

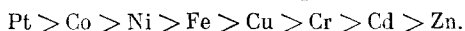
Н. Ф. ЛАНКО, Г. И. МОРОЗОВА

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ
С ВОДОРОДНОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ МНОГОФАЗНЫХ
МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

(Представлено академиком С. Т. Кишкиным 11 VII 1972)

Согласно современным представлениям о механизме электрохимической коррозии, катодные (восстановительные) и анодные (окислительные) реакции со статистической точки зрения могут протекать одновременно и независимо друг от друга на одном электроде или с частичной локализацией при наличии структурных или химических неоднородностей⁽¹⁾. Возможные каталитические катодные реакции, очевидно, протекают локально на каталитически активных фазах гетерофазных сплавов. Такими структурными составляющими могут быть включения легирующих элементов или примесей, нерастворимых в сплаве, а также фазы — химические соединения, которые содержат каталитически активные элементы.

Известно каталитическое действие некоторых металлов в контакте с растворами электролитов на образование молекулярного водорода через стадии адсорбции и рекомбинации его атомов. На связь каталитической активности с перенапряжением водорода на металлах указывал Г. Улиг⁽²⁾, А. Н. Фрумкин⁽³⁾ и др. Согласно⁽⁴⁾, элементы по убывающей каталитической активности можно поставить в ряд



Наиболее эффективными катализаторами реакции выделения водорода являются переходные элементы с малой дефектностью электронных d -оболочек VIIIA группы и медь, которая может быть отнесена к переходным металлам с заполненной d^{10} -оболочкой. Аналогичными каталитическими свойствами обладают элементы VIA группы (Cr, Mo, W), атомы которых имеют высокую устойчивость конфигурации электронов d^5 . Характерно, что металлы с высокой каталитической активностью — слабые гидрообразующие элементы и отличаются низкой растворимостью в них водорода^(5, 6).

Известно, что примеси Fe, Ni и Cu в магнии и его сплавах усиливают их саморастворение в водных растворах электролитов, в частности в водных растворах NaCl. Это выражается в понижении коррозионной стойкости магниевых сплавов и перенапряжения водорода. Содержание примесей в литейных магниевых сплавах ограничивают соответственно до 0,007—0,08% Fe, 0,001—0,01% Ni и 0,03—0,25% Cu в зависимости от легирования другими элементами (ГОСТ 2856—68).

Каталитическая активность элементов в значительной степени зависит от формы их существования и может быть стимулирована или подавлена образованием интерметаллидных фаз или твердых растворов другими легирующими элементами, выполняющими роль промоторов или каталитических ядов. Ранее нами были исследованы структура и количество фаз, содержащих железо, в сплавах систем Mg — Al, Mg — Mn, Mg — Al — Mn, приготовленных на техническом магнии, загрязненном 0,026% железа⁽⁷⁾. Примесь железа, превышающая его растворимость в магнии, присутству-

ст в нем в виде включений самостоятельной фазы α -Fe. Наличие таких включений вызывает сильное снижение коррозионной стойкости технического магния в водных растворах NaCl. Например, при содержании железа в магнии высокой чистоты 0,0015% скорость коррозии, определенная по количеству выделившегося водорода и потере веса, равна соответственно 0,018 см³/см²·час и 0,019 мг/см²·час, тогда как при содержании 0,026% железа скорость коррозии соответственно повышается до 0,75 см³/см²·час и 1,10 мг/см²·час. В сплавах, содержащих до 9,3% алюминия, железо образует интерметаллидные соединения с алюминием разной каталитической активности. Улучшение коррозионных свойств

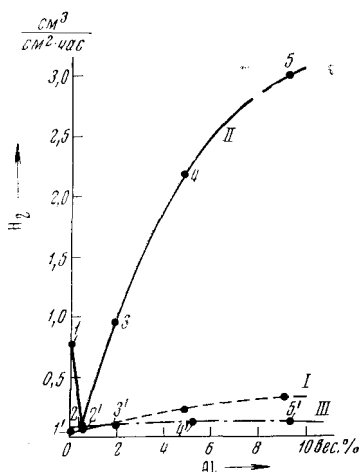


Рис. 1

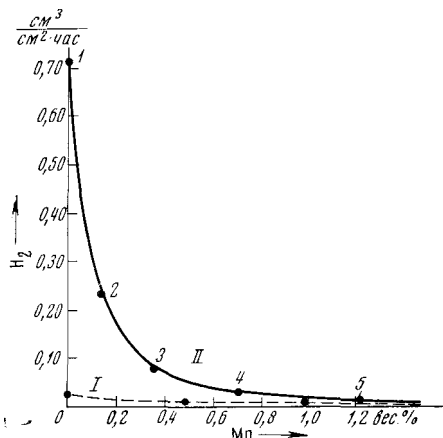


Рис. 2

Рис. 1. Коррозия магниевых сплавов в зависимости от содержания алюминия: I — сплавы, содержащие 0,0015% Fe; II — 0,025% Fe; III — 0,5% Mn; 0,025% Fe. В сплавах присутствуют фазы: I — α -Fe; 2 — FeAl; 3 — FeAl, Fe₂Al₅; 4 — Fe₂Al₅, FeAl; 5 — Fe₂Al₅, I' = β -Mn(Fe); 2' — β -Mn, AlMn; 3' — AlMn, Al₃Mn₅; 4' — Al₃Mn₃, AlMn; 5' — Al₈Mn₅

Рис. 2. Коррозия магниевых сплавов в зависимости от содержания марганца: I, II — то же, что на рис. 1. В сплавах присутствуют фазы: I, 2 — α -Fe(Mn); 3—5 — β -Mn(Fe)

наблюдается в сплаве, содержащем 0,42% алюминия, в котором образуется фаза FeAl. При содержаниях от 1,8 до 4,94% алюминия повышение скорости коррозии связано с образованием фазы Fe₂Al₅ наряду с фазой FeAl. Наихудшие коррозионные свойства проявляет сплав Mg — 9,3% Al, в котором обнаружено только одно железосодержащее соединение Fe₂Al₅ (рис. 1). При одинаковых количествах связанного железа (0,02%) в фазах α -Fe, FeAl, Fe₂Al₅ магниевых сплавов наибольшей каталитической активностью обладает соединение Fe₂Al₅, что можно объяснить дефектностью его кристаллической структуры (наличием значительного количества вакантных мест вдоль оси C ромбической решетки) (8). Характерно, что в сплавах, приготовленных на магнии высокой чистоты, при аналогичных содержаниях алюминия скорость коррозии уменьшается в 10—15 раз. С образованием фазы Fe₂Al₅, очевидно, связано промотирующее действие алюминия на коррозию железосодержащего магния. Алюминий, как известно, слабо растворяет водород и не образует устойчивых гидридов.

Роль каталитических ядов, наоборот, должны выполнять металлы с высоким химическим сродством к водороду и значительной растворимостью в них водорода. Это, прежде всего, переходные элементы с высокой дефектностью электронных d-оболочек IVA группы (Ti, Zr, Hf) и VA (V, Ta, Nb), а также элемент VIIA группы марганец.

Известна способность титана и циркония повышать коррозионную стойкость технических магниевых сплавов (9, 10). Можно предполагать

также аналогичное действие V, Ta и Nb, которые не применяются в настоящее время из-за технологической трудности их введения в магниевые сплавы. Элементы, повышающие коррозионные свойства магния и его сплавов (каталитические яды), отличаются слабым сродством к магнию и образуют химические соединения с легирующими элементами и примесями сплава (¹). Такие соединения слабо растворимы в жидком магнии, оседают на дно тигля при плавке и могут быть удалены из сплава.

Легирующее марганцем магния высокой чистоты слабо влияет на его коррозионную стойкость, но оказывает весьма сильное действие на коррозию железосодержащего магния, являясь каталитическим ядом (рис. 2). Отравляющее действие марганца проявляется в результате образования в магниевых сплавах фаз на основе твердых растворов $\text{Mn}-\text{Fe}$: $\alpha\text{-Fe}(\text{Mn})$, $\beta\text{-Mn}(\text{Fe})$.

В сплавах системы $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Mn}$ при содержании примеси железа 0,025 %, алюминия в пределах 0,42—9,3 %, марганца в пределах 0,43—1 % железо растворено в фазах $\beta\text{-Mn}$, Al_8Mn_5 , AlMn . Примесь железа в этих соединениях теряет свою каталитическую активность независимо от кристаллической структуры и количества марганецсодержащих фаз.

Фазы, являющиеся активными катализаторами процессов растворения гетерофазных сплавов, в условиях саморастворения или поляризации находятся в особом каталитическом состоянии в отличие от активного или пассивного состояния других структурных составляющих. Каталитическое действие фаз может быть усилено в процессе анодной поляризации, что выражается в ускорении саморастворения (отрицательный дифференциальный эффект).

Авторы выражают благодарность И. Ю. Мухиной за предоставление материалов для фазовых исследований и результатов коррозионных испытаний.

Поступило
11 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Я. М. Колотыркин, В. М. Новаковский, Г. М. Флорпанович, Защита металлов, 4, 6, 620 (1968). ² Г. Улиг, Химия поверхности и ее роль в катализе, Сборн. статей, ИЛ, 1960, стр. 429. ³ А. Н. Фрумкин, В. С. Багодский и др., Кинетика электродных процессов, М., 1952, стр. 154. ⁴ S. Katz, G. B. Kistiakovskiy, R. T. Steiner, J. Am. Chem. Soc., 71, 6, 2258 (1949). ⁵ Т. В. Симонишвили, ДАН, 196, № 3, 645 (1971). ⁶ Н. А. Галактионова, Водород в металлах, 1967. ⁷ Н. Ф. Лашко, Г. И. Морозова и др., Металлы, 4, 496 (1971). ⁸ D. W. Mitchell, Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., 175, 570 (1948). ⁹ О. Н. Подвойская, Литейные магниевые сплавы с повышенной устойчивостью против коррозии, в. 31, 1937. ¹⁰ В. В. Романов, Коррозия магния, Изв. АН СССР, 1961, стр. 22. ¹¹ Физико-химические методы фазового анализа сталей и сплавов, под ред. Н. Ф. Лашко, 1970, стр. 365.