

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А.Ф. АЛИЕВ

*Азербайджанский научно-исследовательский институт
энергетики и энергопроектирования
AZ1602, Баку, пр.Зардаби 94*

Оже-и атомно-абсорбционной спектроскопией установлено, что в состав защитной пленки, образуемой на Al-Mg сплаве в морской воде, входят, наряду с алюминием и кислородом, также кальций, магний и углерод. Во внешних слоях пленки в безнакипных режимах Al не обнаруживается, они состоят из тончайших невидимых осадков соединений кальция и магния из морской воды. Доказано, что в процессе коррозии в раствор переходит, в основном, Mg, а Al остается в окисной пленке. Измерена толщина защитной пленки. Данные, полученные спектральными исследованиями, согласуются с результатами электрохимических измерений в тех же условиях.

Коррозионная стойкость Al-сплавов в водных растворах предопределяется наличием на их поверхности защитной окисной пленки [1-7]. Это подтверждается данными Оже-спектроскопического исследования сплава AlMg3Mn (3,2÷3,8% Mg; 0,3÷0,6% Mn; 0,5÷0,8% Si, остальное Al), экспонированного в горячей (85±5)⁰C искусственной морской воде (NaCl+Na₂SO₄, Cl⁻=5204 мг/кг, SO₄²⁻=3035 мг/кг), исключаяющей накипеобразование.

Оже-спектры снимались на установке фирмы “Вариан”, атомно-абсорбционные спектры-прибором “Перкин-Эльмер” в НИФХИ им. Л.Я.Карпова с участием автора.

Разрешающая способность электростатического цилиндрического зеркального анализатора Оже-спектрометра в интервале энергии 0÷1000эВ составляла 5эВ. Режим при снятии Оже-спектров: напряжение на электронной пушке 3кэВ при токе электронного пучка 4мкА и моделирующем напряжении 2В, диаметр электронного пучка 7мкм. Послойный анализ поверхности образцов осуществлялся с помощью периодической бомбардировки (травления) поверхности образца ионами аргона в следующем режиме: напряжение на ионной пушке 3кэВ при токе эмиссии 2мА, диаметр ионного пучка ~ 6мкм. Рабочий вакуум в камере спектрометра при снятии Оже-спектров составлял 2·10⁻⁹ мм.рт.ст., при послойном анализе – 5·10⁻⁵ мм.рт.ст. Приведенные профили распределения элементов были построены по следующим энергиям Оже-переходов: С (274эВ), О (510эВ), Al (68эВ), Mg (45эВ), Са (290эВ).

При определении атомно-абсорбционным методом содержания Al и Mg в хлоридно-сульфатном растворе, в котором испытывались образцы сплава AlMg3Mn использовали пламя смеси воздуха с ацетиленом (2300⁰C – при определении Mg) и пламя смеси закиси азота с ацетиленом (2900⁰C–при определении Al).

В Оже-спектрах поверхности экспонированных в искусственной морской воде образцов имеются только линии алюминия и кислорода, отвечающие энергиям Оже-переходов 35 и 51эВ (окисленный алюминий) и 510эВ (кислород) [1]. Данные ионного травления (Ar) показывают, что пленка, образующаяся в горячей искусственной морской воде, намного толще, чем обычная воздушно-окисная (Рис.1). Дать точное численное отношение толщины трудно, но можно утверждать, что пленка из горячей воды толще, чем воздушная, не менее, чем в 10 раз, и

достигает нескольких тысяч \AA . Общим признаком водной и воздушной окисных пленок является отсутствие в них магния.

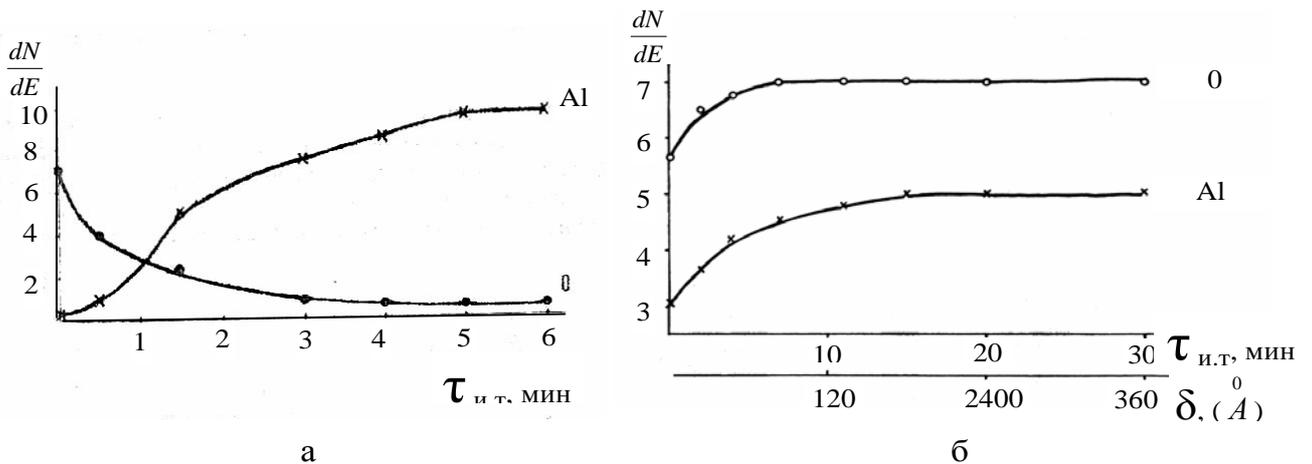


Рис.1.

Зависимость амплитуды Оже-сигнала (dN/dE , в условных единицах) от длительности ионного травления ($\tau_{и.т.}$) поверхности образца сплава АМгЗМ: а) с воздушно-окисной пленкой; б) после 50 – часовой экспозиции в искусственной морской воде при $85\pm 5^\circ\text{C}$ (на второй оси абсцисс нанесена расчетная толщина (δ) окисной пленки).

Состав пленок, образующихся в естественной каспийской воде при $(19\pm 2)^\circ\text{C}$ значительно сложнее: в них входят магний и кальций, а при достаточно длительной экспозиции образцов – и углерод[1]. Эти элементы, как видно из данных послойного анализа пленок (Рис.2), обнаруживаются по всей толщине пленки. Однако, во внешних слоях пленки интенсивность их линий намного выше, чем линии алюминия, который, можно сказать, фактически отсутствует в этой зоне и начинает обнаруживаться лишь после 1,5-3,0мин ионного травления. Следовательно, внешние слои пленки даже при 20°C образованы соединениями Mg и Ca (по-видимому, окисями или гидроксидами); при достаточно длительной выдержке (Рис.2, б) в пленку, возможно, входят и карбонаты кальция и магния.

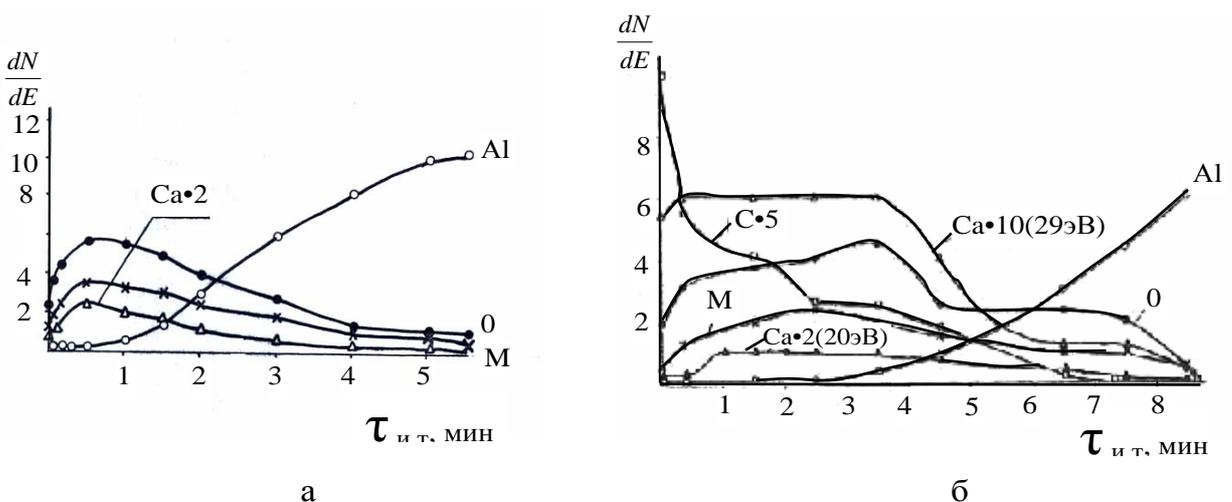


Рис.2.

Зависимость амплитуды Оже-сигнала от длительности ионного травления поверхности образца для сплава АМгЗМ в морской воде при 20°C после: а) 25-часовой экспозиции; б) 120 – часовой экспозиции.

В горячей (85 ± 5)⁰С естественной морской воде соединения Са и Mg входят в пленку также в безнакипных режимах-при подкислении воды ($5,5\leq pH\leq 6,5$) (Рис.3) или добавлении к ней поверхностно-активного вещества [8,9,10]. И в этих случаях алюминий во внешних слоях пленки не обнаруживается, т.е. они имеют осадочное происхождение. Отсюда, в частности, следует, что безнакипные режимы предотвращают лишь образование толстых слоев накипи, существенно ухудшающих теплопередачу; тончайшие невидимые осадки соединений магния и кальция из морской воды присутствуют на поверхности Al-сплавов практически всегда. Толщина таких осадков, по меньшей мере, соизмерима с толщиной пленки окисла алюминия (Рис.2).

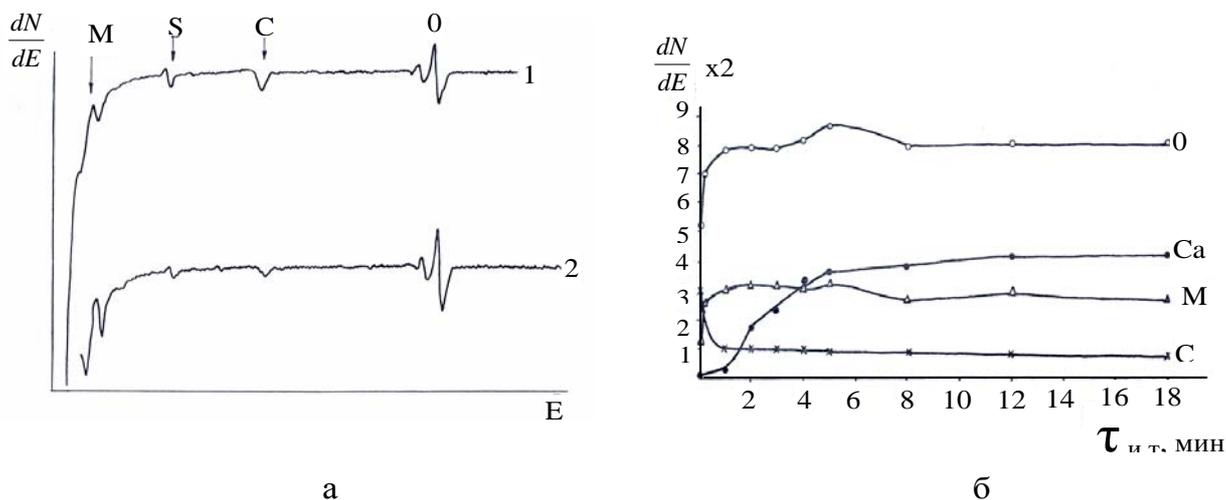


Рис.3.

Оже-спектры (а) и зависимость амплитуды Оже-сигнала от длительности ионного травления (б) сплава АМг3М после 50-часовой экспозиции в подкисленной ($5,5\leq pH\leq 6,5$) и упариваемой ($K_y\leq 2,5$) морской воде при 85 ± 5 ⁰С (K_y - коэф.упаривания)

Весьма важным является изменение и самой окисной пленки, доказанное опытами в искусственной морской воде, в которых проводились гравиметрические измерения и определения количества растворившегося металла (Al и Mg) методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

В контрольном опыте (анализ раствора, в котором коррозионные образцы не выдерживались) были получены фоновые концентрации Al^{3+} -0,15мкг/мл и Mg^{2+} -1,36мкг/мл. В коррозионных опытах минимальные концентрации этих ионов превышали фоновые значения почти в 2 раза.

Определение толщины пленки проводилось на основе уравнения:

$$\Delta m = m_k - m_{me},$$

где Δm – изменение массы образца в результате коррозии, определяемое гравиметрически; m_k – масса кислорода в окисной пленке; m_{me} – масса растворившегося металла ($Al^{3+}+Mg^{2+}$), найденная анализом раствора. Масса кислорода m_k пересчитывалась на $AlOОН$ и соответствующую толщину пленки на видимой поверхности, причем плотность $AlOОН$ принимали равной $3,01г/см^3$.

Как видно из полученных данных (Таблица 1 и 2), в искусственной морской воде в условиях опытов ($t=(90\pm 5)$ ⁰С, $pH\sim 6,5$) часть окисленного металла в процессе коррозии переходит в раствор, часть входит в состав окисной пленки; существенного различия между этими количествами нет. Однако, этот вывод относится только к суммарному количеству окислившегося металла. Фактически в раствор переходит, в основном, магний, а алюминий, в основном, остается в

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ окисной пленке. Коэффициент селективности для магния (отношение содержания его в растворенных продуктах коррозии к содержанию в сплаве составляет ~200).

Таблица 1.

Данные определения потерь массы и количества металлов в растворе (искусственная морская вода).

Время экспозиции, τ (ч)	Суммарная поверхность параллельных образцов, $S(\text{см}^2)$	$\Delta m(\text{г})$	$m_{\text{Al}}(\text{г})$	$m_{\text{Mg}}(\text{г})$	$m_{\text{Me}}=m_{\text{Al}}+m_{\text{Mg}}(\text{г})$	$m_{\text{k}}(\text{г})$
26	43,86	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$2,38 \cdot 10^{-3}$
50	43,98	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{-3}$
100	42,51	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2.

Расчетные данные о количестве поверхностного окисла (АМгЗМ, искусственная морская вода)

τ (ч)	Масса кислорода на 1см^2 ($\text{г}/\text{см}^2$)	Масса AlOOH на 1см^2 ($\text{г}/\text{см}^2$)	Толщина пленки δ (А)
26	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	3300
50	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	6800
100	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	6800

Коррозия сплава замедляется во времени (средняя скорость перехода металла в растворе за первые 26 часов составляет $10^{-6}\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$, а за последние 50 часов - $5 \cdot 10^{-7}\text{г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$).

При увеличении длительности экспозиции от 26 до 100 часов толщина пленки возрастает более, чем в 2 раза, чем и можно объяснить замедление коррозии во времени.

Приведенные данные согласуются с результатами электрохимических измерений в тех же условиях [3,5].

Таким образом, в условиях эксплуатации алюминиевого сплава АМгЗМ в каспийской воде сохраняется пассивное состояние, которое обеспечивается защитной окисной пленкой, гораздо более толстой и плотной, чем на воздухе, причем дополнительное защитное действие против депассивации оказывает осаждающийся на пленке слой соединений Са и Mg из морской воды. Изменение пленки с температурой и временем приводит к тому, что по сравнению с комнатной температурой некоторые электрохимические характеристики существенно не изменяются, а некоторые значительно улучшаются [2,3,5,7]. Это и является причиной наблюдаемой в коррозионных испытаниях [4,6] высокой устойчивости ряда Al – сплавов (в частности АМгЗМ) к общей и питтинговой коррозии.

1. А.Ф. Алиев, *First Intern. Confr. on Technical and Physical Problems in Power Eng.*, Baku, 23-25 April (2002) 423.
2. А.А. Abdulla-Zade, A.F. Aliev *Proceedings of the Second World Congress, Intern. Water resources Association, New Delhi, Dec.*, **3** (1975) 73.
3. А.Ф. Алиев, *Труды ВНИИ ВОДГЕО, Москва*, вып. 53 (1975) 63.
4. А.А. Абдулла – Заде, А.Ф. Алиев, Э.Г. Гамид – Заде, Б.В. Байрамов, М.А. Ашимов, М.А. Мурсалова, *Водоснабжение и санитарная техника, Москва*, №4 (1976) 13.
5. А.Ф. Алиев, Л.И. Фрейман, *Защита металлов, Москва*, №4 (1976) 387.
6. А.Ф. Алиев, С.М. Джафаров, *За технический прогресс, Баку*, №6 (1975) 49-53, 64.
7. А.Ф. Алиев, Л.И. Фрейман, *Тезисы докладов II-го Всесоюзного совещания “Использование морских и солоноватых вод на ТЭС и задачи научных исследований”*, Баку, (1976) 230.
8. А.А. Абдулла – Заде, М.А. Ашимов, М.А. Мурсалова, А.Ф. Алиев, Э.Г. Гамид – Заде, М.С. Абдуллаева, А.Е. Евлах, *Изобретение “Ингибитор накипеобразования”*, авт. свид. СССР, №565483.
9. М.А. Ашимов, М.А. Мурсалова, А.А. Абдулла – Заде, А.Ф. Алиев, М.С. Абдуллаева, *Изобретение, “Ингибитор коррозии стали, латуни и алюминиевых сплавов в морской воде”*, авт. свид. СССР №579802.
10. А.А. Abdulla – Zade, A.F. Aliev, Reprinted from Proceedings of III World Congress on Water Congress on Water Resources, Mexico, April, **VIII** (1979) 3829.

ALÜMINIUM ƏRİNTİSİNDƏ KORROZIYA MEXANİZMİNİN SPEKTRAL TƏDQIQI

A.F. ƏLİYEV

Oje-və atom-absorbsiya spektroskopiyası üsulu ilə müəyyən edilib ki, qoruyucu təbəqənin tərkibində alüminium və oksigenlə bərabər, həmçinin kalsium, maqnezium və karbon da daxildir. Ərpsiz rejimdə təbəqənin xarici laylarında alüminium aşkar edilməmişdir, onlar dəniz suyundan kalsium və maqnezium birləşmələrinin görünməyən ən nazik cöküntüsündən ibarətdir. Sübut edilib ki, korroziya prosesi zamanı əsasən məhlula Mg keçir, alüminium isə oksidləşdirici təbəqədə qalır. Qoruyucu təbəqənin qalınlığı ölçülüb. Spektral tədqiqatla alınan məlumatlar elektrokimyəvi ölçülərinə o şəraitdəki nəticələri ilə uyğunlaşdırılır.

SPECTRAL RESEARCH OF THE MECHANISM OF CORROSION ALUMINIUM ALLOYS

A.F. ALIYEV

It was determined that in addition to aluminium and oxygen, protective cover also include calcium, magnesium and carbonate.

In surface layers of cover, in non-scale regime, Al was not revealed, they were formed by superfine invisible precipitates of calcium and magnesium, containing in seawater.

It was stated that during the process of corrosion, mainly Mg passed into solution and Al remained in oxide cover. Thickness of protective cover, generated within (26-100) hours of exposition has been measured.

Data received after spectral surveys correspond to results obtained during electrochemical measures, under similar conditions.

Редактор: А.Гашимов