

УДК 669.017:620.197

ВЛИЯНИЕ ЛИТИЯ НА КОРРОЗИОННО- ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АЖ5К10, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

Л.А. Бокиев, *И.Н. Ганиев, *Н.И. Ганиева, *А.Х. Хакимов,
У.Ш. Якубов

Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан
*Таджикского технического университета им. М.С. Осими

Потенциостатическим методом при скорости развёртки потенциала 2мВ/с исследовано анодное поведение сплава АЖ5К10, модифицированного литием, в потенциодинамическом режиме, в среде электролита NaCl. Показано, что с увеличением концентрации хлорид – иона в электролите NaCl наблюдается смещение в отрицательную область значения потенциалов свободной коррозии и питтингообразования. Рост концентрации хлорид – иона способствует росту скорости коррозии сплавов не зависимо от их состава.

Ключевые слова: сплав АЖ5К10; литий; потенциостатический метод; электролит NaCl; потенциал питтингообразования.

DOI 10.26456/vtchem2019.3.9

В последние годы интерес к созданию новых конструкционных материалов, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками по сравнению с традиционными материалами, возрастает. Отсюда разработка и изучение свойств новых алюминиевых сплавов с участием малоизученных легирующих и модифицирующих добавок, устойчивых к агрессивным средам, являются весьма актуальной задачей [1-3].

Однако некоторая часть первичного алюминия, извлекаемого из электролизёров (алюминий-сырец), содержит значительное количество таких примесей как железо и кремний, которые переходят непосредственно из сырья (глинозёма) и стальной оснастки в расплав в процессе электролиза при работе с ним [4]. Примеси железа оказывают существенное влияние на качество алюминия и с увеличением их количества значительно ухудшается коррозионная стойкость, уменьшается электропроводность и пластичность, повышается прочность металла.

Материалы и методика исследования

Сплавы для коррозионно-электрохимических исследований, получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ при температуре 750 °С с добавлением лигатуры алюминия с 10% литием к сплаву АЖ5К10. Применение лигатур даёт возможность уменьшить угар легирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при более низких температурах. Химический состав полученных сплавов контролировалось квантометрическим методом в Центральной заводской лаборатории ГУП «Таджикская алюминиевая компания на предмет содержания железа и кремния». Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная 20⁰С с помощью термостата МЛШ-8.

Для изучения электрохимических свойств сплавов применяли потенциостатический метод исследования подробно описанный в работах [5-13]. Электрохимические испытания образцов проводили потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с, в среде электролита NaCl. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный, вспомогательным – платиновый.

В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная диаграмма для исходного сплавов АЖ5К10, в среде электролита 3%-ного NaCl. Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питингообразования (рис. 1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, кривая II) и по пересечению кривых I и II определяли величину потенциала репассивации. Далее шли в катодную область до значения потенциала -1,2 В для удаления оксидных плёнок с поверхности электрода (рис. 1, кривая III) в результате подщелачивания при электродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рис. 1, кривая IV) и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры процесса анодной коррозии сплавов.

На полученных таким образом поляризационных кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал питтингообразования ($E_{п.о.}$), потенциал и ток коррозии ($E_{кор.}$ и $i_{кор.}$). Потенциал репассивации ($E_{р.п.}$) определялся графически как

первый изгиб на обратном ходе анодной кривой или как точка пересечения прямого и обратного хода. Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом таффеловской наклонной $v_k = 0,12$ В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, находимой по формуле:

$$K = i_{кор.} \cdot k,$$

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

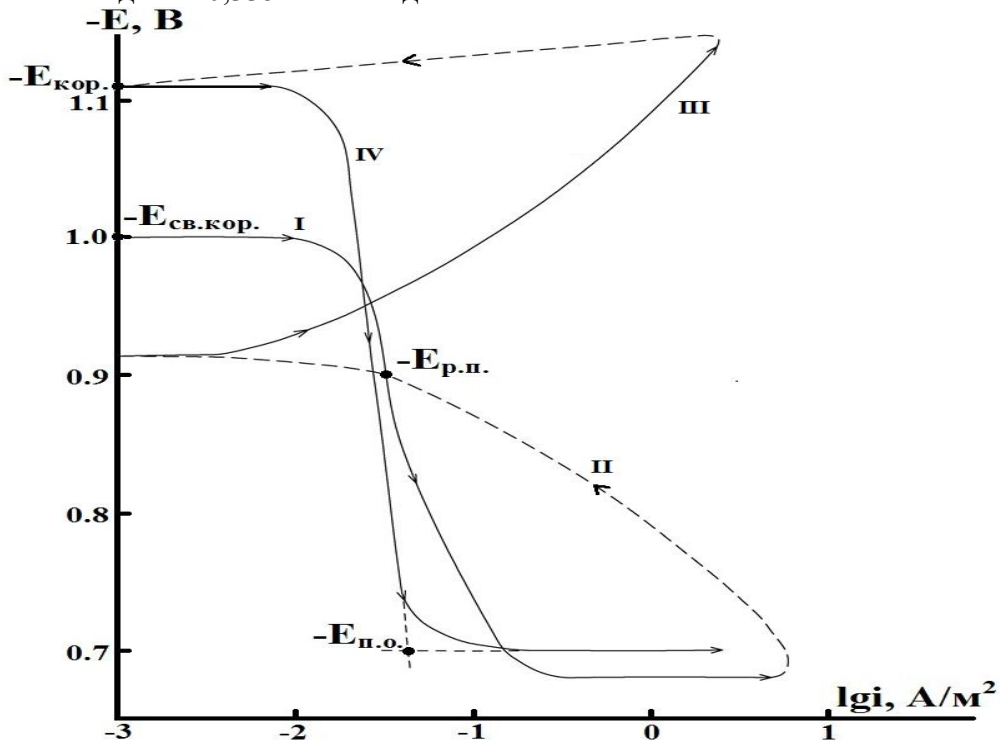


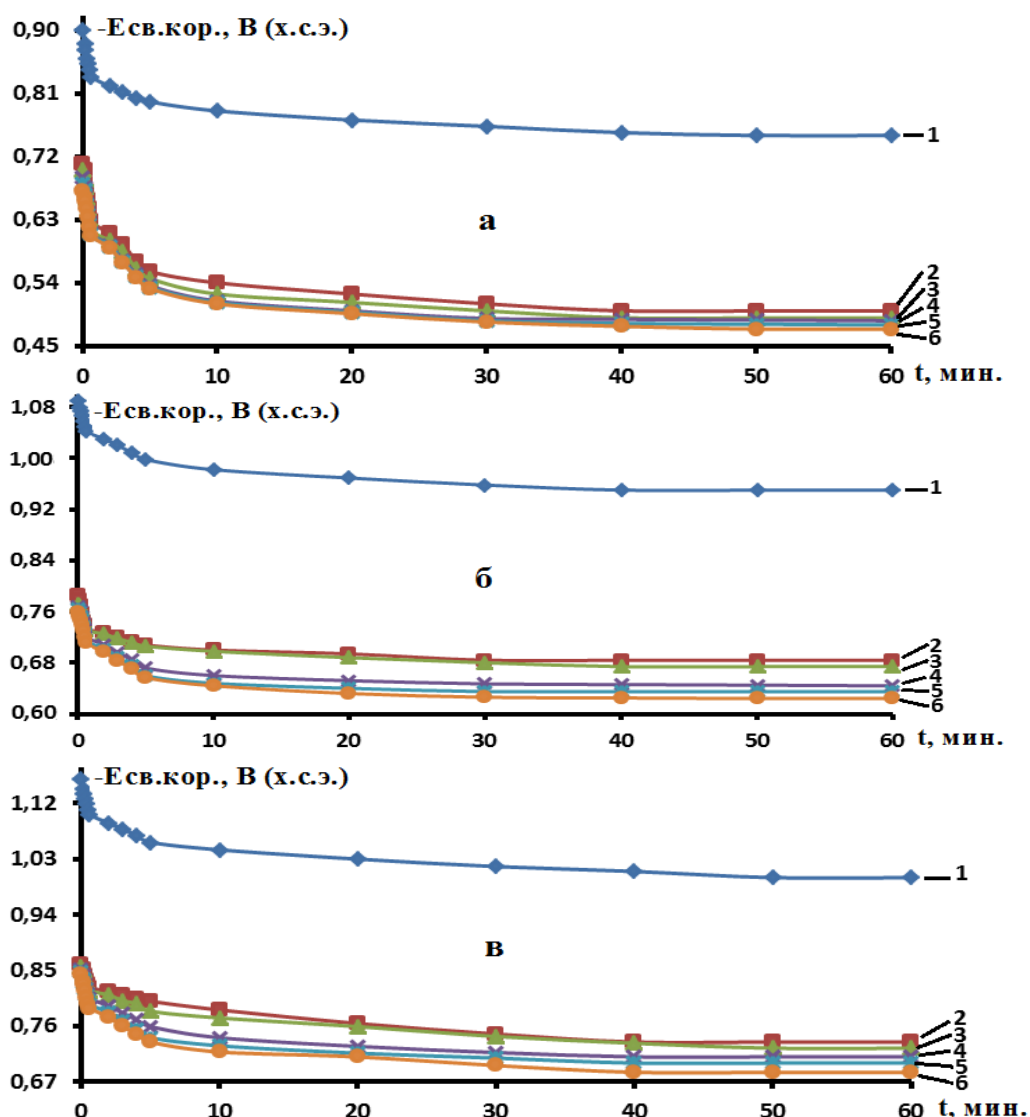
Рис. 1. Полная поляризационная (2мВ/с) кривая сплавов АЖ5К10, в среде электролита 3%-ного NaCl

Результаты и их обсуждения

Результаты коррозионно-электрохимических исследований сплава АЖ5К10 с литием, в среде электролита NaCl представлены на рисунках 2-6 и в таблице.

Исследования показывают, что добавки лития в пределах 0,01-1,0% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область во всех трёх исследованных средах (рис. 2). При этом потенциалы питтингообразования и репассивации также смещаются в положительную область значений. Добавки лития до 1,0 мас.% снижают скорость коррозии исходного сплава в 1.5-2 раза.

Стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается в течение 20 – 30 минут от начала погружения электрода в электролит. Сплав АЖ5К10, содержащий 0.5 – 1.0мас.% лития характеризуется более положительным значением потенциала (рис. 2)



Р и с . 2. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии (-Е св. кор., В) сплава АЖ5К10 (1) содержащего литий, мас. %: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6), в среде электролита 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl

В таблице представлены коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ5К10, в среде электролита NaCl, различной концентрации. Как видно с ростом содержания лития в исходном сплаве АЖ5К10 и уменьшении концентрации хлорид-иона, потенциалы

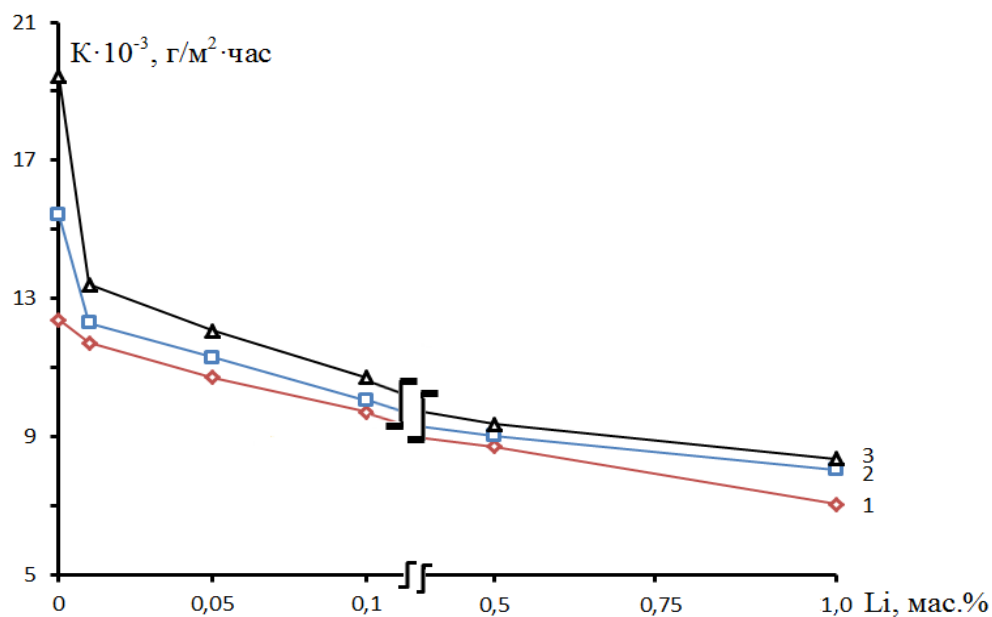
коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений. Это сопровождается уменьшением скорости коррозии исходного сплава почти в 2 раза.

Таблица

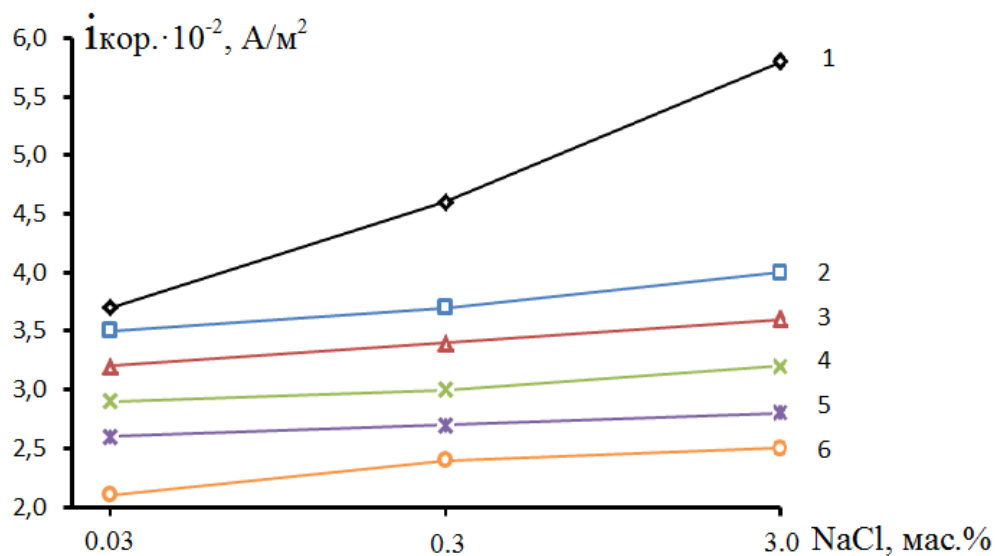
Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ5К10 с литием, в среде электролита NaCl

Электр олит NaCl, %	Добавки литий в сплаве, мас. %	Электрохимические (х.с.э.) потенциалы, В				Скорость коррозия	
		-E _{св.к.}	-E _{корр.}	-E _{п.о.}	-E _{рп.}	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$
						A/м ²	г/м ² ·ч ас
0.03	-	0.750	0.994	0.645	0.738	3.7	12.39
	0.01	0.500	0.954	0.638	0.730	3.5	11.72
	0.05	0.490	0.948	0.626	0.724	3.2	10.72
	0.1	0.486	0.940	0.610	0.714	2.9	9.71
	0.5	0.480	0.928	0.592	0.700	2.6	8.71
	1.0	0.474	0.920	0.578	0.690	2.1	7.03
0.3	-	0.950	1.060	0.660	0.780	4.6	15.42
	0.01	0.684	0.968	0.652	0.738	3.7	12.3
	0.05	0.674	0.950	0.636	0.730	3.4	11.3
	0.1	0.644	0.944	0.620	0.718	3.0	10.05
	0.5	0.635	0.940	0.610	0.708	2.7	9.04
	1.0	0.624	0.936	0.600	0.686	2.4	8.04
3.0	-	1,000	1.110	0.700	0.900	5.8	19.43
	0.01	0.734	0.974	0.670	0.765	4.0	13.4
	0.05	0.724	0.970	0.652	0.754	3.6	12.06
	0.1	0.710	0.964	0.634	0.746	3.2	10.72
	0.5	0.700	0.958	0.618	0.730	2.8	9.38
	1.0	0.685	0.954	0.600	0.712	2.5	8.37

Зависимость скорости коррозии сплава АЖ5К10 от содержания лития, в среде электролита NaCl представлена на рис. 3, 4. Скорость коррозии и плотность тока коррозии имеют минимальное значение при легировании исходного сплава АЖ5К10 1.0мас.% литием (1.5-2 раза меньше по сравнению с исходным сплавом), следовательно, указанный состав сплавов является оптимальным в коррозионном отношении.



Р и с . 3 . Зависимость скорости коррозии сплава АЖ5К10 от концентрации литий, в среде электролита 0,03%(1); 0,3%(2) и 3,0%-ного(3) NaCl



Р и с . 4 . Зависимость плотности тока коррозии сплава АЖ5К10 (1), содержащего литий, мас.‰: 0.01(2); 0.05(3); 0.1(4); 0.5(5); 1.0(6) от концентрации NaCl

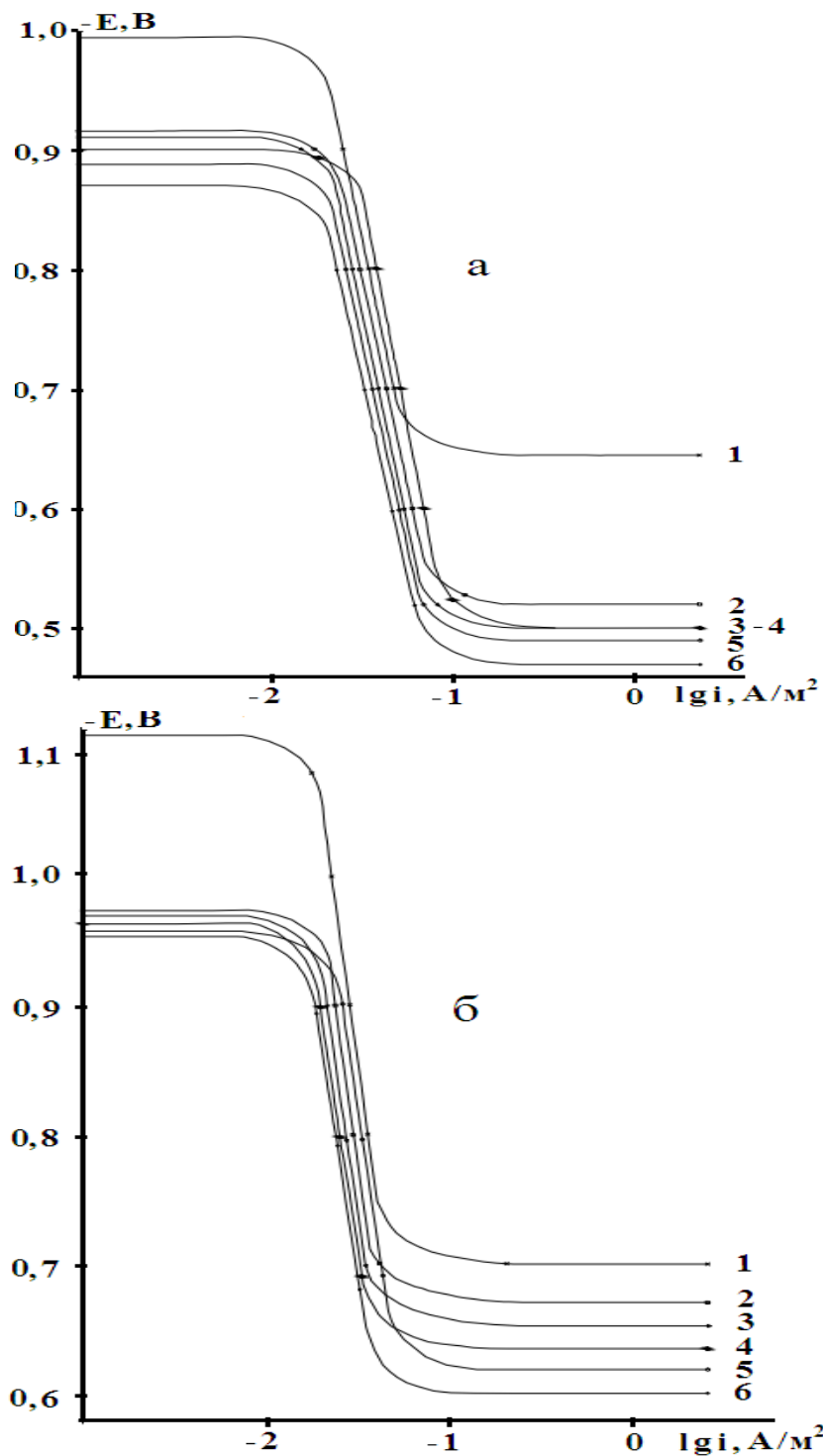


Рис. 5. Анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава АЖ5К10 (1), содержащего литий, мас. %: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5), 1(6), в среде электролита 0.03% (а) и 3% - ного (б) NaCl

Увеличение концентрации хлорид-иона способствует росту скорости коррозии сплавов (рис. 4). При этом электрохимические потенциалы смещаются в отрицательную область (таблица). Анодные ветви потенциостатических кривых для исследованных электродов с различным содержанием лития приведены на рис. 5. Потенциалы приведены относительно хлорид-серебряного электрода (х.с.э.).

С ростом концентрации лития анодные кривые модифицированных литием сплавов смещаются в положительную область, что сопровождается сдвигом потенциалов свободной коррозии ($E_{св.кор}$), питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{рп.}$) в область положительных значений (рис. 5).

Применение алюминиевых сплавов как конструкционных материалов во многом обусловлено их стойкостью против коррозии и как анодных материалов с отрицательным рабочим потенциалом по отношению к железу и его сплавам.

Сплавы алюминия относятся к материалам с большой химической активностью, которые легко вступают в соединение с кислородом. В результате такого процесса на их поверхности мгновенно образуются тонкие оксидные плёнки, толщина которых в естественных условиях достигает 0,01 – 0,02 мкм и может быть увеличена путём химического или анодного оксидирования до 5 или 50 мкм, соответственно.

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости в этих средах оксидной плёнки, а также от химического состава сплава, вида термической обработки поверхности детали. Известно, что на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и других примесей [14].

Коррозионная стойкость таких сплавов определяется не только его химическим составом, но характером кристаллизации указанных фаз, т.е. формой их выделения. Как известно модификацией (измельчением) двойной и тройной эвтектик в структуре сплава можно значительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость. Улучшение коррозионной стойкости исходного сплава АЖ5К10 объясняется модифицирующим действием добавок лития на микроструктуру двойных эвтектик ($\alpha - Al+Si$), ($\alpha - Al+Al_3Fe$), а также тройной эвтектики ($\alpha - Al+SiFeSiAl_5$) (рис. 6).

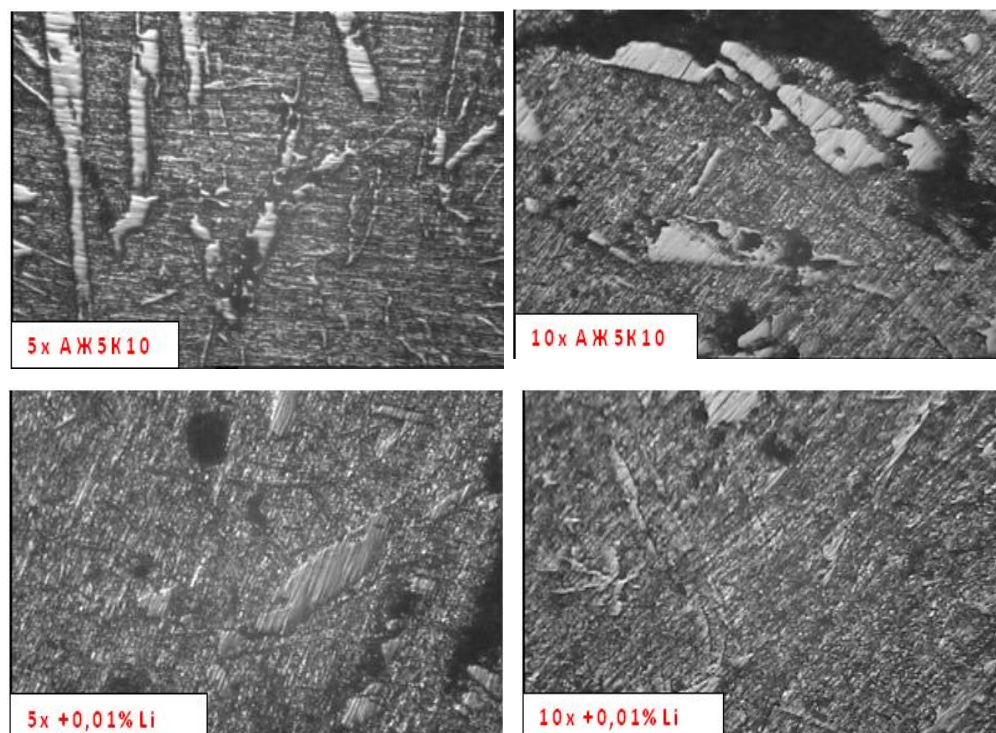


Рис. 6. Микроструктуры сплава АЖ5К10, модифицированного литием

Повышение качества алюминиевых протекторов неразрывно связано с разработкой новых марок литейных протекторных сплавов и прогрессивных технологических процессов плавки и литья, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства и применение литых протекторов. Качество протекторов зависит также от химического состава, структуры литого металла и так называемым рабочим потенциалом протектора. Как видно из таблицы потенциал коррозии сплавов составляет $0.950 \div 1.100$ В, что в $2 \div 2.5$ раза меньше чем у железа. Разница потенциала между стальной конструкцией и протектора в нашем случае составляет $0.550 \div 0.600$ В, что обеспечивает высокий уровень коррозионной стойкости конструкции от коррозии [14, 15]

Список литературы

1. Ганиев И.Н., Пархутик П.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю. Модифицирование силуминов стронцием. Минск: Наука и техника. 1985. 143с.
2. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия. 1979. 640с.

3. Дриц М.Е. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка, применение. М.: Металлургия. 1979. 679 с.
4. Красноярский В.В., Сайдалиев Н.Р. // Защита от коррозии и окружающей среды. М.1991. Вып. 3. С.14–19.
5. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Ганиева Н.И. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2018. Т. 16. № 3. С. 109–119.
6. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М., Амини Р.Н. // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Металлургия. 2018. Т. 18. № 3. С. 5–15.
7. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Сангов М.М. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 43 (69). С. 21–25.
8. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. № 38 (64). С. 8–12.
9. Ганиев И.Н., Якубов У.Ш., Сангов М.М., Хакимов А.Х. // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 4 (22). С. 57–62.
10. Ниёзов О.Х., Ганиев И.Н., Муллоева Н.М., Худойбердизода С.У. // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2018. № 1 (23). С. 37–41.
11. Муллоева Н.М., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Обидов Ф.У. // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 3. С. 7–10.
12. Якубов У.Ш., Ганиев И.Н., Бокиев Л.А., Джураева М.Ш. // В сборнике: Исследование различных направлений современной науки Материалы XXI Международной научно-практической конференции. В 2-х частях. 2017. С. 124–126.
13. Постников Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. М.: Металлургия. 1976. 301с.
14. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия. 1977. 272с.

**EFFECT OF LITHIUM ON THE CORROSION-
ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE ALUMINUM ALLOY
AlFe5Si10, IN THE MEDIUM OF ELECTROLYTE NaCl**

**L.A. Bokiev, *I.N. Ganiev, *N.I. Ganieva, *A.H. Hakimov,
U.Sh. Yakubov**

Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin, Academy of Sciences, Republic of
Tajikistan

*Tajik technical university named after M.S. Osimi

With increasing concentration of chloride - ions in the electrolyte mixture of NaCl is observed in the negative area values alloy pitting potential AF5S10 with additives of lithium. The increasing concentration of chloride - ions contributes to the corrosion rate of alloys, regardless of their composition. It is shown that the additives of calcium reduce the corrosion rate of the alloy AF5S10 almost 2-fold in medium electrolyte NaCl.

Keywords: AF5S10 alloy; lithium; potentiostatic method; electrolyte NaCl; pitting potential.

Об авторах:

БОКИЕВ Лоик Алимович – младшей научный сотрудник Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

ГАНИЕВ Изатулло Наврузович – академик АН Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор кафедры «Технология химических производств», Таджикский технический университет им. М.С. Осими,, e-mail: ganiev48@mail.ru .

ГАНИЕВА Наргис Изатуллоевна – кандидат технических наук, доцент кафедры “Материаловедения, металлургические машины и оборудования” Таджикского технического Университета им. М.С. Осими, e-mail: n.ganieva1977@mail.ru

ХАКИМОВ Абдувохид Хакимович – кандидат химических наук, доцент, зав. кафедры «Технология химических производств», Таджикский технический университет им. М.С. Осими, e-mail: abduvohid.khakimov@mail.ru

ЯКУБОВ Умарали Шералиевич – докторант PhD Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, e-mail: yakubov92@rambler.ru

Поступила в редакцию 20 февраля 2019 г.