

ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ – АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

А.Ф. Алиев

Научно-исследовательский и проектно-изыскательский институт энергетики, г. Баку, Азербайджан

Поступила 15.03.2011 г.

Выявлена природа устойчивости алюминиево-магниевых материалов в водных средах при помощи Оже-и атомно-абсорбционной спектроскопии. Установлено, что в состав защитной пленки, образуемой на алюминиево-магниевом сплаве в морской воде, входят, наряду с алюминием и кислородом, также кальций, магний и углерод. В безнакипном режиме во внешних слоях пленки, состоящей из оксидов соединений кальция и магния, алюминий практически не обнаруживается. В процессе коррозии в раствор переходит в основном магний, а алюминий остается в оксидной пленке. Измерена толщина защитной пленки. Данные, полученные при спектральных исследованиях, согласуются с результатами электрохимических измерений в тех же условиях.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, атомно-абсорбционные спектры, водные растворы, коррозия металлов, Оже-спектры.

Введение. Алюминиевые конструкционные материалы находят все возрастающее применение в системах водяного охлаждения установок топливно-энергетической и других отраслей промышленности (конденсаторы, компрессоры, маслоохладители и др.). Использование теплообменников с алюминиевыми трубками в установках различного назначения вместо традиционно эксплуатируемых из медных сплавов позволяет существенно снизить капиталовложения и стоимость сооружений, так как удельный вес алюминия в три раза меньше меди, а теплопроводность – одного порядка с последней. Существенное снижение трудоемкости при монтажных и наладочных работах, а также достаточные механические свойства алюминиевых материалов позволяют применять их для теплообменных поверхностей.

Продукты коррозии алюминиевых материалов относятся к основным загрязняющим веществам, которые могут попадать вместе со сточными водами в открытые водоемы, способствуя гибели живых организмов. ПДК остаточного алюминия в промышленных сточных водах не

должна превышать 0,5 мг/дм³ [1]. При химических промывках теплообменного оборудования от накипи кислотными растворами образуется большое количество сточных вод, содержащих алюминий, которые также представляют экологическую опасность. Поэтому защита алюминиевых материалов от коррозии и накипеобразования (солеотложения) является, наряду с экономической, одной из важнейших задач охраны окружающей природной среды.

Вода, как известно, является коррозионно-активной средой для многих металлов и сплавов. Теплообменные же аппараты используются при контакте с водами широкого диапазона минерализации – от деминерализованной до морской. Степень агрессивности воды зависит от различных факторов и, в первую очередь, от ее физико-химического состава (суммарной минерализации, рН, жесткости, щелочности, содержания в ней кислорода, галогенидов, сульфатов), температуры, скорости движения и др. Поэтому для выяснения возможности широкого внедрения алюминиевых конструкционных материалов в качестве теплообменников было изучено коррозионно-электрохимическое поведение ряда алюминиевых сплавов, в частности АМг-3М (Mg – 3,2 – 3,8; Mn – 0,3 – 0,6; Si – 0,5 – 0,8 %, остальное – Al), в водах самого разнообразного состава, а также выявлено влияние на коррозию технологических параметров (температуры, скорости движения, условий теплопередачи и др.) и в ряде случаев разработаны эффективные способы защиты металлов [2, 3].

Для выяснения природы устойчивости от коррозии использовали спектральные методы. Оже-спектры [4 – 6] снимали на установке фирмы "Вариан" (США), атомно-абсорбционные спектры [7] – на приборе фирмы "Перкин-Эльмер" (США).

Разрешающая способность электростатического цилиндрического зеркального анализатора Оже-спектрометра в интервале энергии 0 ÷ 1000 эВ составляла 5 эВ. Режим при снятии Оже-спектров следующий: напряжение на электронной пушке – 3 кэВ, величина тока электронного пучка – 4 мкА, напряжение – 2 В, диаметр электронного пучка – 7 мкм. Послойный анализ поверхности образцов осуществляли с помощью периодической бомбардировки (травления) поверхности образца ионами аргона в таком режиме: напряжение на ионной пушке – 3 кэВ, величина тока эмиссии – 2 мА, диаметр ионного пучка – ~ 6 мкм. Рабочий вакуум в камере спектрометра при снятии Оже-спектров составлял $2,67 \cdot 10^{-6}$, при послойном анализе – $6,67 \cdot 10^{-3}$ Па. Приведенные профили распределения элементов были построены по следующим энергиям Оже-переходов: С (274 эВ), О (510 эВ), Al (68 эВ), Mg (45 эВ), Са (290 эВ).

При определении атомно-абсорбционным методом концентрации алюминия и магния в хлоридно-сульфатном растворе, в котором испытывали образцы сплава АМг3М, использовали пламя смеси воздуха с

ацетиленом (2300 °С – при определении магния) и пламя смеси закиси азота с ацетиленом (2900 °С – при определении алюминия).

Результаты и их обсуждение. Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов в водных растворах предопределяется наличием на их поверхности защитной оксидной пленки. Это подтверждается данными Оже-спектроскопического исследования сплава АМг3М, экспонированного в горячей (85 ± 5) °С искусственной морской воде ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Cl}^- = 5204$, $\text{SO}_4^{2-} = 3035$ мг/кг), исключающей накипеобразование [3].

В Оже-спектрах поверхности экспонированных в искусственной морской воде образцов имеются только линии алюминия и кислорода, соответствующие энергиям Оже-переходов 35 и 51 эВ (окисленный алюминий) и 510 эВ (кислород). Данные ионного травления (Ar) показывают, что пленка, образующаяся в горячей искусственной морской воде, намного толще, чем обычная воздушно-оксидная (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 сотен нанометров. Общим признаком водной и воздушной оксидных пленок является отсутствие в них магния.

В состав пленок, образующихся в естественной каспийской воде при (19 ± 2) °С, входят магний и кальций, а при достаточно длительной экспозиции образцов – и углерод. 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 линий алюминия, который фактически отсутствует в этой зоне и начинает обнаруживаться лишь после ионного травления в течение 1,5 – 3 мин. Следовательно, внешние слои пленки даже при 20 °С образованы соединениями магния и кальция (по-видимому, оксидами или гидроксидами); при достаточно длительной выдержке (см. рис. 2, б) в пленку, возможно, входят и карбонаты кальция и магния.

В горячей (85 ± 5 °С) природной морской воде соединения магния и кальция находятся в пленке также в безнакипных режимах – при подкислении воды ($5,5 \leq \text{pH} \leq 6,5$) (рис. 3) или добавлении к ней ПАВ [8]. 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 (примерно нескольких нанометров) осадки соединений магния и кальция из морской воды присутствуют на поверхности алюминиевых сплавов практически всегда. Толщина таких осадков, по меньшей мере, соизмерима с толщиной пленки оксида алюминия.

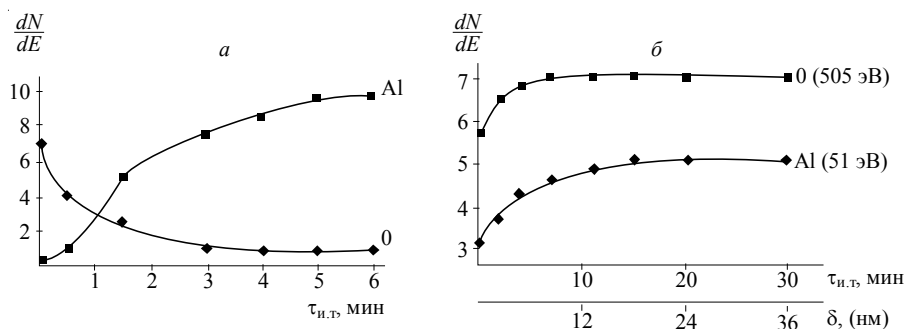


Рис. 1. Зависимость амплитуды Оже-сигнала ($\frac{dN}{dE}$, в условных единицах) от длительности ионного травления ($\tau_{и.т.}$) поверхности образца сплава $AlMg_3M$: а – с воздушно-оксидной пленкой; б – после экспозиции в течение 50 ч в искусственной морской воде при $85 \pm 5^\circ C$ (на второй оси абсцисс (б) нанесена расчетная толщина (δ) оксидной пленки).

Следует особо отметить изменение и самой оксидной пленки, наблюдаемое в искусственной морской воде. Гравиметрические измерения и определения количества растворившегося металла (алюминий и магний) проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

В контрольном опыте (анализ раствора, в котором коррозионные образцы не выдерживали) были получены фоновые концентрации $Al^{3+} - 0,15$ и $Mg^{2+} - 1,36$ мкг/см³. В коррозионных опытах минимальные концентрации этих ионов превышали фоновые значения почти в два раза.

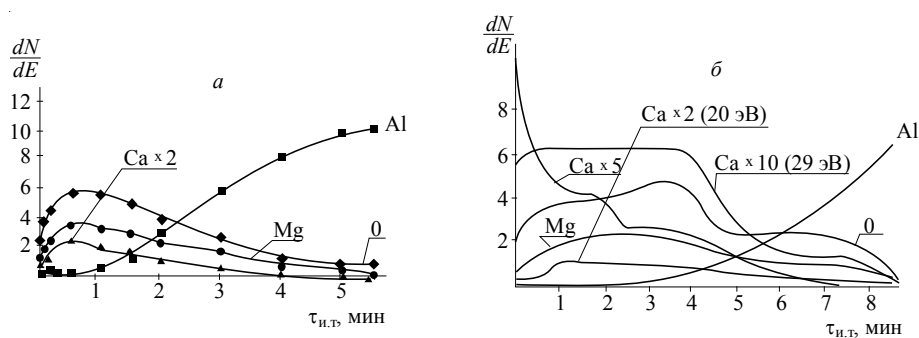


Рис. 2. Зависимость амплитуды Оже-сигнала от длительности ионного травления поверхности образца для сплава $AlMg_3M$ в морской воде при $20^\circ C$ после экспозиции в течение 25 (а) и 120 ч (б).

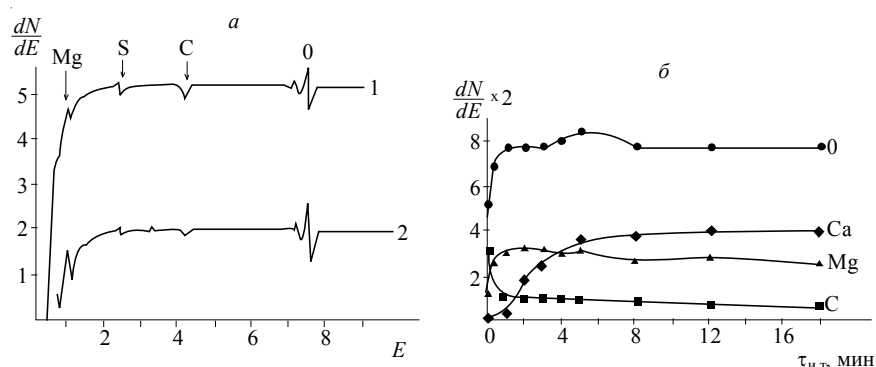


Рис. 3. Оже-спектры (а, схематическое) и зависимость амплитуды Оже-сигнала от длительности ионного травления (б) сплава АМгЗМ после экспозиции в течение 50 ч в подкисленной ($5,5 \leq \text{pH} \leq 6,5$) и упариваемой ($K_y \leq 2,5$) морской воде при $85 \pm 5^\circ\text{C}$ (K_y – коэффициент упаривания).

Толщину пленки определяли следующим образом:

$$\Delta m = m_k - m_{\text{ме}},$$

где Δm – изменение массы образца в результате коррозии, определяемое гравиметрически; m_k – масса кислорода в оксидной пленке; $m_{\text{ме}}$ – масса растворившегося металла (Al^{3+} и Mg^{2+}). Массу кислорода пересчитывали на AlOON и соответствующую толщину пленки на поверхности, причем плотность AlOON принимали равной $3,01 \text{ г/см}^3$.

Как видно из данных табл. 1, 2, в искусственной морской воде в условиях опытов ($T = (90 \pm 5)^\circ\text{C}$, $\text{pH} \sim 6,5$) часть окисленного металла в процессе коррозии переходит в раствор, часть же входит в состав оксидной пленки. Необходимо отметить, что фактически в раствор в основном переходит магний, а алюминий остается в оксидной пленке. Коэффициент селективности для магния (отношение содержания его в растворенных продуктах коррозии к содержанию в сплаве) составляет ~ 200 .

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

Таблица 1. Определение потерь массы и количества металлов в растворе (искусственная морская вода)

τ , ч*	Суммарная поверхность параллельных образцов, см^2	Δm	m_{Al}	m_{Mg}	$\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Mg}}} = \frac{m_{\text{Al}^+}}{m_{\text{Mg}}}$	m_k
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	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-3}$

* Продолжительность экспозиции.

Таблица 2. Расчетные данные о количестве поверхностного окисла (Al_2O_3 , искусственная морская вода)

τ , ч	Масса кислорода на 1 см^2	Масса Al_2O_3 на 1 см^2	Толщина пленки, нм
	г/см^2		
26	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	330
50	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	680
100	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	680

При увеличении продолжительности экспозиции от 26 до 100 ч толщина пленки возрастает более чем в два раза, что можно объяснить замедлением коррозии во времени. Приведенные данные согласуются с результатами электрохимических измерений в тех же условиях [2, 3, 9].

Выводы. Таким образом, в условиях эксплуатации алюминий-магниевого сплава в воде сохраняется его пассивное состояние, которое обеспечивается защитной оксидной пленкой, гораздо более толстой и плотной, чем на воздухе. Причем дополнительное защитное действие против депассивации оказывает осаждающийся на пленке слой соединений кальция и магния из воды. Выявленные изменения пленки с температурой и временем приводят к тому, что коррозионно-электрохими-

ческие характеристики сплава существенно улучшаются. Это и является причиной высокой устойчивости ряда алюминиевых сплавов (в частности, АМгЗМ) к общей и питтинговой коррозии.

Резюме. Виявлено природу стійкості алюміній-магнієвих матеріалів у водних середовищах за допомогою Оже-і атомно-абсорбційної спектроскопії. Встановлено, що до складу захисної плівки, утвореної на Al – Mg-сплаві в морській воді, входять, поряд з алюмінієм і киснем, також кальцій, магній і вуглець. В безнакіпних режимах в зовнішніх шарах плівки, що складається з оксидів сполук кальцію і магнію, алюміній практично не виявляється. У процесі корозії в розчин переходить в основному магній, а алюміній залишається в оксидній плівці. Виміряна товщина захисної плівки. Дані, одержані спектральними дослідженнями, узгоджуються з результатами електричних вимірювань в тих же умовах.

A.F. Aliyev

CHEMICAL EQUILIBRIUMS IN AQUEOUS SOLUTION OF THE SYSTEM - AN ALUMINIUM – MAGNESIUM ALLOYS: THE NATURE OF THE CORROSION RESISTANCE OF ALLOYS

Summary

It is determined that in addition to aluminum and oxygen, protective cover also includes calcium, magnesium and carbonate. In surface layers of cover, in non-scale regime, Al is not revealed, they are formed by superfine invisible precipitates of calcium and magnesium, containing in seawater. It is stated, that during the process of corrosion, mainly Mg passes into solution and Al remains 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.

Список использованной литературы

- [1] *ГОСТ 2874-82. Вода питьевая.* – М.: Изд-во стандартов, 1984.
- [2] *Алиев А.Ф. //Сб. тр. Междунар. конф. "Fizika-2005" (Баку, 7 – 9 июня 2005 г.).* – Баку, 2005. – С. 511 – 515.
- [3] *Алиев А.Ф. // Изв. АН Азербайджана, Сер. физ-мат. и техн. наук.* – 2006. – 26, №2 – С. 195 – 208.

- [4] *Taylor H.J.* Basic Auger concepts. – Los-Angeles: Varian AG, Palo Alto, 1970.– P. 98 –112.
- [5] *Henzel D.* *Angew. // Chem. Internat. Edit.*– 1970. – **9**, N 4. – P. 255 – 259.
- [6] *Черепин В.Т., Иващенко Ю.Н., Бурмака Л.С.* Электронная Оже-спектроскопия – метод исследования металлических поверхностей. – Киев: ИМФ АН УССР, 1973. – 143 с.
- [7] *Славин В.Н.* Атомно-абсорбционная спектроскопия. – Л.: Химия, 1971.– 195 с.
- [8] *Алиев А.Ф.* // Изв. АН Азербайджана, Сер. физ-мат. и техн. наук. – 2004. – **24**, №5 – С. 150 – 154.
- [9] *Алиев А.Ф., Фрейман Л.И.* // Защита металлов. – 1976. – №4 – С. 387 – 392.