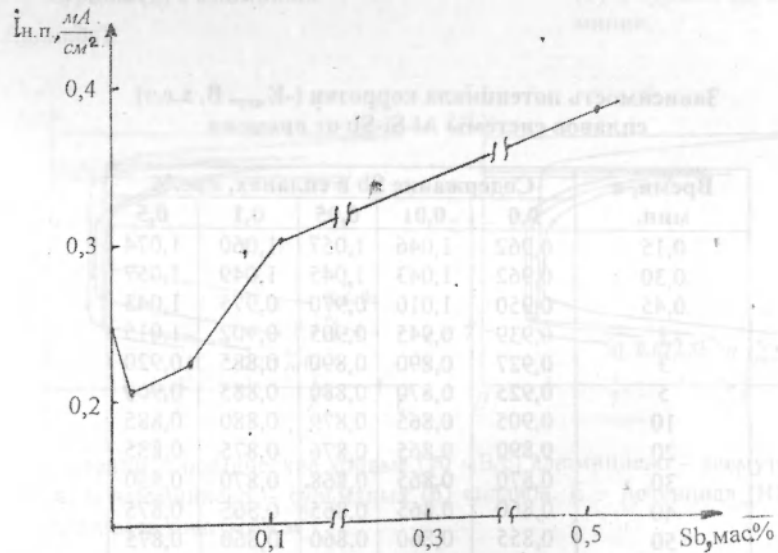


Рис. 5. Влияние добавок сурьмы на плотность тока начала пассивации сплава АК8

Анализ потенциодинамических кривых показывает, что силумины с малыми добавками сурьмы характеризуются низкими значениями плотностей токов начала пассивации ($i_{н.п.}$) и полной пассивации $i_{п.п.}$. При этом потенциал коррозии, с повышением содержания сурьмы в силумине, потенциалы питтингообразования и репассивации ($E_{реп.}$) смещаются в отрицательную область. Дальнейшее увеличение содержания сурьмы до 0,5 мас.% приводит к возрастанию всех электрохимических характеристик сплавов (табл.4.). На рис. 5 представлена зависимость плотности тока начала пассивации сплавов системы Al-Si-Sb от содержания сурьмы. Видно, что добавки сурьмы в пределах до 0,05 мас.% вызывают резкое уменьшение плотности тока начала пассивации. В дальнейшем, с ростом концентрации легирующего элемента до 0,5 мас.%, плотность тока начала пассивации ($i_{н.п.}$) заметно увеличивается. Видно, что абсолютная величина плотности тока начала пассивации сплавов содержащих сурьму лежат ниже, чем нелегированный силумин. По-видимому, это связано с образованием более устойчивой защитной пленки на поверхности силумина, а также более эффективным влиянием сурьмы на структуру силумина.

Таблица 4.

Электрохимические характеристики (х.с.э) сплава АК-8 с добавкой сурьмы в среде 3%-ного раствора NaCl (скорость развертки потенциала 10 мВ/с)

Содержание сурьмы в силумине, мас.%	-E _{кор.}	-E _{н.п.}	-E _{п.п.}	-E _{по}	-E _{реп.}	i _{н.п.}	i _{п.п.}
	В					mA/cm²	
0	0,870	1,25	1,00	0,630	0,690	0,25	0,12
0,01	0,870	1,25	1,03	0,660	0,700	0,20	0,10
0,05	0,870	1,25	1,10	0,720	0,722	0,22	0,09
0,1	0,870	1,25	1,15	0,760	0,64	0,30	0,17
0,5	0,878	1,27	1,20	0,770	0,771	0,38	0,29

На рис. 6 представлены потенциодинамические поляризационные кривые, характеризующие анодное поведение силумина, легированного сурьмой.

На потенциодинамических кривых сплавов хорошо выявляются области активно - пассивной и транспассивной активности, а области активно - пассивного состояния соответствуют примерно одинаковые значения потенциалов. Добавки сурьмы в количествах 0,5% смещают область активно-пассивного состояния в отрицательную сторону. Протяженность активно - пассивной области у сплавов, содержащих до 0,05 мас.% сурьмы, меньше чем у силумина. С ростом концентрации сурьмы происходит рост величины плотности тока начала пассивации и полной пассивации. Это в свою очередь сопровождается сдвигом потенциала питтингообразования в отрицательную область и, как следствие этого, происходит значительное сужение протяженности пассивной области на потенциодинамических кривых, что свидетельствует об ухудшении коррозионной устойчивости сплавов. Следует отме-

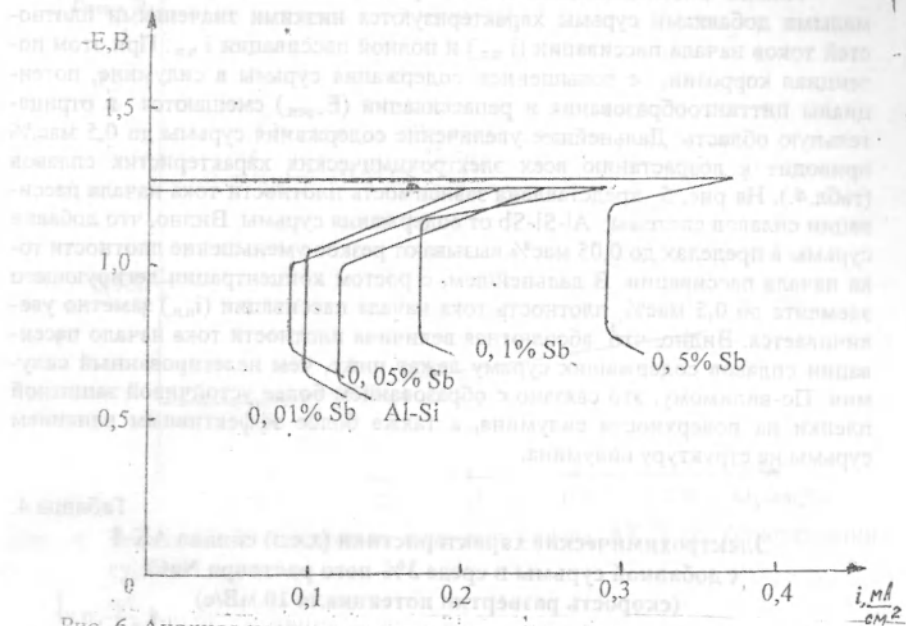


Рис. 6. Анодные потенциодинамические (10 мВ/с) кривые сплава АК 8, легированного сурьмой. На кривых показано содержание сурьмы в сплаве

АК 8	0,01	0,05	0,1	0,2	0,5
$E_{кор}, В$	0,950	0,950	0,950	0,950	0,950
$i_{нач}$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
$i_{п.п.}$	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

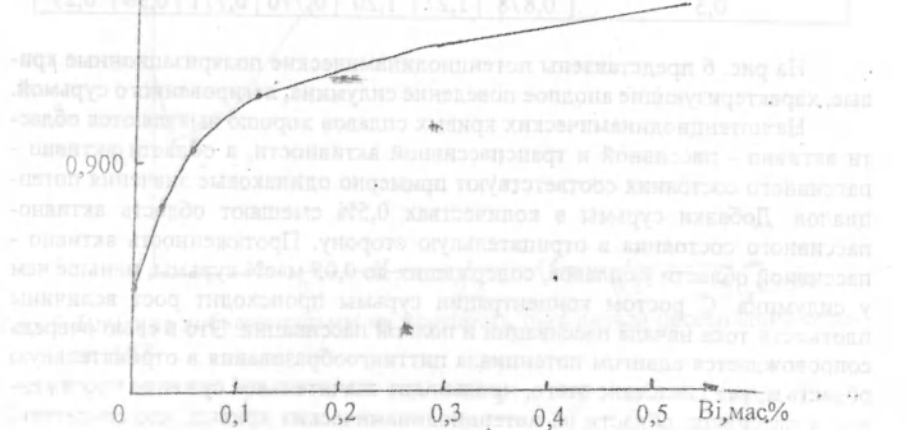


Рис. 7. Зависимость потенциала коррозии сплава АК 8 от содержания висмута.

туть, что большие добавки сурьмы в большей степени уменьшают ширину пассивной области на потенциодинамических кривых, чем её незначительные количества.

2.4. Исследование влияния добавок висмута на электрохимическую коррозию литейных алюминисево - кремниевых сплавов в нейтральной среде

Зависимость потенциала коррозии ($-E_{кор.}$, В х.с.э.) сплавов систем алюминий - кремний - висмут от времени и концентрации висмута в электролите 3%-ного раствора хлорида натрия представлены в таблицах 5 и 6 соответственно. Добавки висмута, в незначительных количествах, в силумин сдвигают потенциал коррозии в менее отрицательную сторону. Для исследования кинетики формирования оксидной пленки на сплавах силумина с висмутом, в зависимости от содержания висмута, были выбраны сплавы, содержащие 0,01, 0,05, 0,1, 0,5 мас% легирующего компонента. Независимо от химического состава для всех исследованных групп сплавов отмечено смещение потенциала в положительную область, что характеризует динамику формирования защитной оксидной пленки, которая в отличие от сплавов с сурьмой не завершается даже к 120 мин. выдержки в электролите и мало зависит от химического состава сплавов. Легирование силумина висмутом, судя по потенциалу коррозии, также переводит поверхность образцов в пассивное состояние, но несколько замедленное, чем при легировании сурьмой. Зависимость потенциала коррозии образцов сплавов от содержания висмута представлена на рис. 7. Влияние добавок висмута носит несколько иной характер: с увеличением концентрации висмута до определенного его значения в сплавах наблюдается рост величины $E_{кор.}$, которое затем становится практически постоянным. Увеличение концентрации висмута более чем на 0,2 мас% играет роль эффективного модификатора силумина.

Результаты исследования анодного поведения силумина с добавкой висмута представлены на рис. 8, 9 и в табл. 6.

Анализ потенциодинамических поляризационных кривых сплавов системы Al-Si-Bi, как и нелегированный силумин характеризуются наличием активно - пассивной области, пассивной области и области транспассивной активности.

У сплавов легированных малым количеством висмута отмечено понижение тока начала пассивации ($i_{н.п.}$) и полной пассивации ($i_{п.п.}$), что свидетельствует об улучшении коррозионной стойкости сплавов с малыми добавками легирующего компонента.

Зависимость потенциала коррозии ($-E_{кор.}$, В, х.с.э.) сплавов системы Al-Si-Bi от времени

Время, в мин.	Содержание Bi в сплавах, мас.%				
	0,0	0,01	0,05	0,1	0,5
0,15	0,962	0,990	1,010	1,019	1,382
0,30	0,952	0,970	0,990	0,990	1,375
0,45	0,950	0,962	0,990	0,988	1,362
1	0,939	0,936	0,970	0,963	1,270
3	0,927	0,926	0,960	0,952	1,168
5	0,925	0,912	0,950	0,946	1,142
10	0,905	0,890	0,920	0,937	1,063
20	0,890	0,890	0,910	0,930	0,938
30	0,870	0,890	0,900	0,913	0,928
40	0,860	0,880	0,880	0,880	0,880
50	0,855	0,865	0,865	0,868	0,867
60	0,845	0,850	0,855	0,865	0,865
90	0,840	0,840	0,840	0,850	0,850
120	0,835	0,830	0,840	0,850	0,850

С повышением содержания висмута в силумине потенциалы питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$) смещаются в отрицательную область. С ростом концентрации висмута происходит рост величины плотности тока начала пассивации и полной пассивации (Табл. 6).

Таблица 6.

Электрохимические характеристики (х.с.э) сплава АК-8 с добавкой висмута в среде 3%-ного раствора NaCl (скорость развертки потенциала 10 мВ/с)

Содержание висмута в силумине, мас.%	$-E_{стат.}$	$-E_{н.п.}$	$-E_{п.п.}$	$-E_{по}$	$-E_{реп.}$	$i_{н.п.}$	$i_{п.п.}$
	В					мА/см ²	
0	0,870	1,25	1,00	0,630	0,690	0,25	0,12
0,01	0,890	1,25	1,10	0,730	0,770	0,18	0,08
0,05	0,900	1,25	1,10	0,760	0,780	0,20	0,10
0,1	0,913	1,30	1,10	0,820	0,835	0,27	0,20
0,5	0,928	1,32	1,10	0,830	0,837	0,41	0,35

На рис. 8 представлена зависимость плотности тока начала пассивации сплавов Al-Si-Bi от содержания висмута. Видно, что добавки висмута в пределах до 0,1 мас. % вызывают резкое уменьшение плотности тока начала пассивации; в дальнейшем, с ростом концентрации висмута до 0,5 мас. % плот-

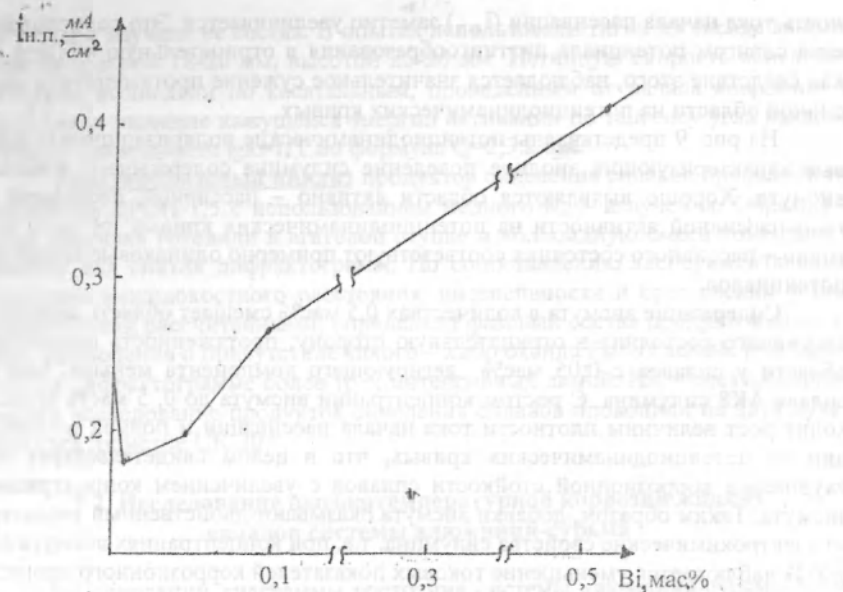


Рис. 8. Зависимость плотности тока начала пассивации ($i_{н.п.}$) потенциодинамических кривых (10 мВ/с) от содержания висмута в сплаве АК 8.

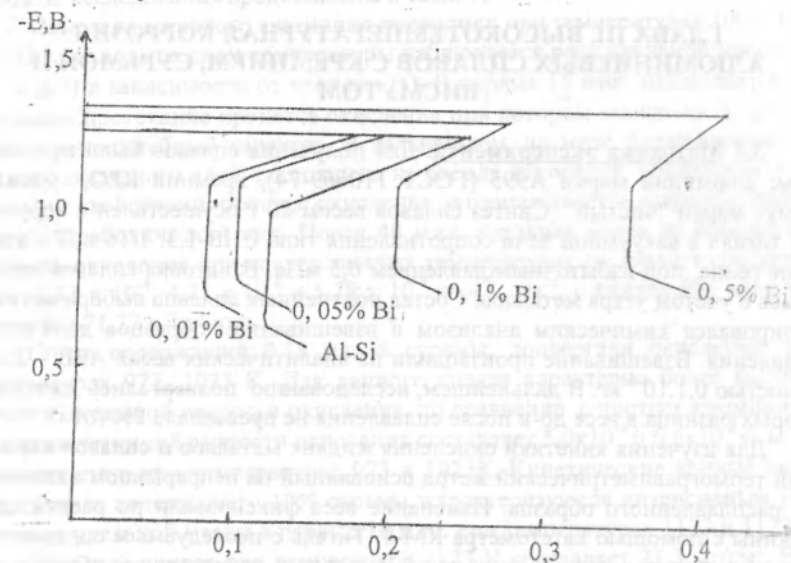


Рис. 9. Анодные потенциодинамические (10 мВ/с) кривые сплава АК 8 легированного висмутом. На кривых показано содержание висмута в сплаве АК 8.

ность тока начала пассивации ($i_{n.p.}$) заметно увеличивается. Это сопровождается сдвигом потенциала питтингообразования в отрицательную область и, как следствие этого, наблюдается значительное сужение протяженности пассивной области на потенциодинамических кривых.

На рис. 9 представлены потенциодинамические поляризационные кривые характеризующие анодное поведение силумина содержащего добавки висмута. Хорошо выявляются области активно – пассивной, пассивной и транспассивной активности на потенциодинамических кривых; области активно – пассивного состояния соответствуют примерно одинаковые значения потенциалов.

Содержание висмута в количествах 0,5 мас% смещает область активно-пассивного состояния в отрицательную сторону; протяженность пассивной области у сплавов с 0,05 мас% легирующего компонента меньше, чем у сплава АК8 силумина. С ростом концентрации висмута до 0,5 мас% происходит рост величины плотности тока начала пассивации и полной пассивации на потенциодинамических кривых, что в целом свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов с увеличением концентрации висмута. Таким образом, добавки висмута оказывают двойственный характер на электрохимические свойства силумина, т.е. при концентрациях висмута до 0,05% наблюдается уменьшение токовых показателей коррозионного процесса, а при более высоких концентрациях висмута происходит рост плотности тока начала пассивации и уменьшение протяженности пассивной области.

ГЛАВА III. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С КРЕМНИЕМ, СУРЬМОЙ И ВИСМУТОМ

3.1 Методика эксперимента. Для получения сплавов были использованы: алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-74), кремний КРО, сурьма и висмут марки "чистый". Синтез сплавов весом 20 г осуществлен в корундовых тиглях в вакуумной печи сопротивления типа СНВ-1.3. 1/16 и 3, в атмосфере гелия, под избыточным давлением 0,5 мПа. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов. Состав полученных сплавов выборочно контролировался химическим анализом и взвешиванием образцов до и после сплавления. Взвешивание производили на аналитических весах АРВ – 200 с точностью $0,1 \cdot 10^{-6}$ кг. В дальнейшем, исследованию подвергались сплавы, у которых разница в весе до и после сплавления не превышала 2% (отн).

Для изучения кинетики окисления жидких металлов и сплавов использован термогравиметрический метод основанный на непрерывном взвешивании расплавленного образца. Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Тигель с исследуемым сплавом помещали в изотермическую зону печи. Разогрев и расплавление образца выполняли в атмосфере очищенного аргона. После окончания опытов систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность затем, образовавшую оксидную пленку снимали с поверхности

образца и изучали ее состав. В опытах использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18-20 мм, высотой 25-26 мм. Истинную скорость окисления $K=g/s/\Delta t$ вычисляли по касательным, проведенным от начала координат к кривым, а значение кажущейся энергии активации по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg k = 1/T$ по формуле $Q = 2,3 \cdot k \cdot \text{tg} \alpha$.

Рентгенофазовый анализ продуктов окисления сплавов проводили на установке ДРОН-1,5 с использованием медного K_{α} – излучения. Образцы в виде порошка готовили в агатовой ступке и коллоидную смесь помещали в кювету для снятия дифрактограмм. По сопоставлению экспериментальных значений межплоскостного расстояния, интенсивности и брегговских углов, теоретически рассчитанными, определяли фазовый состав продуктов окисления. Заключение о присутствии какого – либо оксида было сделано при наличии на дифрактограмме более трех интенсивных линий. ИК – спектроскопическое исследование продуктов окисления сплавов проводили на двух лучевом спектрометре UR-20.

3.2. Исследование высокотемпературной коррозии жидких сплавов системы алюминий-сурьма

На основании диаграммы состояния системы алюминий-сурьма были получены сплавы в широком интервале концентраций. Состав сплавов и результаты исследования представлены в табл. 7.

Окисление жидкого алюминия проводили при температурах 1003, 1053 и 1103 К. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени (t). В первые 15 мин. наблюдается интенсивное протекание процесса окисления при котором зависимость (g/s) – t имеет прямолинейный характер. В дальнейшем, по мере формирования защитного оксидного слоя, состоящего из оксида алюминия, обладающего защитными свойствами, процесс окисления затормаживается и кривые приобретают параболический вид. После 40 мин. удельная масса не изменяется. Скорость окисления при исследованных температурах составляет соответственно $2,73 \times 10^{-4}$, $4,21 \times 10^{-4}$ и $5,78 \times 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot сек^{-1}$. с кажущейся энергией активации 71,22 кДж/моль.

Сплав содержащий 0,18 мас.% сурьмы, подвергали окислению при температурах 973, 1023 К. Для данного сплава характерно более высокое значение истинной скорости окисления, по сравнению с чистым алюминием. Величина истинной скорости окисления составляет $5,0 \times 10^{-4}$ и $6,6 \times 10^{-4}$ $кг \cdot м^{-2} \cdot с^{-1}$ соответственно при температурах 973 и 1023 К. Кинетические кривые окисления сплава содержащего 10% сурьмы, характеризуются интенсивным увеличением удельной массы в первые 10 мин. при температурах 1173 и 1123 К. Максимальный привес при температуре 1173 К составляет $21,3$ $мг/см^2$. Вычисленное значение кажущейся энергии активации имеет величину 31,76 кДж/моль. Скорость окисления сплава, содержащего 30 мас% сурьмы, подчиняется параболическому закону. С ростом температуры скорость окисления возрастает. Максимальная скорость процесса окисления отмечена в

начальный период, затем она замедляется и становится близкой к нулю. Скорость окисления, вычисленная по касательным проведенным от начала координат к кривым, увеличивается от $5,2 \times 10^{-4}$ до $5,8 \times 10^{-4}$ кг.м⁻².с⁻¹. Величина кажущейся энергии активации для данного сплава свидетельствует о том, что процесс окисления протекает с малыми энергетическими затратами.

Кривые окисления характеризующие изменение массы во времени для сплава с 50 мас.% сурьмы имеют параболический вид и за одинаковое время вычисления изменение массы образца, отнесенное к поверхности, составляет 14-20 мг/см². Истинная скорость окисления при температуре 1323 К имеет величину $5,9 \times 10^{-4}$ кг.м⁻².сек⁻¹, а при температуре 1373 К возрастает до $7,01 \times 10^{-4}$ кг.м⁻².сек⁻¹. Кажущаяся энергия активации при этом составляет 54,76 кДж/моль.

Сплав богатый сурьмой (70 мас%) окисляли при температурах 1373 и 1423К. Интенсивное окисление сплава наблюдается в первые 15 мин. и кривые имеют прямолинейный вид. Дальнейшая выдержка образца при исследованных температурах на воздухе не приводит к заметному увеличению веса. Окисление протекает по механизму тонких пленок и подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления при указанных температурах составляет $5,4 \times 10^{-4}$ и $6,3 \times 10^{-4}$ кг.м⁻².сек⁻¹, соответственно, а кажущаяся энергия активации равна 51,41 кДж/моль.

Таблица 7.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких алюминиево - сурьмяных сплавов

Содержание сурьмы в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, К x 10 ⁻⁴ кг.м ⁻² .сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	1003	2,73	71,12
	1053	4,21	
	1103	5,78	
0,18	973	5,0	47,62
	1023	6,6	
10,0	1123	4,16	31,76
	1173	5,0	
30,0	1243	5,2	38,4
	1293	5,8	
50,0	1323	5,9	54,76
	1373	7,01	
70,0	1373	5,4	51,41
	1423	6,3	
100,0	1023	11,6	95,72
	1073	16,8	

Характерной особенностью кинетических кривых окисления чистого сурьмы при температурах 1023 и 1073 К является резкое увеличение удельной массы в начальных стадиях окисления. Графическая зависимость удельной массы от времени характеризуется прямой линией. Результаты окисления кривые показывают, что пленка образующаяся на поверхности расплава приобретает достаточную толщину и не способна защитить расплав от окисления. Скорость окисления имеет достаточно высокие значения и составляет $11,6 \times 10^{-4}$ и $16,8 \times 10^{-4}$ кг.м⁻².с⁻¹, соответственно, при температурах 1023 и 1073 К.

Фазовый состав продуктов окисления сплавов был идентифицирован методами рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. На рентгенограммах в интервале углов 3,71; 1,41, обнаружены рефлексы с очень слабой интенсивностью (менее 3 %), расшифровать которые, из-за неопределенного количества отражений не представлялись возможным. Основными продуктами окисления являются γ и α - Al₂O₃, Sb₂O₃ и AlSbO₄. Результаты рентгенофазового анализа и ИК – спектроскопии указывают на то, что окисляемость алюминиево – сурьмяных сплавов мало зависит от химического состава и температуры.

Во всех сплавах, как и следовало ожидать, оксидная фаза представлена корундом с полосами поглощения на ИК-спектрах при 460, 600, 740, 1090 см⁻¹ и Sb₂O₃ с полосами поглощения при 440, 540, 580 и 690 см⁻¹.

3.3 Исследование высокотемпературной коррозии жидких сплавов системы алюминий - висмут.

Исследование процесса окисления жидких сплавов системы алюминий - висмут проводилось на образцах содержащих 1,0; 2,0; 3,0 и 3,4 мас.% висмута при температурах 973 и 1023 на воздухе. Результаты исследования представлены в табл. 8. Кривые окисления построенные по изменению массы образца в зависимости от времени для сплава содержащего 1,0 мас% висмута характеризуются прямыми линиями в начальных стадиях процесса окисления. Однако, к 10-15 мин. интенсивное увеличение привеса не наблюдается. Если привес к 10 мин. составил 10 мг/см², то к 15 мин. увеличивался до 10,9 мг/см² при 973 К. Влияние температуры на скорость окисления данного сплава велико. Так, если величина истинной скорости окисления при 973 К равна $1,2 \times 10^{-3}$ кг/м².с⁻¹, то при 1025 К она возрастает до $1,8 \times 10^{-3}$ кг/м².с⁻¹. Кажущаяся энергия активации в данном температурном интервале имеет величину 63,95 кДж/моль.

Для кривых окисления сплава, содержащего 2 мас% висмута, характерно более интенсивное увеличение веса, чем для предыдущего образца. Это, в одно и тоже время, что свидетельствует о его большей окисляемости. Истинная скорость окисления, составляет $1,3 \times 10^{-3}$ и $1,9 \times 10^{-3}$ кг.м⁻².сек⁻¹ при температурах 973 и 1023 К, соответственно. Кажущаяся энергия активации вычисленная по тангенсу угла наклона зависимости $\lg k - 1/T$ равна величине 58,94 кДж/моль. Сплав содержащий 3 мас.% висмута, подвергнут окислению также при температурах 973 и 1023 К. Образующаяся оксидная

пленка на поверхности расплава предотвращает окисление последнего к 20 - 25 мин. Добавка висмута к алюминию в количестве 3 мас% также усиливает окисляемость алюминия. Следовательно уменьшается величина кажущейся энергии активации, которая для данного сплава составляет 52,83 кДж/моль.

Характер кривых окисления сплава, содержащего 3,4 мас.% висмута показывает, что окисление протекает более интенсивно по сравнению с другими исследованными сплавами. Наибольший привес удельной массы данного сплава при 1023 К составляет 17,4 г/см², наименьший привес при 973 К 13,8 мг/см². Истинная скорость окисления изменяется от $1,7 \times 10^{-3}$ до $2,3 \times 10^{-3}$ кг.м⁻².с⁻¹. Согласно изохроны окисления сплавов системы алюминий - висмут соответствующие температуре 1023 К отмечается общая тенденция к увеличению скорости окисления по мере роста содержания висмута в сплаве, соответственно. Прослеживается закономерность уменьшения энергии активации с увеличением содержания висмута в сплаве. Динамику процесса окисления металлов и сплавов можно проследить путем исследования состава продуктов образовавшихся при окислении над расплавом и их влияния на процесс окисления.

Таблица 8.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких алюминий-висмутовых сплавов

Содержание висмута в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, К, кг.м ⁻² .сек ⁻¹	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	1003	$2,78 \times 10^{-4}$	70,12
	1053	$4,17 \times 10^{-4}$	
	1103	$5,83 \times 10^{-4}$	
1,0	973	$1,2 \times 10^{-3}$	63,95
	1023	$1,8 \times 10^{-3}$	
2,0	973	$1,3 \times 10^{-3}$	58,94
	1023	$1,9 \times 10^{-3}$	
3,0	973	$1,5 \times 10^{-3}$	52,83
	1023	$2,2 \times 10^{-3}$	
3,4	973	$1,7 \times 10^{-3}$	50,43
	1023	$2,3 \times 10^{-3}$	
100,0	623	$5,33 \times 10^{-4}$	132,2
	673	$7,16 \times 10^{-4}$	

Исследование продуктов окисления алюминий-висмутовых сплавов методом рентгенофазового анализа показывает, что основными продуктами окисления являются γ и α - Al₂O₃, Bi₂O₃ и BiAlO₄. С увеличением концентрации висмута в сплавах, интенсивность и количество пиков на рентгенограммах относящихся к Bi₂O₃ и BiAlO₄ растет, что свидетельствует о преобладающей фазе в продуктах окисления оксидов Bi₂O₃ и BiAlO₄. Анализ кинети-

ческих параметров процесса окисления показывает, что добавки висмута увеличивают окисляемость алюминия, т.е. уменьшается коррозионная стойкость алюминий-висмутовых сплавов. О влиянии продуктов окисления на окисляемость сплавов, можно судить по образованию оксидов Bi₂O₃ и оксида сложного состава - BiAlO₄, которые, по видимому разрушая оксидную пленку алюминия, благоприятствуют доступу кислорода к поверхности расплава. Представленный механизм, окисдообразования в сплавах системы алюминий - висмут подтверждается методом ИК - спектроскопии.

3.4. Влияние добавок сурьмы и висмута на кинетику высокотемпературной коррозии алюминий-кремниевых сплавов АК 8

Для установления влияния сурьмы и висмута на высокотемпературную коррозию алюминий-кремниевых сплавов, содержащего 8,0 мас% кремния были синтезированы алюминий-кремниевые сплавы, содержащие 0,01, 0,05, 0,1 и 0,5 мас% сурьмы и висмута. Результаты проведенных исследований по установлению кинетических и энергетических параметров и определению состава продуктов окисления представлены в табл. 9.

Для точного анализа влияния сурьмы и висмута на окисляемость алюминий-кремниевых сплавов все сплавы подвергались окислению при одинаковых температурах - 973 и 1023 К.

Изохроны окисления сплавов, легированных сурьмой и висмутом, соответствующие температуре 1023 К свидетельствуют о сохранении общей тенденции к повышению скорости окисления, по мере увеличения содержания сурьмы и висмута в сплаве.

Таблица 9.

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминий-кремниевых сплавов АК 8, легированных сурьмой и висмутом

Количество сурьмы и висмута в сплаве АК 8	К. 10 ⁻⁴ , кг. м ⁻² . сек ⁻¹		E, кДж/моль
	973 К	1023 К	
0,0	3,70	-	61,12
0,01 Sb	3,95	5,6	60,1
0,05 Sb	4,36	6,06	54,7
0,1 Sb	5,1	6,7	47,8
0,5 Sb	5,6	7,16	42,5
0,01 Bi	4,82	6,21	47,65
0,05 Bi	5,6	6,7	38,24
0,1 Bi	6,22	7,43	31,87
0,5 Bi	7,31	8,34	27,29

ВЫВОДЫ

1. Потенциодинамическим методом со скоростью развертки потенциала 10 мВ/с изучены электрохимические характеристики сплавов алюминия с сурьмой и висмутом в среде 3%-ного раствора хлорида натрия. Установлен существенный характер влияния добавок сурьмы и висмута на электрохимические свойства алюминия: при малых добавках легирующего элемента (до 0,1 мас.%) наблюдается уменьшение токовых показателей коррозии, а при более высоких концентрациях сурьмы и висмута происходит рост плотности тока начала пассивации и уменьшение протяженности пассивной области, что свидетельствует об ухудшении коррозионной стойкости сплавов.

2. Определено влияние сурьмы и висмута на электрохимические свойства алюминиево-кремниевое сплава марки АК-8 в среде 3%-ного раствора хлорида натрия. Установлен оптимальный состав легирующих компонентов (1,15% масс) улучшающий коррозионную стойкость литейного алюминиево-кремниевое сплава марки АК 8 в нейтральной среде.

3. Методом термогравиметрии установлены кинетические и энергетические параметры процесса высокотемпературного окисления алюминиево-кремниевых и алюминиево-висмутовых сплавов. Определены температурная и концентрационная зависимость скорости окисления. Алюминиево-висмутовые сплавы имеют более высокие значения скорости окисления, чем алюминиево-сурьмяные сплавы.

4. Установлено влияние добавок сурьмы и висмута на кинетические параметры высокотемпературного окисления литейного алюминиево-кремниевое сплава марки АК 8. Выявлено, что малые добавки сурьмы и висмута (до 0,1 мас.%) незначительно увеличивают окисляемость литейного сплава АК 8. Скорость окисления при исследованных температурах в основном имеет порядок 10^{-4} кг.м².сек⁻¹.

5. Методами РФА и ИК - спектроскопии идентифицированы фазовые составляющие продуктов коррозии исследованных сплавов. Определена их роль в процессе окисления. Установлено, что основными продуктами окисления двойных алюминиево-сурьмяных и алюминиево-висмутовых сплавов являются γ и α - Al_2O_3 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 , $BiAlO_4$ и $AlSbO_4$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев, А.Ш. Муродиён, А.Г. Сафаров. Электрохимическое исследование сплавов системы Al-Sb в нейтральной среде// Техническое нововведения и вопросы охраны окружающей среды: тез. докл. Международной научно-практической конференции. г. Душанбе. – Душанбе, 17-19 сентября, 1996 г. с-48.

2. И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев, А.Ш. Муродиён, А.Г. Сафаров. Потенциодинамическое исследование сплавов системы алюминий-висмут// Техническое нововведения и вопросы охраны окружающей среды: тез. докл. Международной научно-практической конференции. г. Душанбе. – Душанбе, 17-19 сентября, 1996 г. с-49.

3. А.Г. Сафаров, А. Ш. Муродиён, И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев. Изменение стационарного потенциала сплавов систем Al-Si-Sb и Al-Si-Bi от времени в среде электролита 3% - ного NaCl // Доклады АН РТ, 1996, т. XXXIX, №11-12, с 48

4. А.Г. Сафаров, А. Ш. Муродиён, И.Н. Ганиев, К.Г. Камолов. Потенциодинамическое исследование сплавов системы Al-Si-Bi в среде 3%-ного NaCl // Вестник Таджикского педагогического университета им. К. Джуроева (серия естественных наук) №3, г. Душанбе, 1998, с.109.

5. А.Г. Сафаров, А. Ш. Муродиён, И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев. Электрохимическое исследование сплавов системы Al-Si-Sb в нейтральной среде// Вестник Таджикского педагогического университета им. К. Джуроева (серия естественных наук) №3, г. Душанбе, 1998, с.110.

6. А.Г. Сафаров, А. Ш. Муродиён, И.Н. Ганиев, М.Ш. Шукроев. Анодное поведение силумина с добавкой сурьмы и висмута в среде 3 % - ного раствора NaCl // Доклады АН РТ, 1998, т. XLI, № 11-12.

Техническое нововведения и вопросы охраны окружающей среды: тез. докл. Международной научно-практической конференции. г. Душанбе. – Душанбе, 17-19 сентября, 1996 г. с-48.