

2009-46

На правах рукописи

**МАХСУДОВА МУСАЛАМ СОЛЕХОВНА**

**КОРРОЗИЯ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ  
СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ  
АЛЮМИНИЙ – МАГНИЙ –  
ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫЙ МЕТАЛЛ**

Специальность: 02.00.04 - Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Душанбе - 2009

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

Научные руководители: доктор химических наук, академик АН Республики Таджикистан, профессор **Ганиев Изатулло Наврузович**  
кандидат химических наук, старший научный сотрудник **Норова Муаттар Турдиевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Джураев Тухтасун Джураевич**  
кандидат химических наук, доцент **Вахובה Рано Узбекиевна**

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, кафедра общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «1» апреля 2009г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 г. Душанбе ул. Айни 299/2.

E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru)

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

Автореферат разослан «27» февраля 2009г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук *Касым* Касимова Г.Ф.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Алюминий и его сплавы широко применяются в электротехнике в качестве проводникового материала. Как проводниковый материал алюминий характеризуется высокой электро- и теплопроводностью, малой плотностью, высокой коррозионной стойкостью в атмосферных условиях, высокой стойкостью против воздействия химических веществ, нейтральным поведением по отношению к изоляционным материалам, например к маслам, лакам и термопластам (в том числе и при повышенных температурах), малой магнитной восприимчивостью, а также образованием неэлектропроводного, легко устранимого порошкообразного продукта ( $Al_2O_3$ ) в электрической дуге.

В последние годы для улучшения коррозионной устойчивости и электрохимических свойств алюминийевые сплавы микролегируются щелочноземельными металлами - Ca, Sr, Ba. Подобные исследования проводились для сплавов алюминия с кремнием, медью, цинком, бериллием и литием. Настоящее исследование посвящено изучению влияния ЩЗМ, как легирующих добавок, на электрохимическое поведение и окисляемость алюминийево-магниевого сплавов.

**Цель работы** заключается в разработке составов низколегированных электротехнических сплавов, на основе систем алюминий-магний-щелочноземельный металл и способа повышения их коррозионной стойкости.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- исследовано коррозионно-электрохимическое поведение сплавов,  $Al+0.2\%Mg$ , содержащих ЩЗМ и  $Al+0.05\%$  ЩЗМ, легированных магнием в нейтральной среде - NaCl;

- методом термогравиметрии исследованы механизм и кинетика окисления сплавов  $Al+0.2\%Mg$ , содержащих ЩЗМ и  $Al+0.05\%$  ЩЗМ, легированных магнием;

- изучены кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминийевых сплавов с магнием и ЩЗМ в твердом состоянии;

- расшифрован фазовый состав продуктов окисления сплавов.

**Научная новизна** выполненных исследований состоит в:

- установлении электрохимических характеристик процессов коррозии сплавов  $Al+0.2\%Mg$ , содержащих ЩЗМ и  $Al+0.05\%$  ЩЗМ, легированных магнием;

- выявлен механизм действия ЦЗМ, как эффективной анодной добавки, улучшающей коррозионную стойкость сплавов алюминия с магнием в среде электролита NaCl;

- определено влияние концентрации хлорид ионов на скорость коррозии сплавов;

- установлен механизм окисления алюминиево-магниевых сплавов, легированных ЦЗМ и влияние магния на окисляемость сплавов алюминия со щелочноземельными металлами;

- определен фазовый состав продуктов окисления и выявлена их роль на процесс окисления.

**Практическая значимость диссертационной работы** заключается в разработке и оптимизации состава проводниковых алюминиево-магниевых сплавов, легированных ЦЗМ для электротехнической отрасли.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на Республиканской конференции молодых ученых "Вклад молодых ученых в развитие науки" (Душанбе, 1999г.), научной конференции «Роль города Душанбе в развитии науки и культуры Таджикистана», посвященной 80-летию города Душанбе (Душанбе, 2007г.), научно-практической конференции молодых исследователей «Молодёжь - создатель будущей страны», (Душанбе, 2006г.), Международной научно-практической конференции «Перспективы развития науки и образования в XXI веке», посвященной 50-летию ТГУ им. М.С. Осими, (Душанбе, 2007г.), Международной конференции, посвященной 100-летию академика С.У. Умарова «Современные проблемы физики», (Душанбе, 2008 г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе 2 статьи в журнале, рекомендованном ВАК РФ.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, трех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 128 страницах компьютерного набора, включая 47 таблиц, 28 рисунков и 90 библиографические ссылки.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе описаны особенности структурообразования и физико-химические свойства алюминиевых сплавов с магнием и ЦЗМ. Приведены коррозионное и электрохимическое поведение алюминиево-магниевых сплавов и окисление сплавов алюминия с ЦЗМ.

**Из обзора литературы следует:**

1. Имеющиеся в литературе данные относятся в основном к коррозии алюминия и известных промышленных сплавов в различных средах. Сообщается о влиянии добавок магния на коррозионное поведение алюминия в различных условиях. Подробные сведения о коррозионном поведении промышленных алюминиево-магниевых сплавов отсутствуют, хотя имеются многочисленные данные о физико-механических свойствах указанных сплавов и влиянии на них термической обработки.

2. Окислению алюминия посвящены многочисленные работы, и незначительная информация имеется о процессах окисления магния и ЦЗМ. Установлено, что кинетика окисления данных сплавов подчиняется параболическому закону. Подробно изучены продукты окисления сплавов и установлена их роль в процессе окисления.

3. Отсутствуют сведения по коррозии алюминиево-магниевых сплавов, легированных ЦЗМ и окислению тройных сплавов систем алюминий-магний-ЦЗМ. В связи с этим была поставлена задача исследования процессов электрохимической коррозии и высокотемпературного окисления алюминиево-магниевых сплавов, легированных ЦЗМ.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С МАГНИЕМ И ЦЗМ

**Методика исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов.** В качестве объекта исследования использовали алюминий марки А995, магний-Мг-90 (ГОСТ804-72), кальций КМ1, стронций СтМ1, барий БМ1. Из указанных металлов были получены сплавы в корундовых тиглях в печи сопротивления при температуре 750-800<sup>0</sup>С под слоем флюса, состоящего из NaCl, KCl и LiCl.

Были получены серии сплавов вдоль двух разрезов:

сплавы первого разреза содержали постоянное количество ЦЗМ – 0,05мас%, а содержание магния изменялось от 0,1 до 1,0мас%;

сплавы второго разреза содержали постоянное количество магния – 0,2мас%, а содержание ЦЗМ изменялось от 0,01 до 0,5мас%.

Из полученного расплава для исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов отливались цилиндрические образцы диаметром 8-10мм и длиной 60-100мм, 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 коррозии.

Электрохимические исследования алюминиевых сплавов с магнием и ЦЗМ проводились на потенциостате ПИ-50-1 в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки 2мВ/с, выходом на программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной (20°C) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служит хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый.

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

**Гравиметрический метод.** Ускоренные испытания на общую коррозию для получения сравнительных 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 мин. Далее образцы промывали проточной водой, осветляли в 30%-ном растворе азотной кислоты в течение 2-3 минут и вновь промывали в проточной воде, а затем в дистиллированной воде при температуре 70-90°C и высушивали.

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

Коррозионные потери образца ( $\Delta m$ ) в г/м<sup>2</sup> 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 испытания, м<sup>2</sup>.

Скорость коррозии ( $K$ ) в г/м<sup>2</sup>· час вычисляли по формуле:

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

где  $t$  – продолжительность испытаний, час.

Характер коррозии определялся визуально.

#### **Влияние магния на коррозионно-электрохимические свойства сплава Al+0,05% ЦЗМ в среде электролита NaCl**

Исследования проводились в нейтральной среде 3% раствора NaCl согласно ГОСТу 9017 – 74, т.е. в имитате морской воды с учётом влияния хлорид ионов на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-магниевого сплава, легированного кальцием. Исследование алюминиево-магниевого сплава, легированного кальцием проводились также в среде хлорида натрия с концентрацией 0,3 и 0,03% потенциодинамическим методом, со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с. 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 ( $E_{рп}$ ), определяемый графически как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода. Расчёт тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учётом таффеловской наклонной  $V_K=0,12В$ , поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется

катодной реакции ионизации кислорода. Скорость коррозии в свою очередь является функцией тока коррозии, найденной по формуле:

$$K = i_{кор} \cdot K,$$

где:  $K = 0.335 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$  для алюминия.

Исследования временной зависимости потенциала свободной коррозии исходного сплава  $\text{Al}+0.05\text{мас}\%\text{Ca}$  и сплавов, легированных различным количеством магния приведенные в табл.1 свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита происходит смещение потенциала в положительную область. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 3%-ного  $\text{NaCl}$  потенциал коррозии нелегированного сплава составляет  $-0.960 \text{ В}$ , а у сплава содержащего  $1.0\text{мас}\%\text{Mg}$   $-0.850 \text{ В}$ .

Коррозионно-электрохимическое поведение сплавов исследовалось также от концентрации электролита  $\text{NaCl}$ . В табл. 1-2 представлены результаты исследования. С уменьшением концентрации хлорид ионов в 10, 100 раз потенциал свободной коррозии уменьшается, что свидетельствует о повышении коррозионной стойкости сплавов. Это подтверждается исследованиями скорости коррозии сплавов с различным содержанием магния в указанных средах (табл.3). Добавки магния до  $1.0 \text{ мас}\%$  во всех исследованных средах повышают коррозионную стойкость сплавов.

Таблица 1

Изменение потенциала свободной коррозии сплава  $\text{Al}+0.05\%\text{Ca}$ , легированного магнием от концентрации электролита  $\text{NaCl}$

содержание Mg, мас%	$E_{св. кор}$ В		
	0.03% NaCl	0.3% NaCl	3% NaCl
-	0.850	0.920	0.960
0.1	0.810	0.850	0.920
0.2	0.800	0.840	0.910
0.4	0.780	0.820	0.902
1.0	0.720	0.794	0.850

Учитывая питтинговый механизм коррозии алюминиево-магневых сплавов особое внимание было уделено, определению потенциала питтингообразования сплавов и влиянию на него

Таблица 2

Изменение потенциала питтингообразования сплава  $\text{Al}+0.05\%\text{ЩЗМ}$ , легированного магнием от концентрации электролита  $\text{NaCl}$

содержание, ЩЗМ и Mg мас%		$-E_{п.о.}$ , В		
ЩЗМ	Mg	0.03% NaCl	0.3% NaCl	3% NaCl
Ca	-	0.620	0.700	0.750
	0.1	0.520	0.650	0.700
	0.2	0.520	0.640	0.680
	0.4	0.480	0.620	0.680
	1.0	0.480	0.620	0.680
Sr	-	0.620	0.680	0.725
	0.1	0.600	0.620	0.680
	0.2	0.590	0.627	0.670
	0.4	0.600	0.600	0.660
	0.7	0.595	0.600	0.600
Ba	1.0	0.595	0.580	0.660
	-	0.640	0.680	0.725
	0.1	0.640	0.670	0.720
	0.2	0.640	0.660	0.720
	0.4	0.620	0.640	0.715
	0.7	0.610	0.630	0.700
1.0	0.610	0.630	0.700	

легирующего элемента, а так же концентрации электролита. Результаты исследования, приведенные в табл.2 показывают, что добавки магния к сплавам алюминия с ЩЗМ независимо от концентрации электролита смещают потенциал питтингообразования

в положительную область, делая тем самым, исходный сплав более питтингоустойчивым. Также установлено, что по мере уменьшения концентрации хлорид ионов в электролите потенциал питтингообразования увеличивается, что свидетельствует о повышении стойкости сплавов к питтинговой коррозии.

Таблица 3

Зависимость скорости коррозии сплава Al+0.05мас% ЦЗМ, от содержания магния в среде электролита NaCl

содержание, Mg мас%		скорость коррозии					
		0.03% NaCl		0.3% NaCl		3% NaCl	
ЦЗМ	Mg	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·ч	A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·ч	A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·ч
Ca	-	0.012	4.02	0.015	5.02	0.018	6.03
	0.1	0.010	3.35	0.012	4.02	0.015	5.02
	0.2	0.007	2.34	0.009	3.02	0.012	4.02
	0.4	0.006	2.01	0.008	2.68	0.010	3.35
	1.0	0.005	1.68	0.0075	2.51	0.009	3.02
Sr	-	0.013	4.36	0.016	5.36	0.018	6.03
	0.1	0.011	3.68	0.013	4.36	0.015	5.02
	0.2	0.0098	3.28	0.011	3.68	0.014	4.69
	0.4	0.0092	3.08	0.010	3.35	0.013	4.36
	0.7	0.0068	2.28	0.095	3.18	0.012	4.02
	1.0	0.0062	2.08	0.0090	3.02	0.011	3.68
Ba	-	0.014	4.69	0.018	6.03	0.020	6.70
	0.1	0.012	4.02	0.015	5.02	0.017	5.69
	0.2	0.010	3.35	0.013	4.36	0.015	5.02
	0.4	0.0089	2.98	0.011	3.68	0.014	4.69
	0.7	0.0080	2.68	0.011	3.69	0.014	4.69
	1.0	0.0070	2.34	0.010	3.35	0.012	4.02

В табл. 3 приведена зависимость скорости коррозии сплава Al+0.05мас% ЦЗМ от содержания магния при различных концентрациях электролита. Как видно, легирование всех сплавов магнием, уменьшает плотность тока коррозии, что сопровождается снижением скорости коррозии. Повышение коррозионной стойкости сплавов, содержащих до 1.0мас% магния, объясняется, на наш взгляд, образованием защитной плёнки на поверхности образцов отличающихся отсутствием дефектов и устойчивостью к ионам хлора.

Независимо от состава электролита в ряду сплавов систем Al+ЦЗМ+Mg, наименьшей скоростью коррозии обладают сплавы системы Al-Ca-Mg.

Влияние ЦЗМ на электрохимические характеристики сплава Al+0.2%Mg

Результаты электрохимического исследования сплава Al+0.2% Mg, легированного кальцием представлены в табл. 4-5.

Таблица 4

Влияние кальция на электрохимические характеристики сплава Al+0.2% Mg в среде электролита 3%(x), 0.3%(xx) и 0.03%-ного(xxx) NaCl

содержание Ca, мас%	среда	-E <sub>св.кор</sub>	-E <sub>кор</sub>	-E <sub>п.о</sub>	-E <sub>рен</sub>	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
		В				A/м <sup>2</sup>	г/м <sup>2</sup> ·ч
-	x	0.940	1.235	0.725	0.800	0.016	5.36
	xx	0.880	1.140	0.680	0.750	0.014	4.69
	xxx	0.840	1.110	0.620	0.700	0.011	3.69
0.01	x	0.964	1.340	0.680	0.730	0.012	4.02
	xx	0.910	1.315	0.640	0.720	0.011	3.69
	xxx	0.860	1.260	0.500	0.585	0.010	3.35
0.03	x	0.960	1.342	0.680	0.730	0.011	3.69
	xx	0.900	1.315	0.640	0.720	0.010	3.35
	xxx	0.850	1.260	0.510	0.580	0.09	3.02
0.1	x	0.985	1.350	0.680	0.730	0.020	6.70
	xx	0.920	1.330	0.640	0.710	0.012	4.02
	xxx	0.850	1.280	0.520	0.585	0.011	3.69
0.2	x	1.110	1.380	0.680	0.720	0.029	9.72
	xx	0.980	1.340	0.640	0.710	0.019	6.37
	xxx	0.860	1.280	0.520	0.585	0.014	4.69
0.5	x	1.130	1.400	0.680	0.720	0.031	10.38
	xx	0.980	1.350	0.640	0.710	0.019	6.37
	xxx	0.862	1.290	0.520	0.585	0.016	5.36

Исследование показывает, что с ростом концентрации кальция в сплаве потенциал свободной коррозии смещается в отрицательную область, а с увеличением времени уменьшается.

Так, сплаву с минимальной добавкой кальция (0.03мас%) соответствует минимальное значение потенциала свободной коррозии, а сплаву с максимальной добавкой кальция (0.5мас%) наоборот.

Исследования также показали, что сплавы легирование кальцием не оказывают значительного влияния на потенциалы питтингообразования и репассивации алюминиево-магниевого сплавов.

Таблица 5

Зависимость скорости коррозии сплава Al+0.2 мас%Mg от содержания ЦЗМ в среде электролита NaCl

содержание, ЦЗМ мас%		скорость коррозии					
		0.03% NaCl		0.3% NaCl		3.0% NaCl	
		$i_{кор} \cdot 10^{-2}$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ г/м <sup>2</sup> ·ч	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$ А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ г/м <sup>2</sup> ·ч
Ca	-	0.011	3.69	0.014	4.69	0.016	5.36
	0.01	0.010	3.35	0.011	3.69	0.012	4.02
	0.03	0.009	3.02	0.010	3.35	0.011	3.69
	0.1	0.011	3.69	0.012	4.02	0.020	6.70
	0.2	0.014	4.69	0.016	5.36	0.025	8.38
	0.5	0.016	5.36	0.019	6.37	0.031	10.38
Sr	0.01	0.010	3.35	0.012	4.02	0.014	4.69
	0.03	0.009	3.02	0.011	3.69	0.012	4.02
	0.1	0.013	4.36	0.016	5.36	0.022	7.37
	0.2	0.014	4.69	0.019	6.37	0.029	9.72
	0.5	0.018	6.03	0.022	7.37	0.035	11.73
Ba	0.01	0.010	3.35	0.012	4.02	0.014	4.69
	0.03	0.095	3.18	0.011	3.69	0.012	4.02
	0.1	0.013	4.36	0.018	6.03	0.020	6.70
	0.2	0.014	4.69	0.020	6.70	0.032	10.72
	0.5	0.018	6.03	0.023	7.71	0.035	11.73

В целом, исследованные сплавы характеризуются высокой коррозионной стойкостью, лишь при минимальном значении концентрации легирующего компонента, т.е. добавки кальция до 0.03мас%. Дальнейшее увеличение концентрации легирующего элемента нецелесообразно, так как способствует росту скорости

коррозии, что согласуется с характером расположения анодных кривых сплавов в исследованных средах.

Сплавы обладают минимальной скоростью коррозии в среде 0.03%-ного электролита NaCl. Такое влияние оказывают и другие ЦЗМ на алюминиево-магниевый сплав.

Что касается сплавов систем с постоянным количеством Al+0.2мас%Mg легированных кальцием, стронцием и барием, то результаты, приведенные в табл.5 показывают, что с увеличением концентрации ЦЗМ до 0.03мас% наблюдается плавное снижение скорости коррозии. Дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента несколько увеличивает скорость коррозии сплавов.

В целом, сплавы алюминия с кальцием, легированные магнием характеризуются достаточно низким значением скорости коррозии, по сравнению со сплавами легированными стронцием и барием.

ЦЗМ по характеру влияния на скорость коррозии алюминиево-магниевого сплава располагаются следующим образом: Ca → Sr → Ba, т.е. по мере увеличения заряда ядра ЦЗМ увеличивается скорость коррозии сплавов.

Исследования влияния кальция, стронция и бария на электрохимическую коррозию сплавов показывают, что щелочно-земельные металлы положительно влияют на коррозионные характеристики исходного сплава Al+0.2мас%Mg.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

### Влияние магния на кинетику окисления твёрдого сплава Al+0.05мас%ЦЗМ

Для изучения кинетики окисления сплавов систем Al-Mg и Al-Mg-Ca (Sr, Ba) в изотермических условиях использовали термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании твердого металла. Изменение веса фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Кинетика окисления твердых сплавов систем Al-Mg исследована в интервале температур 673-723К.

Окисление всех сплавов проведено при температурах 673 и 723К. Предварительно для сопоставления значений скорости окисления

Таблица 6

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления твёрдых сплавов систем Al+0.05% ЩЗМ, легированных магнием

содержание сплава, мас%			температура окисления, К	истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг м}^{-2} \text{с}^{-1}$	кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
Al	Ca, Sr, Ba	Mg			
100	-	-	673	1.40	203.1
			723	2.25	
99.95	0.05 Ca	-	673	1.41	171.1
			723	1.64	
99.85	0.05	0.10	673	1.25	167.1
			723	1.67	
99.75	0.05	0.20	673	1.30	153.2
			723	1.67	
99.55	0.05	0.40	673	1.33	153.2
			723	1.67	
98.95	0.05	1	673	1.66	114.7
			723	1.94	
99.95	0.05 Sr	-	673	1.38	191.5
			723	1.45	
99.85	0.05	0.10	673	1.35	153.2
			723	1.66	
99.75	0.05	0.20	673	1.38	127.7
			723	1.87	
99.55	0.05	0.40	673	1.38	114.7
			723	1.94	
98.95	0.05	1	673	1.48	76.6
			723	2.22	
99.85	0.05 Ba	0.10	673	1.38	127.7
			723	1.66	
99.75	0.05	0.20	673	1.43	68.2
			723	1.85	
99.55	0.05	0.40	673	1.50	63.6
			723	1.87	
99.25	0.05	0.70	673	1.66	47.7
			723	1.90	

исследовали процесс окисления чистого алюминия и его сплавов с кальцием, стронцием и барием при постоянном содержании ЩЗМ равной 0.05мас%. Далее исследовались эти сплавы, легированные от 0.1 до 1.0мас% магнием. Состав и результаты исследования процесса окисления твёрдых сплавов Al+0.05мас% ЩЗМ, легированных магнием, приведены в табл.6.

Видно, что для всех сплавов с повышением температуры скорость окисления растёт. Добавки магния к алюминиево-кальциевым сплавам незначительно уменьшают скорость окисления, что сопровождается уменьшением кажущейся энергии активации. Оптимальным можно считать составы легированные 0.1-0.2 мас%Mg, так, как они обладают минимальной скоростью окисления.

Алюминиево-стронциевые сплавы характеризуются такими же закономерностями. Однако защитные характеристики сплава проявляются уже при введении 0.2мас%Mg. Дальнейшее увеличение концентрации легирующего компонента приводит к повышению скорости окисления. Это хорошо проявляется при добавке 1.0мас%Mg. Легирование алюминиево-бариевых сплавов магнием нецелесообразно, так как во всем интервале концентрации наблюдается повышение скорости окисления при минимальных энергетических затратах.

В целом можно отметить, что минимальной окисляемостью обладают сплавы микролегированные магнием, т. е. на уровне 0.1-0.2 мас%. Дальнейшее увеличение концентрации магния нецелесообразно. Это по видимому связано с тем, что магний является аналогом ЩЗМ, а ЩЗМ являются активными металлами с большим сродством к кислороду.

#### Влияние ЩЗМ на кинетику окисления твёрдого сплава Al+0.2% Mg

Далее исследовалось окисление сплавов второго разреза, т.е. с постоянным содержанием магния и различным количеством ЩЗМ. В качестве примера на рисунке 1 и табл. 7 представлены результаты окисления сплавов алюминия с магнием и стронцием. Кинетические кривые характеризуются относительно высокими скоростями окисления в течение 2-5 мин., затем привес массы сплава растёт незначительно, характер зависимости  $\Delta g/s$  имеет параболическую направленность, и окисление практически заканчивается к 30 мин.



Значения истинной скорости окисления и энергии активации, рассчитанные по кинетическим параметрам, представлены в табл. 7

Таблица 7

Кинетические и энергетические параметры окисления твёрдого сплава Al+0.2% Mg, легированного кальцием

содержание Са, мас%	температура окисления, К	истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}, \text{кг м}^{-2} \text{с}^{-1}$	кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль.
Al	673	1.40	203.1
	723	2.25	
-	673	1.42	191.5
	723	1.66	
0.01	673	1.66	84.9
	723	2.08	
0.03	673	1.67	69.6
	723	2.10	
0.1	673	1.87	63.6
	723	2.14	
0.2	673	1.88	54.8
	723	2.22	
0.5	673	2.15	47.9
	723	2.50	

Характер кривых сплава, содержащего 0.01мас% стронция показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной плёнки заканчивается к 30-и минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Кривые окисления сплава содержащего 0.03мас% стронция характеризуются низкими скоростями окисления по сравнению с другими составами, однако по сравнению с исходным сплавом выше.

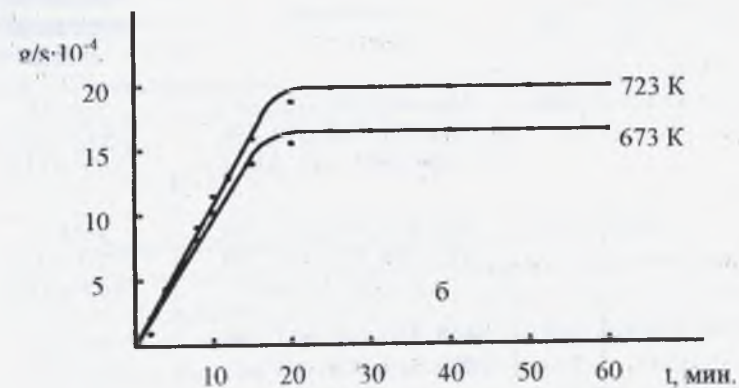
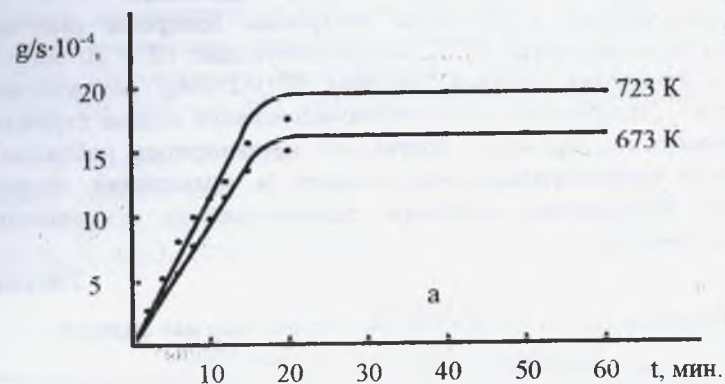


Рис. 1 Кинетические кривые окисления сплава Al+0.2%Mg, легированного стронцием, мас.% : 0.01 (а), 0.03 (б).

Кривые окисления алюминиево-магниевого сплава, содержащего 0.1 мас% стронция за 20 мин. от начала процесса характеризуются прямыми линиями. Затем, по мере формирования оксидной плёнки характер процесса окисления переходит в параболический вид.

Кинетические кривые окисления сплава Al+0.2мас%Mg, содержащего 0.2мас%Sr, показывают, что данный сплав

характеризуется наибольшим значением удельного веса, что подтверждается максимальным значением истинной скорости окисления при исследованных температурах. При этом значение кажущейся энергии активации составляет 76.6 кДж/моль.

По полученным результатам построены изохроны окисления сплавов при температуре 673К, соответствующие 10 и 20 минутам процесса окисления сплавов системы Al+0.2%Mg, легированного стронцием. Легирование алюминий-магниевого сплава стронцием не целесообразно, так как с ростом его концентрации наблюдается увеличение массы сплава, что говорит о повышении скорости коррозии. Повышение скорости сопровождается уменьшением энергии активации.

Таблица 8

Фазовый состав продуктов окисления твердых сплавов системы Al-Mg-Sr по данным ИКС

состав сплавов, мас%			частота, см <sup>-1</sup>	фазовый состав продуктов окисления сплава
Al	Mg	Sr		
99.79	0.2	0.01	425, 460, 680, 640, 685, 790, 877, 788, 690, 498, 450, 465, 805, 785, 646, 614	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
99.77	0.2	0.03	425, 455, 680, 645, 790, 677, 788, 775, 450, 785, 646, 614, 465-400	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
99.70	0.2	0.1	435, 460, 640, 677, 788, 809, 450, 805, 785, 646, 614, 463,	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
99.75	0.2	0.5	425, 460, 640, 610, 400, 450, 788, 690, 515, 478, 805, 785, 646, 614, 465, 400	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

Продукты окисления сплавов исследовались методом ИК-спектроскопии. В качестве примера данные ИК-спектров для алюминий-магниевого сплава со стронцием приведены в табл.8. Как видно из табл.8 полосы поглощений в ИК- спектрах продуктов

окисления в сплавах систем Al-Mg-Sr оксид  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  является доминирующей фазой, что подтверждается наличием частот поглощения при 425, 460, 680, 640, 685 см<sup>-1</sup>. Эти полосы поглощения чаще всего встречаются в оксидах изучаемых нами сплавов алюминия, содержащих от 0.01 до 0.03 мас% стронция. В системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SrO}$  установлены следующие промежуточные фазы:  $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . По-видимому, вышеуказанные частоты 450, 788, 690, 515, 478, 805, 785, 646, 614, 465, 400 относятся к этим соединениям.

В целом, изучение продуктов окисления исследованных составов сплавов указывает на образование как простых оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO, SrO и BaO, так и оксидов сложного состава  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ .

## ВЫВОДЫ

1. Потенциостатическим методом со скоростью развертки потенциала 2мВ/с в среде 0.03, 0.3 и 3.0% электролита NaCl определены основные электрохимические характеристики сплавов систем Al – ЦЗМ -Mg, где ЦЗМ- Ca, Sr, Ba. Добавки магния при постоянном содержании ЦЗМ уменьшают плотность тока коррозии, что сопровождается понижением скорости коррозии. Независимо от концентрации электролита наименьшей скоростью коррозии обладают сплавы системы Al – Ca –Mg.
2. Изучением коррозионно-электрохимического поведения алюминий-магниевого сплава, легированного щелочноземельными металлами показано, что добавки ЦЗМ до 0.03мас% независимо от состава электролита уменьшают скорость коррозии исходного сплава. Дальнейшее легирование исходного сплава щелочно-земельными металлами приводит к росту скорости коррозии.
3. Исследовано влияние хлорид ионов на электрохимические характеристики сплава Al+0.2%Mg, легированного ЦЗМ и Al+0.05%ЦЗМ легированного магнием и установлено, что снижение концентрации хлорид ионов в 10, 100 раз способствует уменьшению скорости коррозии сплавов и сдвигу электродных потенциалов в более положительную область.
4. Анодное поведение сплава Al+0.2%Mg, легированного ЦЗМ и

сплава Al+0.05%ЩЗМ, легированного магнием показало, что с ростом концентрации ЩЗМ и магния питтингоустойчивость сплавов увеличивается, о чем свидетельствует смещение потенциала питтингообразования в более положительную область. Наибольшей устойчивостью к питтинговой коррозии обладают сплавы в среде 0.03 и 0.3% электролита NaCl.

5. Изучением кинетики окисления твердых сплавов систем алюминий-ЩЗМ – магний показано, что процесс окисления подчиняется параболическому закону. Добавки магния в количестве до 0.2мас% снижают окисляемость сплавов систем Al+Ca и Al+Sr. Легирование Al-Va сплавов магнием нецелесообразно, так как во всем интервале концентрации наблюдается повышение скорости окисления. Установлено, что добавки ЩЗМ к алюминий-магниево-магниево-магниево сплавам, приводят к росту скорости окисления во всем интервале концентрации.
6. Методом ИК -спектроскопии изучены продукты окисления исследованных сплавов. Определен фазовый состав продуктов окисления и их влияние на процесс окисления. Установлено образование простых, и сложных оксидов на основе алюминия.

**Основное содержание диссертации изложено  
в следующих публикациях:**

1. Махсудова М.С., Курбанова М.З., Назаров Х.Н., Норова М.Т. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с литием, бериллием, магнием и кальцием. //Тезисы докладов Международной конференции «Горные регионы центральной Азии. Проблемы устойчивого развития», Душанбе. 1999.-с.60.
2. Махсудова М.С., Ганиев И.Н., Назаров Х.М. Потенциодинамические исследования алюминий-кальциевых сплавов, легированных магнием. //Тезисы докладов научно-технической конференции. «Теория и технология литейных сплавов» г. Владимир. 1999. -с.81.
3. Махсудова М.С., Норова М.Т., Назаров М.Х., Худойназаров А.А. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевых сплавов с литием, магнием и ЩЗМ. //Материалы конференции «Вклад молодых ученых в науку». Душанбе. 1999.-с.85-86.

4. Махсудова М.С., Баротов Р.О., Ганиев И.Н. Разработка малолегированных коррозионноустойчивых алюминиевых сплавов для кабельных предприятий г. Душанбе. //Материалы конференции «Роль города Душанбе в развитии науки и культуры Таджикистана», посвященной 80-летию города Душанбе. Душанбе. 2004.-с. 5-6.
5. Махсудова М.С., Норова М.Т., Обидов Ф.У. Совместное влияние магния и щелочноземельных металлов на коррозионно-электрохимическое поведение алюминия. //Научно-практическая конференция молодых исследователей под названием «Молодёжь создатель будущего страны». Душанбе. 2006.-с.77-78.
6. Махсудова М.С., Ганиев И. Н., Норова М.Т. Электрохимическое поведение алюминий-магниево-магниево-магниево сплавов, легированных стронцием в различных средах. //Материалы Международной конференции по физике конденсированных состояний и экологических систем, посвященной 15-ой годовщине государственной независимости Республики Таджикистан, Душанбе. 2006.- с.70 – 71.
7. Махсудова М.С., Норова М.Т., Ганиев И.Н., Баротов Р.О. Нарзиев Б.Ш. Влияние щелочноземельных металлов на коррозию алюминий-магниево-магниево-магниево сплавов. //Материалы научно – практической конференции «Достижения химической науки и проблемы её преподавания», Душанбе. 2007. -с.78-84.
8. Махсудова М.С., Ганиев И.Н., Баротов Р.О., Ганиева Н.И., Норова М.Т. Анодное поведение и физико-механические свойства, низколегированных электротехнического поведения алюминия. //Труды 11 Международной научно-практической конференции, посвященной 50-летию ТТУ им. М.С. Осими, Душанбе. 2007.- с.266-268.
9. Махсудова М.С., Норова М.Т., Ганиев И.Н. Совместное влияние магния и стронция на коррозионно-электрохимическое поведение алюминия. //Труды 11 Международной научно - практической конференции, посвященной 50-летию ТТУ им. М.С. Осими, Душанбе. 2007. -с.283- 285.
10. Махсудова М.С., Норова М.Т., Курбанова М.З. Коррозия сплава Al +0.2% Mg легированного титаном. //Материалы научно-практической конференции «Чавонон ва илми муосир». Душанбе. 2007.-с.25-26.