

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 669.017:620.197

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НАТРИЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ  
АЛЮМИНИЕВОГО ПРОВОДНИКОВОГО СПЛАВА AlTi0.1,  
В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

© 2023 г. И. Н. Ганиев<sup>а, \*</sup>, Г. М. Рахматуллоева<sup>б</sup>, Ф. Ш. Зокиров<sup>с</sup>, Б. Б. Эшов<sup>б</sup>

<sup>а</sup>ГНУ “Институт химии им. В.И. Никитина” НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

<sup>б</sup>ГНУ “Центр исследования инновационных технологий” НАН Таджикистана, Душанбе, Таджикистан

<sup>с</sup>Таджикский технический университет им. М.С. Осими, Душанбе, Таджикистан

\*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 30.06.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 31.10.2022 г.

Приведены результаты экспериментального исследования влияния натрия на анодное поведение алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде электролита NaCl. Исследования проведены потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2 мВ/с. Показано, что модифицирование натрием алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 способствует смещению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений. Скорость коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 при модифицировании 0.01–0.5 мас. % натрием снижется на 10–20%. От концентрации хлорид-иона, в электролите NaCl отмечено рост скорости коррозии сплавов и смещение в область отрицательных значений величины электрохимических потенциалов.

*Ключевые слова:* алюминиевый сплав AlTi0.1, натрий, потенциостатический метод, стационарный потенциал, потенциал коррозии, скорость коррозии, электролит NaCl

DOI: 10.31857/S0044185623700432, EDN: YPLXBM

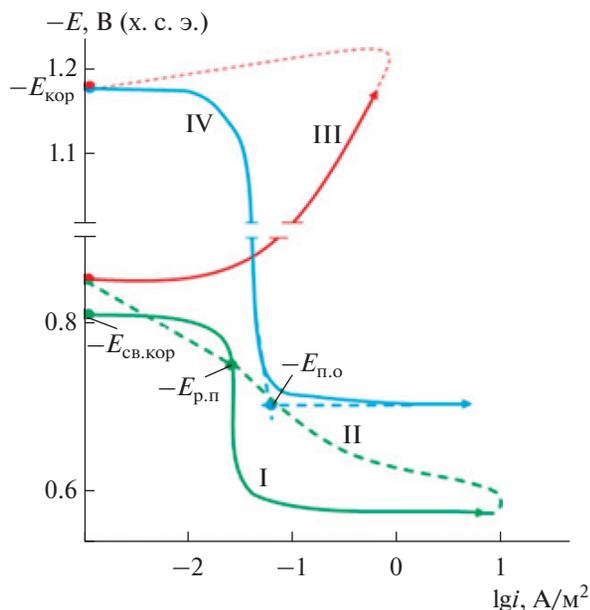
## ВВЕДЕНИЕ

В большинстве случаев в электротехнике использование алюминия в качестве проводника затруднено, а часто и просто невозможно из-за его низкой механической прочности. Упрочненный холодной деформацией проводниковый алюминий теряет свою прочность при температурах около 100°C. Повышение механической прочности алюминия возможно за счет введения легирующих добавок, т.е. создания сплавов. В таком случае механическая прочность возрастает, вызывая заметное снижение электропроводности [1].

Влияние различных легирующих элементов на электропроводность и прочность алюминия показали, что наибольший рост твердости отмечается при введении малорастворимых легирующих элементов типа: Fe, Zr, Mn, Cr, Ti, Ca и Mg. Эти элементы существенно отличаются по атомным диаметрам от алюминия. Так как электропроводность является основным параметром проводникового материала, то легирующие элементы следует выбирать с учетом их влияния на изменения электропроводности [1].

В настоящее время существует несколько теорий модифицирования, однако нет единого мнения в решении этой проблемы применительно к алюминиевым сплавам. Это обусловлено, во-первых, сложностью процесса модифицирования и его зависимостью от условий плавки и литья и, во-вторых, влиянием неконтролируемых примесей и компонентов, которые могут влиять на измельчение зерна исходного сплава. Вводимая в качестве модификатора добавка в нашем случае титан, должен удовлетворять следующим требованиям: обладать достаточной устойчивостью в расплаве без изменения химического состава; температура плавления добавки должна быть выше температуры плавления алюминия. Кроме того, необходимо структурное и размерное соответствие кристаллических решеток модификатора и алюминия [2–4].

Роль модификаторов сводится к уменьшению поверхностного натяжения на гранях кристалла, что способствует увеличению скорости зарождения центров кристаллизации [5–7]. Замедление роста кристаллов приводит к увеличению числа центров кристаллизации и к измельчению структуры. Однако, четкого разделения на модифика-



**Рис. 1.** Полная поляризационная кривая (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде электролита 3% NaCl.

торы первого и второго рода и легирующие элементы нет, так как нет веществ, растворимых только в жидком и абсолютно не растворимых в твердом состоянии [8].

Цель работы заключается в исследовании влияния добавок натрия на коррозионно-электрохимические свойства модифицированного 0.1 мас. % титаном алюминия марки А5, т.е. сплава AlTi0.1.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ

Для приготовления сплавов был использован алюминий марки А5 (ГОСТ 110669-01), титан марки ТГ-90 (ГОСТ 19807-91) и натрий металлический марки На-1 (ГОСТ 3273-75). Из указанных металлов получали сплавы в печах типа СШОЛ и в графитовую изложницу отливали стержни диаметром 8 и длиной 140 мм для электрохимических исследований. Рабочей поверхностью служил торец электрода. Нерабочую часть образцов изолировали смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температуру раствора в ячейке поддерживали постоянной 20°C с помощью термостата МЛШ-8.

Электрохимические испытания образцов проводили на импульсном потенциостате ПИ-50-1.1 потенциостатическим методом в потенциодина-

мическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с, в среде электролита NaCl. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным—платиновый. Исследования электрохимических свойств тройных сплавов проводили по методике, описанной в работах [9–18].

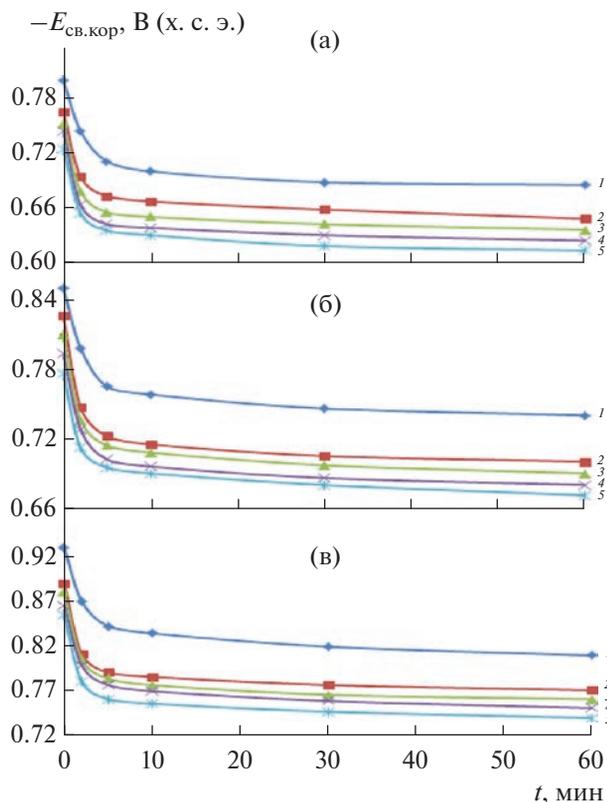
В качестве примера на рис. 1 представлена полная поляризационная диаграмма для исходного алюминиевого сплава AlTi0.1, в среде электролита 3%-ного NaCl. Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования (рис. 1, кривая 1). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 1, кривая 2) и по пересечению кривых 1 и 2 или по изгибу на кривой 2 определяли величину потенциала репассивации ( $E_{р.п.}$ ). Далее шли в катодную область до значения потенциала  $-1.2$  В для удаления оксидных пленок с поверхности электрода (рис. 1, кривая 3) путем подщелачивания приэлектродной поверхности. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении (рис. 1, кривая 4) и на анодной кривой определяли величину потенциала питтингообразования.

Расчет тока коррозии как основной электрохимической характеристики процесса коррозии проводили по катодной кривой с учетом тафелевой наклонной  $b_k = 0.12$  В, с учетом того, что в нейтральных средах процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов контролируется катодной реакцией ионизации кислорода. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией тока коррозии, находимой по формуле  $K = i_{кор} \kappa$ , где  $\kappa = 0.335$  г/(А ч) электрохимический эквивалент алюминия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава AlTi0.1 с натрием, в среде электролита NaCl представлены на рис. 2–5 и в таблице. Исследования показывают, что добавки натрия в пределах 0.01–0.5% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область значений (рис. 2). При этом, чем больше количество модифицирующего компонента (натрия), тем положительнее потенциал свободной коррозии. Последний при переходе от среды электролита 0.03%-ного NaCl к среде электролита 3.0%-ного NaCl становится более отрицательным независимо от количества модифицирующей добавки (натрия) в сплаве AlTi0.1.

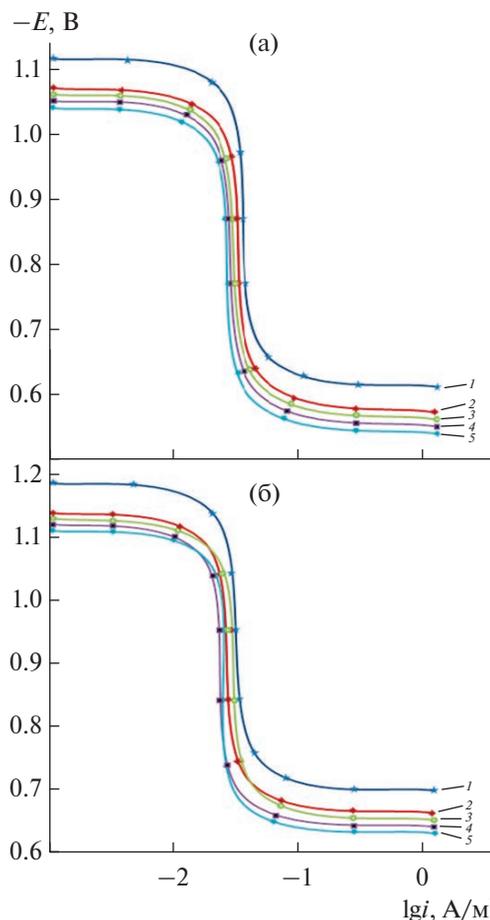
В таблице обобщены коррозионно-электрохимические характеристики алюминиевого провод-



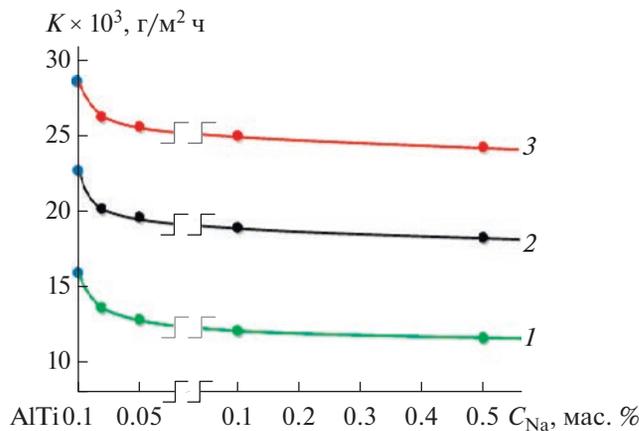
**Рис. 2.** Временная зависимость потенциала (х. с. э.) свободной коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1), содержащего натрий, мас. %: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.10 (4), 0.50 (5), в среде электролита 0.03% (а), 0.3% (б) и 3% (в) NaCl.

никового сплава AlTi0.1, в среде электролита NaCl различной концентрации. Как видно, с ростом содержания натрия в исходном сплаве AlTi0.1 потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область значений вследствие формирования устойчивой оксидной пленки на поверхности электрода, в среде электролита NaCl.

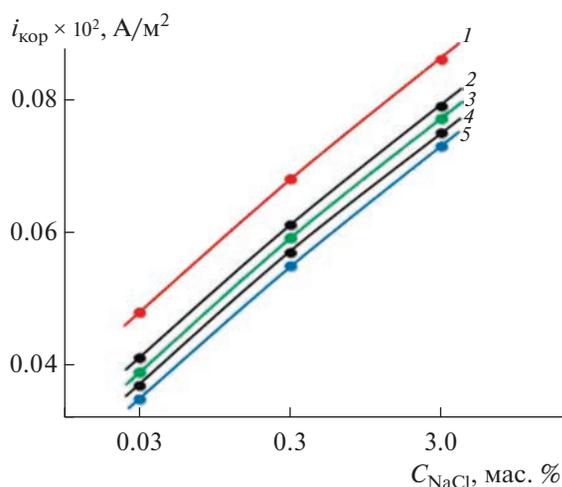
Скорость коррозии сплавов, содержащих 0.01–0.5% натрия на 10–20% меньше, чем у исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1. Модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 натрием способствует снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствуют смещение в положительную область анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов с натрием (рис. 3). Видно, что анодные кривые, относящиеся к модифицированным натрием сплавам, располагаются левее кривой исходного алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, т.е. скорость анодной коррозии у них несколько меньше, чем у исходного сплава AlTi0.1 во всех исследованных средах (рис. 3).



**Рис. 3.** Анодные ветви потенциодинамических кривых (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1), содержащего натрий, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), в среде электролита 0.03% (а) и 3.0% (б) NaCl.



**Рис. 4.** Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от содержания натрия, в среде электролита 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0% (3) NaCl.



**Рис. 5.** Зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 (1) с натрием, мас. %: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5) от концентрации электролита NaCl.

Зависимость скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от концентрации натрия, в среде электролита 0.03; 0.3 и 3.0%-ного NaCl представлен на рис. 4. Добавки натрия к алюминиевому сплаву AlTi0.1 уменьшают скорость его коррозии во всех исследованных средах электролита NaCl.

На рис. 5 представлена зависимость плотности тока коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 от содержания натрия при различных концентрациях электролита NaCl. Основной показатель коррозии – это плотность тока анодной коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 по мере увеличения концентрации натрия снижается. Модифицирование алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 натрием в пределах 0.05–0.5 мас. % можно считать оптимальным, так как эти сплавы характеризуются минимальной скоростью коррозии. С увеличением концентрации хлорид-иона наблюдается увеличение скорости коррозии, как исходного алюминиевого сплава, так и модифицированного натрием сплавов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сплавы алюминия относятся к материалам с большой химической активностью, которые легко вступают в соединение с кислородом. В результате такого процесса на их поверхности мгновенно образуются тонкие оксидные пленки, толщина которых в естественных условиях достигает 0.01–0.02 мкм и может быть увеличена путем химического или анодного оксидирования до 5 или 50 мкм, соответственно [19, 20].

**Таблица 1.** Коррозионно-электрохимические характеристики (х. с. э.) алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 с натрием, в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание натрия в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х. с. э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{св. кор}$	$-E_{кор}$	$-E_{п. о}$	$-E_{р. п}$	$i_{кор} \times 10^2, A/м^2$	$K \times 10^3, г/м^2 ч$
0.03	0.0	0.685	1.120	0.610	0.660	0.048	16.0
	0.01	0.648	1.075	0.570	0.620	0.041	13.7
	0.05	0.636	1.066	0.560	0.610	0.039	13.0
	0.1	0.624	1.054	0.551	0.600	0.037	12.3
	0.5	0.613	1.043	0.541	0.591	0.035	11.7
0.30	0.0	0.740	1.150	0.650	0.690	0.068	22.7
	0.01	0.700	1.108	0.610	0.649	0.061	20.4
	0.05	0.690	1.100	0.600	0.640	0.059	19.7
	0.1	0.680	1.090	0.591	0.631	0.057	19.0
	0.5	0.671	1.080	0.582	0.622	0.055	18.4
3.00	0.0	0.809	1.180	0.700	0.750	0.086	28.8
	0.01	0.770	1.148	0.668	0.719	0.079	26.4
	0.05	0.760	1.138	0.660	0.710	0.077	25.7
	0.1	0.750	1.129	0.651	0.701	0.075	25.1
	0.5	0.739	1.120	0.642	0.692	0.073	24.4

Коррозионная стойкость алюминия и его сплавов в различных агрессивных средах во многом зависит от стойкости в этих средах оксидной пленки, а также от химического состава сплава, вида термической обработки поверхности детали. Известно, что на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и других примесей, образующих различные фазы [20].

Коррозионная стойкость таких сплавов определяется не только химическим составом, но и характером кристаллизации избыточных фаз, определяющих их структуру, то есть формой их выделения. Как известно, модификацией (измельчением) двойных и тройных эвтектик в структуре сплава можно значительно изменить как механические свойства, так и коррозионную стойкость. Повышение качества алюминиевых сплавов неразрывно связано с разработкой новых марок сплавов и прогрессивных технологических процессов плавки и литья, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства и применение изделий из них. Качество изделий зависит также от химического состава и структуры литого металла [19, 20].

Положительное действие натрия на анодные свойства алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1 не может объясняться только улучшением электрохимических показателей анодного процесса или уплотнением защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления. Стойкость алюминия зависит также от изменения структуры при модифицировании его титаном и натрием, то есть от величины кристаллов фаз в структуре сплавов. Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твердость. К таким металлам относятся и щелочные металлы.

Таким образом, установлено положительное влияние добавок натрия на анодные характеристики и скорости коррозии алюминиевого проводникового сплава AlTi0.1, в среде электролита NaCl. Установленные закономерности могут использоваться при разработке состава новых проводниковых сплавов на основе алюминия для нужд электротехники и кабельной техники.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Захаров М.В., Лисовская Т.Д.* // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1965. № 3. С. 51–55.
2. *Мальцев М.В.* Модифицирование структуры металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1984. 282 с.
3. *Куцова В.З., Погребна Н.Є., Хохлова Т.С.* Алюміній та сплави на його основі. навч. Посібник. Д.: Пороги, 2004. 135 с.
4. *Оно А.* Затвердевание металлов. М.: Металлургия, 1980. 147 с.
5. *Чалмерс Б.* Теория затвердевания. М.: Металлургия, 1986. 287 с.
6. *Тушинский Л.И.* Теория и технология упрочнения металлических сплавов. Новосибирск: Наука, 1990. 306 с.
7. *Калинина Н.Е.* Термоупрочняющая обработка многокомпонентных алюминиевых сплавов. Новые процессы термической обработки. Харьков: ННЦХФТ., 2004. С. 171–199.
8. *Ганиев И.Н., Пархутик П.А., Вахобов А.В., Куприянова И.Ю.* Модифицированием силуминов стронцием. Минск: Наука и техника, 1985. 152 с.
9. *Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. М.: Химия, 1972. 240 с.
10. *Ганиев И.Н.* // Журн. прикладной химии. 2004. Т. 77. № 6. С. 939–943.
11. *Ганиев И.Н., Алиев Дж.Н., Нарзуллоев З.Ф.* // Журн. прикладной химии. 2019. Т. 92. № 11. С. 1420–1426.
12. *Ганиев И.Н., Нуров Н.Р., Якубов У.Ш., Ботуров К.* // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2022. Т. 24. № 1. С. 62–69.
13. *Ганиев И.Н., Додхоев Э.С., Якубов У.Ш.* // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2021. Т. 77. № 1. С. 19–23.
14. *Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М.* // Докл. АН Республики Таджикистан. 2019. Т. 62. № 1–2. С. 93–98.
15. *Ганиев И.Н., Додхоев Э.С., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш.* // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2021. Т. 23. № 1. С. 13–19.
16. *Ганиев И.Н., Файзуллоев Р.Дж., Зокиров Ф.Ш.* // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2021. № 58(84). С. 33–37.
17. *Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Хакимов А.Х., Якубов У.Ш.* // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2019. № 3 (37). С. 79–89.
18. *Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М.* // Вестник Таджикского технического университета. Серия: Инженерные исследования. 2018. № 3 (43). С. 30–33.
19. *Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б.* Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977. 272 с.
20. *Постников Н.С.* Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. М.: Металлургия. 1976. 301 с.