

В. А. Лавренко, М. А. Красовский, Н. П. Коржова

Коррозионная стойкость алюминиевого эвтектического сплава (α -Al–Mg₂Si) в 3%-м растворе NaCl*(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины О. Н. Григорьевым)*

Особливості кінетики та механізму корозійних процесів, які відбуваються на різних етапах взаємодії алюмінієвого евтектичного сплаву (α -Al–Mg₂Si) з 3%-м розчином NaCl, що імітує морську воду, вивчено за допомогою методів анодних потенціодинамічних поляризаційних кривих, пошарового аналізу складу твердофазних продуктів взаємодії – з використанням методів Оже-електронної спектроскопії, енергодисперсійного рентгеноспектрального аналізу, петрографічного аналізу окиснених шарів, сканувальної електронної мікроскопії, розподілу елементів на поверхні зразків у вторинних електронах та атомно-абсорбційної спектроскопії електроліту після електролізу. Встановлено, що при анодній поляризації на різних етапах корозії на поверхні сплаву утворюються твердофазні продукти взаємодії – аморфний Al₂O₃, кремній та метакристобаліт SiO₂, а Mg₂Si переходить у розчин у вигляді Mg²⁺- і SiO₃²⁻-іонів.

В настоящем сообщении рассматриваются результаты изучения коррозионной стойкости в 3%-м растворе NaCl эвтектического сплава, расположенного на квазибинарном (α -Al–Mg₂Si) сечении тройной системы Al–Mg–Si и содержащего 11,57% по объему Mg₂Si при атомной концентрации, %: Al 88,17; Mg 8,53; Si 3,30 [1]. Сплав характеризуется высоким значением твердости HV 821 МПа и находит широкое применение в промышленности.

Кинетика и механизм анодного окисления эвтектического сплава исследована нами с применением следующих методов:

потенциодинамического метода поляризационных кривых при использовании трехэлектродной ячейки с исследуемым анодом, платиновым катодом и хлоросеребряным электродом сравнения Ag/AgCl/KCl (потенциалы приведены по отношению к данному электроду); значения скорости коррозии (анодной плотности тока) при этом фиксировались при скорости изменения потенциала анода 0,5 мВ/с;

послойного анализа состава твердофазных продуктов взаимодействия (с помощью метода количественной Оже-электронной спектроскопии при бомбардировке поверхности оксидной пленки ионами Ar⁺ в камере спектрометра (в сочетании с компьютерной программой разграничения Al_{своб} и Al_{окисл}; Si_{своб} и Si_{окисл});

энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (EDX) окисленных слоев;

сканирующей электронной микроскопии (SEM);

изображения распределения элементов на поверхности во вторичных электронах (SEI);

петрографического анализа окалина по коэффициентам преломления ее ингредиентов с использованием минералогического микроскопа МИН-7 и стандартного набора иммерсионных жидкостей;

атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS) электролита, в частности, определения количества перешедшего в раствор магния по оптической плотности его атомного пара на одной из резонансных линий.

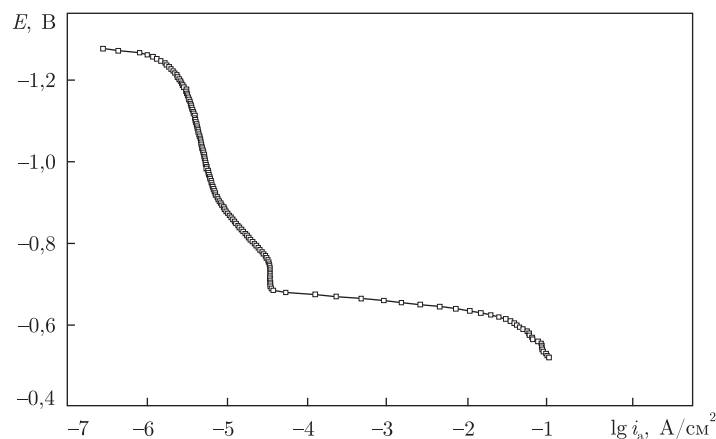
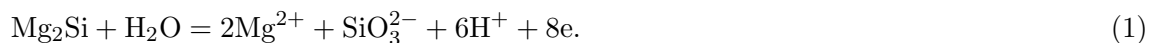


Рис. 1. Поляризационная кривая анодного окисления эвтектического сплава (α -Al-Mg₂Si) в 3%-м растворе NaCl

Размеры образцов сплава $20 \times 8 \times 2$ мм. На рис. 1 представлена анодная поляризационная кривая указанного эвтектического сплава в 3%-м растворе NaCl, характеризующаяся пятью различными участками окисления образца. С помощью указанных физических методов установлено следующее.

В области потенциалов $E_a = -1,27 \dots -1,24$ В с весьма малой скоростью ($i_a = 10^{-7} - 10^{-6}$ А/см²) происходит переход в раствор силицида магния в виде Mg^{2+} - и SiO_3^{2-} -ионов:

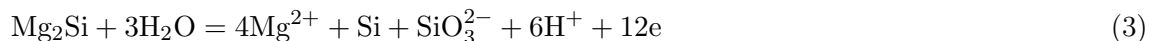


Эта реакция продолжается со значительно большей скоростью вплоть до $E_a = -0,90$ В. Но, начиная с $-1,24$ В, параллельно с ней за счет находящихся на поверхности участков алюминия, как показано в статьях [2, 3], формируется пленка аморфного Al_2O_3 (показатель преломления $n_m = 1,65$), что существенно замедляет общую скорость коррозии образца до $E_a = -0,71$ В:

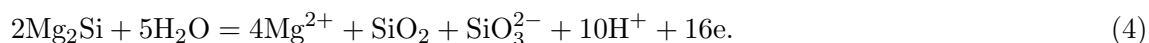


В частности, как видно на Оже-спектре рис. 2, при $E = -0,8$ В на поверхности образца содержатся только две фазы: Al_2O_3 и неокисленный алюминий.

При потенциалах анода от $-0,90$ до $-0,75$ В на поверхности участков Mg_2Si имеют место две конкурирующие реакции. Сначала с большей скоростью протекает реакция



с выделением на аноде элементарного кремния (рис. 3), а затем — с еще большей скоростью — реакция образования SiO_2 в виде метакристобалита ($n_m = 1,486-1,492$):



Здесь об образовании на поверхности образца не только Al_2O_3 , но и SiO_2 убедительно свидетельствуют данные рис. 4, где с помощью метода SEI показано распределение на окисленной поверхности Al K_α (а), Si K_α (б) и O K_α (в), причем места дислокации Al и Si

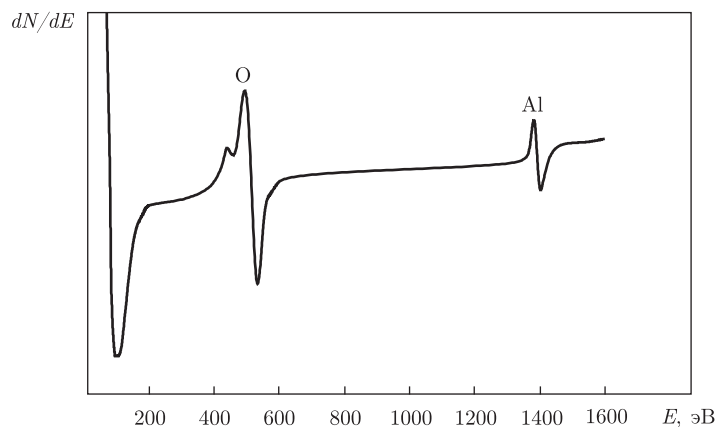


Рис. 2. Оже-спектр поверхности образца, формирующейся при потенциале $E_a = -0,9 \text{ В}$ (содержание Al_2O_3 и Al)

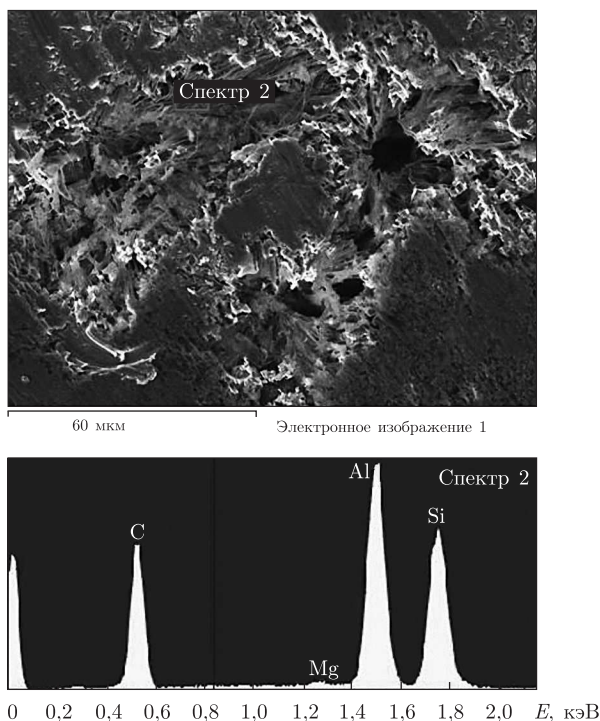


Рис. 3. Данные EDX, подтверждающие образование в оксидной пленке на образце при $E_a = -0,8 \text{ В}$ наряду с Al_2O_3 также элементарного Si

практически совпадают с таковыми для O, а также электронное изображение (SEM) образца, окисленного при $E_a = -0,71 \text{ В}$ (з): расположение Al_2O_3 — спектры 1...3; расположение SiO_2 — спектры 4...6.

Что касается поляризационной кривой рис. 1, предельный ток при $E = -0,70 \text{ В}$ еще не устанавливается из-за перехода в раствор ионов SiO_3^{2-} . Однако в интервале потенциалов $E_a = -0,75 \dots -0,70 \text{ В}$ поляризационная кривая все же переходит в область предельного тока вследствие образования на образце устойчивой защитной пленки метакристаллита:

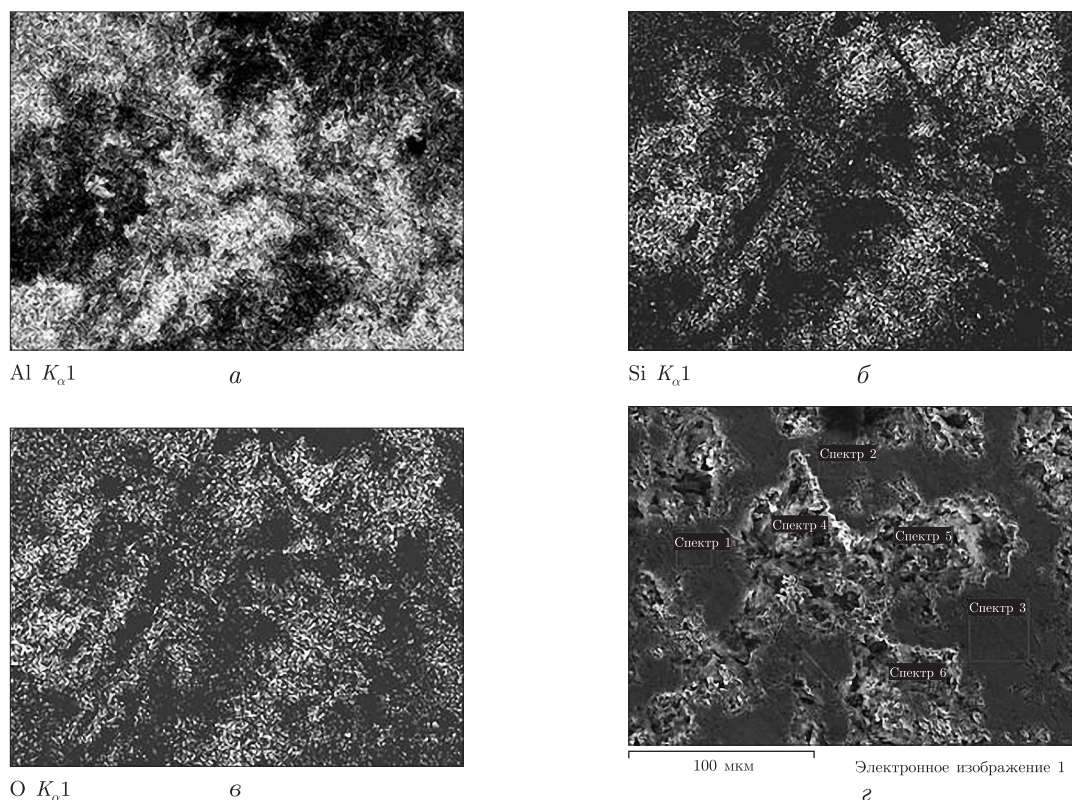
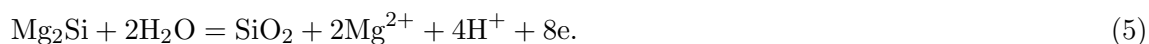


Рис. 4. Данные SEI, подтверждающие образование в оксидной пленке на образце при $E_a = -0,71$ В оксидов Al_2O_3 и SiO_2



На основании полученных результатов исследования можно прийти к заключению, что в реальных условиях коррозии, в частности, в морской воде, вплоть до потенциала $-0,70$ В, образец сплава (α -Al– Mg_2Si) эвтектического состава оказался весьма коррозионно-стойким: скорости перехода ионов Mg^{2+} и SiO_3^{2-} в раствор не превышают $i_a \sim 10^{-4,5}$ А/см². Однако при пороговой поляризации ($\sim E = -0,66$ В) наблюдается весьма существенное уменьшение коррозионной стойкости этого сплава, главным образом, за счет резкого ускорения реакции (1); согласно данным ААС, содержание ионов магния в электролите после электролиза составляет 36 мкг/мл раствора.

1. Barabash O. M., Milman Yu. V., Korzhova N. P. et al. Design of new cast aluminum materials using properties of monovariant eutectic transformations $L - \alpha-Al + Mg_2Si$ // Mater. Sci. Forum. – 2002. – **396–402**. – P. 729–734.
2. Sconeczny W. Model of structure of Al_2O_3 layer obtained via hard anodizing method // Surface Eng. – 2001. – **17**. – P. 389–392.
3. Ravel A., Tsameret Z. K., Grossman E. Surface characterization of thin layers of aluminum oxide // Surface and Coat. Technol. – 1996. – **88**. – P. 103–111.

Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 10.08.2010

V. A. Lavrenko, M. A. Krasovskyi, N. P. Korzhova

Corrosion resistance of (α -Al–Mg₂Si) aluminum eutectic alloy in a 3% NaCl solution

Peculiarities of the kinetics and the mechanism of corrosion of (α -Al–Mg₂Si) aluminum eutectic alloy in a 3% NaCl solution imitating the marine water have been studied using the methods of anodic potential-dynamic polarization curves and layer-by-layer analyses of solid-phase interaction products (the AES, EDX, petrographic analysis, SEM, SEI), as well as AAS-analysis of electrolyte after the electrolysis. It has been established that, at the anodic polarization during different corrosion stages, amorphous Al₂O₃, silicon, and SiO₂ (cristobalite phase) are formed as solid-phase products, while MgSi₂ is partially transported to the solution as Mg²⁺- and SiO₃²⁻-ions.