

2003 - 167

На правах рукописи

НОРОВА Муаттар Турдиевна

КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

02.00.04-физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Душанбе - 2003

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы»
Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Научные руководители: доктор химических наук, член-корр.
АН Республики Таджикистан, профессор
Ганиев Изатулло Наврузович.
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Назаров Холмурод Марипович.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
старший научный сотрудник
Абдусямова Максуда Негматуллаевна,
кандидат химических наук, доцент
Вахобова Раъно Узбековна.

Ведущая организация: Таджикский технический университет
им. М.С. Осими.
Факультет химической технологии и металлургии

Защита диссертации состоится «1» октября 2003г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе-63, ул. Айни, 299/2.
E-mail: guli@academy.tajik.net

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

Автореферат разослан «28» августа 2003г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Последние десятилетия характеризуются стремительным расширением ассортимента новых, главным образом, полимерных материалов, однако металлы и сплавы остаются основными конструкционными материалами в производстве машин, оборудования, приборов, строительных сооружений, средств транспорта и связи. В связи с этим, совершенствование методов и средств борьбы с коррозией имеет важное значение не только для возможности снижения экономических потерь от коррозии, но и для обеспечения дальнейшего технического прогресса.

Современные методы защиты и разумное конструирование состава сплавов являются основными путями, позволяющими значительно повысить сроки эксплуатации металлических конструкционных материалов. Однако, улучшение физико-химических свойств, непосредственно самого металлического сплава, по-прежнему остается важнейшим фактором для достижения новых возможностей современной техники.

Поставленная цель часто достигается путем легирования или модифицирования сплава различными металлами являющимися как анодными, так и катодными добавками.

Для подтверждения научной концепции о повышении коррозионной стойкости пассивирующихся сплавов путем их легирования анодными добавками, в качестве последнего нами были выбраны щелочноземельные металлы (ЩЗМ). Данные металлы отличаются более низкой электроотрицательностью, стандартным электродным потенциалом и высоким сродством к кислороду, в сравнении с алюминием и его сплавом с литием.

Цель работы заключается в разработке способа повышения коррозионной стойкости алюминиево-литиевых сплавов, путем микролегирования их малыми добавками ЩЗМ, где ЩЗМ-Са, Sr, Ba.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследовано коррозионно - электрохимическое поведение двойных алюминиево-литиевых сплавов и сплава Al+6% Li, легированного ЩЗМ в нейтральной среде NaCl;
- исследовано влияние концентрации хлор-ионов на электрохимическое поведение сплава Al+6%Li, легированного ЩЗМ;
- методом термогравиметрии исследованы механизм и кинетика окисления сплава Al+6%Li, легированного ЩЗМ;
- с привлечением основных методов физико-химического анализа расшифрован фазовый состав продуктов окисления сплавов и показана их роль в процессе окисления.

Научная новизна выполненных исследований состоит в следующем:

- установлены электрохимические характеристики процесса коррозии сплавов систем Al-Li и Al+6%Li, легированных ЩЗМ;
- выявлен механизм действия ЩЗМ, как эффективной анодной добавки улучшающей коррозионную стойкость сплава алюминия с литием в среде электролита NaCl;
- показано, что с увеличением концентрации хлор-ионов в электролите скорость коррозии сплава, независимо от состава, увеличивается;
- установлен механизм окисления алюминиево-литиевых сплавов и влияния ЩЗМ на процесс окисления, а также расшифрован фазовый состав продуктов окисления.

Практическая ценность работы заключается в разработке и оптимизации состава алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЩЗМ для авиакосмической техники.

Апробация работы. Основные результаты докторской работы докладывались на: Республиканской конференции молодых ученых "Вклад молодых ученых в развитие науки" (Душанбе, 1999 г), научной конференции "Проблемы профессиональной подготовки учащихся в процессе обучения технологии" (Душанбе, 1999г), научно-практической конференции "Технический прогресс и производство" (Душанбе, 1999г), юбилейной научно-практической конференции "Проблемы современной химической науки и образования" (Душанбе, 1999 г), Международной научно-практической конференции «16 сессия Шурии Оли Республики Таджикистан (12-го созыва) и ее историческая значимость в развитии науки и образования» (Душанбе, 2002 г.).

Публикации: По теме докторской работы опубликовано 5 статей и 4 тезиса докладов.

Объем и структура работы. Докторская диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 111 страницах машинописного текста, включая 37 таблиц, 34 рисунка и 87 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура докторской диссертации.

В первой главе описаны особенности структурообразования сплавов систем Al-Li, Al-ЩЗМ и Al-Li-ЩЗМ. Приведены коррозионные характеристики алюминиево-литиевых сплавов.

По результатам литературного обзора сделано следующее заключение:

1. Диаграмма состояния алюминий –литий исследована полно, о чем свидетельствуют многочисленные работы авторов из различных стран. Что касается тройных систем алюминий- литий- ЩЗМ, исследования данных систем в основном выполнены в области богатой алюминием. Построены изотермические сечения систем, проведена сингулярная триангуляция и установлены координаты нонвариантных равновесий в области примыкающей к двойной системе алюминий-литий. Построена проекция поверхности ликвидуса в указанной области.
2. Имеющиеся в литературе данные относятся в основном к коррозии алюминия и известных промышленных сплавов в различных средах. Сообщается о влиянии добавок лития на коррозионное поведение алюминия в различных условиях. Подробные сведения о коррозионном поведении промышленных алюминиево – литиевых сплавов отсутствуют, хотя имеются многочисленные данные о физико механических свойствах указанных сплавов и влиянии термической обработки на них.
3. Окислению алюминия посвящены многочисленные работы и незначительная информация имеется о процессах окисления лития и ЩЗМ. Установлено, что кинетика окисления данных сплавов подчиняется параболическому закону, подробно изучены продукты окисления сплавов и установлена их роль в процессе окисления.
4. Анализ литературных данных свидетельствует об отсутствии сведений по коррозии алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЩЗМ и окислению тройных сплавов систем алюминий – литий - ЩЗМ. В связи с этим была поставлена задача исследования процессов электрохимической коррозии и высокотемпературного окисления алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЩЗМ.

Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов. В качестве объекта исследования использовали: алюминий марки А 995, литий ЛЭ1, кальций, стронций и барий-первый сорт. Из указанных металлов были получены сплавы в корундовых тиглях в печи сопротивления при температуре 750°C под слоем флюса состава : NaCl-32,5; KCl-32,5; LiCl-35.

Из полученного расплава, для исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, отливались цилиндрические образцы диаметром 8-10 мм и длиной 60-100 мм, боковая часть которых изолировалась так, что рабочей площадью служил торец электрода. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в исследуемый раствор NaCl (ГОСТ 4233-77) для установления стационарного потенциала.

Электрохимические исследования легированных алюминиево-литиевых сплавов проводились на потенциостате ПИ-50-1 в потенциостатическом режиме, со скоростью развёртки 2 мВ/с с выходом на программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная (20°C) с

- установлены электрохимические характеристики процесса коррозии сплавов систем Al-Li и Al+6%Li, легированных ЦЗМ; выявлен механизм действия ЦЗМ, как эффективной анодной добавки улучшающей коррозионную стойкость сплава алюминия с литием в среде электролита NaCl;
- показано, что с увеличением концентрации хлор-ионов в электролите скорость коррозии сплава, независимо от состава, увеличивается;
- установлен механизм окисления алюминиево-литиевых сплавов и влияния ЦЗМ на процесс окисления, а также расшифрован фазовый состав продуктов окисления.

Практическая ценность работы заключается в разработке и оптимизации состава алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЦЗМ для авиакосмической техники.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на: Республиканской конференции молодых ученых "Вклад молодых ученых в развитие науки" (Душанбе, 1999 г), научной конференции "Проблемы профессиональной подготовки учащихся в процессе обучения технологии" (Душанбе, 1999г), научно-практической конференции "Технический прогресс и производство" (Душанбе, 1999г), юбилейной научно-практической конференции "Проблемы современной химической науки и образования" (Душанбе, 1999 г), Международной научно-практической конференции «16 сессия Шурии Оли Республики Таджикистан (12-го созыва) и ее историческая значимость в развитии науки и образования» (Душанбе, 2002 г.).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 5 статей и 4 тезиса докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 111 страницах машинописного текста, включая 37 таблиц, 34 рисунка и 87 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе описаны особенности структурообразования сплавов систем Al-Li, Al-ЦЗМ и Al-Li-ЦЗМ. Приведены коррозионные характеристики алюминиево-литиевых сплавов. По результатам литературного обзора сделано следующее заключение:

1. Диаграмма состояния алюминий –литий исследована полно, о чем свидетельствуют многочисленные работы авторов из различных стран. Что касается тройных систем алюминий- литий- ЦЗМ, исследования данных систем в основном выполнены в области богатой алюминием. Построены изотермические сечения систем, проведена сингулярная триангуляция и установлены координаты нонвариантных равновесий в области примыкающей к двойной системе алюминий-литий. Построена проекция поверхности ликвидуса в указанной области.
2. Имеющиеся в литературе данные относятся в основном к коррозии алюминия и известных промышленных сплавов в различных средах. Сообщается о влиянии добавок лития на коррозионное поведение алюминия в различных условиях. Подробные сведения о коррозионном поведении промышленных алюминиево – литиевых сплавов отсутствуют, хотя имеются многочисленные данные о физико механических свойствах указанных сплавов и влиянии термической обработки на них.
3. Окислению алюминия посвящены многочисленные работы и незначительная информация имеется о процессах окисления лития и ЦЗМ. Установлено, что кинетика окисления данных сплавов подчиняется параболическому закону, подробно изучены продукты окисления сплавов и установлена их роль в процессе окисления.
4. Анализ литературных данных свидетельствует об отсутствии сведений по коррозии алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЦЗМ и окислению тройных сплавов систем алюминий – литий - ЦЗМ. В связи с этим была поставлена задача исследования процессов электрохимической коррозии и высокотемпературного окисления алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЦЗМ.

Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов. В качестве объекта исследования использовали: алюминий марки А 995, литий ЛЭ1, кальций, стронций и барий-первый сорт. Из указанных металлов были получены сплавы в корундовых тиглях в печи сопротивления при температуре 750°C под слоем флюса состава : NaCl-32,5; KCl-32,5; LiCl-35.

Из полученного расплава, для исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, отливались цилиндрические образцы диаметром 8-10 мм и длиной 60-100 мм, боковая часть которых изолировалась так, что рабочей площадью служил торец электрода. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в исследуемый раствор NaCl (ГОСТ 4233-77) для установления стационарного потенциала.

Электрохимические исследования легированных алюминиево-литиевых сплавов проводились на потенциостате ПИ-50-1 в потенциостатическом режиме, со скоростью развёртки 2 мВ/с с выходом на программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная (20°C) с

помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным -платиновый.

При электрохимических испытаниях образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала установившегося при погружении до резкого возрастания тока, в результате питтингообразования. Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала - 1600 мВ, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава и наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении.

Гравиметрический метод. Ускоренные испытания на общую коррозию, для получения сравнивательных данных по коррозионной стойкости сплавов, проводили в соответствии с ГОСТом 9,017-74. Испытания проводили на образцах одинаковых размеров и формы, одного способа подготовки поверхности, одного направления вырезки образца по отношению к направлению литья. Поверхность образцов обезжиривали ацетоном, травили 10%-ным раствором едкого натра при температуре 55°C в течение 1-2 минут. Далее, образцы промывали проточной водой, осветляли в 30%-ном растворе азотной кислоты в течение 2-3 минут и вновь промывали проточной, а затем дистиллированной водой при температуре 70-90°C и высушивали.

Оценку коррозионной стойкости сплавов проводили путём взвешивания на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г до и после испытаний в растворе 3% NaCl+0,1% H₂O₂, предварительно удалив продукты коррозии. Удаление продуктов коррозии проводили при температуре 95-98°C и выдержке в течение 10-30 минут в растворе, содержащем 35 мл 85%-ной фосфорной кислоты, 20 г хромового ангидрида и 945 мл дистиллированной воды. После удаления продуктов коррозии образцы промывали проточной водой, затем дистиллированной водой, сушили в сушильном шкафу при температуре 105±2°C в течение 5 минут, помещали в эксикатор на 24 часа и затем взвешивали.

Коррозионные потери образца (Δm) в г/м² вычисляли по формуле:

$$\Delta m = m_0 - m/S,$$

где m_0 – масса образца до испытания, m – масса образца после удаления продуктов коррозии, S – поверхность образца до испытаний, м². Скорость коррозии (K) в г/м²·час вычисляли по формуле:

$$K = \Delta m/t,$$

где: t – продолжительность испытаний, час.

Характер коррозии определялся визуально.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Коррозионно-электрохимическое исследование сплавов системы алюминий-литий в среде электролита NaCl. Исследования проводились по вышеприведённой методике при естественной аэрации в условиях полного погружения образцов при температуре 20°C. Результаты испытаний представлены в табл. 1. Так, при содержании лития 1 мас.% скорость коррозии сплава при экспозиции 24 час составляет 0,015 г/м²·час. По мере увеличения содержания лития в сплавах скорость коррозии увеличивается и достигает 0,028 г/м²·час для образца с содержанием лития 8 мас.%. Аналогичная тенденция наблюдается для экспозиции 120 и 720 час. Как видно из приведенных экспериментальных данных, исследованные сплавы на основе алюминия с литием достаточно устойчивы в среде 3%-ного раствора NaCl.

С целью выяснения механизма процесса коррозии и оценки коррозионной стойкости сплавов в 3%-ном растворе NaCl проведены электрохимические исследования. Как следует из табл. 2, с увеличением содержания лития в алюминии, потенциал свободной коррозии образцов смещается в отрицательную сторону. Наиболее значительное изменение наблюдается при содержании лития от 1 до 4% и составляет 0,480 В. Повышение содержания лития, очевидно, должно приводить к снижению перенапряжения кислорода. Это подтверждается значением тафеловских констант, определяющихся по катодным ветвям поляризационных кривых при $\Delta E = E - E_{cr} > 100$ мВ.

Таблица 1

Зависимость скорости коррозии (г/м²·час) алюминиевых сплавов от содержания лития в среде электролита 3%-го NaCl

Содержание Li в Al, мас.%	Продолжительность испытания, час		
	24	120	720
1	0,015	0,024	0,0005
2	0,019	0,046	0,0032
3	0,023	0,050	0,0043
4	0,028	0,070	0,0040
5	0,031	0,074	0,0095
6	0,028	0,090	0,0098

При увеличении концентрации лития от 1 до 8 мас.% тафеловские константы уменьшаются почти на порядок (от 0,6 до 0,080 В). В области потенциалов 0,65 – 0,75 В электроды практически не поляризуются. С этой же областью потенциалов связаны участки питнгообразования на образцах, содержащих более 4 мас.% лития. Для этих же образцов, в области потенциалов от 1,58 В до потенциалов питнгообразования, скорость анодной электродной реакции практически не изменяется и определяется током обмена литиевых включений. Таким образом, литиевые включения в сплаве сильно усиливают протекание катодной реакции восстановления кислорода, что приводит к росту коррозионного тока.

Коррозионные и электрохимические исследования легированных литиевых сплавов в пределах от 1 до 8 мас.% позволили установить тенденцию в процессе коррозии: по мере повышения содержания лития в сплаве скорость коррозии сплавов увеличивается. Так, при концентрации лития 1 и 8 мас.% в сплаве скорость коррозии составляет $5,87 \cdot 10^{-3}$ г/м². час и $6,89 \cdot 10^{-2}$ г/м².час, соответственно (табл. 2).

Таблица 2
Коррозионно-электрохимические параметры алюминиево-литиевых сплавов в среде электролита 3% -ного NaCl

Содержание Li в Al, мас.%	$E_{\text{св.кор.}}$, В	$I_k \cdot A/cm^2$	K, г/м ² .час	ΔE , В
1	0,890	$0,56 \cdot 10^{-6}$	$5,87 \cdot 10^{-3}$	0,600
4	1,370	$0,20 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-2}$	0,130
6	1,590	$0,22 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-2}$	0,100
8	1,640	$0,66 \cdot 10^{-5}$	$6,89 \cdot 10^{-2}$	0,080

Потенциодинамическое исследование коррозионно-электрохимического поведения легированного кальцием сплава Al+6% Li в среде электролита NaCl. Согласно диаграмме фазового равновесия системы Al-Li-Ca полученные нами сплавы располагаются в однофазной области алюминиево-литиевого твёрдого раствора или же двухфазной области Al+Al₄Ca, т.е являются одно или двухфазными, в зависимости от содержания легирующего компонента.

Исследования временной зависимости потенциала свободной коррозии исходного сплава Al+6% Li и сплавов, легированных различным количеством кальция свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита происходит резкое смещение потенциала в положительную область. При этом, если у нелегированного сплава стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 40 минут, то у легированных сплавов это происходит в два раза быстрее, в течение 20-25 минут, что свидетельствует об относительно высокой их пассивации под воздействием добавок кальция. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 3% NaCl потенциал

коррозии нелегированного сплава составляет –1,020 В, а у сплава содержащего 0,50% Ca –0,780 В.

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов, исследовалось также от концентрации электролита NaCl. В табл. 3-5 представлены результаты исследования.

Таблица 3

Изменение потенциала коррозии сплава Al+6% Li, легированного кальцием, от концентрации электролита NaCl

Содержание кальция, мас.%	$-E_{\text{св.корр.}}$, В		
	0,03% NaCl	0,3% NaCl	3% NaCl
-	0,830	0,930	1,020
0,01	0,800	0,800	0,875
0,05	0,730	0,730	0,870
0,10	0,690	0,700	0,800
0,50	0,690	0,700	0,780

С увеличением концентрации хлор-ионов (табл. 3) потенциал коррозии уменьшается, что свидетельствует о понижении коррозионной стойкости исследованных сплавов. Это подтверждается исследованиями скорости коррозии сплавов с различным содержанием кальция в указанных средах (табл. 4). Добавки кальция до 0,05% во всех исследованных средах повышают коррозионную стойкость сплавов, дальнейшее увеличение концентрации легирующего компонента, до 0,5%, несколько увеличивает скорость коррозии сплавов, но по абсолютной величине она меньше ($8,04 \text{ г/м}^2\text{.час}$ в среде 0,03% NaCl), чем для исходного сплава ($11,6 \text{ г/м}^2\text{.час}$). Повышение коррозионной стойкости сплавов, содержащих до 0,05% кальция, объясняется на наш взгляд растворимостью кальция в алюминиево-литиевом твёрдом растворе.

Алюминиево-литиевые сплавы, содержащие до 0,05% кальция, согласно диаграмме фазового равновесия Al-Li-Ca; находятся в однофазной области твёрдого раствора лития в алюминии. Дальнейшее увеличение концентрации кальция приводит к выделению первичных кристаллов интерметаллида Al₄Ca являющегося, по всей видимости, анодом по отношению к алюминиево-литиевому твёрдому раствору. Это, в свою очередь, способствует росту скорости коррозии сплавов в исследованных средах.

Таблица 4

Зависимость скорости коррозии сплава Al+6% Li, от содержания кальция в среде электролита NaCl

Содержа- ние кальция, мас.%	Скорость коррозии					
	0,03% NaCl		0,3% NaCl		3% NaCl	
	$I_{\text{корр.}}$ А/М ²	$K \cdot 10^{-3}$ Г/М ² .час	$I_{\text{корр.}}$ А/М ²	$K \cdot 10^{-3}$ Г/М ² .час	$I_{\text{корр.}}$ А/М ²	$K \cdot 10^{-3}$ Г/М ² .час
-	0,035	11,7	0,060	20,01	0,080	26,8
0,01	0,020	6,70	0,022	7,37	0,023	7,70
0,05	0,015	5,02	0,018	6,03	0,019	6,37
0,10	0,022	7,37	0,023	7,70	0,025	8,38
0,50	0,024	8,04	0,026	8,70	0,032	10,72

Исследование потенциала питтингообразования сплавов в средах с различным содержанием хлор-ионов косвенно подтверждает выше описанное (табл. 5).

Таблица 5
Изменение потенциала питтингообразования сплавов системы Al-Li-Ca
от концентрации электролита NaCl

Содержание кальция, мас.%	-E _{п.о.} , В.		
	0,03% NaCl	0,3% NaCl	3% NaCl
-	0,650	0,680	0,680
0,01	0,540	0,580	0,680
0,05	0,480	0,580	0,670
0,10	0,460	0,570	0,670
0,50	0,460	0,560	0,660

Как видно, по мере уменьшения концентрации хлор-ионов в электролите потенциал питтингообразования увеличивается, что свидетельствует о повышении стойкости сплавов к питтинговой коррозии. Добавки легирующего компонента, также смещают в положительную

область потенциал питтнгообразования сплавов. Эти результаты согласуются с данными приведёнными в табл. 3.

Влияние добавок стронция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава Al+6% Li в среде электролита NaCl. В ряду напряжения стронций располагается впереди водорода, а стандартный электродный потенциал его равняется -2,89 В. Таким образом, по отношению к алюминиево-литиевому сплаву Al+6% Li, электродный потенциал которого составляет -1,020 В, стронций является анодом. Учитывая анодные свойства добавок стронция и его растворимость в алюминиево-литиевом твёрдом растворе, нами были выбраны следующие соотношения концентрации легирующего компонента, мас.%: 0.01, 0.05, 0.10 0.50.

Исследованиями показано, что потенциал свободной коррозии во времени, сплавов легированных стронцием, в среде электролита NaCl различной концентрации, смещается в положительную область. При этом сплавы, легированные стронцием, несколько быстрее подвергаются пассивации, чем нелегированные. Подобная тенденция имеет место во всех трёх исследованных средах: с увеличением концентрации стронция потенциал свободной коррозии смещается в положительную область.

Результаты потенциодинамического исследования сплавов в среде электролита NaCl различной концентрации представлены в табл. 6. С увеличением концентрации хлор-ионов потенциал коррозии смещается в отрицательную область, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов, с ростом агрессивности коррозионной среды. Это подтверждается расчётом скорости коррозии сплавов из катодной ветви потенциодинамических кривых.

Электрохимическое исследование сплава Al+6% Li, легированного барием в среде электролита NaCl. Исследование потенциала свободной коррозии сплава во времени и от концентрации легирующего компонента показывает, что с течением времени потенциал коррозии смещается в более положительную область. При этом сплавы, легированные барием, подвергаются пассивации значительно быстрее, чем исходный сплав. Добавки бария увеличивают потенциал свободной коррозии исходного алюминиево-литиевого сплава. Исследование динамики изменения потенциала свободной коррозии в более разбавленных средах электролита NaCl показывает, что указанные тенденции имеют место также в среде электролита 0,3% и 0,03%-ного NaCl.

Таблица 6

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Al+6% Li, легированного стронцием в среде электролита 3%-ного (x), 0,3 %-ного (xx), 0,03%-ного (xxx) NaCl

Содержание Sr в сплаве, мас. %	-E _{св.корр.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{реп.}	I _{корр.}	K.10 ⁻³	B		A/m ²	g/m ² .час		
-	x	1,020	1,080	0,680	0,720	0,080	B		A/m ²	g/m ² .час		
	xx	0,930	1,080	0,680	0,660	0,060						
	xxx	0,830	0,980	0,620	0,650	0,035						
0,01	x	1,200	1,050	0,080	0,720	0,024	B		A/m ²	g/m ² .час		
	xx	1,180	1,000	0,640	0,650	0,024						
	xxx	1,140	0,980	0,620	0,650	0,022						
0,05	x	1,150	1,000	0,680	0,700	0,020	B		A/m ²	g/m ² .час		
	xx	1,085	0,950	0,630	0,650	0,019						
	xxx	1,050	0,950	0,580	0,600	0,017						
0,10	x	0,850	0,950	0,680	0,700	0,028	B		A/m ²	g/m ² .час		
	xx	0,840	0,940	0,620	0,650	0,025						
	xxx	0,800	0,900	0,480	0,500	0,024						
0,50	x	0,840	0,920	0,670	0,700	0,031	B		A/m ²	g/m ² .час		
	xx	0,800	0,920	0,620	0,650	0,030						
	xxx	0,790	0,860	0,460	0,500	0,026						

На рис. представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов в средах с различной концентрацией электролита NaCl. Как видно, с ростом концентрации легирующего компонента потенциалы коррозии, питингообразования и репассивации смещаются в более положительную область. Расчитанная из катодных ветвей потенциодинамических кривых скорость коррозии показывает, что добавки бария в пределах до 0,05% уменьшают скорость коррозии в 2-4 раза. Дальнейшее увеличение концентрации легирующего элемента не целесообразно, так как способствует росту скорости коррозии, что согласуется с характером расположения анодных кривых сплавов в исследованных средах.(рис).

В табл. 7 обобщена зависимость потенциала коррозии сплавов от концентрации бария в средах с различным содержанием NaCl. С увеличением концентрации NaCl в электролите, как для исходного сплава, так для сплавов с различным содержанием бария, наблюдается уменьшение потенциала, т.е. смещение потенциала в более отрицательную область.

Установленная зависимость согласуется с изменением скорости коррозии сплавов в среде электролита NaCl различной концентрации. Исследование свидетельствует, что с ростом концентрации NaCl, т.е. с увеличением доли ионов хлора, наблюдается рост скорости коррозии в 1,5-3 раза.

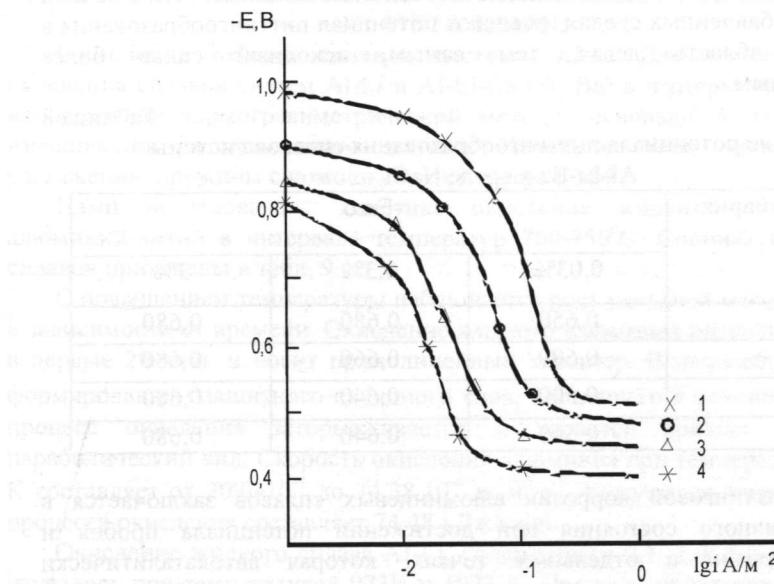
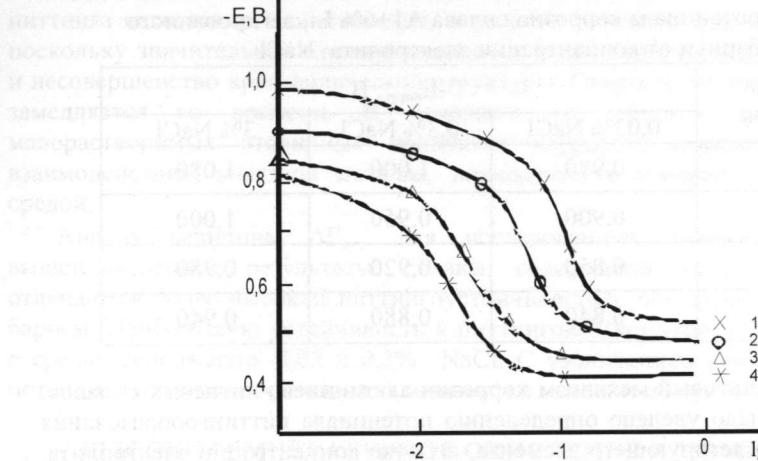


Рис . Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) сплава Al+6%Li (1), содержащего барий, мас. %: 0,01(2), 0,05(3), 0,10(4) в среде электролита 0,3%(а) и 0,03%-ного(б) NaCl при 298 К.

Изменение потенциала коррозии сплава Al+6% Li, легированного барием от концентрации электролита NaCl

Содержание бария, мас.%	-E _{корр.} , В		
	0,03% NaCl	0,3% NaCl	3% NaCl
-	0,980	1,000	1,080
0,01	0,900	0,950	1,000
0,05	0,850	0,920	0,980
0,10	0,840	0,880	0,940

Учитывая питтинговый механизм коррозии алюминиево-литиевых сплавов, особое внимание было уделено определению потенциала питтингообразования сплавов и влиянию легирующего элемента, а также концентрации электролита. Результаты исследования представленные в табл.8 показывают, что добавки бария, в более разбавленных средах, смещают потенциал питтингообразования в положительную область делая, тем самым, исходный сплав более питтингоустойчивым.

Таблица 8

Изменение потенциала питтингообразования сплавов системы Al-Li-Ba в среде NaCl

Содержание бария, мас.%	-Еп.о.		
	0,03%	0,3%	3%
-	0,650	0,680	0,680
0,01	0,600	0,660	0,680
0,05	0,500	0,640	0,680
0,10	0,500	0,640	0,680

Механизм питтинговой коррозии алюминиевых сплавов заключается в нарушении пассивного состояния при достижении потенциала пробоя и дальнейшей коррозии в отдельных точках, которая автокаталитически поддерживается вследствии изменения состава раствора в вершине питтинга. В этом отношении все алюминиевые сплавы имеют практически одинаковую чувствительность к питтинговой коррозии, поскольку значения потенциалов пробоя в идентичных средах у них мало различаются. Для алюминия высокой чистоты развитие питтингов преимущественно находится в полной зависимости от ориентации кристаллографических плоскостей.

Таблица 7

Однако, для алюминиевых сплавов кристаллографическое распространение питтинга является не единственной, и даже не основной формой его развития, поскольку значительное влияние оказывает также структурная неоднородность и несовершенство кристаллической структуры. Скорость питтинговой коррозии замедляется во времени. В основном это обусловлено образованием малорастворимых вторичных продуктов коррозии, которые препятствуют взаимодействию участков металла, подвергнутого коррозии с агрессивной средой.

Анализ величины $\Delta E_{\text{п.о.}}$ для исследованных сплавов подтверждает вышеописанные результаты: сплавы, содержащие кальций и стронций, отличаются более высокой питтингоустойчивостью, чем сплавы легированные барием. Наибольшую устойчивость к питтинговой коррозии сплавы проявляют в средах содержащих 0,03 и 0,3% NaCl. С увеличением концентрации ШЗМ потенциал питтингообразования смещается в положительную область.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛЮМИНИЕВО-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Окисление жидких сплавов системы Al-Li. Для изучения кинетики окисления сплавов систем Al-Li и Al-Li-Ca (Sr, Ba) в изотермических условиях использовали термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании расплавленного металла. Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8.

Нами исследована кинетика окисления жидких сплавов системы алюминий-литий в интервале температур 700-750°C. Составы исследованных сплавов приведены в табл. 9.

С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца (g/s) в зависимости от времени. Окисление жидкого алюминия интенсивно протекает в первые 20 мин. и носит прямолинейный характер. В дальнейшем, в связи с формированием защитного оксидного слоя, состоящего в основном из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, процесс окисления затормаживается и характер кривых приобретает параболический вид. Скорость окисления алюминия при температурах 973-1023 K составляет от $20,0 \cdot 10^{-4}$ до $34,38 \cdot 10^{-4}$ кг·м²·с⁻¹. Каждая энергия активации процесса окисления составляет 74,48 кДж/моль.

Окисление жидкого сплава Al-Li, содержащего 0,1; 1,0; 5,0 и 10,0 ат.% Li, изучалось при температурах 973K и 1023 K. Процесс протекает по линейному закону, затем по мере образования плотной оксидной пленки кривые приобретают параболический вид. С ростом температуры и с увеличением концентрации лития увеличивается скорость окисления. Истинная скорость окисления растет, что в свою очередь сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации.

Кинетические параметры процесса окисления жидких сплавов системы алюминий-литий кислородом воздуха

A1	Li ат.%	Температура окисления, К	Константа скорости, $K \cdot 10^{-4}$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
100	00	973, 1023	20,0, 34,38	74,48
99,9	0,1	973, 1023	24,66, 35,29	
99,0	1	973, 1023	26,33, 40,00	42,48
95,0	5	973, 1023	36,42, 42,30	
90,0	10	973, 1023	48,40, 55,09	14,58

Кинетика окисления твёрдых сплавов системы Al-Li-Ca. Для исследования влияния кальция на кинетику окисления алюминиево-литиевых сплавов (6 мас.% лития), была синтезирована серия сплавов с содержанием ЦЗМ от 0,01 до 0,1%, по массе. Исследование проводили в атмосфере воздуха при температурах 723 К и 793 К. Результаты исследования представлены в табл.10.

Кинетические кривые окисления твёрдого алюминиево-литиевого сплава, содержащего 6 мас.% лития, характеризуется более растянутым процессом формирования оксидной плёнки на начальном этапе окисления, по сравнению с сплавами содержащими кальций. Скорость окисления данного сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако, рост удельной массы образца к 20 минутам приобретает постоянное значение, равное $42 \text{ мг}/\text{см}^2$ при 723 К. Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым и рассчитанная по формуле $K = g/\text{s} \cdot \Delta t$, составляет $6,02 \cdot 10^{-4}$ и $7,58 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно при температурах 723 К и 793 К. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисления по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K - 1/T$, составляет 15,92 кДж/моль.

При температурах 723К, 793 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0,01 мас.% кальция, изменяется от $7,5 \cdot 10^{-4}$ до $9,33 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Кажущаяся энергия активации при этом составляет 14,33 кДж/моль.

Таблица 9

Сплавы содержащие 0,05-0,1 мас.% кальция, также подвергали окислению при температурах 723К и 793 К. Кинетические кривые подчиняются параболическому закону. Истинная скорость окисления составляет величину $10,01 \cdot 10^{-4}$ и $11,67 \cdot 10^{-4} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Таблица 10
Влияние добавок кальция на кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+6%Li

Содержание Ca в сплаве Al+6%Li, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $(K \cdot 10^{-4}) \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0,00	723	6,02	15,92
	793	7,58	
0,01 Ca	723	7,50	14,33
	793	9,33	
0,05 Ca	723	10,01	11,14
	793	11,67	
0,10 Ca	723	12,52	9,55
	793	14,45	

Продукты окисления сплавов исследовались с использованием различных методов физико-химического анализа, в частности, ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Из данных ИК-спектров продуктов окисления алюминиево-литиевых сплавов с щёлочноземельными металлами, приведенными в табл.11 видно, что в продуктах окисления сплавов систем Al-Li-Ca доминирующей фазой является $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$, что подтверждается наличием частот поглощения при 427, 465, 500, 615, 650, 775, 1100 см^{-1} .

Продуктами окисления исходного сплава Al+6%Li являются $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. При легировании данного сплава кальцием, наряду с указанными оксидами, в продуктах окисления обнаружены также оксиды $\text{CaAl}_2\text{O}_4, \text{LiAlO}_2$. Данные оксиды не обладают достаточными защитными свойствами и с их

появлением значительно увеличивается дефектность структуры оксида алюминия и число вакансий в нем. А это, в свою очередь, способствует росту скорости окисления сплавов, с увеличением в нем содержания кальция, о чем свидетельствует изохона окисления.

Окисление твёрдых сплавов системы Al-Li-Sr. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+6%Li, содержащего 0,01, 0,05, 0,1 мас.% стронция приведены в табл.12. Окисление сплава, содержащего 0,01 мас.% стронция исследовали при температурах 723 К и 793 К. В течение первых 10 минут наблюдается резкое увеличение удельной массы образца, которая достигает 46 мг/см², затем наблюдается небольшой прирост удельной массы образца, что, по видимому, объясняется проявлением защитной способности оксидной плёнки, но при значительной её толщине. Максимальное значение величины ($\Delta g/s$) составляет 55 мг/см², кажущаяся энергия активации достигает значения 33,44 кДж/моль.

Фазовый состав продуктов окисления твёрдых сплавов системы Al-Li-Ca

Содержание ЩЗМ в сплаве Al+6%Li, мас.%	Частоты ИК-спектров, см ⁻¹ .	Фазовый состав продуктов окисления сплавов по данным ИКС и РФА.
0,00	465, 505, 670, 775, 1095	γ -Al ₂ O ₃ Li ₂ Al ₂ O ₄
0,01 Ca	465, 615, 750	γ -Al ₂ O ₃
	525, 540, 665, 80	CaAl ₂ O ₄ LiAlO ₂
0,05 Ca	455, 500, 1100	γ -Al ₂ O ₃
	560, 660, 840	CaAl ₂ O ₄ LiAlO ₂
0,10Ca	460, 525, 1100	γ -Al ₂ O ₃
	565, 625, 660, 810	CaAl ₂ O ₄ LiAlO ₂
0,01 Sr	450, 775, 1100	γ -Al ₂ O ₃
	540, 655, 830	SrO . 6Al ₂ O ₃ LiAlO ₂
0,05 Sr	460, 650, 1100	γ -Al ₂ O ₃
	445, 545, 575, 810	SrO . 6Al ₂ O ₃ LiAlO ₂

Таблица 12

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твёрдых сплавов системы Al-Li-Sr

Содержание Sr в сплаве Al+6%Li, мас.%	Температура окисления, К.	Истинная скорость окисления, К.10 ⁻⁴ , кг.м ⁻² .с ⁻¹ .	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0,0	723	6,02	15,92
	793	7,58	
0,01 Sr	723	4,33	33,44
	793	7,05	
0,05 Sr	723	5,50	31,85
	793	8,70	
0,1 Sr	723	9,75	25,48
	793	14,17	
0,01 Ba	723	3,42	34,8
	793	6,00	
0,05 Ba	723	4,17	33,44
	793	6,83	
0,1 Ba	723	5,10	31,85
	793	8,08	

Результаты рентгеновского и ИК-спектроскопического исследований продуктов окисления алюминия и сплава Al+6% Li легированного стронцием показывают, что продуктами окисления являются фазы γ -Al₂O₃ и SrO . 6Al₂O₃.

Кинетика окисления твёрдых сплавов систем Al-Li-Ba. Кинетика окисления твёрдого сплава Al+6% Li, содержащего барий от 0,01 до 0,1 мас.% исследована при температурах 723К и 793 К в атмосфере воздуха. Результаты исследования представлены в табл. 13. Как видно, добавки бария, в отличие от кальция, увеличивают кажущуюся энергию активации окисления сплавов, что свидетельствует о повышении устойчивости тройных сплавов к высоким температурам, по сравнению с двойными сплавами. Константа скорости окисления при одинаковых температурах у тройных сплавов несколько меньше, чем у исходного двойного сплава A1+6% Li. Таким образом, добавки бария в исследованных диапазонах способствуют уменьшению скорости окисления двойных сплавов.

Более высокая устойчивость легированных барием сплавов, на наш взгляд, объясняется более высокими защитными способностями продуктов окисления, которые образуются на их поверхности. Оксиды сложного состава формирующиеся при окислении сплава накапливаются на нижней части оксидного слоя, так как они имеют более высокую плотность. Покрытие плотным, эффективным слоем, состоящим из оксида алюминия и оксидов сложного состава, хорошо защищает сплав от окисления при высоких температурах.

Что касается влияния щелочноземельных металлов (Са, Sr, Ba) на окисляемость алюминиево-литиевого сплава, содержащего 6 мас. % лития, то здесь не наблюдается единая закономерность: при одинаковом содержании ЩЗМ и температуре исследования, кальций увеличивает, а стронций и барий, при концентрациях до 0,01 мас.%, уменьшают скорость окисления алюминиево-литиевого сплава. Дальнейший рост концентрации бария и стронция увеличивает скорость окисления алюминиево-литиевого сплава. Такое поведение сплавов связано с свойствами продуктов образующихся в процессе окисления.

ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом исследовано коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы Al-Li в среде электролита 3% NaCl и показано, что легирование литием увеличивает скорость коррозии сплавов. Так, при концентрации лития от 1 до 8 мас.% в сплаве, скорость коррозии составляет $5,87 \cdot 10^{-3}$ и $6,89 \cdot 10^{-2}$ г/м².час.

2. Потенциодинамическим методом исследовано влияния хлор-ионов на электрохимические характеристики алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЩЗМ и установлено, что снижение концентрации хлор-ионов в 10-, 100 раз способствует уменьшению скорости коррозии сплавов и сдвигу электродных потенциалов в положительную область.

3. Изучено коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЩЗМ и показано, что ЩЗМ по характеру влияния на скорость коррозии сплавов располагаются следующим образом: Са, Sr, Ba, т.е. по мере увеличения заряда ядра ЩЗМ, соответственно увеличивается скорость коррозии сплавов. Характер влияния ЩЗМ на потенциал коррозии сплавов Al+6% Li показывает, что при переходе от Са к Sr и Ba наблюдается смещение потенциала коррозии в положительную область.

4. Исследованием анодного поведения алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЩЗМ показано, что с увеличением концентрации ЩЗМ питтингустойчивость сплавов увеличивается, о чем свидетельствует смещение потенциала питтингобразования в более положительную область для сплавов с 0,1% ЩЗМ. Сплавы, содержащие кальций и стронций отличаются более высокой питтингустойчивостью, чем сплавы легированные барием. Наибольшей устойчивостью к питтинговой коррозии обладают сплавы в среде с концентрацией NaCl 0,03% и 0,3% ..

5. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиево-литиевых сплавов, легированных ЩЗМ и установлено, что процесс окисления протекает по параболическому закону.

Методами РФА и ИК-спектроскопии идентифицированы продукты окисления исследованных образцов сплавов и показано, что основными продуктами окисления являются: для двойных сплавов Al-Li- γ -Al₂O₃, Li₂O, Li₂O·Al₂O₃; для тройных сплавов Al-Li-Ca(Sr,Ba)- γ -Al₂O₃, ЩЗМ Al₂O₄ и LiAlO₂.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- Норова М.Т., Назаров Х.М., Ганиев И.Н., Шамсиддинов А.Д. Исследование кинетики окисления жидких сплавов системы алюминий-литий // Известия АН РТ. Отдел. физ.-мат. хим. и геол. наук. 1999. №1. С.87-90.
- Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Норова М.Т. Кинетика окисления твердых алюминиево-литиевых сплавов, легированных щелочноземельными металлами // Доклады АН РТ. 1999 № 1. С.26-30.
- Норова М.Т., Назаров Х.М., Ганиева Н.И., Шамсиддинов А.Д. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов системы алюминий-литий Депон. Тадж.НПИ Центре. Вып.1.1999.№ 003(1245), 4с.
- Норова М.Т., Назаров Х.М., Максудова М.С. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с литием, магнием и ЩЗМ./ Вклад молодых ученых в науку. Душанбе.1999.С.85-86.
- Норова М.Т., Курбонова М.З., Назаров Х.М. Потенциодинамическое исследование алюминиево-стронциевых сплавов, легированных литием, бериллием, /Материалы юбилейной научно-практической конференции, «Проблемы современной химической науки и образования». Душанбе.1999.С.20-23.
- Норова М.Т., Ганиев И.Н., Амонов И.Т. Влияния добавок кальция на электрохимическое поведение алюминиево-литиевого сплава. /Тезисы докладов международной научно-практической конференции “16-сессия Шурои Оли Республики Таджикистан (12-го созыва) и ее историческая значимость в развитии науки и образования”. Душанбе. ТТУ. 2002.С.98-99.
- Норова М.Т., Ганиев И.Н Умарова Т.М. Физико-химическое исследование алюминиево-литиевых сплавов с кальцием. /Тезисы докладов научно-практической конференции «Технический прогресс и производство». Душанбе 1999. С. 11-13.
- Норова М.Т., Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Олимов Н.С. Кинетика окисления твердых алюминиево-литиевых сплавов, легированных кальцием. /Тезисы докладов научной конференции. «Проблемы профессиональной подготовки учащихся в процессе обучения технологии». ТГПУ. Душанбе 1999. С. 17.
- Норова М.Т., Ганиев И.Н., Назаров Х.М. Повышенные коррозионной стойкости алюминиево-литиевых сплавов микролегированием кальцием // ЖПХ. 2003.Т.76.Вып.4.С.567-569.