

ГОНЧАРОВ

Андрей Викторович

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ АЛЮМИНИЯ
МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ОЛОВА В БЕСХЛОРИДНОМ РАСТВОРЕ ДЛЯ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АНОДНОМ ПРОТЕКТОРЕ**

Специальность 05.17.03 – «Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

МОСКВА 2006

Диссертационная работа выполнена на кафедре коррозии и защиты металлов Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета).

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор Андреев Ю.Я.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор Синявский В.С.
(Всероссийский институт легких сплавов),
г. Москва

кандидат технических наук,
с.н.с. Семенов А.М.
(Научно-исследовательский институт природных
газов и газовых технологий),
г. Москва

Ведущее предприятие: Всероссийский научно-исследовательский
институт коррозии, г. Москва

Защита состоится « 16 » ноября 2006 г. в 15.00 на заседании диссертационного совета Д.212.132.03 Московского государственного института стали и сплавов. Адрес: 119049, Москва, Ленинский проспект, дом 4, в ауд. Б-_____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного института стали и сплавов.

Автореферат разослан « 16 » октября 2006 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,

д.ф-м.н.

Муковский Я.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

Протекторная защита – высокоэффективный, простой и экономически выгодный метод защиты сталей и сплавов в водной среде. Ценным материалом для анодного протектора является алюминий, который обладает одним из самых отрицательных стандартных электродных потенциалов (-1.663 В), большим значением электрохимического эквивалента и малым удельным весом (2.7 кг/м^3). Однако, свойственная алюминию высокая склонность к пассивации в нейтральных средах (при pH от 4 до 9) затрудняет возможность его практического применения в этих целях. Многочисленными исследованиями задача применения алюминия в качестве протекторного сплава решена, и в данный момент имеется несколько марок протекторных алюминиевых сплавов, выпускаемых промышленностью у нас в стране и за рубежом. Но все эти сплавы устойчиво работают только в морской воде, либо в достаточно агрессивных средах. Это связано, в частности, с тем, что до сих пор не решен вопрос о причинах активации алюминия. Например, для вышеназванных промышленных сплавов считается, что только благодаря влиянию хлорид-ионов происходит резкое уменьшение защитных свойств оксидной пленки на алюминии, и становится возможным применение сплавов в качестве протектора.

В нашей работе исследуется случай электрохимической активации растворения сплавов алюминия с оловом в бесхлоридных растворах, т.е. не связанный с воздействием хлорид-ионов. На основе ранее проведенных работ на кафедре коррозии металлов МИСиС принимается, что главным активирующим фактором, воздействующим на алюминий, является присутствие в сплаве олова. Выяснение механизма и условий активации алюминия поможет разрабатывать протекторы с требуемыми характеристиками и применять их в средах с низкой проводимостью и с низким содержанием хлорид-ионов, например, в водопроводной воде, а также в морской воде с низкой соленостью.

Цель и задачи исследования:

Целью данной работы являлось обоснование состава сплава в системе Al-Sn и условия его применения в качестве материала анодного протектора для защиты стали в водной среде, не содержащей хлорид-ионов. В этой связи были поставлены следующие задачи:

- 1) изучить причины активирующего влияния малой добавки олова на алюминий в бесхлоридном электролите и механизм электрохимической активации сплавов Al-Sn,
- 2) дать сравнительную оценку электрохимического поведения сплава Al-1Sn в растворах сульфата и хлорида натрия;

3) изучить морфологию и состав поверхностного слоя сплава Al-1Sn, а также состав оксидной пленки, образующейся на этом сплаве после электрохимических и коррозионных испытаний;

4) изучить эффективность защиты стали от коррозии в бесхлоридной среде с помощью протекторов из сплавов системы Al-Sn, установить оптимальное содержание олова в протекторе.

Научная новизна:

Разработаны новые модельные представления об электрохимической активации растворения алюминия посредством малой добавки олова. Согласно этим представлениям, электрохимическая активация сплава Al-Sn включает следующие стадии, протекающие в измененном поверхностном слое сплава: 1) анодное окисление атомов Al и Sn, сопровождаемое образованием пленки сложного оксида $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Sn}_x\text{O}_y)$ с высокой ионной проводимостью, 2) диффузия атомов Al из объема сплава к межфазной поверхности оксидная пленка/сплав, ионизация Al и миграция катионов Al^{3+} через оксидную пленку в электролит, и 3) адсорбция атомов Sn на межфазной границе раздела сплав/оксидная пленка, восполняющая расход олова при окислении. Установлены два эффекта электрохимической активации сплавов Al-Sn: 1) сверхвысокая скорость диффузии Al в поверхностном слое сплава ($D \approx 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$) и 2) высокая степень обогащения поверхности сплава оловом, намного превышающая растворимость олова в алюминии. Возникновение обоих эффектов объясняется сильной зависимостью концентрации вакансий в поверхностном слое сплава Al-Sn от потенциала.

Практическая значимость:

Основная практическая значимость работы заключается в рекомендации применения протекторного сплава Al-Sn в бесхлоридных водных средах, либо в средах с низким содержанием хлорид ионов (морская вода с пониженной соленостью, речная вода, водопроводная вода, опресненные, подтоварные воды и т.п.). Перспективно использование Al-Sn в качестве материала для горячих покрытий на стали.

На защиту выносятся:

- закономерности влияния олова на электрохимическое поведение сплава Al-1Sn в растворе 0.5M сульфата натрия,
- закономерности влияния цинка на электрохимическое поведение сплава Al-5Zn и Al-5Zn-1Sn в растворе 0.5M сульфата натрия
- результаты исследования состава и морфологии поверхностного слоя и структуры пленок, сформированных на сплаве Al-1Sn в условиях свободной коррозии,

- результаты изучения протекторных свойств сплавов системы Al-Sn по отношению к стали,
- теоретическое обоснование активирующего влияния олова на сплав Al-Sn в отсутствие хлорид-ионов.

Публикации:

Основное содержание диссертации изложено в девяти работах, указанных в конце автореферата. По результатам работы опубликовано: четыре статьи и пять тезисов.

Апробация работы:

Материалы диссертации были изложены на I-ой и II-ой Всероссийских конференциях «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2002», «ФАГРАН-2004» (Воронеж, 2002 и 2004), на научно-практическом семинаре «Научно-технологическое обеспечение инновационной деятельности предприятий институтов и фирм в металлургии». (Москва, 2004), на международной конференции «Физико-химические основы новейших технологий XXI века» (Москва, 2005) и на 9-ой Международной научно - технической конференции «Новые материалы и технологии защиты от коррозии» в рамках программы 12-й Международной выставки «Защита от коррозии-2006» (Санкт-Петербург, 2006).

Объем и структура диссертации:

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка использованных источников из 104 наименований, содержит 166 страниц, 7 таблиц и 39 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе представлен анализ имеющейся литературы по электрохимически активируемым сплавам. Литературный обзор состоит из четырех разделов. В первом разделе дается краткая электрохимическая характеристика алюминия, его пассивной пленки, а также влияние различных анионов на поведение алюминия в водных растворах. Во втором разделе описано влияние различных легирующих элементов на алюминий, особое внимание уделено олову, цинку и индию - основным легирующим элементам-активаторам. В третьем разделе рассмотрены работы по изучению поверхностного обогащения, которое, судя по всему, имеет большое значение в процессе анодного растворения алюминиевых (и не только алюминиевых) сплавов. Там же приводится обоснование явления поверхностного обогащения в рамках вакансионной термодинамической модели. Четвертый раздел посвящен рассмотрению возможностей практического применения активируемых алюминиевых сплавов. Литературный обзор построен на основе публикаций последних лет и ключевых монографий в области

коррозии алюминиевых сплавов и протекторной защиты. На основе литературного обзора обосновывается постановка задач диссертационной работы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования использовались чистые Al (99.99%, Красноярский алюминиевый завод), Sn (99.99%, Западно-Сибирский оловозавод) и двухкомпонентные сплавы Al-Sn с содержанием олова 0.04, 0.07, 0.1 и 1 масс.%. Все сплавы готовили в алундовых тиглях в печи сопротивления при температуре 700 °С под слоем флюса состава (%): NaCl – 32.5, KCl – 32.5, LiCl – 35. Легирование оловом проводили прямой добавкой легирующего компонента в шихту. После плавления содержимое тигля перемешивали и через некоторое время либо отливали на огнеупор, либо вытягивали в кварцевую трубку, в обоих случаях далее следовала закалка в холодную воду. Сплавы подвергали различным видам термообработки: гомогенизирующей и гетерогенизирующей. Целью гомогенизирующей термообработки было удержание максимального количества олова в составе твердого раствора, а гетерогенизирующей – перевести наибольшее количество избыточного олова во вторую фазу. Фазовый состав контролировали металлографически с помощью микроскопов МБС-10 и МИМ-7, а также с помощью сканирующего электронного микроскопа, оборудованного микроанализатором (СЭМ).

Электрохимическое поведение сплавов исследовали потенциодинамическим и гальваностатическим методом, а также методами хронопотенциометрии и циклической вольт-амперометрии с помощью цифрового потенциостата IPC-Pro, подключенного к компьютеру. В качестве электролита использовали растворы 0.5М и 0.5 г/л Na₂SO₄, а также NaCl концентраций 3% и 0.01 н. при комнатной температуре. Использовали скорости развертки потенциала от 5 до 100 мВ/с. Потенциалы электродов измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый противозлектрод в виде проволоки. Наблюдения за изменением поверхности in-situ и после коррозионных и электрохимических исследований проводилось с помощью цифровой микровидеокамеры DCM-130, разрешением 1.3 мегапикселей, подключенной через окуляр микроскопа МБС-10 либо МИМ-7 к компьютеру. Производилась также фото и видеосъемка некоторых особенностей коррозии.

Для изучения коррозионных и протекторных свойств сплавов проводили их прямые коррозионные испытания сплавов в контакте со сталью 08ПС. Для протекторных испытаний использовали как литые образцы, которые получали литьем на огнеупор, а затем механически доводили до прямоугольной формы, так и образцы, вытянутые в кварцевую трубку. Протекторы накоротко замыкали с защищаемыми стальными образцами с помощью болтового соединения. Скорость коррозии определяли гравиметрически (взвешивание с точностью до 1 мг).

Для определения анодного выхода по току сплава Al-1Sn проводили анализ раствора на содержание Al и Sn методом атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре JY38 «Jobin Yvon». Анализ поверхностного состава сплавов после различной термообработки и коррозионных испытаний проводили методом Оже-спектроскопии на спектрометре LHS-SAM10. Анализ приповерхностного состава сплава после 24 ч свободной коррозии в 0.5M сульфате натрия с построением профиля относительных концентраций компонентов (Al и Sn) проводили методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на спектрометре PHI-6600 SIMS (Physical Electronics, США), для этого же образца провели изучение состава оксидной пленки методом электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) на ЭСХА-спектрометре Perkin-Elmer PHI-5500. В методе ВИМС относительную концентрацию олова и алюминия определяли по соотношению интенсивностей спектральных линий Sn^+ и Al^{2+} . Для выявления морфологии и состава включений второй фазы использовали сканирующий электронный микроскоп с микроанализатором JSM-6700F («Jeol», Япония).

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ЛЕГИРОВАННОГО МАЛЫМИ ДОБАВКАМИ ОЛОВА

Как известно, чистый алюминий в нейтральных водных растворах легко переходит в устойчивое пассивное состояние. Стационарный потенциал пассивного алюминия в таких средах составляет около -600 мВ, ток его анодного растворения довольно мал (при анодной поляризации со скоростью 10 мВ/с составляет не более 0.5 мА/см² при 0 В). Однако при введении довольно малых добавок олова анодная активность алюминия заметно повышается.

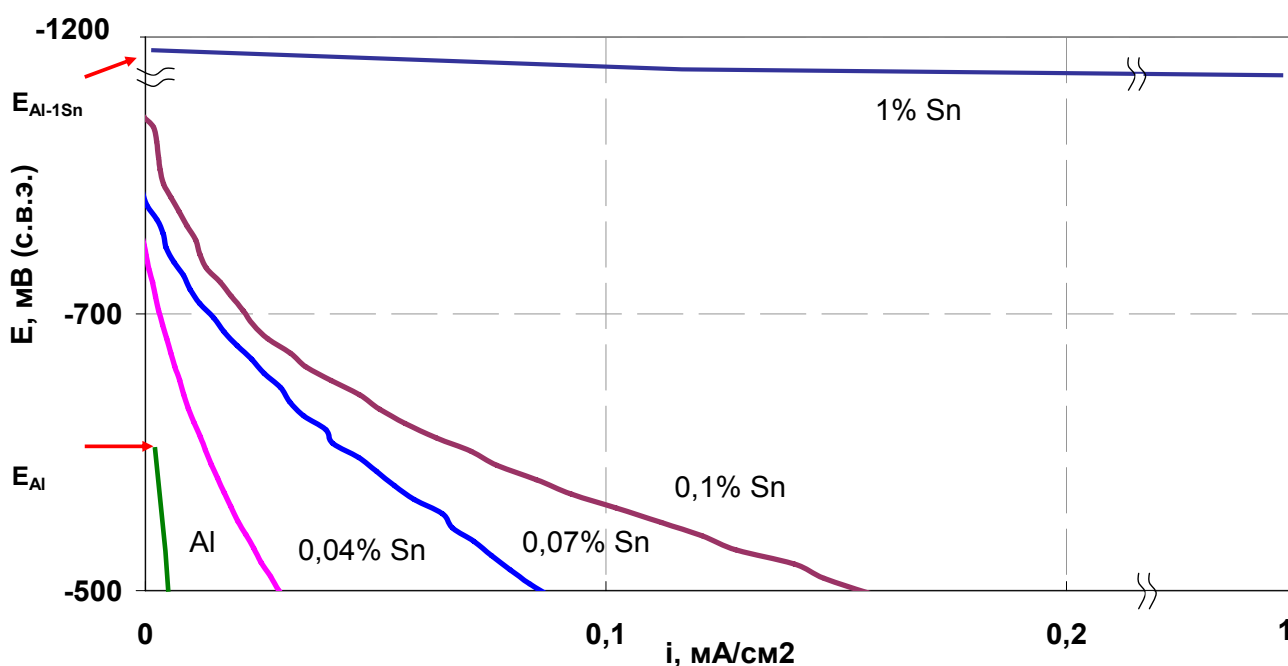


Рис.1 Влияние концентрации олова на анодное поведение сплавов Al-Sn в 0.5M Na₂SO₄. 10 мВ/с. У кривой указано содержание олова в сплаве Al-Sn в массовых процентах. Al - кривая для чистого алюминия. Стрелки указывают стационарные потенциалы чистого Al (нижняя) и сплава Al-1Sn.

Изучение алюминия и ряда сплавов с содержанием олова 0.04, 0.07, 0.1 и 1 масс.% потенциодинамическим методом показывает, что с ростом содержания олова стационарный потенциал сплава становится отрицательнее и изменяется от -630 мВ для чистого Al до -1220 мВ для сплава Al-1Sn. При этом токи анодного растворения возрастают (рис.1).

Приведенные данные являются наглядной иллюстрацией активирующего влияния малых добавок олова на алюминий, но для более полного изучения предприняты дальнейшие электрохимические опыты. Поскольку активирующее влияние олова наиболее наглядно проявляется на примере сплава Al-1Sn, большинство всех исследований проводилось именно с ним.

Приведенные результаты потенциодинамических измерений показывают значительную активацию сплава Al-1Sn в растворе $0.5\text{M Na}_2\text{SO}_4$ относительно чистого алюминия, которая проявляется в значительном смещении потенциала свободной коррозии (на 0.5 В) в отрицательную сторону, а также в увеличении токов на 1-2 порядка (рис.2).

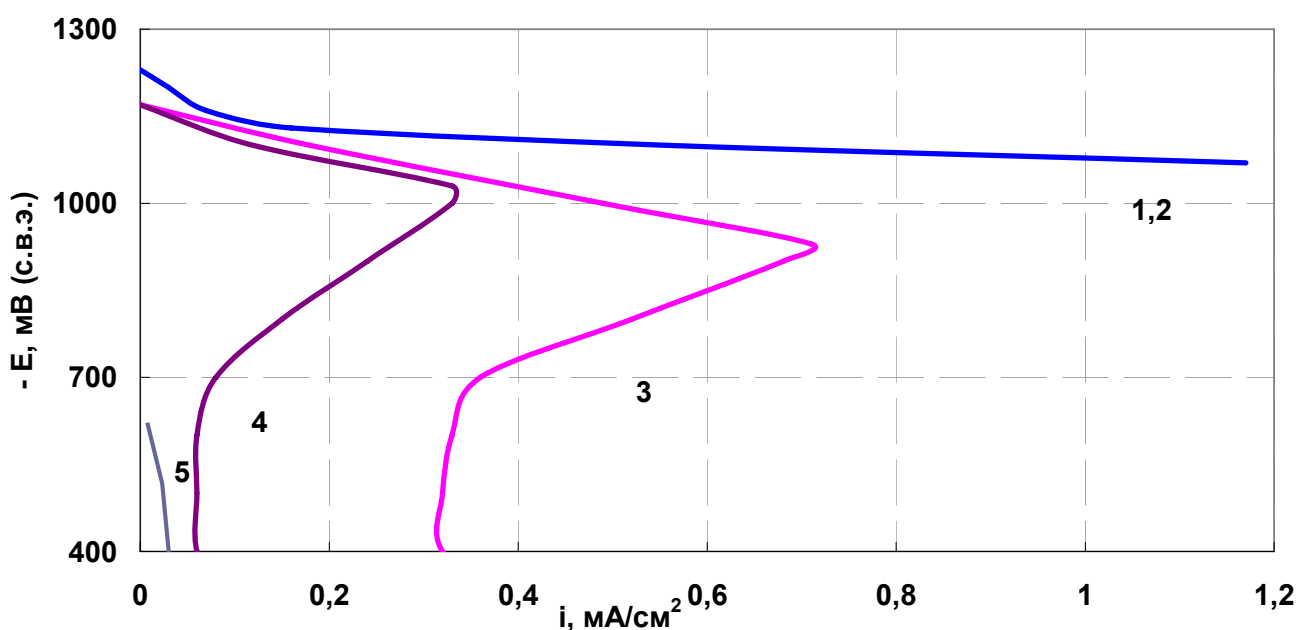


Рис. 2 Анодные поляризационные кривые сплава Al-1%Sn с различной термообработкой. Раствор $0.5\text{ M Na}_2\text{SO}_4$, 2 мВ/с , $T=25^\circ\text{C}$. 1 - ТО1-охлаждение в воду из жидкого состояния, 2 - ТО2- 600°C 8ч; охлаждение в воду, 3 - ТО3-отжиг 600°C 8ч; охлаждение с печью, 4 - ТО4- ТО2 + отжиг 400°C 16 ч; охлаждение в воду, 5 - Al.

Как показано в работе в соавторстве с Поздеевой Н.А., существенное влияние на электрохимическое поведение оказывает режим термообработки (рис.2). Можно полагать, что основная роль в активации Al принадлежит олову, находящемуся в составе твердого раствора. Закалка в воду из жидкого состояния (ТО1) приводит к фиксации высокотемпературного состояния, т.е. к повышенному содержанию олова в составе твердого раствора. Однако это состояние не стабильно и со временем (в течение 20-25 дней) в сплаве происходит распад твердого раствора. Стационарный потенциал сохраняет свое значение -1220 мВ, но область

активного растворения сужается, хотя токи анодного растворения в пассивном состоянии остаются все же заметно выше токов анодного растворения чистого алюминия. Закалка сплава с более низкой температуры (ТО2), а также медленное охлаждение (ТО3) или дополнительный отжиг при низкой температуре (ТО4) приводит к понижению концентрации олова в составе твердого раствора, и как следствие, сокращение области активного растворения (кривые 3 и 4). При этом также должно происходить выпадение второй фазы избыточного олова. И в этом случае токи растворения сплава выше токов растворения чистого Al (кривая 5). Есть также результаты, согласно которым токи анодного растворения возрастают с увеличением времени отжига до закалки (при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, при этой температуре, согласно литературным данным наблюдается максимум растворимости олова в алюминии). Таким образом, чем более однородна структура сплава Al-1Sn, полученная при некоторой термообработке, тем сильнее выражена его электрохимическая активация.

Изучение поляризуемости сплава Al-1Sn гальваностатическим методом показало, что сплав в первые минуты мало поляризуется даже при наложении высоких токов до 6400 мкА/см^2 (рис 4а). При этом выявлены следующие особенности: в первые секунды после включения тока происходит резкий сдвиг потенциала в анодном направлении, а затем в течение 1-2 минут - самопроизвольное возвращение потенциала анода при включенном токе (рис.4а). В случае поляризации чистого Al (рис.4б) эта релаксация потенциала отсутствует. Пик на E-t кривых (рис.4а) можно объяснить результатом конкуренции двух процессов: (1) фарадеевским образованием оксидной пленки, что приводит к сдвигу потенциала в положительном направлении, и (2) и активирующим влиянием олова вследствие окисления и перехода последнего в оксидную пленку.

Процесс (2) нестабилен, особенно при больших поляризующих токах, поскольку в этом случае переход олова из ПС в оксид происходит быстро, тогда как восполнение концентрации олова посредством адсорбции из объема сплава происходит несколько замедленно. Растворение более благородного олова из твердого раствора с алюминием при отрицательных потенциалах, характерных для активного растворения Al, вероятно, происходит благодаря деполяризующему влиянию адсорбции олова в ПС сплава (см. ниже). Напротив, при сильной поляризации состаренного сплава Al-1Sn из-за снижения концентрации олова в ПС сплава становится возможным растворение олова из собственной фазы – включений избыточного олова в матрице сплава. Подтверждением интенсивного растворения олова из этого сплава является близость анодной ветви кривой для сплава и аналогичной ветви для чистого олова (рис.5). При этом, как видно из этого рисунка, растворению олова из сплава предшествует пробой оксидной пленки, обладающей слишком низкой ионной проводимостью.

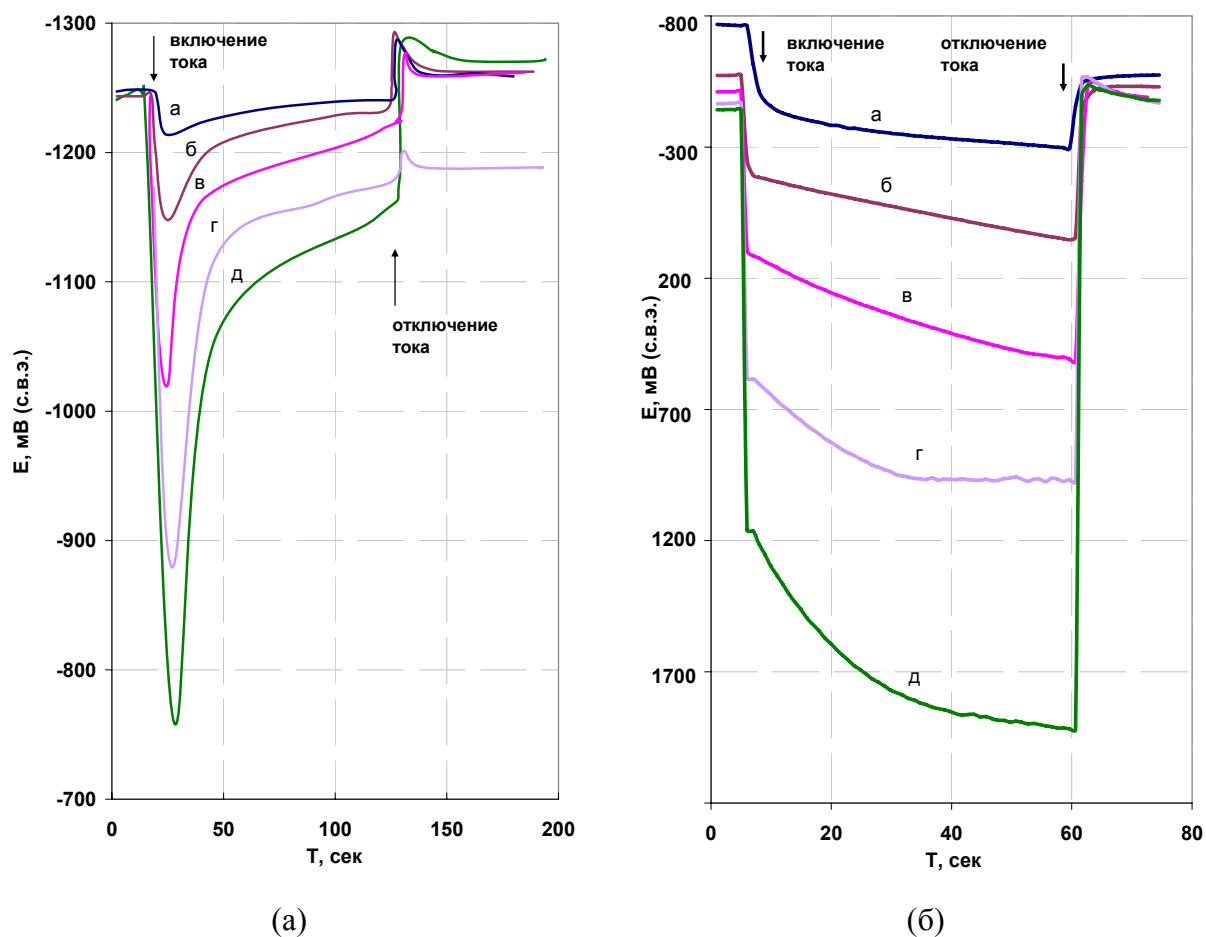


Рис.4 Кривые анодного заряжения (а) Al-1Sn и (б) Al в 0,5 M Na₂SO₄. а - 100 мкА/см², б - 200 мкА/см², в - 400 мкА/см², г - 800 мкА/см², д - 1600 мкА/см²

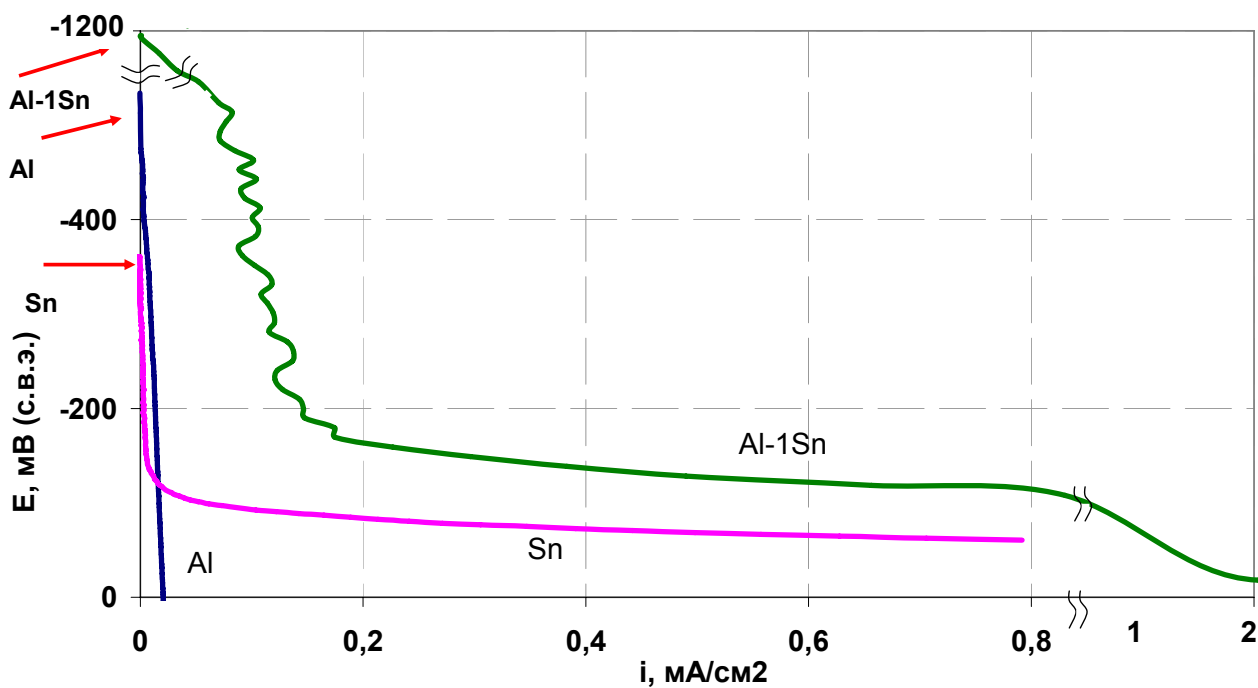
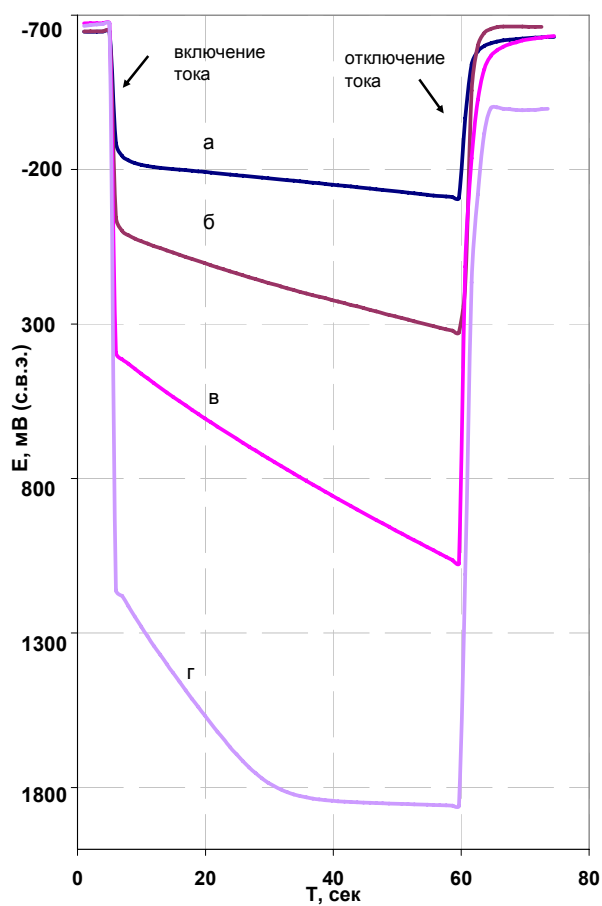


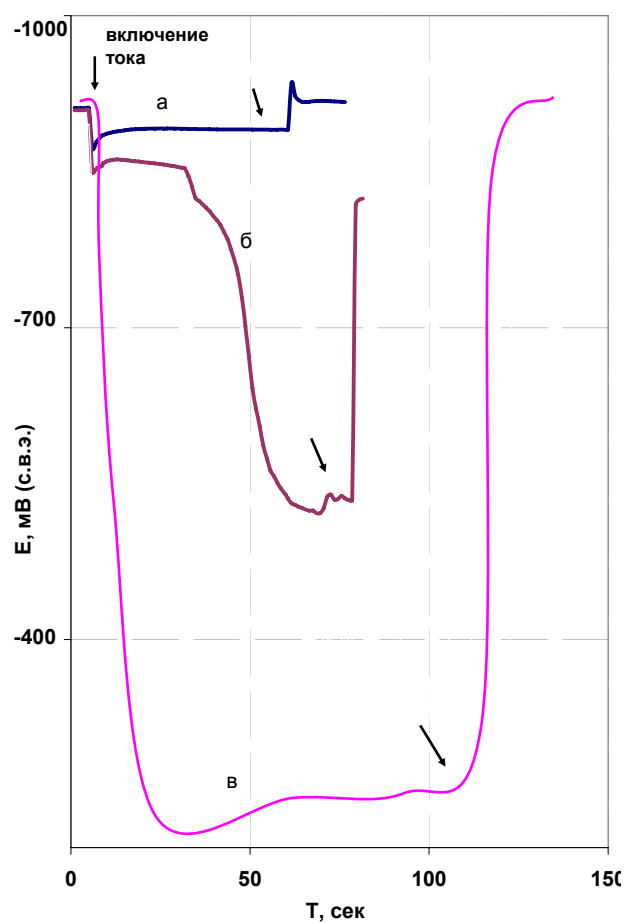
Рис.5 Анодные кривые для сплава Al-1Sn (после старения), Sn и Al в 0.5M Na₂SO₄. 10 мВ/с. При сильной поляризации сплава Al-1Sn возможно растворение олова из собственной фазы.

В связи с тем, что сплав Al-1Sn является пересыщенным относительно олова, а также с тем, что возможно присутствие второй фазы избыточного олова, проведены испытания совместного легирования алюминия и оловом и цинком с целью стабилизировать твердый раствор олова в алюминии. Было изучено влияние цинка в количестве 5% на сплав Al-1Sn и, для сравнения, на чистый Al.

Сплав Al-5Zn (именно такой номинальный состав имеет промышленный протекторный сплав АП-1) согласно гальваностатическим кривым, показывает низкую поляризуемость в хлориде натрия, причем при наложении токов от 100 до 1600 мкА/см² устанавливается один и тот же потенциал -710 мВ, что является важным признаком возможности использовать такой сплав в качестве протекторного. Другая ситуация наблюдается при гальваностатической поляризации для того же сплава в растворе сульфата натрия. Сплав очень сильно поляризуется до -200 мВ уже при наложении тока 100 мкА/см² и для протектора в такой среде не пригоден (рис.6а).



(а)



(б)

Рис.6 Кривые анодного заряжения (а) Al-5Zn и (б) Al-5Zn-1Sn в 0,5 М Na₂SO₄ а - 100 мкА/см², б - 200 мкА/см², в - 400 мкА/см², г - 800 мкА/см²

Изучение сплава Al-5Zn-1Sn гальваностатическим методом показало, что хотя характер кривых в сульфате и хлориде незначительно и отличаются, но существенно то, что в хлориде натрия поляризуемость сплава мала в широком диапазоне токов. В сульфате натрия поляризуемость этого сплава велика. Также при некоторых токах наблюдается «ступенька» характерная для селективного растворения цинка (рис.6б), а релаксация потенциала характерная для Al-Sn сплава (рис. 4а) отсутствует.

Сравнение анодного поведения сплавов Al-1Sn, Al-5Zn-1Sn, Al-5Zn и чистого Al в сульфате натрия позволяют сделать вывод, что в этом ряду поляризуемость данных материалов возрастает (рис.7). В целом, в сульфате натрия поляризуемость данных материалов выше, чем в - хлориде. Таким образом, цинк, стабилизирующий и обеспечивающий протекторные свойства протекторных сплавов на основе алюминия в хлориде натрия, в сульфате натрия, наоборот, маскирует активирующее действие олова.

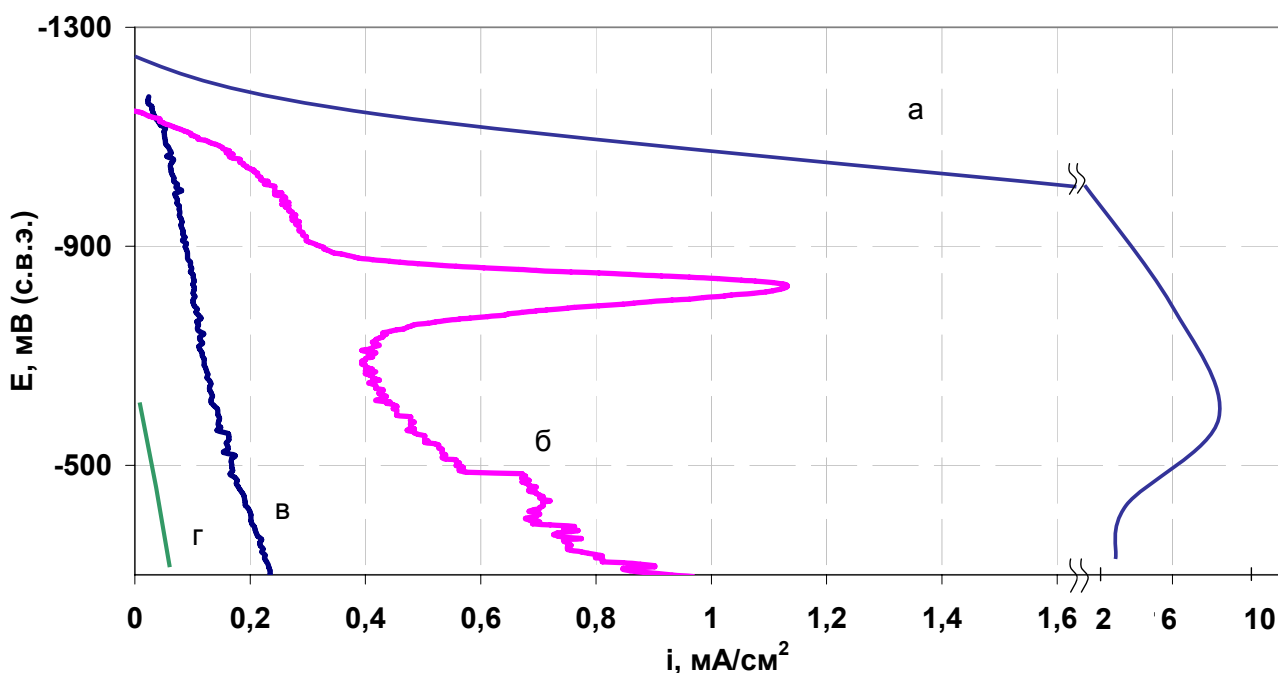


Рис.7 Анодные поляризационные кривые для Al-сплавов и Al в 0,5 M Na₂SO₄. а - Al-1Sn, б - Al-5Zn-1Sn, в - Al-5Zn, г - Al.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ОБОГАЩЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВОВ AL-SN ОЛОВОМ И ВАКАНСИЯМИ

Однозначного ответа на вопрос о причинах активирующего влияния самого олова на алюминий пока не существует. Есть разные мнения на этот счет. Можно полагать, что одним из решающих факторов для электрохимической активации является высокая термодинамическая активность Sn в поверхностном слое сплава Al-Sn. Она определяется высокой способностью олова адсорбироваться в ПС сплава и вытекает из разных энергетических возможностей атомов

олова и алюминия в конкуренции за место в ПС сплава. Для описания поверхностного обогащения сплава оловом используется уравнение изотермы адсорбции атомов в ПС монокристалла твердого раствора с ГЦК-структурой, которое для грани (111) дается в форме¹

$$\frac{x_{Sn}}{N_{Sn}} = \frac{x_{Al}}{N_{Al}} \exp\left(\frac{\Delta G_{s,Al}^0 - \Delta G_{s,Sn}^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta \bar{H}_{Sn} - \Delta \bar{H}_{Al}}{2RT}\right) \quad (1)$$

где $\Delta G_{s,Al}^0$ и $\Delta G_{s,Sn}^0$ - поверхностные энергии Гиббса чистых Al и Sn,

x_{Sn} и x_{Al} - мольные доли олова и алюминия в поверхностном слое твердого раствора,

N_{Sn} и N_{Al} - мольные доли олова и алюминия в объеме твердого раствора,

$\Delta \bar{H}_{Sn}$ и $\Delta \bar{H}_{Al}$ - избыточные парциальные энтальпии образования твердого раствора для Sn и Al.

Анализ уравнения (1) показал, что основным фактором, определяющим величину поверхностного обогащения (ПО) сплава x_{Sn}/N_{Sn} является большая разница в величинах $\Delta G_{s,Al}^0$ и $\Delta G_{s,Sn}^0$ ($T=298$ К). Вторым по значению фактором является разность величин $\Delta \bar{H}_{Sn}$ и $\Delta \bar{H}_{Al}$. В приближении регулярных растворов каждая из них определяется как $\Delta \bar{H}_{Sn} = (1 - N_{Sn})^2 \Omega$ и $\Delta \bar{H}_{Al} = (1 - N_{Al})^2 \Omega$ (Ω - энергия межатомного взаимодействия), что дает

$$\Delta \bar{H}_{Sn} - \Delta \bar{H}_{Al} = (1 - 2N_{Sn})\Omega. \quad (2)$$

Для сплавов с очень низкой растворимостью Sn в Al характерны положительные отклонения от закона Рауля при $\Omega > 0$. Поэтому из (1)-(2) следует, что в системе Al-Sn имеется тенденция к ПО сплава оловом.

И наконец, имея в виду уравнение (1), на ПО сплава оловом можно влиять, повышая его растворимость N_{Sn} в Al путем закалки из жидкого состояния. По литературным данным² она возрастает примерно на 1-2 порядка (до значения около 0,5 ат.%) по сравнению с равновесной растворимостью при комнатной температуре, которая не превышает 0,001 ат.%. Действительно, эффект электрохимической активации Al оловом возрастает в ряду ТО: отжиг - закалка из твердого состояния – закалка из жидкого состояния (рис.2). В отсутствии надежных данных по термодинамике Al-Sn сплавов в расчете ПО использовали приближение идеального раствора $\Delta \bar{H}_{Sn} = \Delta \bar{H}_{Al} = 0$, которому соответствует уравнение Жуховицкого. В качестве исходных данных

¹ Andreev Yu.Ya., Goncharov A.V. // Electrochimica Acta. 2005. v.50. p.2629-2637

² Физическое металловедение / под ред. Р.Кана и П.Хаазена. М.: Металлургия. 1987. т.2. с.462.

по поверхностной энергии Al и Sn использовали литературные данные, полученные расчетом из первых принципов.

Расчет показывает, что коэффициент поверхностного обогащения x_{Sn}/N_{Sn} для сплава с массовой долей олова 1% (0,23 ат. %) примерно равен 200, что близко по порядку величины результату измерения ВИМС. Реализация такой значительной степени обогащения ПС сплава оловом возможна только при условии интенсивного диффузионного обмена веществом между поверхностью и объемом сплава в электрохимическом процессе. Предполагается, что интенсивный массообмен возможен благодаря высокой концентрации вакансий, образующихся в ходе анодного растворения наименее стойкого компонента сплава, в данном случае алюминия.

С позиций вакансионной термодинамической модели³ концентрация вакансий в ПС металла $N_{v(s)}$ определяется величиной поверхностной энергии:

$$\Delta G_s = -R T \ln N_{v(s)}, \quad (2)$$

которая сильно зависит от электродного потенциала. Модельный расчет предельной концентрации вакансий в поверхностном слое сплава дает высокое значение $N_{v(s)} \sim 10^{-2}$. Тем самым термодинамическая модель предполагает, что при анодной поляризации Al-Sn сплава создаются предпосылки для ускоренной диффузии атомов Al из объема сплава на границу оксидная пленка/сплав, а обогащение поверхностного слоя сплава оловом – для перехода в оксидную пленку Al_2O_3 в количестве, достаточном для ее высокой ионной проводимости.

СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА AL-1SN И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В ОКСИДНОЙ ПЛЕНКЕ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ НА НЕМ

Помимо электрохимических и коррозионных методов в работе активно использованы физические методы исследования, прежде всего для изучения морфологии и состава поверхностного слоя сплава Al-1Sn, а также для ответа на важный вопрос о составе сложной оксидной пленки, образующейся на его поверхности.

Осмотр поверхности образцов до и после испытания позволил выявить образующиеся в ходе анодного растворения макродефекты (как правило, наблюдались катодные включения (рис.8а), немногочисленные мелкие питтинги и растравливание границ зерен) и видимые продукты коррозии (оксидную пленку).

³ Андреев Ю.Я. // Журнал физической химии. 1998. т.72. №3. с.529.

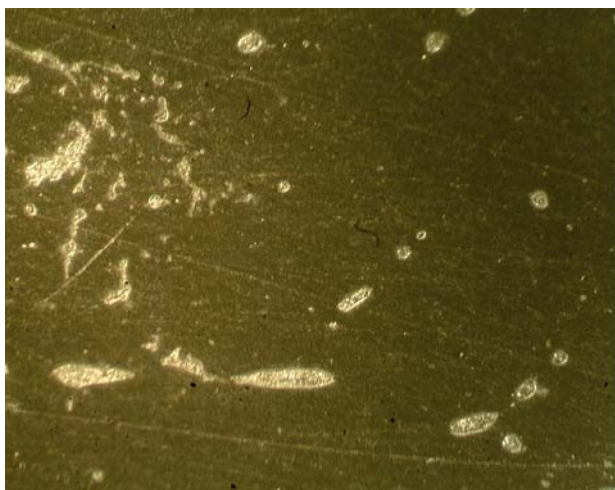


Рис. 8 (а) После свободной коррозии на поверхности образца Al-1Sn видны многочисленные катодные включения размером порядка нескольких десятков микрон в поперечнике (светлые участки).



Рис. 8 (б) Протекание катодной реакции сосредоточено по включениям. Видны включения и пузырьки водорода. Снимок выполнен во время свободной коррозии образца Al-1Sn в растворе 0.5M Na₂SO₄. Увеличение около 150х

Наблюдения за поверхностью сплава Al-1Sn в ходе свободной коррозии в растворах сульфата натрия позволило выявить, что в нем находятся катодные включения второй фазы (рис.8б). На катодных включениях и только на них происходит выделение водорода. В ходе свободной коррозии области близ включений растрavляются, возрастает площадь катодной фазы, благодаря чему потенциал постепенно смещается к положительным значениям и достигает стационарного значения около -1000 мВ. С помощью микро видео-наблюдений in-situ были также замечены моменты усиления работы локальных коррозионных пар по резкому усилению выделения водорода. Наличие включений олова оказывает влияние и на процессы анодного растворения. Во-первых, за счет того, что наличие катодных включений является признаком распада пересыщенного твердого раствора, а значит пониженной концентрации олова в твердом растворе, что ведет к снижению токов анодного растворения, хотя на потенциал свободной коррозии заметного влияния не оказывает. Во-вторых, если при поляризации достигаются потенциалы анодного растворения олова (положительнее минус 200 мВ в сульфате натрия), на анодной кривой появляется пик тока соответствующий растворению олова (рис. 4), а также имеет место отрицательный дифференц-эффект, проявляющийся в виде интенсивного выделения водорода на катодных включениях олова.

Катодные включения были четко зафиксированы с помощью светового микроскопа, однако определить состав этих включений стало возможно только с применением СЭМ, оборудованного микроанализатором. Было выяснено, что катодные включения представляют собой почти чистое олово (рис.9). Было также обнаружено, что катодные включения имелись на поверхности конкретного образца сплава Al-1Sn еще до проведения электрохимического испытания. Предположительно, что до электрохимических испытаний они имеют строение

подобное эвтектическому, где между разветвленными колониями олова имеются вкрапления алюминия.

В ходе свободной коррозии, которая происходит при потенциалах, способствующих преимущественному растворению алюминия, вкрапления алюминия растворяются и остаются лишь оловянные частицы губчатого, разветвленного строения. Кстати, последнее обстоятельство способствует увеличению площади катодной фазы (которое может быть довольно значительным за счет разветвленности поверхности) и, таким образом, увеличению эффективности катодного процесса. Еще с помощью СЭМ при достаточно больших увеличениях было обнаружено, что на месте некоторых из включений могут развиваться питтинги. На одном из снимков удалось отчасти отобразить оксидную пленку.

Описание состава и строения оксидной пленки, образующийся на сплаве – один из ключевых моментов работы. Методом ЭСХА (РФЭС) изучали состав оксидной пленки на образце сплава Al-1Sn, подвергнутого 24 ч свободной коррозии в 0.5M Na₂SO₄. Проводили послойное ионное травление

на глубину до 300-400 нм и измеряли спектры Al, Sn, O, S, Na. Выяснили, что основные элементы (Al и Sn) на исходной (нетравленной) поверхности находятся в окисленном состоянии, олово находится в пленке в виде ионов Sn²⁺ и Sn⁴⁺. По мере травления оксидный (гидроксидный) слой удаляли, и на спектрах высокого разрешения появились пики неокисленного олова и алюминия. Если внешняя сторона пленки по количеству кислорода соответствует скорее гидроксиду алюминия, то внутренняя – оксиду Al₂O₃. Эти результаты в целом соответствуют литературным данным об аналогичных исследованиях для сплава Al-3%Sn после электрохимического испытания в растворе NaCl. Они подтверждают идею, с помощью которой обычно объясняют активирующее влияние олова на сплав Al-Sn: во время окисления сплава образуется сложный оксид Al₂O₃(Sn_xO_y) с высокой ионной проводимостью.

Выше высказывалось предположение об обогащении поверхностного слоя сплава оловом и приводился теоретический расчет. Для проверки этого предположения изучили распределение Al и Sn в поверхностном слое сплава, закаленного из жидкого состояния (случай наиболее благоприятный для активации). Сначала определили относительную поверхностную концентрацию олова на исходной поверхности (образец, не подвергался коррозии) и на

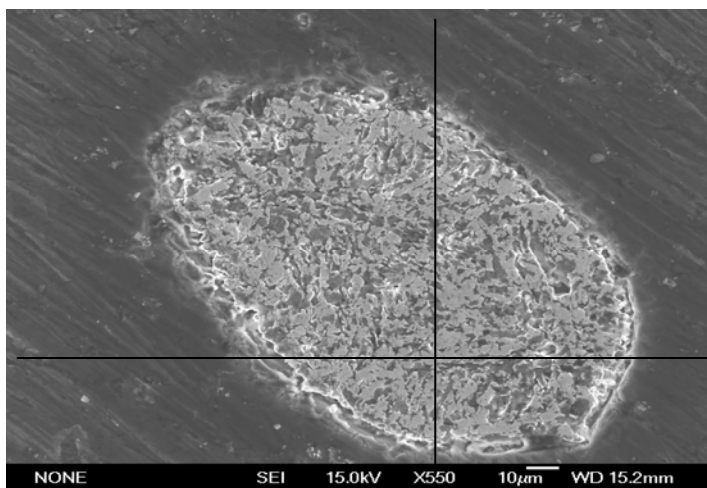


Рис. 9. Анализ катодных включений на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) с микроанализатором показал, что они состоят почти из чистого олова: 98.72% Sn, 1.28% Al.

поверхности после 24 ч свободной коррозии в 0.5M Na₂SO₄. Значения составили 0.017 и 2.304, соответственно (табл. 1). Отношением $2.304/0.017=136$ определяется величина поверхностного обогащения сплава Al-1Sn оловом, образовавшегося в процессе свободной коррозии. Затем поверхности образцов подвергли ионному травлению со скоростью около 50 нм/мин и получили распределение относительных концентраций компонентов в ПС сплава для исходного состояния и после коррозии (рис.10).

Таблица 1 - Результаты ВИМС анализа поверхности сплава Al-1Sn в исходном состоянии и после экспозиции в течение 24 ч в 0,5M Na₂SO₄

Состояние	Интенсивность спектр. линий, отн. ед.		Отношение интенсивностей Sn ⁺ и Al ²⁺	Степень обогащения
	Al ²⁺	Sn ⁺		
Исходное	179500	3000	$3000/179500=0.017$	$2.304/0.017=136$
После коррозии	4280	9860	$9860/4280=2.304$	

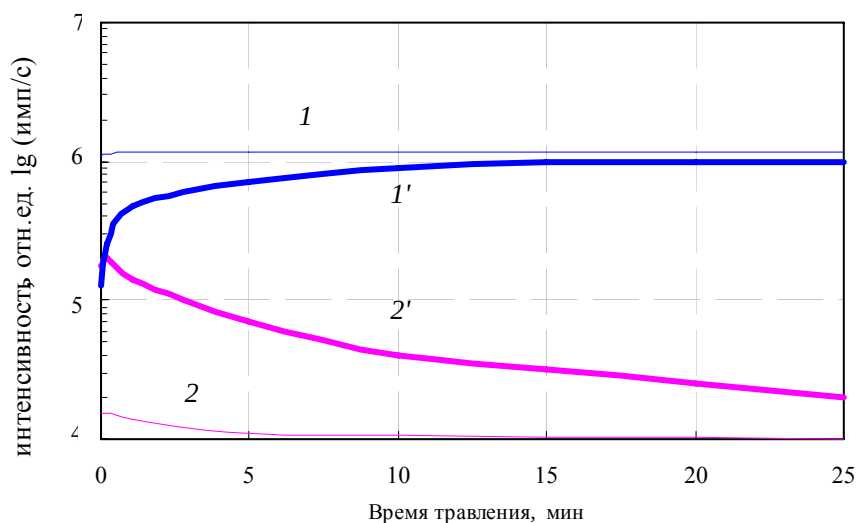


Рис. 10 Кривые спектральной интенсивности линий Al(1, 1') и Sn(2, 2') относительно времени травления Al-1Sn сплава, полученные методом ВИМС.
Спектры 1 и 2 – относятся к исходному состоянию образцов, 1' и 2' – после экспозиции $t=24$ ч в 0,5M Na₂SO₄, $T=25^{\circ}\text{C}$.

Если для исходного состояния концентрация компонентов почти не изменяется по глубине, то для состояния после коррозии видно изменение интенсивности спектральных линий для обоих компонентов на порядок. Для олова максимальное содержание наблюдается на поверхности и по мере движения в объем сплава уменьшается, а для алюминия наоборот –

минимальное содержание на поверхности и возрастает в объеме сплава. Во время 24 ч свободной коррозии наблюдали изменение потенциала свободной коррозии в положительном направлении на 200 мВ, что объясняется накоплением олова в поверхностном слое сплава. Это указывает на избирательное растворение Al из сплава, а значит, к данным результатам применима теория Пикеринга-Вагнера.

С точки зрения теории Пикеринга-Вагнера этот процесс можно классифицировать как предпочтительное растворение алюминия из сплава Al-Sn. Из полученного методом ВИМС профиля распределения можно определить глубину диффузионной зоны, она составляет примерно 0.75-1 мкм. Вычислением по формуле Эйнштейна $D=h^2/2t$ для времени $t=24 \text{ ч} = 8.6 \cdot 10^4 \text{ с}$ получается значение коэффициента диффузии порядка $D \sim 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$.

Можно заметить, что полученное экспериментально значение степени обогащения поверхности оловом совпадает по порядку с расчетным значением. Вероятно, расчетное значение надо рассматривать как предельное, к которому стремится практически измеряемое значение по мере повышения степени активации сплава. Однако, концентрация олова в поверхностном слое оказывается намного выше растворимости олова в алюминии (как минимум, на 2 порядка). Этот эффект можно объяснить сильной зависимостью концентрации вакансий в поверхностном слое сплава Al-Sn от потенциала.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА AL-1SN В РАСТВОРАХ СУЛЬФАТА И ХЛОРИДА НАТРИЯ

Было проведено сравнительное изучение электрохимического поведения сплавов Al-Sn в растворе сульфата и хлорида натрия. Выяснили, что в растворе хлорида натрия потенциал свободной коррозии сплава Al-1Sn несколько положительнее. Установлено, что в хлориде натрия токи анодного растворения сплава намного выше, чем в сульфате натрия, характер кривой указывает на активное растворение алюминия во всем диапазоне развертки потенциалов (рис.11). Это связано с двойным совместным активирующим действием хлорид ионов и олова. Было обнаружено, что в хлориде натрия значения токов и характер кривых анодного растворения практически не зависят от изменения скорости развертки в диапазоне от 10 до 100 мВ/с, от номера цикла, в этом отличие от поведения в растворе сульфата. Анодные потенциодинамические кривые прямого и обратного хода в хлориде натрия практически совпадают. Очевидно, совместное присутствие хлорид-ионов в растворе и олова в сплаве, настолько снижают защитные свойства оксидной пленки на сплаве, что она, практически, не затормаживает анодный процесс.

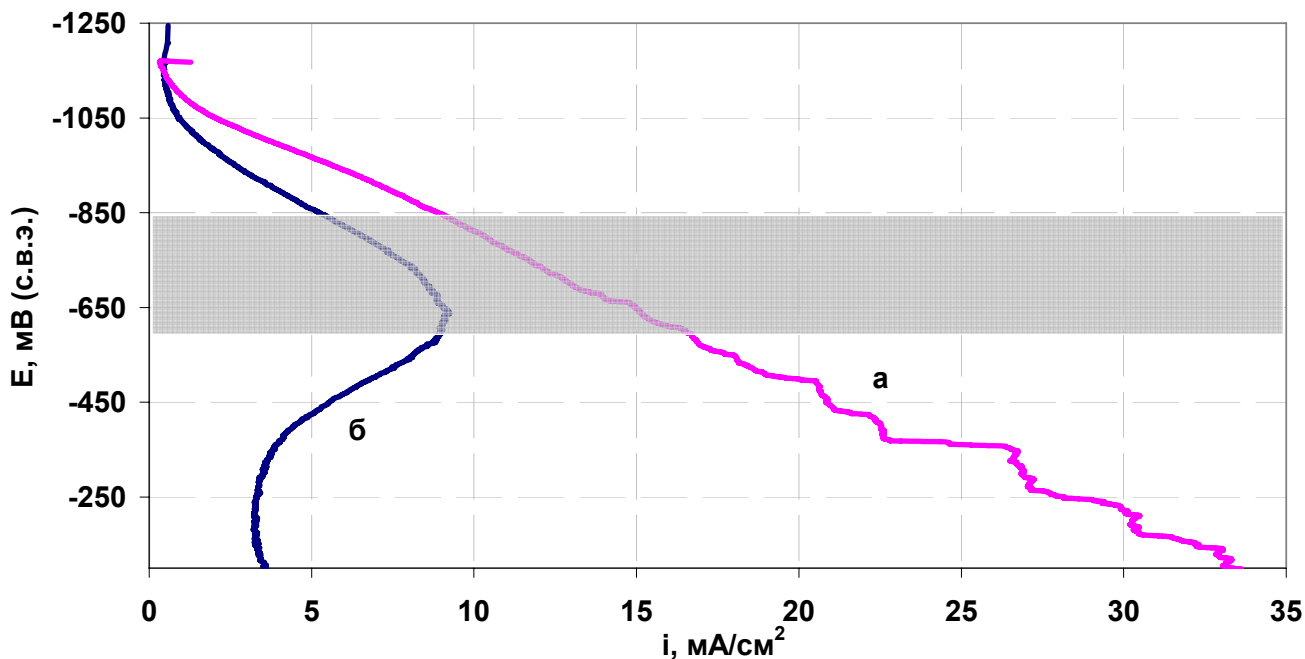


Рис.11 Анодные поляризационные кривые для Al и сплава Al-1Sn в растворах 0,5M Na₂SO₄ и 3% NaCl, 5 мВ/с. а - Al-1Sn в 3% NaCl, б - Al-1Sn в 0,5M Na₂SO₄. Серым закрашена область защитных потенциалов для стали в морской воде.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ AL-SN И ИХ ПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА

Исследуемый в данной работе сплав может найти свое применение в качестве протектора в бесхлоридной среде, в связи с этим проведены коррозионные испытания сплавов Al-Sn в контакте со сталью 08ПС в растворе сульфата натрия.

Для коррозионных испытаний был выбран ряд сплавов Al-Sn с содержанием олова от 0.04 до 2 масс.%, в качестве контрольного образца изучали чистый алюминий. Все образцы были механически доведены до одинаковой формы, было обращено внимание на соблюдение постоянного соотношения площадей протектора и защищаемой стальной пластины. Протекторы (Al и сплавы Al-xSn) крепились к стальной пластине, при этом как показали предварительные опыты в сульфате натрия, большое значение имеет надежный электрический контакт между протектором, по возможности большей площади. Все образцы одинаковым образом помещались в одинаковые сосуды с одинаковым уровнем раствора сульфата натрия 0.5 г/л (имитация водопроводной воды). Для сравнения отдельно помещали в ту же среду контрольный образец стали без протектора. Результаты многодневных испытаний различной длительности (от 65 до 150 ч) позволили выявить монотонное увеличение защитного эффекта для стали по мере увеличения количества олова в протекторе (рис.12). Причем незначительный защитный эффект ($Z=4\%$) наблюдается даже для стали соединенной с чистым алюминием, практически значимый защитный эффект ($Z>70\%$) достигался при содержании олова в протекторе 0.6%. Почти полная

защита достигалась при 1%Sn, при дальнейшем увеличении содержания олова до 2% увеличения защитного эффекта не наблюдалось.

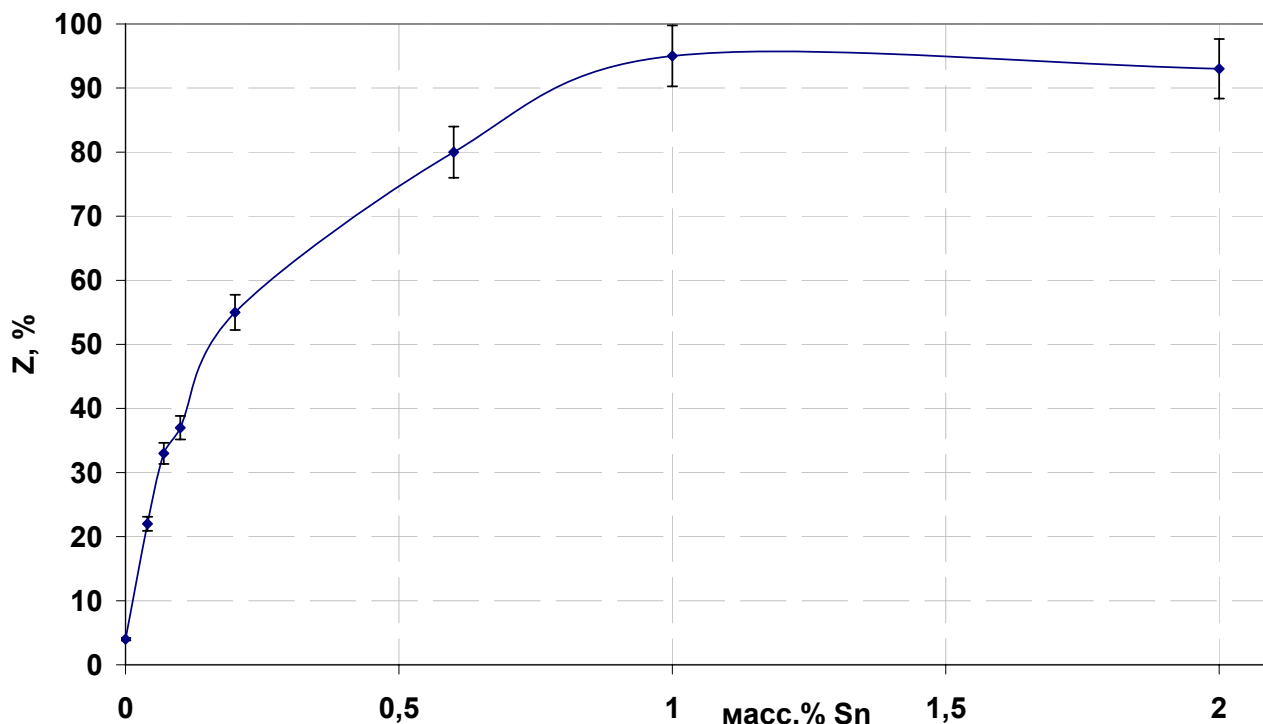


Рис. 12. Зависимость защитного эффекта Z для стали 08 ПС от мас.%Sn в протекторе Al-Sn. Указана относительная погрешность 5%.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что известное активирующее влияние олова на алюминий в растворах NaCl достаточно велико в бесхлоридных растворах Na_2SO_4 . Это влияние проявляется в сильном сдвиге потенциала (на ~ 0.5 В) сплава Al-1Sn в отрицательную сторону по сравнению с чистым алюминием и в более высоких токах (на 1-2 порядка) анодного растворения.
2. Выдвинута и доказана гипотеза о том, что электрохимической активации сплава Al-Sn способствует обогащение поверхностного слоя (ПС) сплава оловом. Из термодинамических соотношений приближенно рассчитана величина поверхностного обогащения сплава Al-1Sn (0,23 ат.% Sn) оловом (около 200 в атомных концентрациях). Эту величину следует рассматривать как предельную, к которой стремится реальная величина поверхностного обогащения. Физическими методами анализа (ВИМС и ОЭС) подтверждено поверхностное обогащение сплава Al-1Sn оловом: после 24 ч свободной коррозии в сульфате натрия его величина составила 136 (ВИМС). При этом, если создаются условия способствующие уменьшению концентрации олова в ПС сплава (например, после гетерогенизирующего отжига), то наблюдается изменение электрохимических свойств сплава в сторону пассивации.

3. Методом РФЭС показано, что олово действительно входит в состав оксидной пленки Al_2O_3 на сплаве в виде катионов с зарядом Sn^{2+} и Sn^{4+} , тем самым изменяя электрохимические свойства пленки.
4. Показано, что самопроизвольное растворение алюминия из сплава Al-Sn при комнатной температуре сопровождается образованием под оксидной пленкой широкой области диффузионного обеднения сплава алюминием и обогащения – оловом. Этот эффект может быть частично связан с положительной адсорбцией олова и отрицательной - алюминия. С позиций вакансионной термодинамической модели ПС металлов аномально высокая растворимость олова в ПС сплава (в 100-200 раз выше, чем в объеме) и высокая скорость диффузии ($\sim 10^{-13}$ см²/с) в приповерхностном слое сплава объясняется высокой концентрацией вакансий в ПС сплава, возникновение которой разрешается термодинамически предельной величиной $\sim 10^{-2}$.
5. Наблюдениями in-situ коррозии сплава в плоскости шлифа установлено, что на его поверхности имеются включения почти чистого олова, как результат распада пересыщенного твердого раствора Sn в объеме сплава. На этих включениях происходит катодная реакция восстановления водорода, тогда как на остальной поверхности сплава протекает анодная реакция.
6. Установлено, что в сульфате натрия токи анодного растворения сплава Al-1Sn несколько ниже, чем в хлориде, однако позволяют говорить о значительной электрохимической активации относительно чистого алюминия. Подтверждено, что электрохимическое поведение сплава Al-1Sn в хлориде натрия преимущественно определяется присутствием хлорид-ионов, однако активирующее влияние олова в сплаве Al-Sn имеет место и в этой среде.
7. Показано, что сплавы Al-Sn обладают свойствами анодного протектора по отношению к стали 08ПС в растворе 0.5M Na_2SO_4 , причем эффективность защиты стали возрастает с увеличением содержания олова в протекторе до 1 масс.%, и при дальнейшем увеличении содержания олова растет незначительно.
8. Рекомендуется применение протекторного сплава Al-Sn в бесхлоридных водных средах, либо в средах с низким содержанием хлорид ионов (морская вода с пониженной соленостью, речная вода, водопроводная вода, опресненные, подтоварные воды и т.п.). Перспективно использование Al-Sn в качестве материала для горячих покрытий на стали. Экономически выгодна замена цинковых покрытий на стальном полуфабрикате (трубы, лист, проволока, метизы) на горячие покрытия из сплавов на основе алюминия, так как при одинаковой толщине металлоемкость такого покрытия (по цветным металлам) существенно – примерно в 3 раза – снижается.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В РАБОТАХ:

1. Андреев Ю.Я., Поздеева Н.А., Самаричев С.В., Пружина Р.Г., Гончаров А.В. Депассивирующее влияние микродобавок олова на коррозионно-электрохимическое поведение алюминия и его сплавов с цинком в нейтральном бесхлоридном растворе. // Защита металлов. 1999. т.35. №3. С.303-308.
2. Andreev Yu.Ya., Goncharov A.V. Thermodynamic calculation and experimental investigation of the surface enrichment of electrochemically activated Al-Me (Sn, In, Zn) Alloys. // Electrochimica Acta. 2005. V.50. №13. P.2629-2637.
3. Гончаров А.В., Андреев Ю.Я. О механизме электрохимической активации алюминия малыми добавками олова, индия и цинка в растворах сульфата и хлорида натрия // Коррозия: материалы и защита. 2006. №1. С.2-7.
4. Гончаров А.В., Андреев Ю.Я. Видеонаблюдение in-situ свободной коррозии протекторного сплава Al-1Sn в растворе сульфата натрия. // Защита металлов. 2006. №5. С.548-550.
5. Андреев Ю.Я., Гончаров А.В., Мусатов В.В. Депассивирующее действие микродобавки олова на алюминий в нейтральном бесхлоридном растворе / Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2002». Материалы конференции (11-15 ноября). Воронеж. 2002. С.25.
6. Гончаров А.В., Андреев Ю.Я. Термодинамика и механизм электрохимической активации алюминия, легированного микродобавками Sn, In и Zn / Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2004». Материалы конференции (10-15 октября). Воронеж. 2004. Том 1. С. 55.
7. Ю.Я.Андреев, А.В.Гончаров, Я.Н.Липкин. Новые горячие покрытия с высоким содержанием алюминия (>55%) для полосовой и трубной стали. / Научно-практический семинар «Научно-технологическое обеспечение инновационной деятельности предприятий институтов и фирм в металлургии». 17 ноября 2004. Москва: МИСиС. С.209.
8. Андреев Ю.Я., Гончаров А.В. О механизме активирования протекторных алюминиевых сплавов в сульфатном и хлоридном растворе / Физико-химические основы новейших технологий XXI века. Сборник тезисов. Москва. 2005. Том 1. Часть 2. С.128.
9. Гончаров А.В., Андреев Ю.Я. Коррозионное и электрохимическое поведение протекторного сплава Al-Sn в бесхлоридной среде / Новые материалы и технологии защиты от коррозии. Тезисы докладов. Санкт-Петербург. Ленэкспо. 2006. С.51.