

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СТРОНЦИЯ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА Al+6% Li**

© И.Н.Ганиев, М.Т.Норова, Ф.У.Обидов

Институт химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан, Душанбе

Поступило в Редакцию 13 апреля 2006 г.

*Изучено влияние стронция на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиево-литиевого сплава Al+6% Li.*

В настоящее время одной из актуальных задач развития производства конструкционных материалов является необходимость повышения их прочностных и антикоррозионных характеристик. Алюминий и его сплавы применяются в различных областях современной техники, в связи с этим все большее значение приобретает проблема борьбы с коррозией, ограничивающей срок службы оборудования.

Исследование электрохимического поведения алюминия в нейтральных и щелочно-солевых растворах представляет несомненный интерес, поскольку позволяет изучить особенности активации металла на фоне относительно больших скоростей анодного процесса [1].

Проведение подобных исследований представляет и теоретический интерес, поскольку, несмотря на имеющиеся в литературе работы по электрохимии алюминия, многие процессы, протекающие на алюминии в растворах различной природы, не имеют однозначного теоретического истолкования, основанного на надежных экспериментальных результатах. Немногочисленны экспериментальные данные о влиянии pH раствора в широком интервале концентраций на анодное поведение алюминия. Недостаточно ясны механизмы процессов коррозии и анодного растворения алюминия в нейтральных электролитах [2].

Легирование алюминиевых сплавов литием приводит к существенному снижению плотности и повышению прочности, жаропрочности и модуля упругости. При этом в зависимости от природы третьего легирующего компонента плотность Al-Li-сплавов снижается примерно на 11%, модуль упругости – на 4% по сравнению со сплавом Д16. На основе сплавов системы Al-Li разработаны промышленные сплавы ВАД-23, 1420, 1430, 1450 и т.д., которые по коррозионной стойкости превосходят сплав Д16Т и приближаются к сплаву АМг6М. Из этих сплавов изготавливают прессованные и катаные полуфабрикаты. Для повышения коррозионной стойкости алюминиевых сплавов с литием их дополнительно легируют марганцем, кадмием, цирконием [3].

Исходя из концепции повышения коррозионной стойкости пассивирующихся сплавов путем их легирования анодными микродобавками, в данной работе исследовали влияние добавок стронция на электрохимическое поведение алюминиево-литиевого сплава, содержащего 6% Li [4, 5]. Как известно, стандартный потенциал системы Sr/Sr<sup>2+</sup> равен -2.89 В [6]. Таким образом, по отношению к алюминиево-литиевому сплаву Al+6% Li, стационарный потенциал которого составляет -1.020 В, стронций является анодом.

**Экспериментальная часть**

Для приготовления сплавов использовали алюминий марки А995, литий ЛЭ1 и стронций металлический СтМ1. Сплавы были получены в корундовых тиглях в печи сопротивления при температуре 750°C под слоем флюса состава (мас%): NaCl – 32.5, KCl – 32.5, LiCl – 35. Учитывая анодные свойства добавок стронция и его растворимость в алюминиево-литиевом твердом растворе, выбрали следующие отношения концентрации легирующего компонента (мас%): 0.01, 0.05, 0.10, 0.50. Исследования проводили на потенциостате ПИ-50-1 с самописцем ЛКД-4 в среде 3-, 0.3- и 0.03%-ного раствора NaCl при скорости развертки потенциала 2 мВ·с<sup>-1</sup> по методикам, описанным в работе [7]. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Все значения потенциалов приведены относительно этого электрода. Результаты исследования представлены в табл. 1–3.

Как известно, о коррозионном поведении металлов и сплавов можно судить по различным электрохимическим характеристикам. Установившееся значение потенциала свободной коррозии и характер зависимости от времени испытаний могут дать ряд важных сведений о поведении металла в коррозионной среде. Как правило, большое смещение потенциала коррозии в положительную область указывает на то, что скорость анодной реакции может уменьшиться вследствие пассивации. Тем самым предварительно можно предсказать, что такая система в естествен-

Таблица 1

Потенциал коррозии сплава Al+6% Li, легированного стронцием, при различной концентрации электролита NaCl

$c_{Sr}$ , мас%	$-E_{кор}$ , В, при концентрации NaCl, мас%		
	0.03	0.3	3.0
–	0.980	1.000	1.080
0.01	0.980	1.000	1.050
0.05	0.950	0.950	1.000
0.10	0.900	0.940	0.950
0.50	0.860	0.920	0.920

ных условиях эксплуатации окажется более коррозионно-стойкой [8]. Временная зависимость потенциала свободной коррозии исходного сплава Al+6%Li и сплавов с различным содержанием стронция (рис. 1) показывает, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита наблюдается резкое смещение потенциала в область более положительных значений потенциала. При этом если у нелегированного сплава стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается в течение 40 мин, то у легированных сплавов – в течение 20–30 мин, что свидетельствует об относительно высокой их пассивации под действием добавок стронция. Так, после 1 ч выдержки в 3%-ном растворе NaCl потенциал коррозии нелегированного сплава равняется  $-1.020$  В, а у сплава, содержащего 0.50% Sr, он составляет  $-0.840$  В. Подобная тенденция имеет место во всех трех исследованных средах. Однако зависимость изменения потенциала свободной коррозии от содержания стронция имеет иной характер. При содержании сплава до 0.05 мас% стронция потенциал сво-

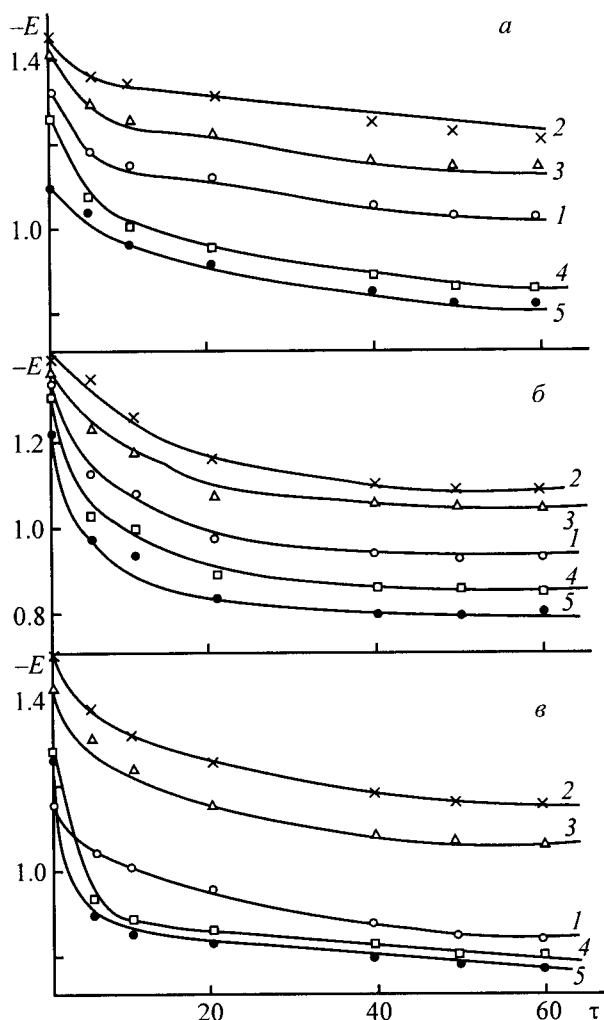


Рис. 1. Изменение потенциала свободной коррозии  $-E$  (В) во времени  $\tau$  (мин) сплава Al+6% Li (1), содержащего стронций (2–5).  
Электролит – раствор NaCl (мас%): а – 3.0, б – 0.3, в – 0.03. Содержание Sr (мас%): 2 – 0.01, 3 – 0.05, 4 – 0.10, 5 – 0.50; то же для рис. 2.

Таблица 2

Скорость коррозии сплава Al+6% Li при различном содержании стронция в среде электролита NaCl

$c_{Sr}$ , мас%	Концентрация NaCl, мас%					
	0.03		0.3		3.0	
	$i_{кор}$ , $A \cdot M^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$ , $\Gamma \cdot M^{-2} \cdot ч^{-1}$	$i_{кор}$ , $A \cdot M^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$ , $\Gamma \cdot M^{-2} \cdot ч^{-1}$	$i_{кор}$ , $A \cdot M^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$ , $\Gamma \cdot M^{-2} \cdot ч^{-1}$
–	0.035	11.7	0.060	20.01	0.080	26.8
0.01	0.029	9.72	0.024	8.04	0.024	8.04
0.05	0.015	5.03	0.019	6.37	0.020	6.70
0.10	0.022	7.38	0.025	8.38	0.028	9.38
0.50	0.024	8.04	0.030	10.05	0.038	12.73

Таблица 3

Потенциал питтингообразования  $E_{п.о}$  сплавов системы Al–Li–Sr при различной концентрации NaCl

$c_{Sr}$ , мас%	$-E_{п.о}$ , В, при концентрации NaCl, мас%		
	0.03	0.3	3.0
–	0.620	0.680	0.680
0.01	0.620	0.640	0.680
0.05	0.580	0.630	0.680
0.10	0.480	0.620	0.680
0.50	0.460	0.620	0.670

бодной коррозии имеет более отрицательное значение по сравнению с исходным сплавом. Дальнейший рост концентрации стронция приводит к смещению потенциала свободной коррозии в область положительных значений.

Добавки легирующего компонента в пределах 0.01–0.05 мас% смещают в положительную область потенциал коррозии исходного сплава. С увеличением концентрации хлорид-ионов потенциал коррозии смещается в отрицательную область, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов с ростом агрессивности коррозионной среды (табл. 1). Это подтверждается расчетом скорости коррозии сплавов из катодной ветви потенциодинамических кривых. Результаты представлены в табл. 2.

Как видно, добавки легирующего компонента до 0.05 мас% приблизительно в 3–3.5 раза уменьшают скорость коррозии сплавов в средах 0.3 и 3% NaCl и в 2 раза – в среде 0.03% NaCl.

В табл. 3 обобщены величины потенциала питтингообразования сплавов в зависимости от концентрации электролита NaCl и легирующей добавки. С увеличением концентрации хлорид-ионов потенциал питтингообразования, как и потенциал коррозии сплавов, смещается в отрицательную область. В среде 0.03% NaCl добавки стронция увеличивают потенциал питтингообразования сплавов, делая их тем самым более питтингоустойчивыми. В других исследованных средах эта закономерность практически не наблюдается.

На рис. 2 представлены анодные поляризационные кривые сплавов системы Al–Li–Sr в среде 3%-ного раствора NaCl, полученные после предварительной катодной обработки. Таким образом было исключено влияние оксидной пленки. Как видно из рис. 2, поляризационные кривые сплавов, содержащих 0.01–0.05 мас% стронция, располагаются правее исходного сплава, а кривые сплавов, содержащих 0.1–0.5 мас% стронция, – ниже кривых нелегированного сплава.

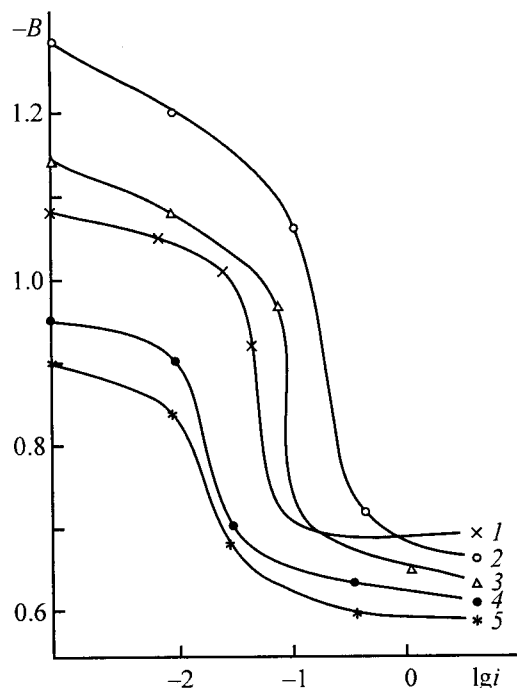


Рис. 2. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые ( $2 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ ) сплава Al+6% Li (1), содержащего стронций (2–5).

Электролит – 3%-ный раствор NaCl, 298 К.  
E – потенциал (В), i – плотность тока ( $\text{А}\cdot\text{м}^{-2}$ ).

Изучение анодных кривых сплавов в других средах показывает, что с разбавлением раствора NaCl (влияние хлорид-ионов среды ослабляется) ширина пассивной области  $\Delta E_{п.ас}$  увеличивается от 300 (в среде 3%-ного раствора NaCl) до 700 мВ (в среде 0.03- и 0.3%-ного раствора NaCl). Следовательно, в растворе с наименьшим содержанием хлорид-ионов исследуемые образцы сплавов более пассивны, т.е. более устойчивы к коррозионному разрушению. Об этом свидетельствует и сдвиг  $E_{п.о}$  в более положительную область значений потенциалов по мере разбавления раствора.

Ввиду того что в промышленных условиях из жидких алюминиевых сплавов, содержащих 3–8% лития, отливаются детали различного назначения, представляло интерес изучить окисление двойных алюминио-литиевых сплавов, являющихся базовыми при разработке более сложных составов. Изучение окисления двойных сплавов, содержащих 5–6% лития, показало, что на их базе могут быть разработаны более сложные по составу сплавы. Влияние стронция на окисляемость сплавов изучали на примере сплава, содержащего 6% лития.

Для изучения кинетики окисления сплавов систем Al–Li и Al–Li–Sr в изотермических условиях использовали термогравиметрический метод, основанный на непрерывном взвешивании расплавленного метал-

Таблица 4

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

Содержание в сплаве, ат%		Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-4}$ , $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
Al	Li			
100	–	973	20.0	74.48
		1023	34.48	
99.9	0.1	973	24.06	60.03
		1023	35.29	
99.0	1.0	973	26.33	42.48
		1023	40.00	
95.0	5.0	973	36.42	15.60
		1023	42.30	
90.0	10.0	973	48.40	14.58
		1023	55.09	

ла [9]. Изменение массы фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. Истинная скорость окисления вычислена по касательным, проведенным от начала координат к кривым окисления сплавов, и рассчитана по формуле  $K = g/s \Delta t$ . Кажущаяся энергия активации окисления вычислена по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $\lg K - 1/T$ . Была исследована кинетика окисления жидких сплавов системы алюминий–литий в интервале температур 973–1023 К. Составы исследованных сплавов приведены в табл. 4.

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 кривые приобретают параболический вид. Скорость окисления алюминия в интервале температур 973–1023 К составляет от  $20.0 \cdot 10^{-4}$  до  $34.38 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Кажущаяся энергия активации окисления составляет  $74.48$   $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Окисление жидкого сплава Al–Li, содержащего 0.1, 1.0, 5.0 и 10.0 ат% Li, изучали при температурах 973 и 1023 К. 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 окисления (табл. 4).

Таблица 5

Влияние стронция на кинетические и энергетические параметры процесса окисления твердого сплава Al+6% Li

Содержание Sr 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, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
0.0	723	6.02	15.92
	793	7.58	
0.01	723	4.33	33.44
	793	7.09	
0.05	723	5.50	31.85
	793	8.70	
0.1	723	9.75	25.48
	793	14.17	

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Al+6% Li, содержащего 0.01, 0.05, 0.1 мас% стронция, приведены в табл. 5. Окисление сплава, содержащего 0.01 мас% стронция, исследовали при температурах 723 и 793 К. В течение первых 10 мин наблюдалось резкое увеличение скорости окисления образца, которая достигала  $46$   $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ , затем – небольшой прирост удельной массы образца, что, по-видимому, объясняется проявлением защитной способности оксидной пленки. Но при значительной ее толщине максимальное значение величины  $\Delta g/s$  составляло  $55$   $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2}$ , кажущаяся энергия активации достигала значения  $33.44$   $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Кинетические кривые окисления сплава Al+6% Li, содержащего 0.05 мас% стронция, показывают, что окисление сплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями и процесс заканчивается на 15–20-й минуте. Истинная скорость окисления изменяется от  $5.50$  до  $8.70 \cdot 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , кажущаяся энергия активации достигает  $31.85$   $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Сплав, содержащий 0.1 мас% стронция, подвергался окислению при температурах 723 и 793 К. Кинетические кривые описываются параболическим законом. Процесс окисления заканчивается к 25 мин взаимодействия металла с кислородом воздуха. Истинная скорость окисления составляет  $9.75 \cdot 10^{-4}$  и  $14.17 \times 10^{-4}$   $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  при 723 и 793 К соответственно, кажущаяся энергия активации составляет  $25.48$   $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

### Выводы

1. Потенциостатическим методом исследовано коррозионно-электрохимическое поведение сплавов сис-

темы Al-Li-Sr в среде электролита NaCl и показано, что легирование стронцием уменьшает скорость коррозии сплавов в 2–3 раза в зависимости от концентрации электролита NaCl.

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

3. Исследованием анодного поведения алюминиево-литиевых сплавов, легированных стронцием, показано, что с увеличением концентрации стронция питтингоустойчивость сплавов увеличивается, о чем свидетельствует смещение потенциала питтингообразования в положительную область для сплавов с 0.1 мас% легирующего компонента. Наибольшей устойчивостью к питтинговой коррозии обладают сплавы в среде с концентрацией NaCl 0.03 и 0.3%.

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

Добавки стронция до 0.05 мас% к сплаву Al+6% Li увеличивают его устойчивость к окислению. Дальнейшее увеличение концентрации стронция приводит к росту скорости окисления основного сплава.

### Список литературы

- [1] Изотова С.Г., Сысоева В.В., Артюгина Е.Д. // ЖПХ. 1985. Т. 58. № 9. С. 2115–2118.
- [2] Артюгина Е.Д., Сысоева В.В. // ЖПХ. 1985. Т. 58. № 4. С. 921–924.
- [3] Фридляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1979. 208 с.
- [4] Вязовикина Н.В. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 5. С. 493–499.
- [5] Vyazovikina N.V., Ponomarev S.S. // Abstr. The 1997 Soint Int. Meeting. Paris, 1997. V. 97-2. N 350. P. 428.
- [6] Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 1988. 640 с.
- [7] Норова М.Т., Ганиев И.Н. // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 4. С. 567–569.
- [8] Синяевский В.С., Волков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986. 368 с.
- [9] Ленинских Б.М., Киселев В.М. // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51–54.