

УДК 546.46-034.7:544.653

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЯ И МАГНИЙ-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ СРЕДАХ**Л. А. Исайчева, Н. М. Трепак, А. Л. Львов, И. А. Казаринов***Саратовский государственный университет, Россия*
E-mail: isaichevala@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.05.2012 г.

Исследовано коррозионно-электрохимическое поведение магния и магний-литиевых сплавов типа МА 21 в растворах умеренно кислых фосфатов с различными добавками. Выявлено ингибирующее действие нитрат- и фторид-ионов на процесс анодного растворения данных объектов. Отмечены особенности электрохимического растворения магния и магний-литиевых сплавов в нитрат-фосфатных растворах при наличии фторид-ионов, обусловленные конкуренцией между процессами их активации и пассивации. Установлены отличительные черты электрохимического поведения магний-литиевых сплавов по сравнению с чистым магнием в нитрат-фосфат-фторидных растворах, связанные со спецификой их структурного и фазового строения.

Ключевые слова: магний, сплавы магний-литиевые, растворы фосфорнокислые, пассивирующие пленки.

The corrosion and electrochemical behavior of magnesium and the MA 21 magnesium–lithium alloys in solutions of moderately acidic phosphates with various additives was studied. The inhibiting effect of nitrate and fluoride ions on the anode dissolution of these objects was revealed. Features of the electrochemical dissolution of magnesium and the magnesium–lithium alloys in nitrate phosphate solutions with fluoride ions caused by their activation-passivation competition have been noted. Distinctive features of the electrochemical behavior of the magnesium–lithium alloys in comparison with pure magnesium in nitrate phosphate fluoride solutions due to their structural and phase specifics have been established.

Key words: magnesium, magnesium–lithium alloys, acidic phosphate solutions, passivating films.

ВВЕДЕНИЕ

Повышенный интерес к магнию и сплавам на его основе обусловлен широкой областью их применения. Магний в виде чистого металла используют в качестве анодов в химических источниках тока и для протекторов при защите стальных сооружений от коррозии [1]. Магниево-литиевые сплавы являются перспективным легким конструкционным материалом для космической, авиационной и других видов техники [2, 3]. Однако применяемые в настоящее время сплавы, в частности, на основе системы магний–литий, обладающие рядом физико-механических свойств, важных для широкого внедрения в новых технологиях, отличаются пониженной коррозионной стойкостью в растворах электролитов и атмосферных условиях, что ограничивает масштабы их применения.

Коррозионно-электрохимическое поведение магния и магний-литиевых сплавов изучено в основном в нейтральных [4–6] и в меньшей степени – в кислых средах [7, 8], а применительно к фосфорнокислым растворам такие сведения отсутствуют. Поэтому проведение исследований в этом направлении представляет интерес как в теоретическом плане, так и с практической точки зрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе проводилось изучение коррозионно-электрохимического поведения магния марки МГ-90 (Mg – 0.04 мас. % Fe – 0.02 % Al – 0.04 % Mn – 0.01 % Si – 0.005 % Cr – 0.005 % Cu – 0.001 % Ni) и магний-литиевого сплава типа МА 21 (Mg – 7.9 % Li – 5.13 % Al – 1.37 % Zn – 4.6 % Cd – 0.06 % Mn) в нитрат-фосфатных растворах (0.34M H₃PO₄ + 0.17M HNO₃ + NaOH, pH = 2.7), содержащих фторид-ионы (0.01 ÷ 0.08 моль/л). Основой этих сплавов является двухфазная (α+β) структура. Кроме того, в составе α- и β-фаз имеются твердые растворы на основе алюминия, цинка, кадмия [5, 9]. Использовались комплекс физико-химических методов (потенциодинамический (1.2 В/мин), потенциостатический и метод вращающегося дискового электрода (500 ÷ 2800 об/мин), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС)). В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлоридсеребряный электрод. В работе все потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода. Химический анализ растворов на содержание ионов магния после выдержки в них магния и сплава МА 21 проводился атомно-абсорбционным методом [10], а ионы лития определялись методом пламенной фотометрии [11].

Показано, что в рассмотренных случаях основным катодным процессом является разряд ионов гидроксония.

На рис. 1 представлены анодные вольтамперные кривые, снятые на магнии в различных по составу фосфорнокислых растворах. Существенной особенностью данных поляризационных кривых является торможение электрохимического растворения магния при небольших анодных поляризациях. Анализ полученных кривых позволил установить влияние анионного состава системы на скорость растворения магния. По сравнению с чистым фосфорнокислым раствором в нитрат-фосфатном и фосфат-фторидном растворах (см. рис. 1, кривые 1–3) прослеживалось снижение скорости анодного растворения магния. Пассивирующее действие фторид-ионов проявлялось при значительно меньшей его концентрации по сравнению с фосфатами (0.05 моль/л F^- против 0.34 моль/л H_3PO_4). Ингибирующим действием, но в меньшей степени, чем фторид-ионы, по отношению к магнию обладают и нитрат-ионы (см. рис. 1, кривая 2). В нитрат-фторидном растворе торможение процесса электрохимического растворения магния усиливается (см. рис. 1, кривая 4). При совместном присутствии нитрат-, фторид- и фосфат-ионов в растворе при заданном соотношении их концентраций (см. рис. 1, кривая 5) снижение скорости растворения магния было менее существенным.

Учёт ионного состава системы в условиях проведения экспериментов (pH 2.7) дает возможность предположить участие дигидрофосфат-ионов ($H_2PO_4^-$) в активировании поверхности. В пользу данной точки зрения свидетельствует экспериментально установленное возрастание скорости электрохимического растворения магния с ростом концентрации фосфатов.

Одновременно в чистом фосфорнокислом растворе при увеличении его кислотности (pH от 2.7 до 1.8) было установлено ускорение электрохимического растворения магния во всей исследованной области потенциалов. Растворение магния в данных условиях по аналогии с сернокислым раствором [8] может происходить через образующуюся пассивную пленку, состоящую из $Mg(OH)_2$ или MgO , и скорость анодного процесса определяется отводом ионов Mg^{2+} от поверхности этого слоя в объём раствора. Подвод ионов гидроксония из объёма раствора к поверхности $Mg(OH)_2 / MgO$ смещает вправо

равновесие реакции: $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 OH^-$, что вызывает увеличение скорости растворения этих соединений и соответственно магния.

На характер электрохимического растворения магния достаточно чётко оказывала влияние концентрация фторид-ионов. Увеличение концентрации фторидной добавки влияло на стационарный потенциал магния (таблица) и на скорость его анодного растворения (рис. 2). Введение в нитрат-фосфатный раствор фторид-ионов и рост их концентрации вызывали существенное смещение стационарного потенциала в область положительных значений. Увеличение концентрации фторидной добавки от 0.02 до 0.09 моль/л приводило к усилению торможения процесса анодного растворения магния по сравнению с нитрат-фосфатными растворами уже на начальной стадии соприкосновения его со всеми исследуемыми растворами.

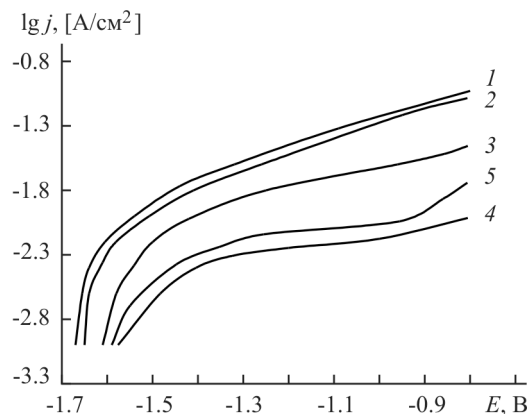


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на магнии в растворах (pH 2.7): 1 – 0.34M H_3PO_4 + NaOH; 2 – 0.34M H_3PO_4 + 0.17M HNO_3 + NaOH; 3 – 0.34M H_3PO_4 + 0.05M F^- + NaOH; 4 – 0.17M HNO_3 + 0.05M F^- + NaOH; 5 – 0.34M H_3PO_4 + 0.17M HNO_3 + 0.05M F^- + NaOH

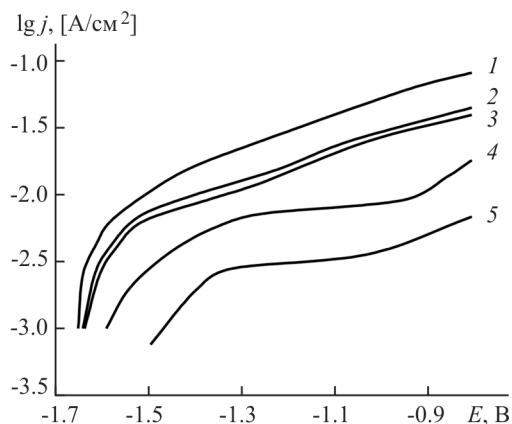


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые на магнии в растворе (pH = 2.7) 0.34M H_3PO_4 + 0.17M HNO_3 + NaOH с различной концентрацией фторидной добавки, моль/л: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.05; 5 – 0.09

Частицами, принимающими участие в пассивирующей адсорбции, могут быть гидроксид-, нитрат- и фторид-ионы. Наличие фтора в поверхностных слоях после поляризации ($E = -1.0$ В, $\tau = 5$ с) магниевого электрода в нитрат-фосфат-фторидных растворах было обнаружено с помощью масс-спектрометрии вторичных ионов, и его содержание на поверхности магния увеличивалось с ростом концентрации фторид-ионов в растворе.

Наиболее существенное замедляющее действие фторидной добавки на магнии наблюдалось при ее концентрации в нитрат-фосфатном растворе более 0.05 моль/л. В этом растворе с ростом анодной поляризации на вольтамперных кривых фиксировалось наличие площадки предельного анодного тока. С помощью вращающегося дискового магниевого электрода (ВДЭ) в нитрат-фосфат-фторидном растворе в области потенциалов предельного тока ($E = -1.1 \div -0.9$ В) было установлено увеличение скорости электрохимического растворения (рис. 3). Причём предельный ток линейно зависит от корня квадратного из скорости вращения дискового электрода (рис. 4).

Это свидетельствует о решающем влиянии диффузионной стадии процесса, т. е. i_n определяется условиями массопереноса в диффузионном пограничном слое. Зависимость предельного тока от скорости вращения электрода может рассматриваться как аргумент в пользу диффузионного торможения растворения магния через пассивирующую пленку, образующуюся на его поверхности в данных условиях.

Специфика анодного растворения магния в присутствии фторид-ионов обусловлена, видимо, конкуренцией между процессами активации металла и его пассивацией. Результативность такой конкурирующей адсорбции определяется соотношениями концентраций и адсорбционной способности частиц в растворе [12, 13]. В нашем случае возможно, что при достаточной концентрации менее агрессивной, но обладающей большей адсорбционной способностью, частицы (F^- , NO_3^-) будут иметь место частичное подавление ею более активного компонента.

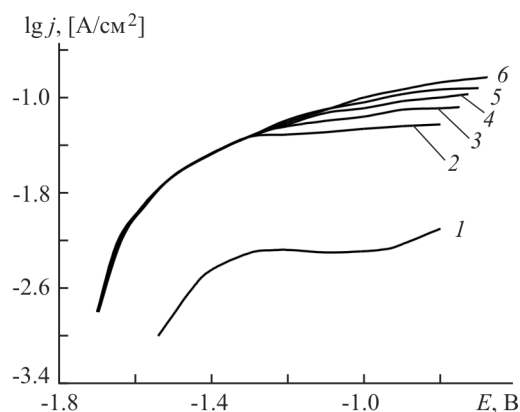


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые на магневом ВДЭ в растворе (рН 2.7) $0.34M H_3PO_4 + 0.17M HNO_3 + 0.05 M F^- + NaOH$, снятые при различных скоростях вращения электрода, об/мин: 1 – 0; 2 – 500; 3 – 800; 4 – 1600; 5 – 2000; 6 – 2800

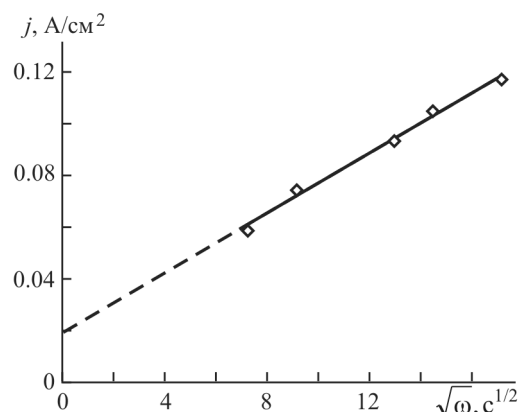


Рис. 4. Зависимость предельного анодного тока от скорости вращения магниевого ВДЭ ($E = -0.9$ В) в растворе $0.34 M H_3PO_4 + 0.17 M HNO_3 + 0.05 M F^- + NaOH$, рН = 2.7

Своеобразным оказалось влияние фторид-ионов и на скорость саморастворения магния при его анодной поляризации. В деаэрированных фосфат-нитратных растворах во всей исследованной области потенциалов наблюдается типичный для кислых электролитов положительный дифференц-эффект [14]. Величина дифференц-эффекта определялась по формуле

$$\Delta = -\frac{i_n - (i_\phi + i_k)}{i_\phi} \cdot 100\%$$

где i_n – суммарная скорость растворения анодно-поляризуемого магния с учётом саморастворения; i_ϕ – скорость растворения магния, отвечающая за-

кону Фарадея; i_k – плотность тока коррозии в отсутствие внешней поляризации; $i_c = i_n - i_f$ – ток саморастворения.

В фосфорнокислых растворах, содержащих фторид-ионы, при малых анодных поляризациях для магния отмечены величины отрицательного дифференц-эффекта (ОДЭ). При значительных анодных потенциалах дифференц-эффект меняет знак с отрицательного на положительный. Столь неоднозначное влияние фторид-иона на электрохимическое поведение магния при различных анодных потенциалах свидетельствует о сложном соотношении термодинамических и кинетических факторов, определяющих вероятность и скорость отдельных сопряженных реакций. При малых анодных потенциалах наблюдаемое увеличение скорости саморастворения металла, что характерно для ОДЭ, может быть вызвано локальной депассивацией магния в результате химического взаимодействия магния с фторид-ионами. При значительных анодных потенциалах действие фторид-ионов аналогично действию его в нейтральных и щелочных средах как иона с малой депассивирующей способностью [15]. С увеличением концентрации фторид-ионов положительный дифференц-эффект возрастает.

Для магний-литиевого сплава в целом характер зависимости скорости электрохимического растворения его от концентрации фосфатов качественно совпадает с аналогичной зависимостью для чистого магния. Наблюдается увеличение скорости анодного процесса с ростом концентрации фосфатов.

Ингибирующее действие нитрат-ионов на анодное растворение отмечалось и на магний-литиевых сплавах. При увеличении концентрации нитрат-ионов облагораживание стационарного потенциала, например на сплаве МА 21, усиливается, а скорость электрохимического растворения снижается.

Введение фторидной добавки в нитрат-фосфатный раствор также приводило к торможению процесса анодного растворения данных сплавов уже в первые секунды соприкосновения их с растворами (рис. 5). Как и на магнии, усиление снижения скорости электрохимического растворения сплава проявлялось с ростом концентрации фторидной добавки. В этих условиях влияние концентрации данной добавки на скорость электрохимического растворения сплава прослеживалось менее четко. Причём наиболее существенное замедляющее действие фторид-ионов на сплаве МА 21 наблюдалось уже при концентрации более 0.02 моль/л, в то время как на магнии – при 0.05 моль/л.

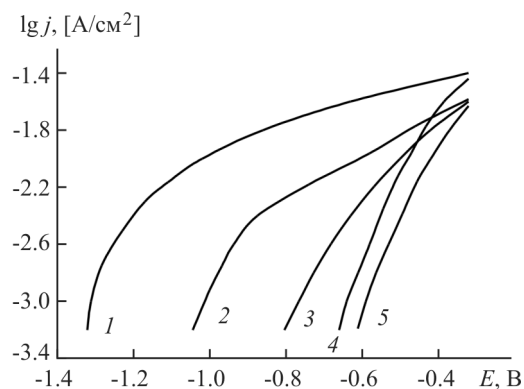


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые на сплаве МА 21 в растворе 0.34М H₃PO₄ + 0.17М HNO₃ + NaOH (рН = 2.7) с различной концентрацией фторидной добавки, моль/л: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.02; 4 – 0.05; 5 – 0.09

Характерной особенностью исследуемых объектов является достаточно отрицательные значения их стационарных потенциалов. На сплаве МА 21 прослеживалась зависимость стационарных потенциалов от анионного состава растворов (см. таблицу). К наиболее существенному смещению стационарного потенциала магний-литиевых

Значения стационарных потенциалов магния и магний-литиевого сплава МА 21 после начальной выдержки (30 с) в различных по составу растворах

Исследуемый раствор, рН 2.7	$E_{\text{стац}}$	
	Mg	МА 21
0.34 М H ₃ PO ₄ + NaOH	-1.67	-1.59
0.34 М H ₃ PO ₄ + 0.17 М HNO ₃ + NaOH	-1.65	-1.33
0.34 М H ₃ PO ₄ + 0.17 М HNO ₃ + 0.01 М F ⁻ + NaOH	-1.64	-1.04
0.34 М H ₃ PO ₄ + 0.17 М HNO ₃ + 0.02 М F ⁻ + NaOH	-1.63	-0.80
0.34 М H ₃ PO ₄ + 0.17 М HNO ₃ + 0.05 М F ⁻ + NaOH	-1.59	-0.66
0.34 М H ₃ PO ₄ + 0.17 М HNO ₃ + 0.09 М F ⁻ + NaOH	-1.49	-0.61

сплавов в область положительных значений приводило, как и на магнии, введение в нитрат-фосфатный раствор фторид-ионов. Этот эффект усиливается с увеличением их концентрации в растворе.

Причём стационарный потенциал магний-литиевого сплава МА 21 в нитрат-фосфатных растворах, содержащих фториды, по сравнению с чистым магнием облагораживается, особенно на начальной стадии ($\tau = 30$ с), в значительно большей степени. Отмеченные выше особенности в электрохимическом поведении магний-литиевых сплавов связаны со спецификой их структурного и фазового строения. В частности, избирательное растворение β -фазы, богатой литием [16], приводящее к защелачиванию приэлектродного слоя, может сказываться в дальнейшем на изменении условий образования пассивирующей пленки. Анализ раствора на содержание продуктов анодного растворения сплава МА 21 атомно-абсорбционным методом (Mg) и методом пламенной фотометрии (Li) при малых поляризациях ($E = -0.5$ В, $\tau = 30$ с) показал, что скорость растворения лития, в частности, в нитрат-фосфат-фторидном растворе, более чем в 10 раз превышает скорость, которую следовало бы ожидать, исходя из соотношения содержания лития и магния в сплаве.

Из сопоставления полученных результатов для электрохимического растворения магния с соответствующими данными для магний-литиевых сплавов типа МА 21 следует, что в целом для этих сплавов были отмечены те же закономерности, что и для чистого магния. Следовательно, в целом на кинетику растворения сплавов в исследованной области потенциалов наибольшее влияние оказывает его магниевая составляющая. Однако кинетика растворения сплава не определяется полностью наиболее коррозионностойкой составляющей. Электрохимическое растворение магния и магний-литиевых сплавов в фосфорнокислых средах характеризуются особой сложностью и своими специфическими особенностями, связанными с образованием пассивирующей пленки на поверхности данных объектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили выявить особенности коррозионно-электрохимического поведения магния и магний-литиевых сплавов типа МА 21 в нитрат-фосфатных раство-

рах ($0.34\text{M H}_3\text{PO}_4 + 0.17\text{M HNO}_3 + \text{NaOH}$, $\text{pH} = 2.7$) в присутствии фторид-ионов ($0.01 \div 0.08$ моль/л). Установленная специфика электрохимического поведения таких объектов в растворах умеренно кислых фосфатов обусловлена изменением состояния их поверхности, являющейся результатом сложного адсорбционно-химического взаимодействия с компонентами раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тимонова М. А., Кутайцева А. И., Оржиховская Л. Б., Кабанова Т. С. // Защита металлов. 1987. Т. 10, № 1. С. 53.
2. Дриц М. Е., Падышиков Е. М., Рохлин Л. П. Легкие сплавы, содержащие литий. М.: Наука, 1982. 92 с.
3. Афонин В. К., Ермаков Б. С., Лебедев Е. Л., Пряхин Е. И., Самойлов Н. С., Солнцев Ю. П., Шипица В. Г. Металлы и сплавы: справочник / под ред. Ю. П. Солнцева. СПб.: НПО «Профессионал»; НПО «Мир и семья», 2003. 1066 с.
4. Петрова Л. М., Красноярский В. В. // Защита металлов. 1987. Т. 23, № 3. С. 466.
5. Строганов А. И., Метелев Б. К., Кудрейко И. И., Животовская Г. П., Петров В. А., Чекрыгина Л. М., Башкова Л. В., Иванова М. Г. // Защита металлов. 1986. Т. 22, № 5. С. 785.
6. Козлова А. Н., Останина Т. Н., Рудой В. М., Умрилова Е. Н., Малков В. Б. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45, № 1. С. 103–107.
7. Поройкова В. С., Хранилов Ю. П., Соколова А. Г. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1964. Т. 7, № 5. С. 810.
8. Симаранов А. Ю., Соколова Т. И., Маршаков А. И., Михайловский Ю. Н. // Защита металлов. 1991. Т. 27, № 3. С. 403.
9. Дриц М. Е., Гурьев И. И., Елкин Ф. М., Трохова В. Ф., Бляблин А. А., Казаков А. А., Нарышкина Н. А. // Магниево-сплавовые / отв. ред. М. Е. Дриц. М.: Наука, 1978. С. 42.
10. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1989. С. 19.
11. Физико-химические методы анализа / под ред. проф. В. Б. Алексовенко. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1988. 138 с.
12. Флорианович Г. М. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1978. Т. 6. С. 136.
13. Флорианович Г. М. // Тр. Пятой сессии Международной школы «Инженерно-химическая наука для передовых технологий» / под ред. В. А. Махлина. М.: НИФХИ, 1999. Т. 1. С. 230.
14. Назаров А. П., Юрасова Т. А. // Защита металлов. 1996. Т. 32, № 1. С. 33.
15. Петрова Л. М., Красноярский В. В. // Защита металлов. 1987. Т. 23, № 3. С. 469.
16. Рохлин Л. Л. Магниево-сплавовые, содержащие редкоземельные металлы. М.: Наука, 1980. 190 с.