

*И.Н. Ганиев<sup>1</sup>, У.Ш. Якубов<sup>1</sup>, М.М. Сангов<sup>2</sup>, А.Х. Хакимов<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан

<sup>2</sup>Таджикский государственный педагогический университет в Раштском районе

<sup>3</sup>Таджикский технический университет им. М.С. Осими

## АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АЖ5К10, МОДИФИЦИРОВАННОГО СТРОНЦИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

Лигатуры алюминия со стронцием нашли широкое применение в литейном производстве для модифицирования структуры литейных алюминиево-кремниевых сплавов (силуминов). Преимущества стронция как модификатора перед натрием заключаются в сохранении эффекта модифицирования в течение длительного времени и после многократных переплавов, тогда как сплавы, модифицированные натрием, сохраняют модифицированную структуру в течение 30 – 40 мин [1].

Целью работы является изучение модифицирующего влияния добавок стронция на анодное поведение сплава АЖ5К10. Этот сплав был синтезирован на основе некондиционного алюминия с содержанием 5 % (по массе) железа, который извлекался непосредственно из одного из электролизеров алюминиевой компании ГУП ТАЛКО. Далее металл подвергался легированию 10 %-ым кремнием для улучшения его литейно-технологических свойств и подвергался модифицированию лигатурой Al + 10 % Sr.

Таким образом, сплав АЖ5К10 по предварительным данным рассматривается как анодный материал для протекторной защиты стальных конструкций от коррозии, что может способствовать промышленному применению некондиционного алюминия, который в лучшем случае используется для раскисления и дегазации стали или же для разбавления сортового металла.

Согласно диаграмме состояния системы Al – Fe – Si, по последним данным, в равновесии с алюминиевым твердым раствором в этой системе находятся две тройные фазы Fe<sub>2</sub>SiAl<sub>8</sub> (α) и FeSiAl<sub>5</sub> (β). Третья фаза FeSi<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> (γ) присутствует в сплавах, богатых кремнием, и четвертая фаза FeSiAl<sub>3</sub> (δ) кристаллизуется в сплавах, богатых железом и кремнием. При более высоком содержании железа и кремния имеет место кристаллизация многих других тройных фаз

(рис.1) [2]. Не рассматривая кристаллическую структуру тройных фаз в системе Al – Fe – Si, следует отметить, что с алюминиевым твердым раствором в равновесии находятся тройные фазы Fe<sub>2</sub>SiAl<sub>8</sub> (α) и FeSiAl<sub>5</sub> (β) (рис. 1). Изучаемый сплав по химическому составу располагается внутри тройной области α – Al + Si + FeSiAl<sub>5</sub>. Установлено, что фаза FeSiAl<sub>5</sub> (25,6 % Fe и 12,8 % Si) кристаллизуется в виде китайских иероглифов или виде пластин. Ее область гомогенности находится в пределах 25 – 30 % Fe и 12 – 15 % Si. Фаза FeSiAl<sub>5</sub> имеет моноклинную решетку с параметрами  $a = b = 6,12 \text{ \AA}$  и  $c = 41,5 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 91^\circ$ ;  $\delta = 3,3 \div 3,35 \text{ г/см}^3$ ; твердость HV = 5800 МН/м<sup>2</sup> [2].

Согласно проекции поверхности ликвидуса системы Al – Fe – Si в области до 6 % Fe и 12 % Si имеются пять областей первичной кристаллизации: α-твердый раствор на основе алюминия, FeAl<sub>3</sub>, тройные фазы Fe<sub>2</sub>SiAl<sub>8</sub>, FeSiAl<sub>5</sub>. Выбранный нами сплав АЖ5К10 имеет температуру плавления 727 °С по данным работы [2] и 670 °С по данным работы [3] и попадает в область первичной кристаллизации Fe<sub>2</sub>SiAl<sub>8</sub>. Имеет место протекание двух перитектических реакций:  $\text{Ж} + \text{FeAl}_3 = \alpha - \text{Al} + \text{Fe}_2\text{SiAl}_8$  при 630 °С и  $\text{Ж} + \text{Fe}_2\text{SiAl}_8 = \alpha - \text{Al} + \text{FeSiAl}_5$  при 612 °С. В точке тройной эвтектики завершается кристаллизация сплава АЖ5К10 по реакции  $\text{Ж} = \alpha - \text{Al} + \text{Si} + \text{FeSiAl}_5$  при 576 °С.

Сплавы со стронцием получали в шахтной лабораторной печи СШОЛ при температуре 850 °С путем добавления лигатуры алюминия с 10 % стронция к сплаву АЖ5К10. Из полученных сплавов в металлический кокиль отливали цилиндрические стержни диам. 10 и длиной 140 мм для исследования электрохимических свойств, торцевая часть которых служила рабочим электродом. Контроль состава сплавов проводили взвешиванием шихты и полученных сплавов. Исследованию подвергались сплавы, масса которых отличалась от массы шихты не более чем на 1 % (отн.).

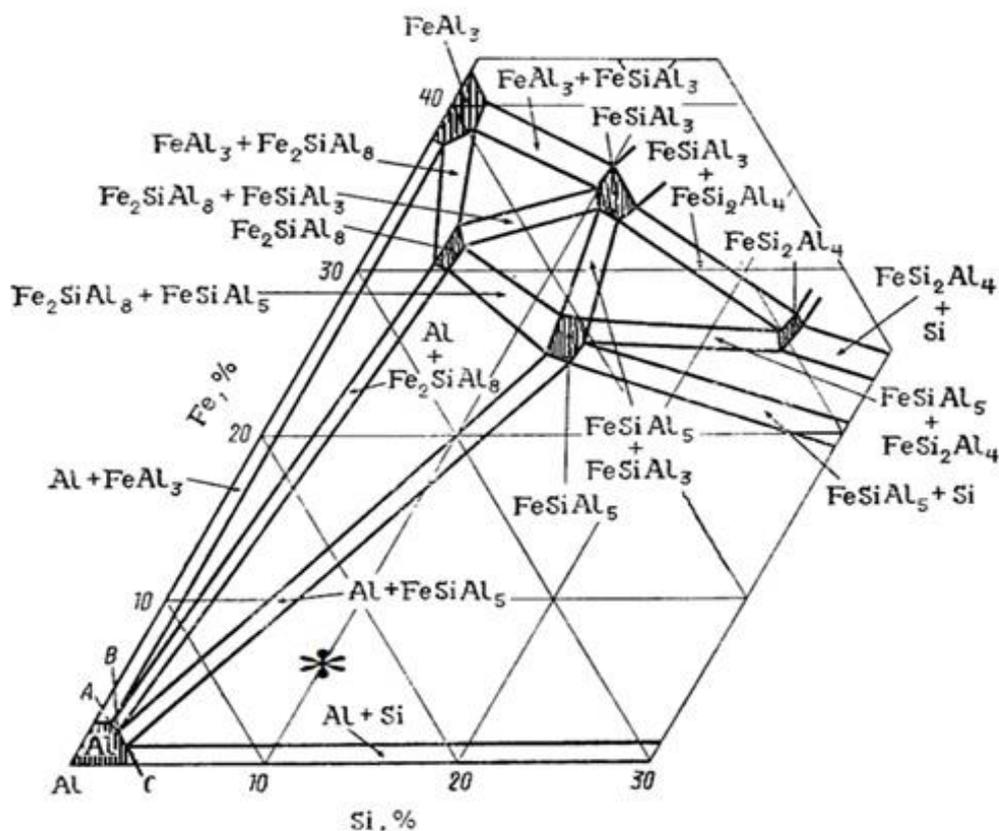


Рис. 1. Фазовое равновесие в алюминиевом угле системы Al – Fe – Si. Звездочкой отмечен фазовый и химический составы (% по массе) сплава АЖ5К10 на диаграмме

Образцы сплавов зачищали наждачной бумагой, последовательно переходя от крупной к мелкой (№ 2 – 00), а затем промывали дистиллированной водой, полировали на влажной фильтрованной бумаге и сушили на воздухе. Режим подготовки рабочей поверхности выбрали на основании серии предварительных экспериментов на чистых металлах исходя из соображений наилучшей воспроизводимости результатов.

Исследования проводили согласно рекомендациям ГОСТ 9.017 – 74 в среде электролита NaCl (заменителя морской воды) с целью определения влияния хлорид-иона на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АЖ5К10, модифицированного стронцием.

Электрохимические исследования полученных сплавов проводили на потенциостате ПИ-50-1.1 с программатором ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. Температуру раствора поддерживали постоянной на уровне 20 °С с помощью термостата МЛШ-8. Воспроизводимость результатов на электродах одного и того же состава была в пределах ±10 мВ. Измерения осуществляли в условиях естественной конвекции электролита в воздушной атмосфере. Исследования проводили по методикам, описанным в работах [4 – 10].

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении их в исследуемый раствор ( $E_{св.кор}$  – потенциал свободной коррозии, или стационарный), до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока (рис. 2, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 2, кривые II и III) до значения потенциала –1,2 В, в результате чего происходило растворение пленки оксида. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис. 2, кривая IV), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксировался потенциал начала пассивации ( $E_{н.п}$ ). По ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры:

$E_{ст}$ , или  $E_{св.к}$  – стационарный потенциал, или потенциал свободной коррозии;

$E_{рп}$  – потенциал репассивации, определяемый графическим способом как первый изгиб на обратном ходе анодной кривой;

$E'_{по}$  – потенциал питтингообразования (или потенциал пробоя) до катодной поляризации;

$E_{по}$  – потенциал питтингообразования после катодной поляризации;

$E_{кор}$  – потенциал коррозии;

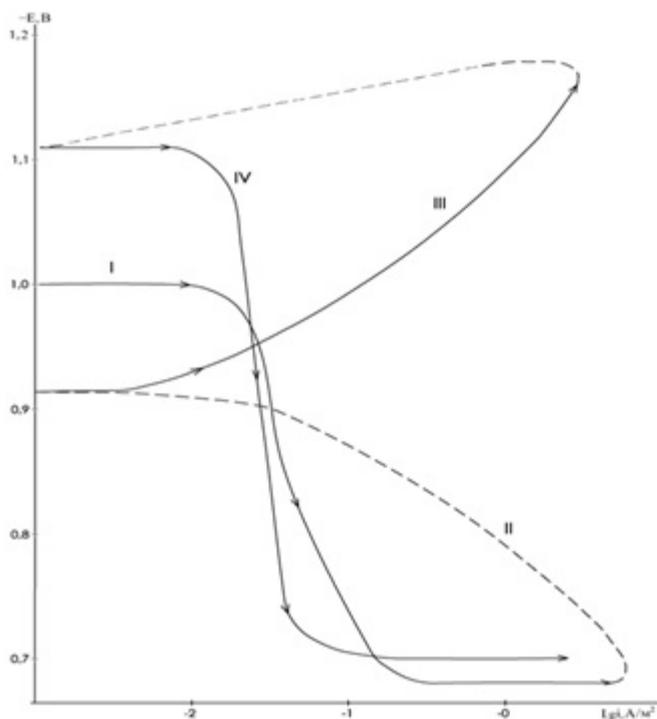


Рис. 2. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая сплава АЖ5К10 в среде электролита 3 %-го NaCl

$E_{н.п}$  – потенциал начала пассивации;  
 $E_{п.п}$  – потенциал полной пассивации;  
 $i_{кор}$  – плотность тока коррозии.

На основании этих параметров рассчитывали следующие величины:

$\Delta E_{пас}$  – ширина пассивной области,  $\Delta E_{пас} = E_{п.п} - E'_{по}$  ;

$\Delta E_{по}$  – характеристика питтингостойкости,  $\Delta E_{по} = E_{по} - E_{св.к.}$

Основной показатель коррозионной стойкости – скорость коррозии ( $K$ ) сплавов – рассчитывался по формуле  $K = i_{кор}k$ , где  $k = 0,335$  г/(А·ч) для алюминия [11 – 15].

Как видно из рис. 3, модифицирование стронцием способствует смещению потенциала свободной коррозии исходного сплава АЖ5К10 в положительную область. Такая тенденция имеет место во всех трех изученных средах электролита NaCl. Чем больше добавки модифицирующего элемента (стронция), тем положительнее потенциал свободной коррозии ( $E_{св.кор}$ ).

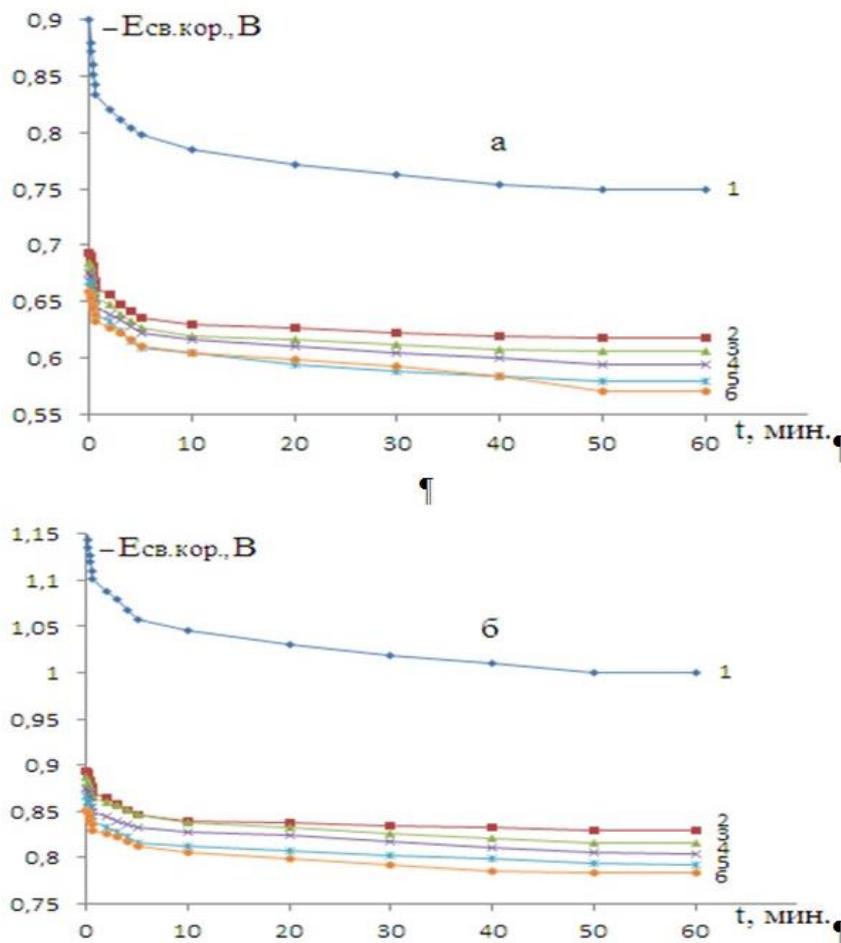


Рис. 3. Изменение потенциала свободной коррозии (х.с.э.) сплава АЖ5К10 (I), содержащего стронций, % (по массе): 0,01(2), 0,05(3), 0,1(4), 0,5(5), 1,0(6), в среде электролита 0,03 % (а) и 3 %-го (б) NaCl

**Коррозионно-электрохимические характеристики сплава АЖ5К10,  
модифицированного стронцием, в среде электролита NaCl**

Среда NaCl, % (по массе)	Sr, % (по массе)	Электрохимические потенциалы (х.с.э.), В				Скорость коррозии	
		$-E_{св.к.}$	$-E_{кор}$	$-E_{п.о}$	$-E_{рп}$	$i_{кор} \cdot 10^{-2}, \text{А/м}^2$	$K \cdot 10^{-2}, \text{г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$
0,03	–	0,750	0,994	0,645	0,738	3,7	12,39
	0,01	0,618	0,958	0,486	0,518	3,5	11,72
	0,05	0,606	0,946	0,478	0,507	3,3	11,05
	0,10	0,594	0,934	0,468	0,499	3,0	10,05
	0,50	0,580	0,920	0,456	0,482	2,8	9,38
	1,00	0,570	0,908	0,444	0,464	2,6	8,71
0,30	–	0,950	1,060	0,660	0,780	4,6	15,42
	0,01	0,764	0,984	0,558	0,640	4,4	14,74
	0,05	0,758	0,978	0,544	0,632	4,2	14,07
	0,10	0,752	0,962	0,532	0,620	3,9	13,06
	0,50	0,746	0,946	0,524	0,610	3,7	12,39
	1,00	0,738	0,932	0,512	0,588	3,4	11,30
3,00	–	1,000	1,110	0,700	0,900	5,8	19,43
	0,01	0,830	1,008	0,620	0,696	5,6	18,76
	0,05	0,816	0,996	0,606	0,690	5,3	17,76
	0,10	0,804	0,980	0,592	0,680	5,0	16,75
	0,50	0,792	0,968	0,584	0,666	4,8	16,08
	1,00	0,784	0,952	0,572	0,646	4,6	15,41

Судя по значениям потенциала свободной коррозии в зависимости от времени выдержки в среде электролита NaCl, следует отметить, что в целом динамика формирования защитного оксидного слоя завершается к 40 – 50 мин. Из таблицы следует, что с ростом концентрации хлорид-иона имеет место смещение потенциала свободной коррозии в отрицательную область значений. При этом потенциалы питтингообразования и репассивации имеют тенденцию к смещению в положительную область значений.

Скорость коррозии как основной электрохимический показатель коррозии сплавов в зависимости от содержания стронция уменьшается во всех исследованных средах электролита NaCl, а от концентрации хлорид-иона растет (см. таблицу).

Анодные ветви потенциодинамических кривых сплавов системы АЖ5К10 – стронций представлены на рис. 4. Кривые, относящиеся к сплавам, модифицированным стронцием, располагаются левее кривых исходного сплава АЖ5К10 во всех исследованных средах. Это свидетельствует о снижении скорости анодной коррозии сплавов при модифицировании их стронцием.

**Можно сделать следующие выводы.**

Применение алюминиевых сплавов как конструкционных материалов во многом обусловлено их стойкостью против коррозии и как анодных материалов с отрицательным рабо-

чим потенциалом по отношению к железу и его сплавов.

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.

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 алюминиево-кремниевых сплавов отрицательно влияют добавки железа, никеля, олова, свинца и других примесей [16].

Исследованный нами базовый сплав АЖ5К10 согласно рис. 1 характеризуется следующим фазовым составом:  $\alpha$  – алюминиевый твердый раствор + выделение фазы  $\text{FeSiAl}_5$  + двойной эвтектики  $\alpha - \text{Al} + \text{Si}$ , а также тройная эвтектика  $\alpha - \text{Al} + \text{Si} + \text{FeSiAl}_5$ . Коррозионная стойкость сплава такого фазового состава определяется не только его химическим составом, но характером кристаллизации указанных фаз, т.е формой их выделения. Как известно, модификацией (измельчением) двойной и тройной эвтектик в структуре сплава можно значительно изменить как механические свой

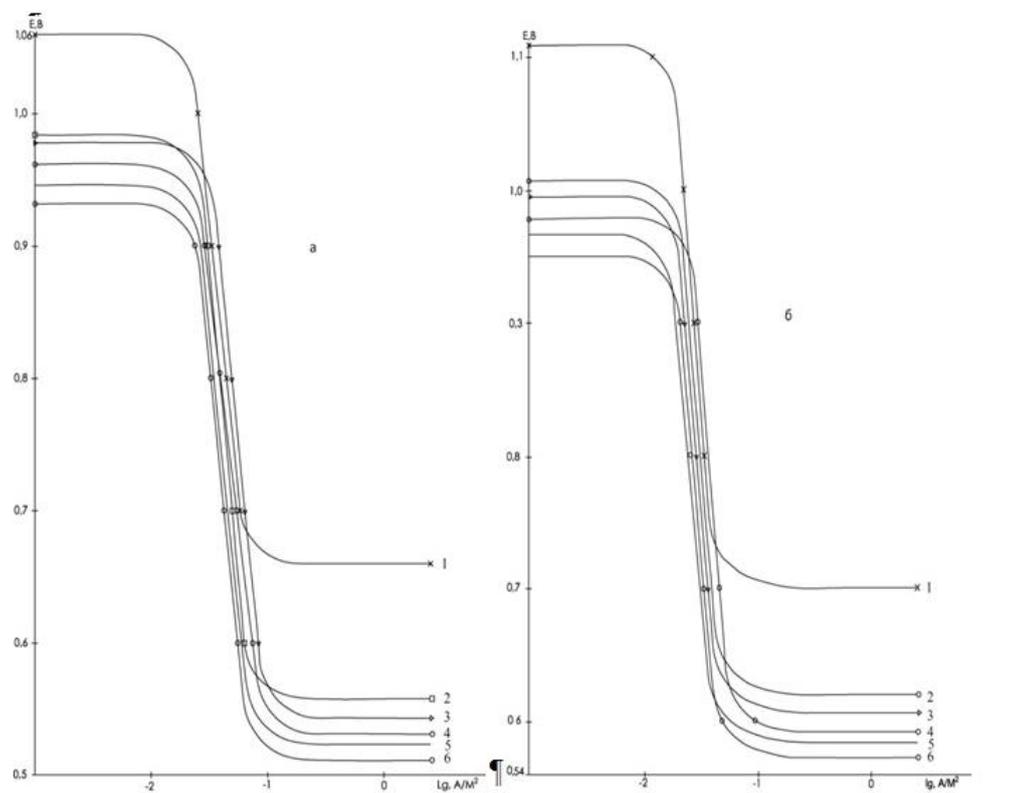


Рис. 4. Потенциодинамические (2 мВ/с) анодные поляризационные кривые сплава АЖ5К10 (I), содержащего стронций, % (по массе): 0,01(2), 0,05(3), 0,1(4), 0,5(5), 1,0(6), в среде электролита 0,3 % (а) и 3 %-го (б) NaCl

ства, так и коррозионную стойкость. Модифицирование сплава АЖ5К10 стронцием позволило на 70 – 80 % повысить коррозионную устойчивость (см. таблицу), что объясняется его модифицирующим действием на микроструктуру алюминиево-кремниевой эвтектики. При этом происходит сильное измельчение частиц кремния в эвтектиках и их сфероидизация, которые в последующем вызывают улучшение физико-химических свойств исходного сплава АЖ5К10 [17].

Повышение качества алюминиевых протекторов неразрывно связано с разработкой новых марок литейных сплавов и прогрессивных технологических процессов плавки и литья, обеспечивающих повышение технико-экономических показателей производства и применение литых протекторов. Качество протекторов зависит также от химического состава и структуры литого металла. Модифицирование сплава АЖ5К10 стронцием измельчает структуру сплава и обеспечивает равномерность фазового состава по объему литого протектора.

Известно, что чем больше разность потенциала между защищаемой металлической конструкцией и рабочим потенциалом протектора, тем выше степень защиты от коррозии. В среде электролита 3 %-го NaCl потенциал свободной коррозии сплава АЖ5К10 со стронцием

колеблется от 1,0 до 0,784 В, что в паре с железом (сталью), потенциал которого 0,440 В, вполне может обеспечить надежную защиту стальных конструкций, так как разница потенциалов составляет 0,350 – 0,560 В.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Модифицирование силуминов стронцием / И.Н. Ганиев, П.А. Пархутик, А.В. Вахобов, И.Ю. Куприянова. – Минск: Наука и техника, 1985. – 143 с.
2. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – 640 с.
3. Дриц М.Е. Алюминиевые сплавы. Свойства, обработка, применение. – М.: Металлургия, 1979. – 679 с.
4. Красноярский В.В., Сайдалиев Н.Р. Коррозионно-электрохимические свойства сплавов алюминия с железом в нейтральных растворах // Защита от коррозии и окружающей среды. 1991. Вып. 3. С. 14 – 19.
5. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И., Irene Calliari. Потенциодинамическое исследование сплава Al+6%Li с иттрием в среде электролита NaCl // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2016. Т. 14. № 2. С. 95 – 100.

6. Азимов Х.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Джураева М.Ш. Сравнительное исследование анодного поведения сплава АЖ2,18, модифицированного литием, бериллием и магнием, в среде электролита NaCl // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2017. Т. 15. № 3. С. 45 – 53.
7. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. Потенциодинамическое исследование сплава АЖ 4.5, легированного свинцом, в среде электролита NaCl // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 2 (45). С. 64 – 68.
8. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Норова М.Т., Ганиева Н.И., Igene Calliari. Влияние лантана на анодное поведение сплава Al + 6 % Li // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2016. № 1 (44). С. 49 – 53.
9. Одинаев Ф.Р., Ганиев И.Н., Сафаров А.Г., Якубов У.Ш. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава АЖ 4.5, легированного висмутом // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 38. С. 8 – 12.
10. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И. Влияние празеодима на анодное поведение сплава Al + 6 % Li в нейтральной среде // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 38. С. 3 – 7.
11. Джайлоев Дж. Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х. Анодное поведение сплава Al + 2,18 % Fe, легированного кальцием, в среде электролита NaCl // Изв. вуз. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 12. С. 38 – 42.
12. Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б. Коррозионно-электрохимические и физико-химические свойства сплава Al + 2,18 % Fe, легированного индием // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. № 2. С. 264 – 267.
13. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Анодное поведение и окисление сплава Al + 2,18 % Fe, легированного таллием // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. № 11. С. 1781 – 1784.
14. Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Ганиева Н.И. Коррозия сплава Al + 2,18 % Fe, легированного галлием // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 5. С. 541 – 544.
15. Амонов И.Т., Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Сплавы алюминия с железом, РЗМ и элементами подгруппы галлия. – Издательский дом. LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. – 256 с.
16. Постников Н.С. Коррозионностойкие алюминиевые сплавы. – М.: Металлургия, 1976. – 301 с.
17. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. – М.: Металлургия. 1977. – 272 с.

© 2017 г. И.Н. Ганиев, У.Ш. Якубов,  
М.М. Сангов, А.Х. Хакимов  
Поступила 4 ноября 2017 г.