

УДК 669.715:620.193

**ПОТЕНЦИОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА АМg0.2,
ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ, ИТТРИЕМ И ЛАНТАНОМ
В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl**

© 2018 М.Т. Норова, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Б.Ш. Нарзиев

¹Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, г. Душанбе

Статья поступила в редакцию 21.01.2018

В работе потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2мВ/с исследовано коррозионно-электрохимическое поведение сплавов системы АМg0.2- Sc, (Y, La) в среде электролита NaCl. Показано, что легирование скандием, иттрием и лантаном уменьшает скорость коррозии исходного сплава в 1.5-2 раза в зависимости от концентрации электролита. Снижение скорости коррозии связано с процессом пассивации сплавов. *Ключевые слова:* сплав АМg0.2- скандий – иттрий - лантан- потенциал свободной коррозии- потенциал коррозии, - потенциал питтингообразования- скорость коррозии –электролит NaCl, скорость коррозии.

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы (РЗМ) вносят определённый вклад в изменение структуры и свойств алюминиевых сплавов. Поскольку растворимость РЗМ в алюминии предельно мала, то в сплавы редко добавляют >0,5% (по массе), но уже и эти малые добавки могут существенно повысить свойства алюминиевых сплавов. Наиболее исследованной легирующей добавкой для алюминиевых сплавов является скандий [1,2]. При введении скандия измельчается литая структура – он лишь немногим уступает по своему модифицирующему действию титану, который традиционно используют в качестве модификатора при литье. Скандий образует с алюминием фазу Al_3Sc размером 10-30нм, которая вносит вклад в упрочнение. Это упрочнение может достигать 30-50% от уровня предела текучести основного материала, что особенно характерно для термически неупрочняемых сплавов системы Al-Mg. Все алюминиевые сплавы последнего поколения содержат в своем составе скандий, что обеспечивает повышение их свойств, при этом скандий не ухудшает коррозионные свойства и свариваемость материалов. Скандий и другие РЗМ эффективно позволяет

уменьшить средний размер зерна, а в сплавах некоторых систем полностью сохранить не-рекристаллизованную структуру. С этой точки зрения наиболее эффективно вводить скандий совместно с цирконием. В связи с этим представляло интерес исследования коррозионного поведения сплава АМg0.2, легированного скандием, иттрием и лантаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение алюминиевых сплавов, содержащих редкоземельные металлы, связано с трудностями синтеза из-за высокой химической активности вводимых в алюминий компонентов, когда температуры плавления многих двойных и тройных сплавов значительно превышают температуры плавления чистых компонентов. Эти обстоятельства вызывают необходимость применения вакуумных печей, использование инертной атмосферы (гелий или аргон), приготовление обогащенной алюминием лигатуры [3].

Для получения сплавов были использованы: алюминий марки А995 (ГОСТ 110669-74), магниевый – металлический гранулированный марки ХЧ (ТУ-112-40), промышленная лигатура на основе алюминия, содержащая по 2.5 мас.% скандия, иттрия – (ИтМ-1(ТУ48-4-208-72)), лантана – (Ла-ЭО(ОСТ48-295-85)). Лигатуры алюминия были получены в вакуумной печи сопротивления типа СНВЭ-1.3.1/16 ИЗ в атмосфере гелия под избыточным давлением 0.5 мПа. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов. Взвешивание шихты производили на аналитических весах АРВ- 200 с точностью $1,0 \cdot 10^{-5}$ кг. Легирование сплавов лигатурой осуществляли в открытых шахтных печах типа СШОЛ.

Норова Муаттар Турдиевна, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. E-mail: muattar_1975@mail.ru
Ганиев Изатулло Наврузович, академик АН Республики Таджикистан, доктор химических наук, заведующий лабораторией «Коррозионностойкие материалы».

E-mail: ganiev48@mail.ru

Эшов Бахтиёр Бадалович, доктор технических наук, главный научный сотрудник. E-mail: ishov1967@mail.ru
Нарзиев Бахтиёр Шамсиевич, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии филиала НИТУ МИСиС в г. Душанбе.

Общие потери редкоземельных металлов в 2%-ных лигатурах с алюминием составляли не более 1% от их исходного веса, а потери в лигатурах с большим содержанием РЗМ (5-10%-ные) не превышали 3%. В последующем при подготовке к сплавлению исходных лигатур вводился соответствующий избыток.

Из полученного расплава для исследования коррозионно-электрохимических свойств отливались цилиндрические образцы диаметром 8-10 мм и длиной 100-140 мм, боковая часть которых изолировалась так, что рабочей площадью служил торец электрода. Каждый образец предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в исследуемый раствор NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77) для установления бестокового потенциала коррозии.

Состав сплавов исследован методом атомно-эмиссионного спектрального анализа на установке дифракционного спектрографа ДФС-452 с многоканальной оптической регистрирующей системе МОРС-9. При этом в качестве источника возбуждения использована электрическая дуга. В качестве примера на рисунке 1 приведены аналитические линии для магния и скандия, которые показывают соответствие заданных и полученных составов сплавов.

Коррозионно-электрохимические исследования проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 и самописца ЛКД-4-002 в среде электролита NaCl марки ЧДА (ГОСТ 4233-77) при скорости развертки потенциала 2мВ/с по методике, описанные в работах [4-9]. Электродом сравнения служил хлор-серебряный, а вспомогательным платиновый.

При электрохимических испытаниях потенциодинамическим методом образцы по-

ляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($-E_{св.корр.}$ – потенциал свободной коррозии или стационарный), до резкого возрастания тока в результате питтингообразования. Затем поляризовали в обратном направлении до потенциала -1800 мВ, в результате происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава, после чего образцы поляризовали вновь в положительном направлении. На полученных таким образом потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии $E_{кор}$ и ток коррозии $i_{кор}$, потенциалы питтингообразования $E_{по}$ и репассивации $E_{реп}$. Величину $E_{реп}$ определяли графически как потенциал, при котором наблюдается первый перегиб на обратном ходе анодной кривой. Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом тафелевской константы, равной $v_k = 0.12$ В, поскольку в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии определяли по формуле

$$K = i_{кор} \cdot k,$$

где $k = 0.335 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ для алюминия, $i_{кор}$ – ток коррозии.

Обобщенные результаты исследование сплавов систем АМg0.2-Sc,(Y,La) представлены в табл. 1-5 и на рис. 2-3.

Исследования временной зависимости потенциала свободной коррозии исходного сплава АМg0.2, и сплавов, легированных различным количеством скандия в среде 3 и 0,3%-ного раствора NaCl приведены в табл.1-2.

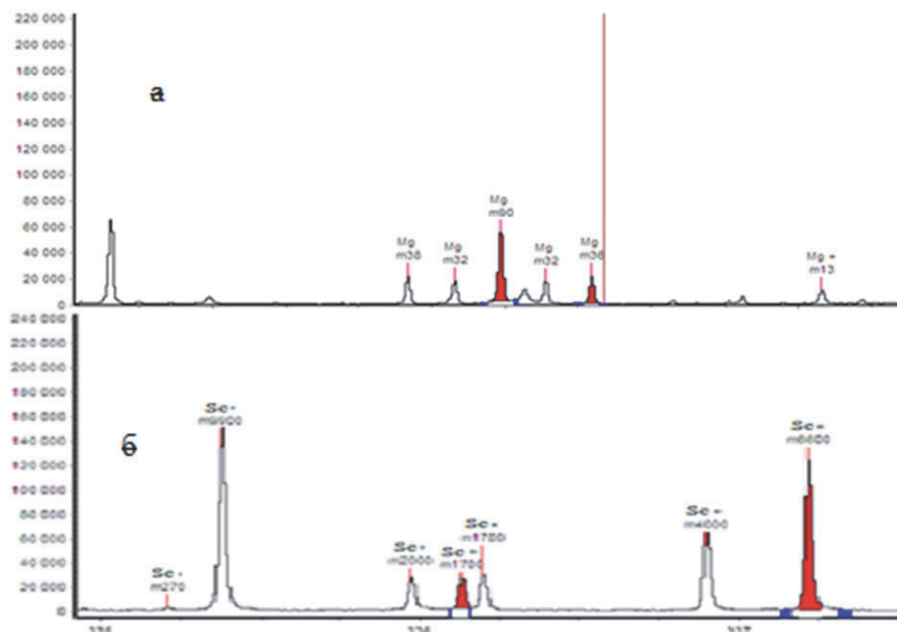


Рис. 1. Аналитические линии магния (а) и скандия (б) в сплаве АМg0.2

Из таблиц видно, что как для исходного сплава, так и для всех легированных сплавов независимо от состава электролита и времени характерно резкое смещение потенциала свободной коррозии в положительную область значений в начальном этапе.

При этом если у нелегированного сплава стабилизация потенциала свободной коррозии наблюдается в течение 50 минут, то у легированных сплавов это происходит в течение 30-40 минут, что свидетельствует об относительно высокой их пассивации под воздействием добавок скандия. Наибольший сдвиг потенциала наблюдается у сплава, содержащего 0.05мас.% скандия.

Потенциал свободной коррозии сплавов исследовался также в зависимости от концентрации электролита. С уменьшением концентрации хлорид-иона в 10 раз потенциал свободной коррозии растёт, что свидетельствует о снижении коррозионной активности среды.

Закономерность изменения потенциала свободной коррозии сплава АМг0.2, легированного иттрием в среде 3%-ного раствора NaCl аналогична показателям предыдущего сплава. Отличие заключается в том, что здесь наблюдается ещё больший сдвиг в область положительных потенциалов (табл.3), а также тем, что наибольший сдвиг относится к сплаву, содержащему 0.5 мас.% иттрия. Такую тенденцию можно наблюдать у данных сплавов и в среде 0.3%-ного раствора NaCl.

Из данных табл. 3 можно проследить следующую закономерность: в целом потенциал коррозии смещается в положительную область, од-

нако в интервале исследованных составов имеет место иной характер, т.е. сплав, легированный скандием, иттрием и лантаном 0.05мас.% имеет минимальное значение скорости коррозии. Дальнейшее повышение концентрации РЗМ приведет к росту потенциала коррозии. Потенциалы питтингообразования и репассивации при легировании РЗМ сильно не изменяются. Все это сопровождается соответствующим изменением плотности тока и скорости коррозии.

Приведенные в табл. 3 результаты коррозионно-электрохимических испытаний указывают на то, что с увеличением концентрации хлорид-иона потенциал коррозии смещается в отрицательную область, что свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов с ростом агрессивности коррозионной среды.

Учитывая питтинговый механизм коррозии алюминий-магниевого сплава, особое внимание было уделено определению потенциала питтингообразования сплавов с учётом влияния легирующих элементов, а также концентрации электролита. Возникновение питтинга связано с нарушением пассивного состояния на отдельных участках поверхности металлов и сплавов в результате воздействия анионов-активаторов. На этих участках происходит ускоренное разрушение оксидных плёнок, что вызывает местное активирование. Последнее может быть связано также с адсорбционным вытеснением кислорода анионами-активаторами на участках, на которых прочность связи кислорода с металлом меньше, чем с анионами.

Таблица 1. Временная зависимость потенциала (х.с.э) свободной коррозии ($-E_{св.кор}$, В) сплава АМг0.2, от содержания скандия в среде электролита 3%-ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержание скандия, мас.%				
	исх. сплав	0,01	0,05	0,10	0,50
0.00	1.180	1.150	1.022	0.980	0.978
1/8	1.152	1.122	1.011	0.964	0.960
1/4	1.134	1.092	0.990	0.941	0.952
1/2	1.112	1.082	0.962	0.920	0.936
1	1.093	1.035	0.946	0.905	0.912
2	1.082	1.026	0.933	0.890	0.890
3	1.064	0.985	0.824	0.872	0.880
4	1.042	0.963	0.815	0.864	0.874
5	1.024	0.944	0.799	0.820	0.832
10	1.002	0.900	0.780	0.768	0.800
15	0.994	0.850	0.748	0.749	0.784
20	0.974	0.841	0.736	0.738	0.777
30	0.952	0.786	0.725	0.725	0.765
40	0.940	0.745	0.712	0.715	0.745
50	0.942	0.754	0.712	0.714	0.732
60	0.942	0.745	0.712	0.714	0.732

Таблица 2. Изменение потенциала свободной коррозии сплава АМг0.2, легированного скандием, от времени в среде электролита 0,3%-ного NaCl

Время выдержки, мин	Содержание скандия, мас.%				
	исх. сплав	0,01	0,05	0,10	0,50
0.00	1.150	0.999	0.945	1.082	1.092
1/8	1.112	0.943	0.921	1.075	1.065
1/4	1.092	0.888	0.899	1.045	1.065
1/2	1.076	0.800	0.846	1.012	1.022
1	1.052	0.722	0.812	0.982	0.999
2	1.041	0.700	0.800	0.900	0.962
3	1.033	0.682	0.780	0.841	0.942
4	1.026	0.664	0.765	0.810	0.932
5	1.003	0.653	0.740	0.780	0.860
10	0.985	0.645	0.712	0.732	0.822
15	0.982	0.642	0.710	0.732	0.820
20	0.953	0.635	0.680	0.728	0.780
30	0.934	0.632	0.660	0.680	0.720
40	0.903	0.623	0.652	0.672	0.700
50	0.894	0.628	0.610	0.668	0.690
60	0.885	0.622	0.610	0.668	0.680

Таблица 3. Коррозионно-электрохимические характеристики сплавов систем АМг0.2, легированного скандием, иттрием и лантаном, в среде электролита NaCl

Среда	РЗМ	Содержание РЗМ, мас.%	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
			-E _{св.кор}	-E _{кор}	-E _{п.о.}	-E _{рп}	i _{кор.} , А/м ²	K·10 ⁻³ г/м ² · час
0,3% NaCl	Sc	Исх.сплав	0.880	1.140	0.680	0.750	0.014	4.69
		0,01	0.622	1.072	0.672	0.744	0.012	4.02
		0,05	0.610	1.040	0.660	0.735	0.008	2.68
		0,10	0.660	1.000	0.650	0.730	0.010	3.35
		0,50	0.680	0.942	0.642	0.730	0.011	3.68
	Y	0,01	0.710	1.004	0.630	0.742	0.011	3.68
		0,05	0.705	0.976	0.610	0.720	0.0078	2.60
		0,10	0.700	1.000	0.600	0.720	0.015	5.03
		0,50	0.644	1.074	0.600	0.715	0.018	6.03
	La	0,01	0.710	1.090	0.700	0.750	0.013	4.36
		0,05	0.707	1.015	0.680	0.715	0.010	3.35
		0,10	0.728	0.986	0.660	0.700	0.017	5.69
0,50		0.730	0.950	0.660	0.700	0.022	7.37	
3% NaCl	Sc	Исх.сплав	0.940	1.210	0.725	0.800	0.016	5.36
		0,01	0.745	1.120	0.710	0.780	0.015	5.03
		0,05	0.712	1.084	0.610	0.760	0.011	3.68
		0,10	0.714	1.068	0.620	0.760	0.0147	4.91
		0,50	0.732	1.022	0.660	0.750	0.0173	5.79
	Y	0,01	0.715	1.080	0.645	0.750	0.014	4.69
		0,05	0.712	1.000	0.615	0.745	0.011	3.68
		0,10	0.702	1.050	0.610	0.740	0.022	7.37
		0,50	0.690	1.100	0.610	0.736	0.027	9.04
	La	0,01	0.622	1.200	0.540	0.700	0.012	4.02
		0,05	0.612	1.070	0.520	0.680	0.0076	2.53
		0,10	0.618	1.000	0.510	0.630	0.015	5.25
0,50		0.618	0.985	0.510	0.610	0.020	6.70	

Нарушение пассивного состояния на отдельных участках приводит к увеличению скорости коррозии и возникновению питтинга. Часто центром точечной коррозии является граница металл-неметаллического включения. В этих местах из-за низких защитных свойств пассивных пленок облегчается адсорбция анионов-активаторов.

При анодной поляризации возрастает адсорбция анионов-активаторов, и при достижении некоторого потенциала, который называется потенциалом питтингообразования ($E_{п.о.}$), происходит местное нарушение пассивности - пробой пленки, и наступает точечная коррозия. Величина потенциала питтингообразования является показателем склонности металлов к точечной коррозии: чем меньше (отрицательнее)

потенциал питтингообразования, тем выше склонность сплава к точечной коррозии.

Что касается сплава АМг0.2, легированного РЗМ, то результаты, приведённые в табл. 4, и на рис. 2 показывают, что с увеличением концентрации РЗМ до 0.05 мас% питтингоустойчивость сплавов увеличивается. В этом плане более перспективными являются сплавы, легированные скандием и иттрием.

На рис. 2 представлены анодные ветви потенциодинамических кривых сплава

АМг0.2, содержащего различное количество скандия в среде электролита 0.3%-ного NaCl. Представлен повторный ход анодной поляризационной кривой (после катодной поляризации поверхности образца), что позволяет исключить влияние оксидной плёнки. Из рисунка видно, что

Таблица 4. Изменение потенциала (х.с.э.) питтингообразования ($-E_{п.о.}$, В) сплава АМг0.2, легированного редкоземельными металлами, в среде 3%-ного NaCl

Легировующий элемент	Содержание РЗМ, мас.%				
	исх. сплав	0.01	0.05	0.10	0.50
Sc	0.725	0.710	0.610	0.620	0.660
Y	0.725	0.645	0.615	0.610	0.610
La	0.725	0.700	0.680	0.660	0.660

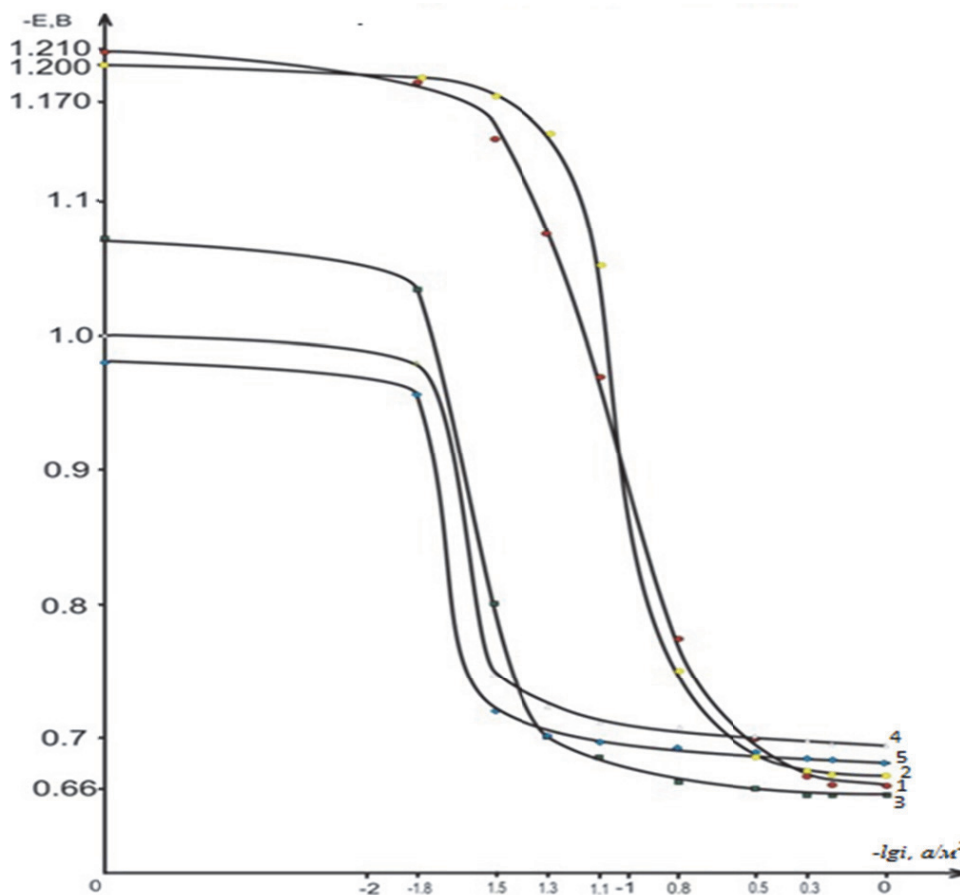


Рис. 2. Потенциодинамические (2мВ/с) анодные поляризационные кривые сплава АМг0.2 (1), содержащего скандий, мас. %: 0.01(2), 0.05(3), 0.1(4), 0.5(5) в среде электролита 0,3%-ного NaCl. E- потенциал (В), i-плотность тока, (А/м²)

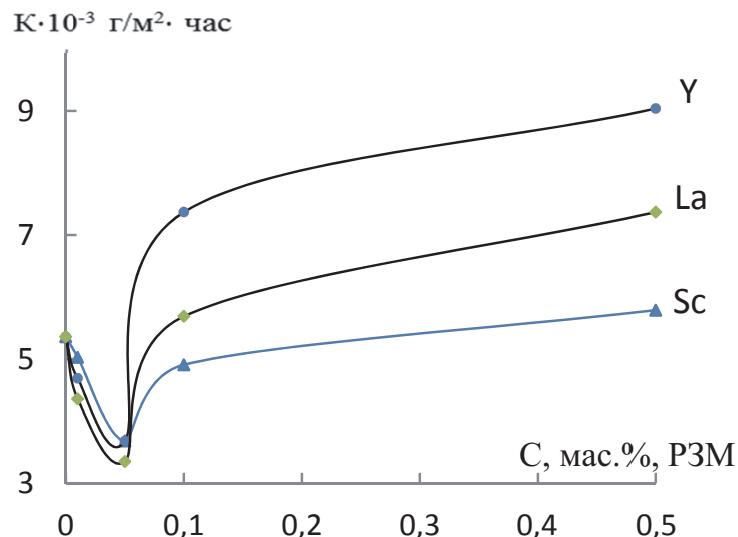


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии сплава АМг0.2 от содержания мас. %: Sc (1), Y (2), La (3) в среде электролита 3%-ного NaCl

Таблица 5. Влияние РЗМ на скорость коррозии сплава АМг0.2 в среде 0,3%-ного NaCl

Легирующий элемент	Содержание РЗМ, мас. %				
	Исх. сплав	0.01	0.05	0.10	0.50
Sc	4,69	4,02	2,68	3,35	3,68
Y	4,69	3,68	2,60	5,03	6,03
La	4,69	4,02	2,53	5,25	6,70

присутствие скандия несколько изменяет ход анодной кривой в сторону меньших значений токов и в положительную область значений потенциалов, при этом потенциал питтингообразования так же повышается с увеличением концентрации легирующего компонента до 0.5%.

Результаты исследования скорости коррозии сплава АМг0.2, легированного РЗМ, от концентрации последнего в среде 3% и 03%-ного NaCl представлены на рис. 3 и в табл.5. Рассчитанная из катодных ветвей потенциодинамических кривых скорость коррозии показывает, что добавки РЗМ до 0.05 мас. % уменьшают скорость коррозии исходного сплава в 1.5-2 раза. Приведенные данные показывают, что с увеличением концентрации РЗМ до 0.05 мас. % наблюдается плавное снижение скорости коррозии, а дальнейшее повышение концентрации легирующего компонента несколько увеличивает скорость коррозии. Как видно из рис.3 РЗМ по характеру влияния на скорость коррозии сплава АМг0.2 располагаются следующим образом: Sc, La, Y.

Как видно, добавки скандия до 0.05 мас. % во всех исследованных средах повышают коррозионную стойкость сплавов, дальнейшее увеличение концентрации легирующего компонента до 0.5 мас. % несколько увеличивает скорость коррозии сплавов, но по абсолютной величине

меньше (3.68 г/м²·час в среде 0.3% NaCl), чем для исходного сплава (4.69 г/м²·час).

Повышение коррозионной стойкости сплавов, содержащих до 0.05 мас. % РЗМ объясняется, на наш взгляд, их растворимостью в сплаве и образованием защитной плёнки на поверхности образцов, отличающихся отсутствием дефектов и устойчивостью к хлорид-иону.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002, 374 с.
2. Фридляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1979.208с.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Ч.П.-М.: Химия, 1969. С.952-955
4. Норова М.Т., Ганиев И.Н., Назаров Х.М. // ЖПХ, 2002, Т.75, вып.4, с.567-569.
5. Раджабаев С.С., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Норова М.Т. // Известия СПбГТИ(ТУ). 2016. № 35(61). С. 22-26.
6. Махсудова М.С., Норова М.Т., Нарзиев Б.Ш. Коррозия алюминиево-магниевого сплава, легированного щелочноземельными и редкоземельными металлами. Германия, LAP LAMBERT Academic Publishing. 2012, 168 с.
7. Махсудова М.С., Норова М.Т., Ганиев И.Н. // Докла-

ды АН РТ. Душанбе. 2007. Т.50. № 6. С.621-626.
8. Вазиров Н.Ш., Норова М.Т., Ганиев И.Н., Махсудова

М.С. // Известия АН РТ. Отд.ф-з.-мат.,хим., геол. и
тех. наук. 2013. № 3(152). С.91-98.

**POTENTIODYNAMIC STADIES OF CORROSION -ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR
OF AMg0.2 ALLOY ALLOCATED SCANDIUM, YTTRIUM AND LANTHANUM
IN THE MEDIUM OF ELECTROLYTE NaCl**

© 2018 M.T. Norova, I.N. Ganiev, B.B. Eshov, B.Sh. Narziev

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

The corrosion-electrochemical behavior of the AMg0.2-Sc, (Y, La) alloys in the NaCl electrolyte is investigated by the potentiostatic method in the potentiodynamic mode at a potential sweep rate of 2 mV/s. It is shown that alloying with Sc, Y and La reduces the corrosion rate of the initial alloy by approximately 1.5 -2 times, depending on the concentration of the electrolyte. Reducing the rate of corrosion is associated with the process of passivation of alloys.

Keywords: alloy AMg0.2, potential of free corrosion, scandium, yttrium, lanthanum, corrosion potential, pitting potential, corrosion rate, electrolyte, NaCl.

*Muattar Norova, Candidate of Chemistry, Leading Research
Fellow. E-mail: muattar_1975@mail.ru*

*Izatullo Ganiev, Academician, Academy of Sciences of the
Republic of Tajikistan, Doctor of Chemistry, Head of the
Laboratory «Corrosion-Resistant materials».*

E-mail: ganiev48@mail.ru

Bachtier Eshov, Doctor of Technics, Chief Research Fellow.

E-mail: ishov1967@mail.ru

*Bachtier Narziev, Candidate of Technics, Associate Professor
at the Metallurgy Department, Branch NUST MISIS in
Dushanbe.*