

Є. Є. ЧЕРКАШИН та Є. І. ГЛАДИШЕВСЬКИЙ

#### ХІМІЧНА АКТИВНІСТЬ СТОПІВ АЛЮМІНІЮ З МАГНЕІМ

Хімічна, фізична та електрохімічна теорії дають ряд рівнянь, які повинні характеризувати хімічну активність металів та стопів (1, 2, 11, 12, 13). Рівняння ці мають обмежене застосування у практиці в зв'язку з великою кількістю величин, що експериментально не визначаються або визначаються лише в процесі самої реакції металу чи стопу. Робочої формулі, за якою могли б визначати активність металів та стабільність стопів, немає. Тому доводиться досліджувати хімічну активність металів та стопів експериментальними методами.

Одним з таких методів є дослідження хімічних властивостей стопів та порівняння їх з діаграмами стану. Пристосованість методу на ряді прикладів показав Гурович (3, 4).

Відомо, що між хімічними властивостями металів та стопів і їх потенціалами в якому-небудь корозійному середовищі існує означена залежність. Потенціали, в свою чергу, пов'язані з діаграмами стану. Тому дослідження хімічної активності стопів в порівнянні з їх діаграмами стану цілком відповідає цим вимогам.

Першими значними і систематичними дослідженнями в цій галузі були відомі роботи Таммана (1) по вивченню хімічної активності твердих розчинів, в яких встановлено певування меж захисної дії.

Тверді розчини найбільш детально вивчені на корозію, тому що вони широко застосовуються технікою. Характер зміни хімічної стійкості неоднорідних двофазних сполів та обліво хімічна активність інтерметалічних сполук ще зовсім мало досліджено.

Існування зв'язку між діаграмою стану тої чи іншої біварної системи та корозійними властивостями стопів можна показати на таких прикладах:

Скорчелетті (5), досліджуючи хімічну активність системи Sn—Zn в 5-процентному  $\text{NaOH}$  та 0,1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , встановив, що евтектика в обох випадках дає мінімум корозійних втрат. Гурович (4) знайшов, що в системі Zn—Mg мінімальна хімічна активність у відношенні до 1-процентного розчину  $\text{HCl}$  лежить в області хімічної сполуки  $\text{MgZn}_2$  та

цинку. Знайдена Гуровичем низька хімічна активність при 25—35% Zn не пов'язана з наведеною ним діаграмою стану. На основі проведеного дослідження хімічної активності Гурович робить висновок, що в цій області діаграми повинна існувати якась гомогенна фаза, не знайдена ще іншими методами дослідження. Гарбунов (4) досліджував корозійні властивості стопів системи Zn—Cd в кислотах. Він встановив, що стопи евтектичного складу мають мінімальну хімічну активність.

Нашим завданням було дослідити хімічну активність стопів бінарної системи Al—Mg.

Вивчення фаз, що утворюються компонентами цієї системи, цікаве з теоретичної точки зору, тому що Al і Mg стоять поруч в періодичній системі елементів та близько в ряді напруги. Ця система надзвичайно важлива практично. Вона визначає технологічні властивості більшості легких стопів типу дюралю та електрону.

Дослідження корозійних властивостей стопів системи Al—Mg в NaCl проводилося Ріммером (9). Він встановив, що евтектика з боку магнію має максимальну хімічну активність, а хімічна сполука ( $\gamma$ -фаза) покращує антикорозійні властивості стопів. Інші автори проводили дослідження цієї системи у нас і за кордоном лише на твердих розчинах з метою вивчення корозії.

Дослідження Ріммера не відбуває зв'язку хімічної активності з усією діаграмою стану. Це можна пояснити природою хімічного реагенту NaCl, в якому кородують тільки стопи, багаті магнієм.

З метою підбору хімічного реагенту, який міг би найбільш чітко виявити зв'язок між хімічною активністю і діаграмою стану системи Al—Mg, було попередньо якісно досліджено хімічні реакції алюмінію, магнію і  $\gamma$ -фази в HCl,  $H_2SO_4$ , KOH та  $NH_4Cl$  різних концентрацій. Виявилося, що для нашої мети найкращим є 1 N розчин HCl, тому що він помітно взаємодіє з обома компонентами системи та з  $\gamma$ -фазою. Концентрація 1 N дозволяє кількісно дослідити всі стопи системи Al—Mg протягом невеликого часу (3—5 годин). При більших концентраціях HCl дуже активно реагує зі стопами, багатими магнієм, а при менших концентраціях слабо реагує зі стопами, багатими алюмінієм, і тому важко кількісно прослідкувати цей процес. Сульфатна кислота надто повільно взаємодіє з алюмінієм та зі стопами, багатими алюмінієм. Калій-гідроксид зовсім не взаємодіє з  $\gamma$ -фазою та магнієм. Амоній-хлорид, навпаки, не взаємодіє з алюмінієм.

Для дослідження хімічної активності були витоплені стопи, склад яких наведено в таблиці 1-й. Вихідним матеріалом для вказаних стопів служив Al з вмісткістю 0,21% Si і 0,08% Fe та рафінований Mg. Важке виготовлення стопів,

на, що вказують дослідники, які вивчали цю систему, обумовлюється великою швидкістю окисдації компонентів. Для виявлення найкращих умов топлення проведено спроби різними методами: без захисту, у вакуумі, в атмосфері нейтрального газу і під флюсом. Контроль якості одержаних стопів методом мікроструктури виявив, що топлення під флюсом найкраще захищає стоп від окисдації. Стопи, наважкою в 10 г одержувались в електричній печі опору в фарфорових тиглях під флюсом  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  складу евтектики. Флюс цей виявився кращим за карналіт, який в зв'язку з великою питомою вагою перемішувався з металом і розбивав його на дрібні корольки. До флюсу додавалось невелику кількість  $\text{CaF}_2$  з метою зниження властивості магнію утворювати смульсію зі шлаком (10). Розтоп, температура якого контролювалася термопарою, піддавався кристалізації, в друге столовався і при температурі на  $10-15^\circ$  вищій за точку топлення натягувалися палички в скляні трубки діаметром 7-10 мм, покриті тонким шаром кіплю для легкого відривання палички. Такий спосіб топлення та натягування паличок дозволяє одержувати рівномірні зразки, без раковин та шлакових включень.

Гомогенізація стопів проводилася протягом 18 годин при температурі  $410-420^\circ$  (на  $20-30^\circ$  нижче від найбільш легко-плавкої евтектики) з дальшим повільним охолодженням протягом 80 годин до кімнатної температури. Стопи запаювалися в скляні трубки під вакуумом  $10^{-3}$  мм ртутного стовпа та поміщалися в шахтну піч. Вибраний час гомогенізації виявився достатнім для встановлення рівноважного стану, тому що повторна гомогенізація тих самих стопів не виявила різниць в хімічній активності.

Для деяких границь фаз в системі  $\text{Al}-\text{Mg}$  в літературі не однакові дані. Щоб точно характеризувати виплавлені зразки, проведено мікроструктурний аналіз. Границі фаз на діаграмі стану рис. 2, нанесені за нашими даними, виявляють більш-менш добру погодженість з діаграмою, що наводиться у Хансена (6).

З багатьох кількісних методів, що застосовуються на практиці для вивчення швидкості корозії, вибрано дослідження по кількості виділеного водню. Метод цей має ряд переваг над іншими (ваговим, аналітичним, механічним, електричним, оптичним). Він дозволяє одержати повну криву корозія — час від одного зразка. Метод цей також характеризується великою чутливістю.

Реакцію стопу з  $\text{HCl}$  проводилося в термостаті при  $25^\circ \text{C}$  в приладі, що дозволяє вимірювати кількість виділеного водню за допомогою води, яка виливалася з аспіратора. Прилад цей незначно відрізняється від приладу, яким користувалися Розенфельд і Акімов (7).

Особливу увагу було приділено об'єктові дослідженням з гомогенізованих паличок виготовлялися зразки циліндричної форми з площею основи в  $0,7-1 \text{ см}^2$  та висотою 1,5 см. Корозії піддавалася лише одна площа основи, діаметр якої вимірювався з точністю до 0,01 мм в трьох різних напрямках. З середнього діаметру вичислялася робоча площа. Вона відшліфувалася на шліфувальному папері 0000 та контролювалася мікроскопічним дослідженням. Зразок закріплювався на підставці та запарафіновувався, за винятком робочої площини. Перед зануренням в реакційний посуд поверхня зразка промивалася ефіром від слідів парафіну, замазки та інших забруднень.

Кількість води в  $\text{см}^3$ , що витіснялася воднем, виділеним при реакціях стопів з  $\text{HCl}$ , вимірювалася бюреткою з точністю до  $0,1 \text{ см}^3$  через 5, 10, 20, 40 хвилин та через 1, 2, 3, 4, 5 годин від початку дослідження. Стопи, багаті магнієм, в зв'язку з їх великою хімічною активністю досліджувались не більше однієї години. Стоп № 18, що відповідає 70 ваговим процентам магнію, досліджувався на трьох зразках для перевірки збіжності результатів та перевірки якості гомогенізації. Результати цього дослідження даються діаграмою (рис. 1).

З графіка бачимо, що нова плавка, як і додаткова гомогенізація (ще 18 годин при  $420^\circ\text{C}$  з повільним охолодженням до кімнатної температури), не впливає на хімічну активність стопу. Дослідження це проводилося на стопі № 18 в зв'язку з вказівками Акімова (7), що в двофазній області стопи розкидають точки при поновленому топленні та при інших умовах гомогенізації. Результати проведеного контрольного дослідження виявили добру погодженість в хімічній активності між всіма трьома зразками.

Результати дослідження хімічної активності наводяться в таблиці 1-й.

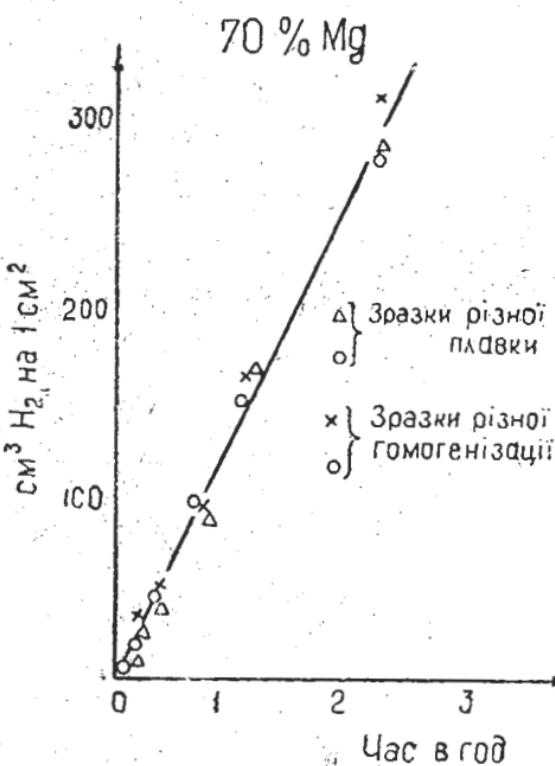


Рис. 1

Таблиця 1

результати дослідження хімічної активності

№ зраз- ків	% Mg по синтезу	Мікроструктура	Кількість см <sup>3</sup> водню на см <sup>2</sup> поверхні						
			час 5 хвилин	10	20	40	1 година	2	3
1	0	—	0,1	0,8	1,1	2,0	2,8	4,9	6,9
2	2	$\alpha + \beta$	0,8	1,5	3,7	5,5	9,3	15,0	21,5
3	5	$\alpha + \beta$	1,3	3,1	7,1	17,2	28,1	59,1	87,8
4	10	$\alpha + \beta$	1,5	2,6	4,7	13,2	24,0	55,0	88,1
5	20	$\alpha + \beta$	1,6	3,3	5,8	15,2	27,4	65,3	101,6
6	30	$\alpha + \beta$	1,4	2,4	5,0	22,2	52,5	147,0	245,0
7	35	$\beta$	0,4	0,8	1,1	3,7	11,2	22,4	29,2
8	35,5	$\beta$	0,6	1,2	2,9	4,3	5,7	16,9	39,3
9	36	$\beta$	0,3	0,6	1,5	2,7	4,9	9,8	21,1
10	37	$\beta$	0,4	0,9	1,4	2,1	3,5	17,9	—
11	40	$\beta + \gamma$	1,3	2,3	9,7	26,6	42,4	108,8	176,6
12	45	$\beta + \gamma$	1,4	3,2	11,8	40,6	69,3	139,7	216,7
13	50	$\gamma$	0,5	1,6	3,8	9,4	18,5	46,3	76,5
14	54,5	$\gamma$	1,2	3,8	6,2	10,7	18,2	41,7	76,6
15	56	$\gamma$	1,7	2,4	4,6	10,7	17,7	43,3	69,9
16	60	$\gamma + \delta$	1,6	4,5	13,3	33,4	54,2	122,0	181,0
17	65	$\gamma + \delta$	5,9	13,9	32,3	71,0	109,8	231,4	351,7
18	70	$\gamma + \delta$	8,3	22,6	39,8	81,6	171,3	296,0	—
19	80	$\gamma + \delta$	18,2	43,2	91,7	130,3	279,0	—	—
20	90	$\gamma + \delta$	59,3	129,2	267,5	—	—	—	—
21	96	сліди $\gamma$	87,2	193,0	356,5	—	—	—	—
22	98	$\delta$	77,6	162,2	319,7	—	—	—	—
23	100	—	51,7	226,5	425,8	—	—	—	—

Розчинення металу проходить спочатку повільно, далі ускороється і приймає величину, яка відповідає встановленому рівноважному процесові. Тому що швидкість хімічної взаємодії для рівноважного процесу зображується прямими лініями, було можливим характеризувати швидкість корозії кутом підйому прямолінійних ділянок кривих корозії.

Кути нахилу прямолінійних ділянок кривих швидкостей корозії наносилися на діаграму в залежності від складу досліджуваних стопів. Одержаній графік (рис. 2) характеризує

нам хімічну активність алюміній-магнієвих стопів і дозволяє порівняти її з діаграмою стану. Чистий алюміній значно менше хімічно активний, ніж чистий магній. Від добавки магнію хімічна активність твердого  $\alpha$ -розділу збільшилась не-значно. Як тільки в стопі з'явилася друга  $\beta$ -фаза (зразок 3), хімічна активність стопу збільшилась. Для двофазної області згідно з теорією мікроелементів слід було чекати криву з максимумом посередині (8). Одержанана крива вказує, що функціонування гальванічних елементів для  $\alpha + \beta$ -області не є вирішальним для хімічної

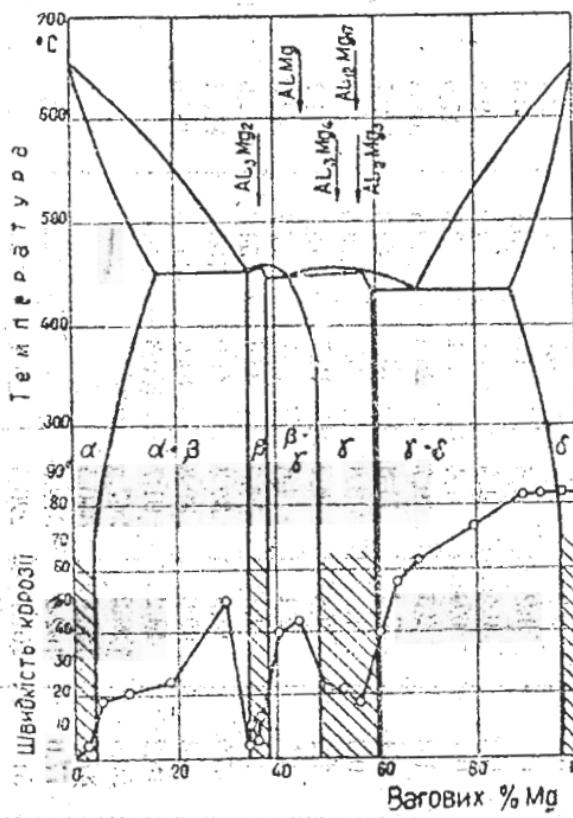


Рис. 2.

активності. Невелика різниця потенціалів  $\alpha$ -та  $\beta$ -фаз (14) внаслідок поляризації швидко знижується до нуля.

Стопи 7, 8, 9, 10, що відповідають  $\beta$ -фазі, та стопи 13, 14, 15, що відповідають  $\gamma$ -фазі, виявляють значно нижчу хімічну активність, ніж сусідні їм склади. Стопи 11, 12, що лежать в двофазній  $\beta + \gamma$ -області, виявляють посилену хімічну активність. Хімічна активність  $\gamma + \delta$  двофазної області збільшується швидко до евтектики, а далі підходить більш повільно до активності  $\delta$ -твірдого розчину та чистого магнію. Швидке збільшення хімічної активності до евтектики вказує на означену роль для  $\gamma + \delta$ -області при хімічній взаємодії гальванічних елементів. Далі вже збільшується лише

кількість анодів, густота струму "на анодах зменшується і збільшення швидкості корозії поступово зменшується.

Таблиця 2

№ стопу	% Mg по синтезу	Мікро- структур	Темпера- тура по- чатку затверді- вання	Темпера- тура кінця затверді- вання	Темпера- тура криста- лізації евтек- тики	Час крис- талізації евтек- тики в сек.
1	40	$\beta + \gamma$	449	449	—	—
2	45	$\beta + \gamma$	453	450	—	—
3	48	$\gamma$	456	453	—	—
4	50	$\gamma$	458	455	—	—
5	52,5	$\gamma$	458	457	—	—
6	53,5	$\gamma$	458	457	—	—
7	$Al_3Mg_4$	$\gamma$	457	456	—	—
8	$Al_{12}Mg_{17}$	$\gamma$	456	456	—	—
9	$Al_2Mg_3$	$\gamma$	454	451	—	—
10	60	$\gamma + \delta$	448	—	436	24
11	65	$\gamma + \delta$	441	—	437	93
12	70	$\gamma + \delta$	447	—	436	127

Результат проведенного дослідження показує, що хімічна активність стопів чітко відбиває діаграму їх стану.

Дальше детально досліджено хімічну активність  $\gamma$ -фази алюміній-магнієвих стопів у відношенні до  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  та  $NH_4Cl$ . Одержано 12 стопів, склад яких по синтезу наводиться в табл. 2-їй. Можливість одержання стопів по синтезу для цієї системи доводиться в роботах Курнакова і Міхєвої (8). Стопи одержано в умовах, зазначеніх раніше, при на-  
важках в 20 г. При одержуванні стопів проведено їх термічний та мікроструктурний аналіз з метою повної характеристики витопленних зразків. Результати термічного аналізу даються в таблиці 2-їй та на рис. 3.

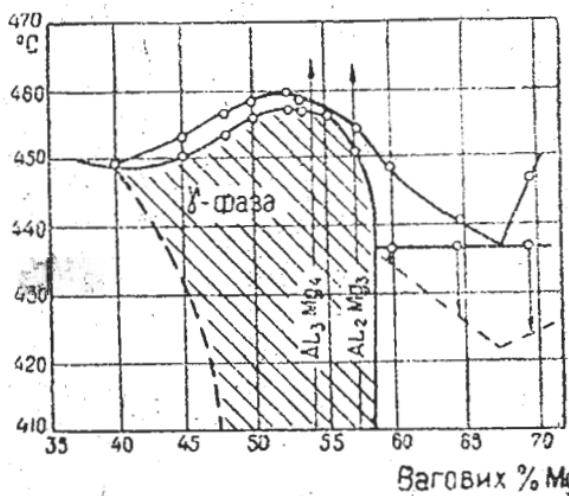


Рис. 3.

Хімічна активність в 1 N HCl при 25° вивчалася так, як при стопах всієї системи. Результати дослідження наводяться кривими корозія — час (рис. 4) і графіком хімічна активність — склад (рис. 5).

Вивчення проведено на двох зразках різної гомогенізації для кожного стопу. Перші зразки гомогенізувалися 18 годин при 400°C і повільно охолоджувалися до кімнатної температури протягом 20 годин. Другі зразки гомогенізувалися ще

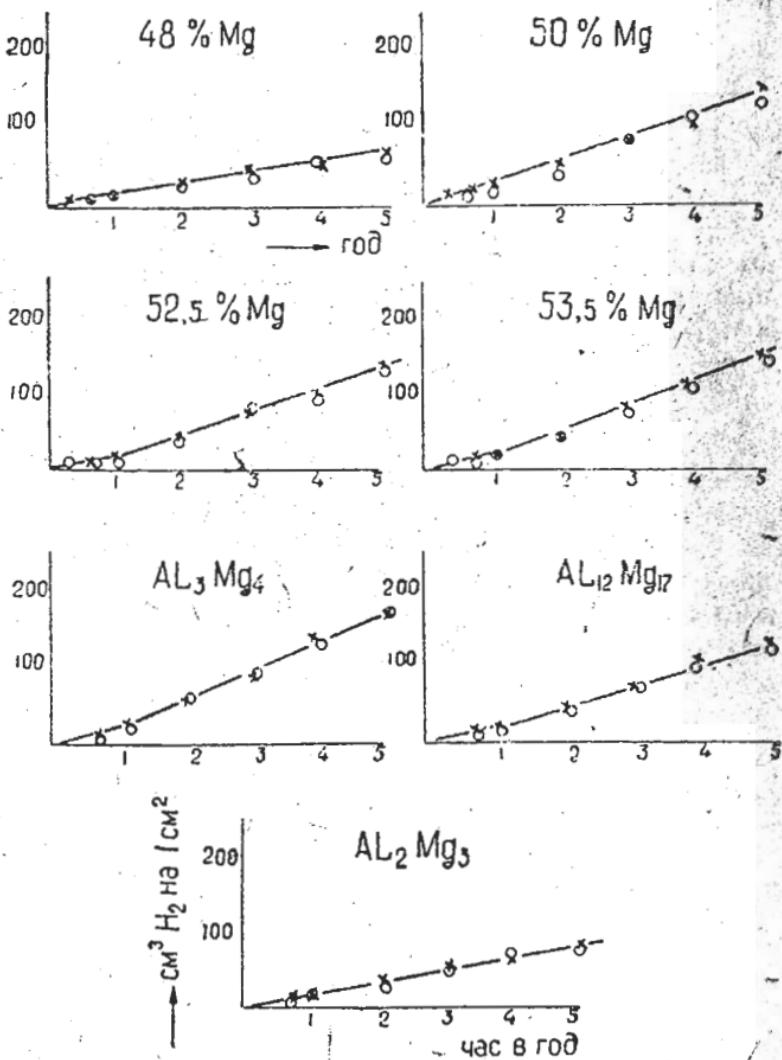


Рис. 4.

раз 18 годин при 400°C з повільним охолодженням до кімнатної температури. Дані обох досліджень показують добру збіжність результатів (рис. 4).

Хімічна активність γ-фази у відношенні до 1 N розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вивчалась при 25° С. Розчин H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — хімічний реагент

Таблиця 3 |

№ стопу 1	$\% \text{ Mg}$ по синтезу	Кількість см3 в однію на 1 см2 поверхні									
		Час від початку дії		40		1 година		2		3	
		5 хвилин	10	20							
1	40	0,6	1,1	1,9	3,0	4,1	9,6	16,0	24,5	35,0	
2	45	0,5	1,7	2,1	3,2	6,9	15,0	23,7	33,1	49,6	
3	48	0,2	1,2	3,1	4,0	5,3	8,0	11,8	18,3	20,5	
4	50	0,7	1,3	2,9	4,5	6,7	12,9	20,9	30,5	39,6	
5	52,5	0,9	1,3	2,0	3,4	5,8	13,5	22,5	25,0	32,2	
6	53,5	0,4	1,1	2,0	3,4	4,9	10,5	18,3	26,8	—	
7	$\text{Al}_3\text{Mg}_4$	0,9	1,8	2,7	4,8	—	13,9	22,8	33,4	44,0	
8	$\text{Al}_2\text{Mg}_{17}$	0,9	1,3	2,2	3,7	5,7	12,6	20,7	31,2	42,0	
9	$\text{Al}_2\text{Mg}_3$	1,1	2,0	3,2	5,7	8,0	16,1	24,0	31,8	41,4	
10	60	0,4	1,4	4,3	10,1	19,7	43,3	68,8	94,8	110,9	
11	65	2,9	5,5	—	28,9	44,6	93,1	140,0	193,5	248,1	
12	70	3,5	8,1	18,4	38,9	60,6	127,8	196,7	271,0	332,2	

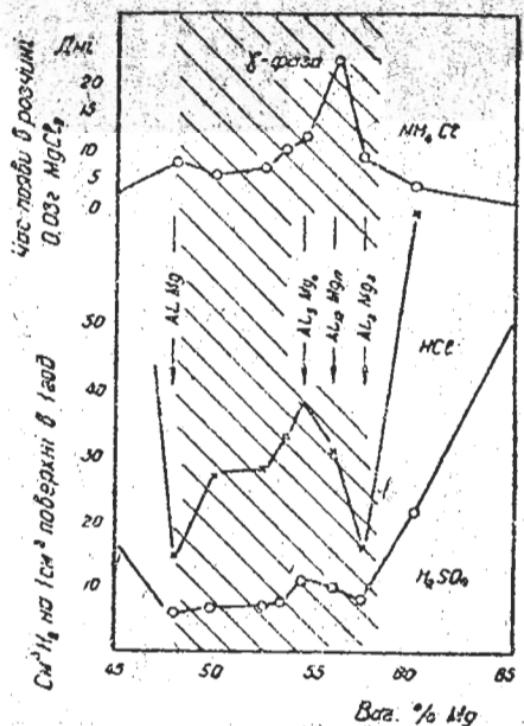


Рис. 5.

слідження по кількості виділеного водню виявилось незручним, тому що реакція проходить з виділенням двох газів, причому один з них в значній мірі залишається в розчині. Швидкість реакції визначалася кількісно аналізом проби розчину. Аналітично визначався час, потрібний для появи зафіксованої кількості магнійхлориду в розчині за допомогою О-Р-дігідрокса-зо-Р-нітробензолу. Точність такого методу виявилася достатньою в зв'язку з великими різницями в хімічній активності окремих стопів, що бачимо на наведеному графікові (рис. 5).

який не в однаковій мірі є активним у відношенні до алюмінію і до магнію. Ця властивість хімічного реагента дозволяє розглядати алюміній як більш благородний компонент. Результати дослідження наводяться в табл. 3-ї. Крива хімічна активності склад дається на рис. 5.

Реакції  $\gamma$ -фази з водними розчинами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  є дуже цікавими в зв'язку з тим, що лише один компонент системи (магній) взаємодіє з цим реагентом. Реакція проходить з виділенням водню та амоніаку і спостерігається розсипання стопу на дрібні частинки з легким потріскуванням. До-

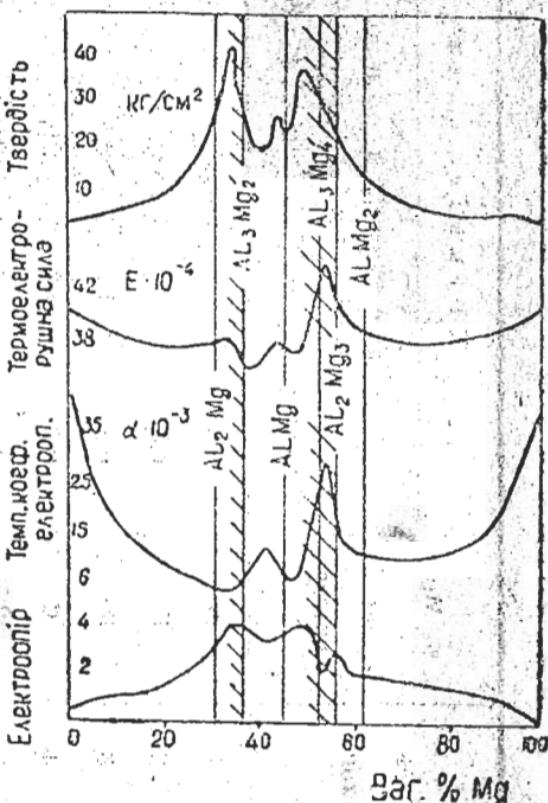


Рис. 6.

Проведені дослідження хімічної активності  $\gamma$ -фази говорять про існування в границі  $\gamma$ -фази максимума хімічної активності для  $HCl$  і  $H_2SO_4$ , при 55 вагових процентах магнію та мінімуму для  $NH_4Cl$  при 57 вагових процентах магнію. Точки ці близькі до стехіометричного складу  $Al_3Mg$  і  $Al_{12}Mg_{17}$ . Подібні максимуми були одержані для інших кривих властивостей в границях  $\gamma$ -фази, для кривих електроопору, термічного коефіцієнта електроопору, термоелектрорушенії сили (8), (див. рис. 6).

### В И С Н О В К И

1. Хімічна активність чітко відбувається на діаграму стану системи алюміній-магній.

2. Порівнянням мікроструктурного методу фізико-хімічних досліджень та досліджень хімічної активності показано, що хімічна активність може служити в деяких випадках методом встановлення границь фаз.

3. Алюміній-магнієві стопи є максимально стійкими у відношенні до 1N  $HCl$  в області твердого  $\alpha$ -розчину та в області гомогенних  $\beta$ - і  $\gamma$ -фаз.

4. Досліджено хімічну активність  $\gamma$ -фази у відношенні до 1N  $HCl$  та до 1N  $H_2SO_4$  та 10%  $NH_4Cl$ . В перших двох реагентах встановлено максимальну хімічну активність при 55 вагових процентах магнію. Відносну величину максимуму хімічної активності у випадку розчину  $H_2SO_4$  знайдено меншою, ніж у випадку розчину  $HCl$ . При реакціях з 10% розчином амоній-хлориду знайдено максимум хімічної стійкості при 57 вагових процентах магнію.

5. Дослідження хімічної активності стопів (особливо однієї гомогенної фази) ставить перед дослідниками важливу умову — користування максимально чистими металами. Тому бажаним було б уточнити результати та продовжити дослідження на більш чистих компонентах.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Таммін Г. Металловедение, ОНТИ (1935).
2. Еванс. Коррозия металлов, Цветметиздат (1932).
3. Труды второй конференции по коррозии металлов, т., Изд. АН СССР (1940).
4. Гурович Е. И. Известия АН СССР, отд. Хим. наук. 6, 929 (1940).
5. Скорчелетти В. В. и Шултин. А. И. Химическое разрушение металлов.
6. Хансен Р. Н. Структуры бинарных сплавов, ГНТИ (1941).
7. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов (1945).
8. Курнаков Н. С. и Мухеева В. И. Известия сектора физ.-хим. анализа (1936).

9. Риммер Б. И. Изв. АН СССР, № 10, 1399 (1935).
  10. Кремнев Л. Я. Жур. прикл. химии, т., вып. 4, 363 (1946).
  11. Wagner C. Chemische Reaktionen d. Metalle, H. d. Metallphysik. B. I, т. II.
  12. Palmaer W. Ztschr. phys. Chemie, 56, 689 (1906).
  13. Centnerschweig H. u. Straumanis. Ztschr. phys. Chemie, 128, 369 (1927).
  14. Brzozowski W. Zasady metalografii.
- 

Е. Е. ЧЕРКАШИН и Е. И. ГЛАДЫШЕВСКИЙ. ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С МАГНИЕМ

Резюме

1. Исследованы химические свойства сплавов Al—Mg. Полученная кривая химических реакций сплавов с HCl достаточно хорошо согласуется с диаграммой состояния.
2. Исследование химических реакций системы Al—Mg показало возможность применения химических реакций как свойства в физико-химическом анализе.
3. Сплавы этой системы максимально стойкие по отношению к 1N раствора HCl в области гомогенных фаз.
4. Исследованы химические свойства  $\gamma$ -фазы по отношению к 1N раствора HCl, 1N раствора  $H_2SO_4$  и 10%  $NH_4Cl$ . В первых двух реагентах установлена максимальная химическая активность при 55 весовых процентах магния. Относительная величина максимума в случае раствора  $H_2SO_4$  оказалась меньшей, чем в случае раствора HCl. При реакциях с 10% раствором хлористого аммония установлен максимум химической стойкости при 57 вес. процентах магния.

Кафедра общей и неорганической химии.  
Работа поступила в апреле 1947 г.

---