

УДК 620.193.+669.715+541.127

Коррозия алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием

© 2020 г. И. Н. Ганиев^{1,§}, Ф. А. Алиев², Х. О. Одиназода³, А. М. Сафаров¹, Р. Усмонов¹

¹ *Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан,
ул. Садриддина Айни, д. 299/2, Душанбе, 734063, Таджикистан*

² *Дангаринский государственный университет,
ул. Маркази, д. 25, Дангара, 735320, Таджикистан*

³ *Таджикский технический университет имени М.С. Осими,
ул. Раджабовых, д. 10, Душанбе, 734042, Таджикистан*

Аннотация. Влияние примесей на электросопротивление алюминия хорошо изучено. Известно, что проводимость алюминия составляет 65,45 % от проводимости меди. Прочность алюминиевых проводов при растяжении — 150—170 МПа, что составляет при равной проводимости порядка 65 % прочности медного провода. Такая прочность алюминиевых проводов, достаточная для выдерживания собственного веса, может оказаться недостаточной при перегрузке снегом, льдом или ветром.

Одним из путей увеличения прочности алюминиевых проводов является применение алюминиевых сплавов, имеющих повышенную прочность при достаточно высокой проводимости, например сплава E–AlMgSi (алдрей). Основной упрочнитель сплава E–AlMgSi (алдрей) — это фаза Mg₂Si, которая придает алюминию высокие механические свойства.

В работе представлены результаты исследования кинетики высокотемпературного окисления и электрохимической коррозии алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием. Методом термогравиметрии показано, что добавки индия и температура увеличивают окисляемость сплава E–AlMgSi (алдрей). При этом кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов уменьшается с 120,5 до 91,8 кДж/моль. Результаты измерения скорости окисления сплавов, определенной потенциостатическим методом в среде электролита NaCl, показали, что по коррозионной устойчивости сплавы с индием на 20—30 % превосходят исходным сплав. С ростом концентрации электролита NaCl электрохимические потенциалы сплавов уменьшаются, а скорость коррозии увеличивается независимо от их состава.

Ключевые слова: алюминиевый сплав E–AlMgSi (алдрей), термогравиметрический метод, потенциостатический метод, скорость окисления, кажущаяся энергия активации, электролит NaCl, потенциалы коррозии и питтингообразования, скорость коррозии

Введение

Основные требования, предъявляемые к проводниковым алюминиевым сплавам, — это высокая электропроводность и механическая прочность, сопротивляемость атмосферной коррозии, способность подаваться механической обработке давлением, прежде всего прокатке и протяжке в горячем и холодном состояниях [1, 2].

Проводниковые материалы в первую очередь характеризуются такими показателями, как удельное электросопротивление и его температурный коэффициент. Электропроводность чистых металлов является периодической функцией атомного номера металла, хотя эта зависимость не имеет четко выраженного характера, как другие физико-химические свойства элементов Периодической таблицы [3].

Недостатком алюминия как проводника является низкая механическая прочность. Поэтому

Ганиев Изатулло Наврузович^{1,§} — доктор хим. наук, профессор, академик Национальной академии наук Таджикистана, зав. лабораторией, e-mail: ganiev48@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>; Алиев Фирдавс Алиевич² — ассистент кафедры «Сельского строительства, гидротехника и геологии», e-mail: firdavs.aliev.2016@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5762-9112>; Одиназода Хайдар Одина³ — чл.-кор. АН Республики Таджикистан, доктор техн. наук, профессор, ректор, e-mail: haydar.odinazoda@mail.ru; Сафаров Ахрор Мирзоевич¹ — доктор техн. наук, профессор, директор, e-mail: safarov-am@mail.ru, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1245-1621>; Усмонов Рахмажон¹ — доктор хим. наук, главный научный сотрудник лаборатории «Гидросиликлических соединений», e-mail: usmonov1947@mail.ru

§ Автор для переписки

часто вместо чистого алюминия используется его сплав E-AlMgSi (алдрей), состава Al + 0,5 % (мас.) Mg + 0,5 % (мас.) Si. Соотношение магния и кремния в сплаве должно соответствовать образующейся в сплаве фазе Mg₂Si, которая является упрочнителем, сообщаящим сплаву высокие механические свойства [4].

Механизм упрочняющего действия Mg₂Si состоит в том, что растворимость его в твердом алюминии с понижением температуры падает. Если нагретый выше 773 К сплав типа алдрея, в котором при этой температуре весь Mg₂Si находится в твердом растворе, быстро охладить, то получится пересыщенный раствор Mg₂Si в алюминии. При естественном или искусственном старении сплава (при 423—473 К) из твердого раствора в виде тонкодисперсной структурной составляющей выделяется избыток Mg₂Si, которая и обуславливает увеличение механической прочности сплава. Прочность на разрыв у алдрея вдвое выше, чем у алюминия [1]. Что касается устойчивости алюминия к атмосферной коррозии, то она обусловлена покрывающей его сплошной тонкой оксидной пленкой [5].

Цель работы — исследование влияния добавок индия на высокотемпературную (окисление) и электрохимическую коррозию алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей).

Образцы и методы исследования

Исследование процесса окисления сплавов E-AlMgSi (алдрей) проводили методом термогравиметрии, который основан на непрерывном взвешивании образцов. Для проведения исследований была собрана установка, принцип работы которой описан в работах [6—12]. Тигель с исследуемым металлом помещали в изотермическую зону печи. Температуру повышали со скоростью 2—3 К/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точки отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы образца. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета.

Изменение массы образца фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовали тигли из оксида алюминия диаметром 18—20 мм и высотой 25—26 мм. Тигли перед опытом прокаливали при температуре 1273—1473 К в окислительной среде в течение 1,5 ч до достижения постоянной массы. Массу образца из исследуемого сплава параллельно контролировали до и после опыта на аналитических весах.

В качестве прибора, регистрирующего температуру, использовали потенциометр ПП-63. По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную

пленку снимали с поверхности образца и изучали ее структуру с помощью растрового электронного микроскопа.

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления:

$$k = \frac{g}{st},$$

где g — масса металла; s — поверхность реагирования; t — время.

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы относительных ошибок

$$\frac{\Delta k}{k} = \left(\frac{\Delta g}{g}\right)^2 + \left(\frac{\Delta s}{s}\right)^2 + \frac{\Delta t}{t}.$$

Она составила: $\frac{\Delta k}{k} = (2,71)^2 + (1,5)^2 + 0,027 = 9,62 \%$.

Температуру измеряли платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры составляла ± 2 К. Ошибка измерения

температуры $\frac{\Delta T}{T} = 2 \left(\frac{100 \text{ }^\circ\text{C}}{900^\circ}\right) = 0,22 \%$. Подробная ме-

тодика исследование кинетики окисления сплавов описана в работах [6—12].

Исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов E-AlMgSi (алдрей) проводили потенциостатическим методом с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 и самописца ЛКД-4-002. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным — платиновый. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с. Методика снятия поляризационной кривой для сплава E-AlMgSi (алдрей) приведена в работах [13—22].

На полученной поляризационной кривой определяли основные электрохимические потенциалы сплавов: $-E_{ст.}$ или $-E_{св.к.}$ — стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии; $-E_{рп.}$ — потенциал репассивации; $-E_{п.о.}$ — потенциал питтингообразования; $-E_{кор.}$ — потенциал коррозии; $-i_{кор.}$ — ток коррозии.

Расчет тока коррозии проводили с учетом тафеловской наклонной $v_k = 0,12$ В по катодной кривой, так как процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов в нейтральных средах зависит от катодной реакции ионизации кислорода. В свою очередь, скорость коррозии считается функцией тока коррозии и вычисляется по формуле

$$K = i_{кор.}k,$$

где $k = 0,335$ г/(А · ч) для алюминия.

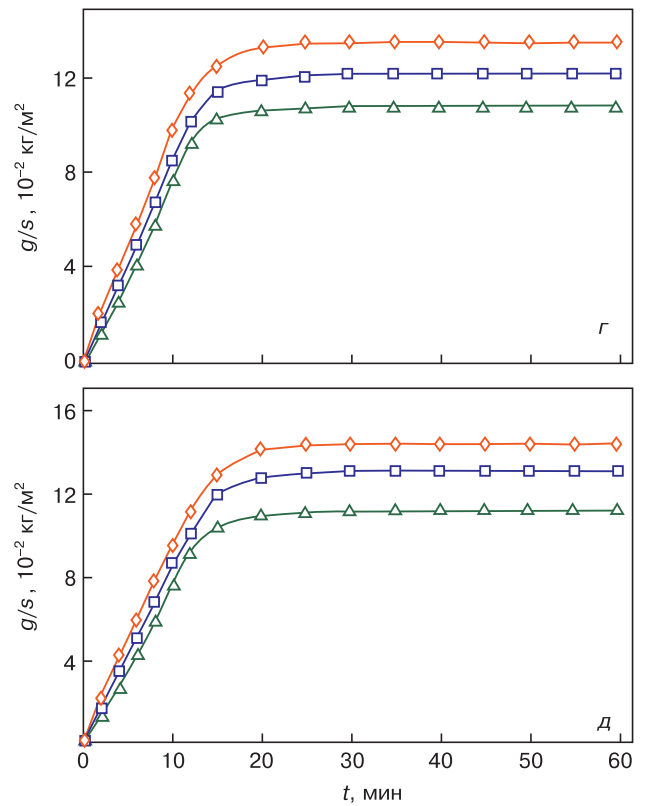
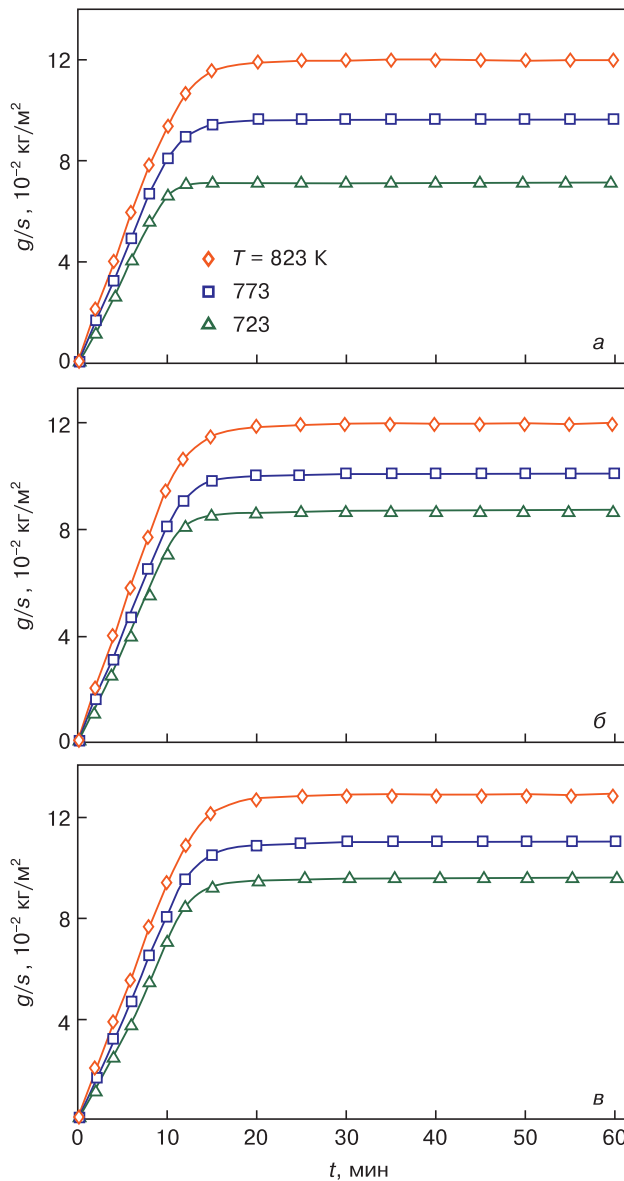


Рис. 1. Кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием: а — нелегированный сплав; б — с индием 0,05 % (мас.); в — 0,1; г — 0,5; д — 1,0

Fig. 1. Kinetic oxidation curves of an aluminum conductor alloy E–AlMgSi (Aldrey) (a) with indium, wt. %: 0.05 (б); 0.1 (в); 0.5 (г); 1.0 (д)

Синтез сплавов проводили в шахтной лабораторной печи сопротивления типа СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) при температуре 1023—1073 К. В качестве шихты для получения сплава E–AlMgSi использовали алюминий марки А6, который дополнительно легировали расчетным количеством кремния и магния. При легировании алюминия кремнием учитывали имеющийся в составе первичного алюминия металлический кремний (0,1 % (мас.)). Магний, завернутый в алюминиевую фольгу, вводили в расплав алюминия с помощью колокольчика. Металлический индий также вводили в расплав в завернутом в алюминиевую фольгу виде. Химический анализ полученных сплавов на содержание кремния и магния проводили в Центральной заводской лаборатории ГУП «Таджикская алюминиевая компания». Состав сплавов контролировали взвешиванием шихты и полученных сплавов. При отклонении веса сплавов более чем на 1—2 % (отн.) синтез сплавов проводили заново. Далее из распла-

ва удаляли шлак и выполняли литье образцов для коррозионно–электрохимических исследований, в графитовую изложницу. Полученные образцы цилиндрической формы имели диаметр 10 мм и длину 140 мм [13].

Влияние индия на кинетику окисления алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей) в твердом состоянии

Для исследования кинетики окисления проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием, была синтезирована серия сплавов, содержащих 0,05, 0,1, 0,5 и 1,0 % (мас.) индия. Результаты исследования процесса окисления сплавов приведены на рис. 1—4 и в табл. 1 и 2.

Характер кинетических кривых окисления проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей) показывает, что окисление в начальных стадиях протекает интенсивно, о чем свидетельствует рост удельной мас-

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного индием, в твердом состоянии
 [Kinetic and energy parameters of the oxidation of aluminum indium alloyed E-AlMgSi (Aldrey) conductor alloy in solid state]

Содержание индия в сплаве, % (мас.)	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления, $10^4 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0	723	2,67	128,5
	773	2,89	
	823	3,28	
0,05	723	2,76	114,1
	773	2,95	
	823	3,39	
0,1	723	2,86	109,6
	773	3,05	
	823	3,47	
0,5	723	3,04	99,4
	773	3,20	
	823	3,57	
1,0	723	3,14	91,8
	773	3,27	
	823	3,70	

сы образцов (см. рис. 1, а). Истинная скорость окисления сплава E-AlMgSi (алдрей) в зависимости от температуры изменялась в пределах от $2,67 \cdot 10^{-4}$ до $3,28 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$. Кажущаяся энергия активации процесса окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K(1/T)$, составляла 128,5 кДж/моль (табл. 1).

Окисление проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), содержащего 0,05 % (мас.) индия, в твердом состоянии, проводили при температурах 723, 773 и 823 К. Кинетические кривые окисления сплава в зависимости от времени и температуры незначительно увеличивается. Однако рост удельной массы образца к 20 мин приобретает постоянное значение, равное $3,39 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/\text{м}^2$ при 823 К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 114,1 кДж/моль (табл. 1).

Легирование сплава E-AlMgSi (алдрей) 0,1 и 0,5 % (мас.) индием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (см. рис. 1, в и г) и, следовательно, уменьшению значения энергии активации окисления по сравнению со сплавом, содержащим 0,05 % (мас.) индия. Так, если при темпера-

турах 723 и 823 К значение истинной скорости окисления сплава, содержащего 0,1 % (мас.) индия, изменяется от $2,86 \cdot 10^{-4}$ до $3,47 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ с энергией активации 109,6 кДж/моль, то при этих же температурах скорость окисления сплава E-AlMgSi (алдрей), содержащего 0,5 и 1,0 % (мас.) индия, характеризуется значениями от $3,04 \cdot 10^{-4}$ до $3,57 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ и от $3,14 \cdot 10^{-4}$ до $3,70 \cdot 10^{-4} \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ соответственно. При этом значения кажущейся энергии активации составляют 99,4 и 91,8 кДж/моль соответственно (см. табл. 1).

На рис. 2 приведены зависимости $\lg K(1/T)$ для сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного индием. Из рис. 2 видно, что с ростом температуры и содержания индия скорость окисления растет. При окислении сплавов наблюдается медленное, но плавное

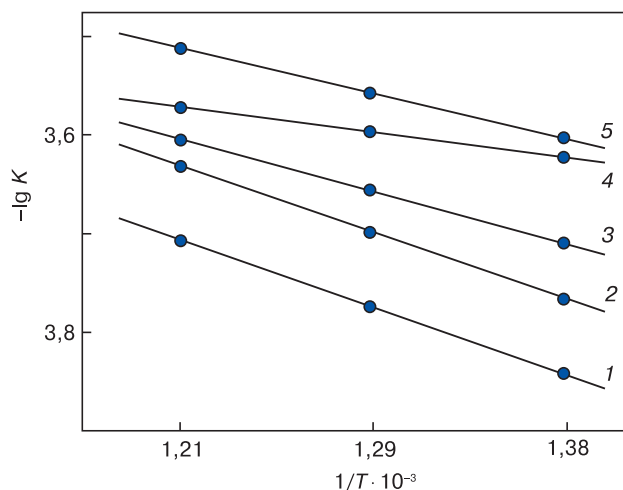


Рис. 2. Зависимости $\lg K$ от $1/T$ для алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного индием: 1 — нелегированный сплав; 2 — с индием 0,05 % (мас.); 3 — 0,1; 4 — 0,5; 5 — 1,0

Fig. 2. The dependence of $\lg K$ on $1/T$ for the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) (1) with indium, wt.%. 0.05 (2); 0.1 (3); 0.5 (4); 1.0 (5)

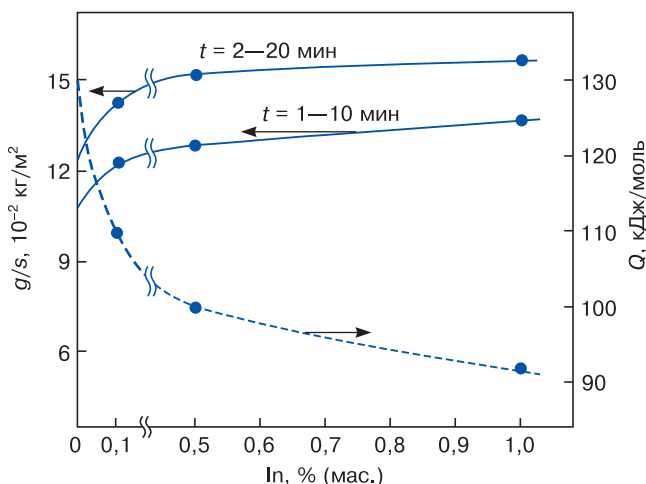


Рис. 3. Изохроны окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей) с индием при 823 К

Fig. 3. Oxidation isochrones of aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) with indium at 823 K

нарастание толщины оксидной пленки, которая при 20 мин полностью предотвращает процесс окисления. По мере роста толщины оксидной пленки скорость процесса окисления резко затормаживается, а с увеличением температуры растет. Добавки индия

в пределах до 0,05 % (мас.) незначительно влияют на окисляемость проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей). Дальнейшее увеличение концентрации индия в сплаве повышает скорость окисления исходного сплава E–AlMgSi (алдрей) (рис. 3).

Таблица 2

Полиномы кривых окисления алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей), легированного индием, в твердом состоянии [Solid state polynomials of the oxidation curves of an aluminum conductor alloy E–AlMgSi (Aldrey) doped with indium]

Содержание индия в сплаве, % (мас.)	Температура окисления, К	Полиномы кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент регрессии (R ²)
0	723	$y = -0,6 \cdot 10^5 x^4 + 0,001 x^3 - 0,044 x^2 + 0,973 x$	0,981
	773	$y = -0,6 \cdot 10^5 x^4 + 0,001 x^3 - 0,038 x^2 + 1,109 x$	0,988
	823	$y = -0,6 \cdot 10^8 x^4 + 0,001 x^3 - 0,041 x^2 + 1,289 x$	0,994
0,05	723	$y = -0,5 \cdot 10 x^4 - 0,001 x^3 - 0,021 x^2 + 0,889 x$	0,983
	773	$y = -0,5 \cdot 10 x^4 - 0,001 x^3 - 0,028 x^2 + 1,042 x$	0,989
	823	$y = -0,5 \cdot 10 x^4 + 0,001 x^3 - 0,039 x^2 + 1,267 x$	0,992
0,1	723	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001 x^3 - 0,001 x^2 + 0,779 x$	0,985
	773	$y = -0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,001 x^3 - 0,012 x^2 + 0,967 x$	0,991
	823	$y = -0,5 \cdot 10^2 x^4 - 0,001 x^3 - 0,019 x^2 + 1,164 x$	0,993
0,5	723	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001 x^3 + 0,007 x^2 + 0,775 x$	0,986
	773	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001 x^3 - 0,001 x^2 + 0,934 x$	0,992
	823	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001 x^3 - 0,018 x^2 + 1,169 x$	0,994
1,0	723	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001 x^3 + 0,006 x^2 + 0,798 x$	0,991
	773	$y = -0,5 \cdot 10^4 x^4 - 0,001 x^3 + 0,004 x^2 + 0,920 x$	0,995
	823	$y = -0,5 \cdot 10^3 x^4 - 0,001 x^3 - 0,013 x^2 + 1,158 x$	0,997

Обозначения: *y* — удельный привес сплавов; *x* — продолжительность времени окисления.

Таблица 3

Коррозионно–электрохимические характеристики алюминиевого проводникового сплава E–AlMgSi (алдрей) с индием, в среде электролита NaCl [Corrosion–electrochemical characteristics of an aluminum conductor alloy E–AlMgSi (Aldrey) with indium in a NaCl electrolyte]

Среда NaCl, % (мас.)	Содержание индия в сплаве, % (мас.)	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				Скорость коррозии	
		–E _{св.кор.}	–E _{кор.}	–E _{п.о.}	–E _{рп.}	<i>i</i> _{кор.} · 10 ² , А/м ²	K · 10 ³ , г/(м ² · ч)
0,03	—	0,860	1,100	0,600	0,720	0,049	16,41
	0,05	0,833	1,070	0,580	0,700	0,046	15,41
	0,1	0,820	1,055	0,568	0,692	0,044	14,74
	0,5	0,809	1,043	0,557	0,686	0,042	14,07
	1,0	0,800	1,030	0,544	0,681	0,040	13,40
0,3	—	0,890	1,180	0,680	0,768	0,066	22,11
	0,05	0,861	1,154	0,648	0,748	0,064	21,44
	0,1	0,852	1,137	0,637	0,740	0,061	20,43
	0,5	0,843	1,120	0,629	0,737	0,059	19,76
	1,0	0,830	1,109	0,620	0,735	0,057	19,09
3,0	—	0,919	1,240	0,735	0,800	0,082	27,47
	0,05	0,895	1,214	0,708	0,771	0,075	25,12
	0,1	0,887	1,209	0,700	0,765	0,073	24,45
	0,5	0,878	1,198	0,691	0,764	0,071	23,78
	1,0	0,870	1,187	0,680	0,755	0,068	22,78

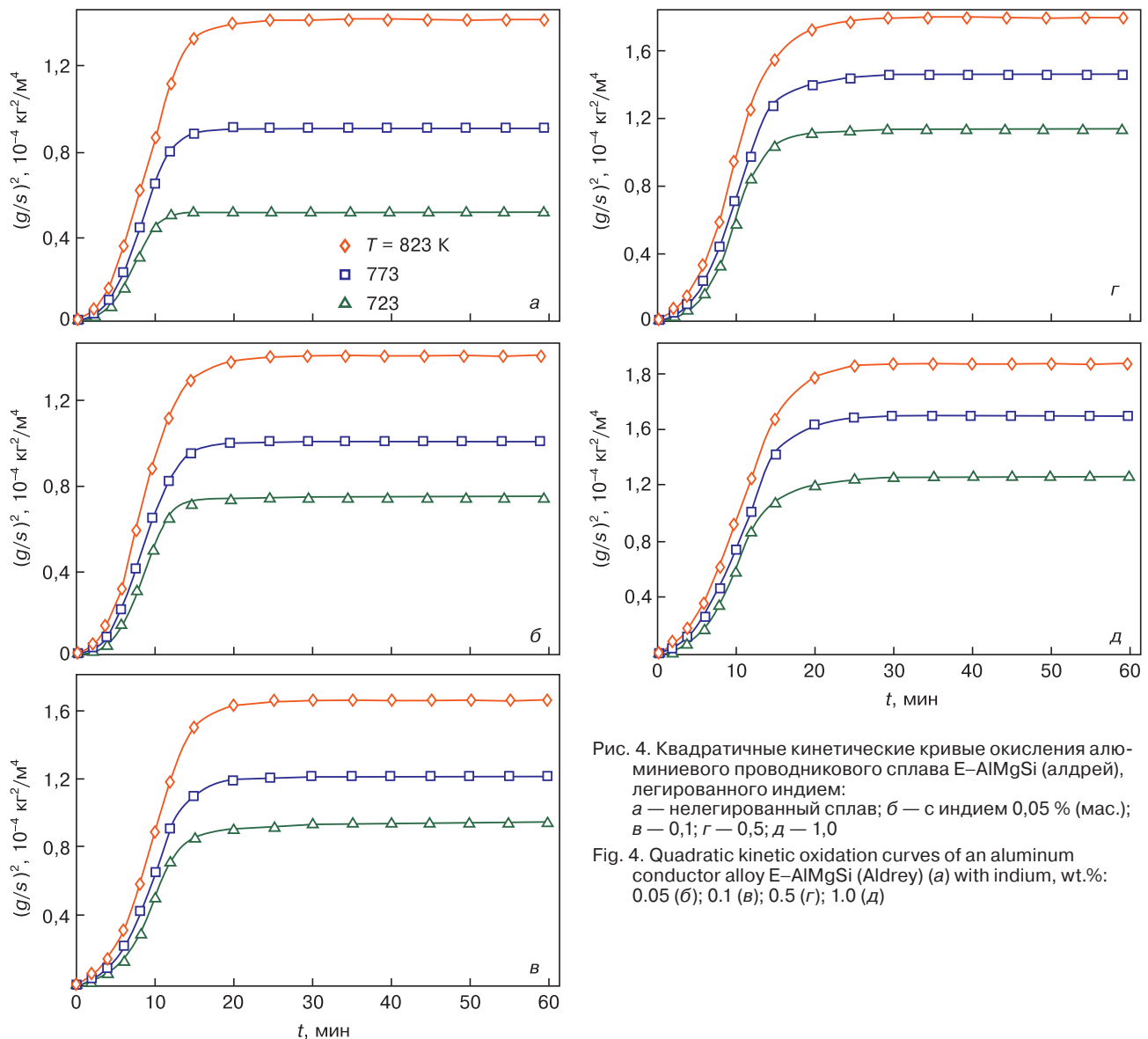


Рис. 4. Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), легированного индием: а — нелегированный сплав; б — с индием 0,05 % (мас.); в — 0,1; г — 0,5; д — 1,0

Fig. 4. Quadratic kinetic oxidation curves of an aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) (a) with indium, wt.%: 0.05 (б); 0.1 (в); 0.5 (г); 1.0 (д)

В табл. 2 приведены результаты обработки квадратичных кинетических кривых окисления сплавов в виде зависимости $(g/s)^2-t$ для проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), содержащего до 1,0 % (мас.) индия (рис. 4). Следует отметить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости, т. к. в уравнении $y = kx^n$, значение n изменяется от 2 до 4 (см. табл. 2).

Увеличение окисляемости сплава E-AlMgSi (алдрей) при его легировании индием объясняется механизмом действия образующегося оксида индия In_2O_3 на главный защитный продукт окисления сплавов — Al_2O_3 . Между оксидами Al_2O_3 и In_2O_3 не образуются шпинелеобразные оксиды типа $Al_xIn_yO_z$. Следовательно, образующийся при окислении сплавов оксид индия In_2O_3 , проникая в оксид алюминия на поверхности реагирования, ухудшает его защитные качества из-за роста пористости пленки Al_2O_3 и тем самым увеличивает доступ кислорода к поверхности реакции.

Влияние индия на коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей) в среде электролита NaCl

Результаты коррозионно-электрохимических исследований алюминиевого сплава E-AlMgSi (алдрей) с индием в среде электролита NaCl представлены в табл. 3 и на рис. 5 и 6. На рис. 5 приведена графическая зависимость потенциала свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) от времени для образцов из сплава E-AlMgSi (алдрей) с индием в среде электролита NaCl. Из рис. 5 видно, что при погружении образцов сплавов в электролит NaCl происходит смещение потенциала свободной коррозии в положительную область.

Обобщенные результаты исследования коррозионно-электрохимических свойств сплавов, представленные в табл. 3, свидетельствуют о том, что добавки индия в пределах 0,05—1,0 % (мас.)

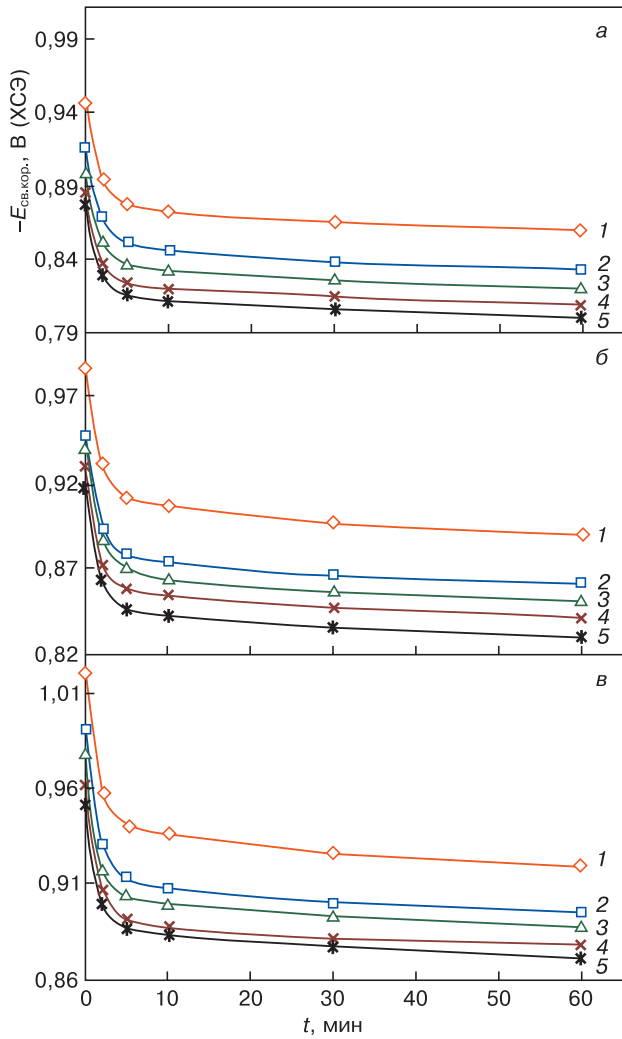


Рис. 5. Временная зависимость потенциала (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.кор.}$, В) алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), содержащего индий, в среде электролита 0,03 % (а); 0,3 % (б) и 3%-ного (в) NaCl: 1 — нелегированный сплав; 2 — с индием 0,05 % (мас.); 3 — 0,1; 4 — 0,5; 5 — 1,0

Fig. 5. Temporal dependence of the potential (HSE) of free corrosion ($-E_{v.cor.}$, V) of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) (1) containing indium, wt.%: 0.01 (2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5), in the electrolyte medium 0.03 % (a); 0.3 % (б) and 3 % (в) NaCl

к исходному сплаву AlMgSi (алдрей) в исследуемых средах сдвигают потенциалы коррозии, репассивации и питтингообразования в положительную область значений.

Добавление индия к сплаву E-AlMgSi (алдрей) уменьшает скорость его коррозии на 20—30 % во всех исследованных средах электролита NaCl. При этом рост концентрации электролита NaCl (хлорид-иона) способствует увеличению скорости коррозии сплавов. Скорость коррозии и плотность тока коррозии сплава E-AlMgSi (алдрей) имеют минимальное значение при концентрации 1,0 % (мас.) индия. Следовательно, указанный состав сплавов является оптимальным в коррозионном отношении.

Анодные ветви поляризационных кривых алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (ал-

дрей) с индием приведены на рис. 6. Как видно из хода кривых на рис. 6, с повышением содержания третьего компонента — индия наблюдается смещение в область положительных значений всех электрохимических потенциалов, в среде электролита NaCl, что свидетельствует о снижении скорости анодного растворения легированных сплавов. Сдвиг в положительную область электрохимических потенциалов и снижение скорости коррозии сплава E-AlMgSi (алдрей) при легировании его индием

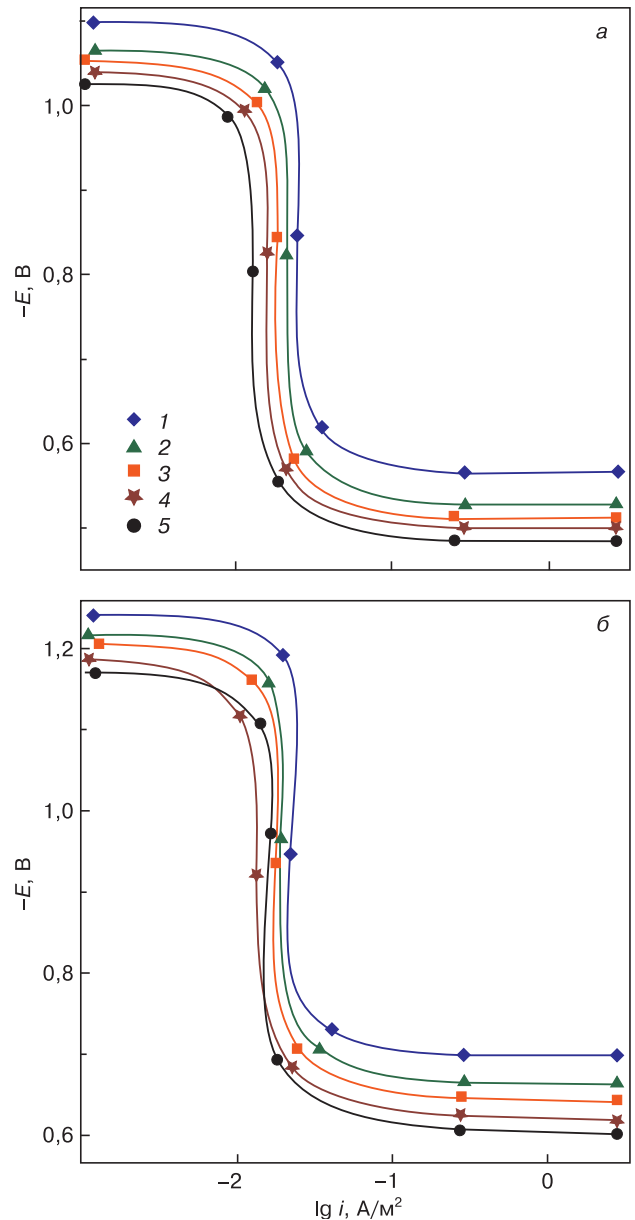


Рис. 6. Анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые алюминиевого проводникового сплава E-AlMgSi (алдрей), содержащего индий, в среде электролита 0,03 % (а) и 3%-ного (б) NaCl: 0,03 % (а); 0,3 % (б) и 3%-ного (в) NaCl: 1 — нелегированный сплав; 2 — с индием 0,05 % (мас.); 3 — 0,1; 4 — 0,5; 5 — 1,0

Fig. 6. Anode polarization (2 mV/s) curves of the aluminum conductor alloy E-AlMgSi (Aldrey) (1) containing indium, wt.%: 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), in the electrolyte medium 0.03 % (a) and 3 % (б) NaCl

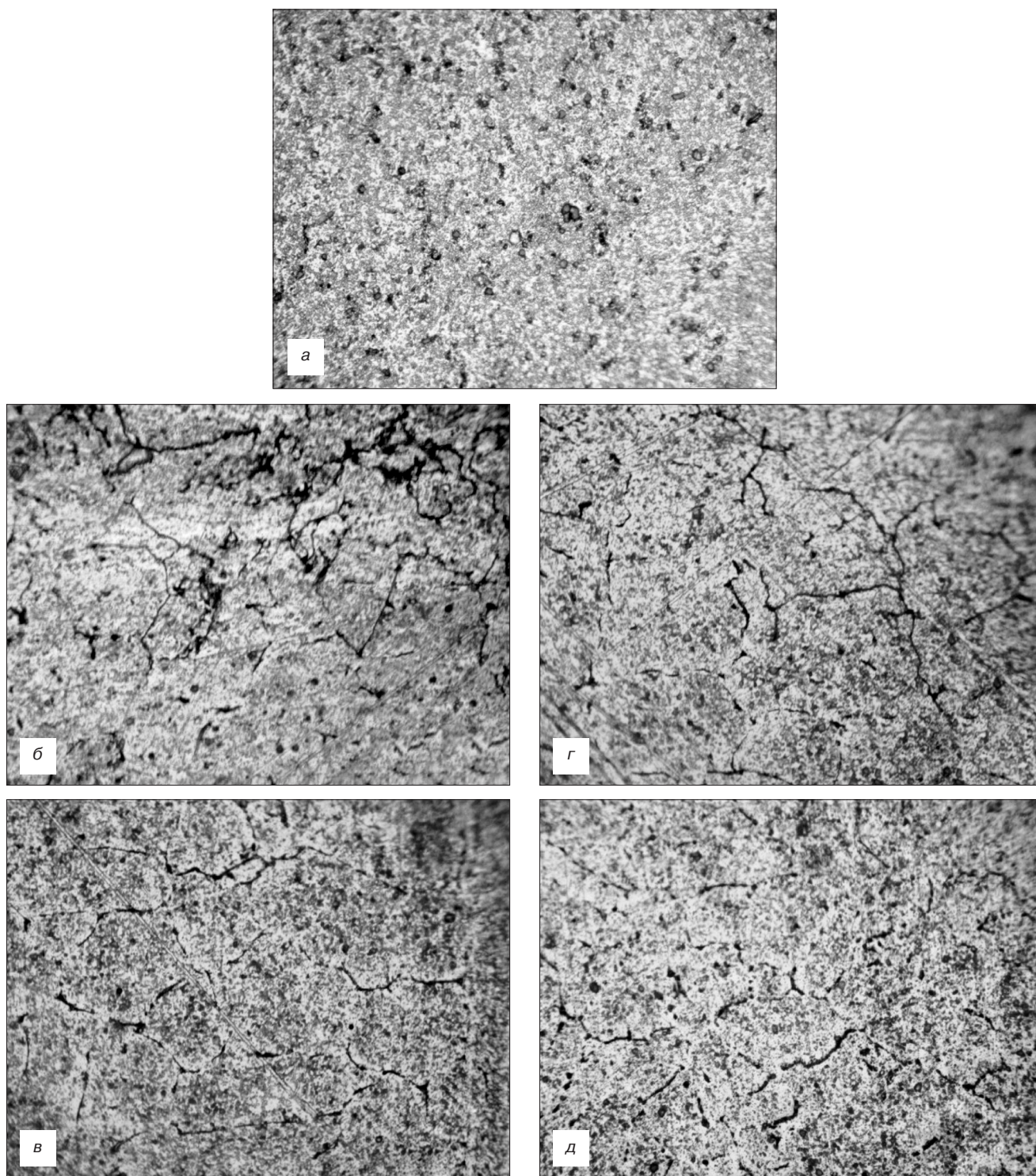


Рис. 7. Микроструктуры ($\times 650$) сплава E-AlMgSi (алдрей) (а), легированного индием: а — нелегированный сплав; б — с индием 0,05 % (мас.); в — 0,1; г — 0,5; д — 1,0

Fig. 7. Microstructures ($\times 650$) of the E-AlMgSi alloy (Aldrey) (a) doped with indium, wt. %: 0.05 (б), 0.1 (в), 0.5 (г) and 1.0 (д)

можно объяснить ростом степени гетерогенности структуры сплавов (рис. 7).

Стандартный электродный потенциал алюминия составляет $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66$ В, что свидетельствует об его низкой термодинамической устойчивости. На воздухе алюминий моментально покрывается пленкой оксида Al_2O_3 . Толщина его достигает 5,0—20,0 нм. Формирование оксидной пленки Al_2O_3 повы-

шает электродный потенциал алюминия. Например, в среде 3,0%-ного электролита NaCl электродный потенциал алюминия составляет $-0,55$ В.

При таком значении электродного потенциала алюминий может корродировать в нейтральных растворах электролитов и в воде. Процесс растворения протекает и с кислородной, и с водородной деполяризацией.

При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов Al^{3+} и анионов OH^- при $pH > 4$ на поверхности электрода формируется труднорастворимый гидроксид $Al(OH)_3$. Этот продукт коррозии алюминия затем превращается в оксид алюминия $Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Образующиеся в результате коррозии оксидная и гидроксидная пленки обладают защитными свойствами, и поэтому в нейтральных растворах алюминий имеет высокую коррозионную стойкость.

Добавки индия к алюминию, стандартный электродный потенциал которого составляет $-0,342$ В, что намного выше, чем у алюминия, сообщает более высокую устойчивость сплавам системы $Al-In$ в среде электролита $NaCl$ (см. табл. 3). В процессе коррозии сплавов наряду с $Al(OH)_3$ и $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ возможно образование гидроксидов типа $Al(OH)_3 \cdot Ga(OH)_3$ и оксидов $Al \cdot Ga_yO_z \cdot nH_2O$, которые обеспечивают более высокий уровень устойчивости сплавов в электрохимической среде.

Заключение

Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиевого проводникового сплава $E-AlMgSi$ (алдрей), легированного индием. Показано, что добавки индия и температура увеличивают скорость окисления исходного сплава в твердом состоянии, что подтверждается уменьшением кажущейся энергии активации сплава $E-AlMgSi$ (алдрей) от 128,5 до 91,8 для сплава с 1 % (мас.) индием.

Установлены полиномы кинетических кривых окисления сплавов, с помощью которых показано, что окисление протекает по механизму тонких пленок и подчиняется гиперболическому уравнению типа $y = kx^n$, где значение n составляет от 2 до 4.

Потенциостатическим методом при скорости развертки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиевого проводникового сплава $E-AlMgSi$ (алдрей) в среде электролита $NaCl$. Установлено, что легирование исходного сплава индием смещает в область положительных значений основные электрохимические потенциалы сплавов.

Показано, что добавки легирующего компонента индия на 20—30 % повышают коррозионную устойчивость сплава $E-AlMgSi$ (алдрей) в среде электролита $NaCl$. Выявлено, что с ростом концентрации электролита $NaCl$ (хлорид-иона) значения электрохимических потенциалов сплавов уменьшаются, что сопровождается ростом скорости коррозии сплавов независимо от их состава.

На основе выполненных исследований разработан состав сплава, который на 20—30 % по коррозионной стойкости превосходит используемый в настоящее время проводниковый алюминиевый сплав $E-AlMgSi$ (алдрей).

Библиографический список

1. Усов В. В., Займовский А. С. Проводниковые, реостатные и контактные материалы. Материалы и сплавы в электротехнике. В 2-х томах. Т. 2. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1957. 184 с.
2. Дриц М. Е. Алюминиевые сплавы: свойства, обработка, применение / Отв. ред. Л. Х. Райтбарга. М.: Металлургия, 1979. 680 с.
3. Алиева С. Г., Альтман М. Б., Амбарцумян С. М. и др. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник / Отв. ред. Ф. И. Квасов, И. Н. Фридляндер. М.: Металлургия, 1984. 528 с.
4. Беляев А. И., Бочвар О. С., Буйнов Н. Н. и др. Металловедение алюминия и его сплавов / Отв. ред. И. Н. Фридляндер. М.: Металлургия, 1983. 280 с.
5. Кеше Г. Коррозия металлов. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
6. Бердиев А. Э., Ганиев И. Н., Ниезов Х. Х. Кинетика окисления твердого сплава $AlMg_2$, модифицированного скандием // Цветная металлургия. 2012. № 12. С. 82—85.
7. Назаров Ш. А., Ганиев И. Н., Калляри И., Бердиев А. Э., Ганиева Н. И. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного лантаном, в твердом состоянии // Металлы. 2018. № 1. С. 34—40.
8. Ганиев И. Н., Ганиева Н. И., Эшова Д. Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // Металлы. 2018. № 3. С. 39—47.
9. Норова М. Т., Ганиев И. Н., Эшов Б. Б. Кинетика окисления сплава $AlMg_0.2$ с лантаном, празеодимом и неодимом, в твердом состоянии // Известия Санкт-Петербургского государственного технического института (технологического университета). 2018. № 44. С. 35—39.
10. Наврузов Х. П., Ганиев И. Н., Махмадуллозова Х. А., Эшов Б. Б., Муллоева Н. М. Кинетика окисления сплавов системы $Pb-Cd$, в твердом состоянии кислородом газовой фазы // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23, № 2. С. 59—63.
11. Джайлоев Дж. Х., Ганиев И. Н., Ганиева Н. И., Якубов У. Ш., Хакимов А. Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава $AlZn_{1.8}$, модифицированного стронцием // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. № 4. С. 34—39.
12. Назаров Ш. А., Ганиев И. Н., Эшов Б. Б., Ганиева Н. И. Кинетика окисления сплава $Al+6\%Li$, модифицированного церием // Металлы. 2018. № 3. С. 33—38.
13. Ганиев И. Н., Абдулаков А. П., Джайлоев Д. Х., Алиев Ф. А., Рашидов А. Р. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминиевого проводникового сплава $E-AlMgSi$ (алдрей) с оловом в среде электролита $NaCl$ // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 2. С. 128—134. DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-128-134
14. Бердиев А. Э., Ганиев И. Н., Ниезов Х. Х. Влияние иттрия на анодное характеристики сплава $AlMg_2$ // Известия вузов. Материалы электронной техники. 2014. Т. 17, № 3. С. 224—227. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227
15. Джайлоев Дж. Х., Ганиев И. Н., Амонов И. Т., Якубов У. Ш. Анодное поведение сплава $Al+2.18\%Fe$, легированного стронцием, в среде электролита $NaCl$ // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. № 1. С. 42—46.
16. Ганиев И. Н., Якубов У. Ш., Сангов М. М., Хакимов А. Х. Анодное поведение сплава $AlZn_{5K10}$, модифицированного стронцием, в среде электролита $NaCl$ // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 4. С. 57—62.
17. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М. Электрохимическая коррозия сплава $AlZn_{5K10}$, модифицированного барием, в среде электролита $NaCl$ // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 43. С. 21—25.
18. Одинаев Ф. Р., Ганиев И. Н., Сафаров А. Г., Якубов У. Ш. Стационарные потенциалы и анодное поведение сплава $AlZn_{4.5}$, легированного висмутом // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2017. № 38. С. 8—12.

19. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М., Ганиева Н. И. О коррозионном потенциале сплава АЖ5К10, модифицированного щелочноземельными металлами, в среде электролита NaCl // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2018. Т. 16, № 3. С. 109—119. DOI: 10.18503/1995-2732-2018-16-3-109-119

20. Якубов У. Ш., Ганиев И. Н., Сангов М. М., Амини Р. Н. Влияние добавок кальция на коррозионно-электрохимическое поведение сплава АЖ5К10, в водных растворах NaCl // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Метал-

лургия. 2018. Т. 18, № 3. С. 5—15. DOI: 10.14529/met180301

21. Ганиев И. Н., Аминбекова М. С., Эшов Б. Б., Якубов У. Ш., Муллоева Н. М. Анодное поведение свинцового сплава ССу3 с кадмием, в среде электролита NaCl // Вестник Казанского технологического университета. 2019. Т. 22, № 1. С. 42—46.

22. Ганиев И. Н., Джайлоев Дж. Х., Амонов И. Т., Эсанов Н. Р. Влияние щелочноземельных металлов на анодное поведение сплава Al+2.18 %Fe, в нейтральной среде // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2017. № 3. С. 40—44.

Статья поступила в редакцию 24 апреля 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 2, pp. 151—161. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-151-161

Corrosion of aluminum conductive alloy E–AlMgSi (Aldrey) alloyed by indium

I. N. Ganiev^{1,§}, F. A. Aliev², X. O. Odinzoda³, A. M. Safarov¹, P. Usmonov¹

¹ *Institute of Chemistry named after V.I. Nikitina, AS RT, 299/2, Sadriddin Ayni Str., Dushanbe 734063, Tajikistan*

² *Dangarinsk State University, 25 Markazi Str., Dangara 735320, Tajikistan*

³ *Tajik Technical University named after academician M.S. Osimi, 10 Radjabov Ave., Dushanbe 734042, Tajikistan*

Abstract. The effect of impurities on the electrical resistance of aluminum is well understood. It is known that the conductivity of aluminum is 65.45 % of the conductivity of copper. The tensile strength of aluminum wires is 150—170 MPa, which, with equal conductivity, is about 65 % of the strength of a copper wire. Such strength of aluminum wires is sufficient to support its own weight and may be insufficient when overloaded with snow, ice or wind.

One of the ways to increase the strength of aluminum wires is the use of aluminum alloys having increased strength with a sufficiently high conductivity. One representative of the group of such alloys is the alloy E–AlMgSi (Aldrey). The main hardener of this alloy is the Mg₂Si phase, which gives aluminum high mechanical properties.

The paper presents the results of a study of the kinetics of high-temperature oxidation and electrochemical corrosion of indium-doped aluminum conductor alloy E–AlMgSi (Aldrey). Using thermogravimetry, it was shown that indium additives and temperature increase the oxidizability of the E–AlMgSi alloy (Aldrey). In this case, the apparent activation energy of the oxidation of alloys decreases from 120.5 to 91.8 kJ/mol. The oxidation rate of alloys determined by the potentiostatic method in a NaCl electrolyte showed that the corrosion resistance of alloys with indium is 20—30 % higher than that of the original alloy. With increasing concentration of NaCl electrolyte in the electrochemical potentials of the alloys decrease, the corrosion rate increases regardless of their composition.

Keywords: aluminum alloy E–AlMgSi (Aldrey), thermogravimetric method, potentiostatic method, oxidation rate, apparent activation energy, NaCl electrolyte, corrosion and pitting potentials, corrosion rate

References

1. Usov V. V., Zaimovsky A. S. *Provodnikovye, reostatnye i kontaktные материалы. Materialy i splavy v elektrotekhnike* [Conductor, rheostat and contact materials. Materials and alloys in electrical engineering]. Vol. 2. Moscow; Leningrad: Gosenergoizdat, 1957, 184 p. (In Russ.)

2. Drits M. E. *Alyuminievye splavy: svoistva, obrabotka,*

primeneniye [Aluminum alloys: properties, processing, application]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 680 p. (In Russ.)

3. Alieva S. G., Al'tman M. B., Ambartsumyan S. M. et al. *Promyshlennyye alyuminievyye splavy* [Industrial aluminum alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 528 p. (In Russ.)

4. Belyaev A. I., Bocharov O. S., Buinov N. N. et al. *Metallovedeniye alyuminiya i ego splavov* [Metallurgy of aluminum and its alloys]. Moscow: Metallurgiya, 1983, 280 p. (In Russ.)

Information about authors:

Izatullo N. Ganiev^{1,§}: Dr. Sci. (Chem.), Professor, Academician of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Head of Laboratory (ganiev48@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>; **Firdavs A. Aliev²:** Assistant of the Department "Rural construction, hydraulic engineering and geology" (firdavs.aliev.2016@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5762-9112>; **Haydar O. Odinzoda³:** Dr. Sci. (Eng.), Professor, Corr. Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Rector of the Tajik Technical University named after M.S. Osimi, (haydar.odinzoda@mail.ru); **Ahror M. Safarov¹:** Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director of the Institute (safarov-am@mail.ru), ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1245-1621>; **Rakhmazon Usmonov¹:** Dr. Sci. (Chem.), Chief Researcher, Laboratory of «Hydrocyclic Compounds» (usmonov1947@mail.ru)

§ Corresponding author

5. Keshe G. *Korroziya metallov* [Corrosion of metals]. Moscow: Metallurgiya, 1984, 400 p. (In Russ.)
6. Berdiev A. E., Ganiev I. N., Niyozov H. Kh. Oxidation kinetics of AK1M2 carbide modified with scandium. *Tsvetnye Metally*, 2012, no. 12, pp. 82—85. (In Russ.)
7. Nazarov Sh. A., Ganiev I. N., Kallyari I., Berdiev A. E., Ganieva N. I. Solid-state oxidation kinetics of the Al + 6 % Li alloy modified with lanthanum. *Metals*, 2018, no. 1, pp. 34—40. (In Russ.)
8. Ganiev I. N., Ganiev N. I., Eshova D. B. Features of the oxidation of aluminum melts with rare earth metals. *Metals*, 2018, no. 3, pp. 39—47. (In Russ.)
9. Norova M. T., Ganiev I. N., Ishov B. B. Kinetics of oxidation alloy AMr0.2 lanthanum, praseodymium and neodymium, in the solid state. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2018, no. 44, pp. 35—39. (In Russ.)
10. Navruzov Kh. P., Ganiev I. N., Mahmudullah H. A., Eshov B. B., Mulloeva N. M. The solid Pb–Cd alloys system: kinetics of oxidation by the gas phase oxygen. *Bulletin of the Technological University*, 2020, vol. 23, no. 2, pp. 59—63. (In Russ.)
11. Jayloev J. H., Ganiev I. N., Ganieva N. I., Yakubov U. Sh., Hakimov A. H. Oxidation kinetics of aluminium alloy Al+2.18Fe modified with strontium. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2019, no. 4, pp. 34—39. (In Russ.)
12. Nazarov Sh. A., Ganiev I. N., Eshov B. B., Ganieva N. I. Oxidation kinetics of cerium–modified Al + 6 % Li alloy. *Metals*, 2018, no. 3, pp. 33—38. (In Russ.)
13. Ganiev I. N., Abulakov A. P., Jayloev J. H., Aliev F. A., Rashidov A. R. Corrosion–electrochemical behavior of an aluminum conductive E–AlMgSi alloy (aldrey) with tin in the environment of NaCl electrolyte. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2019, vol. 22, no. 2, pp. 128—134. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2019-2-128-134
14. Berdiev A. E., Ganiev I. N., Niyozov H. H., Obidov F. U., Ismoilov R. A. Influence of Yttrium on the Anodic Behavior of the Alloy AK1M2. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2014, vol. 17, no. 3, pp. 224—227. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2014-3-224-227
15. Dzhayloev Dzh. Kh., Ganiev I. N., Amonov I. T., Yakubov U. Sh. Anodic behavior of Al + 2,18 % Fe alloy doped with strontium in electrolyte medium NaCl. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2019, no. 1, pp. 42—46. (In Russ.)
16. Ganiev I. N., Yakubov U. Sh., Sangov M. M., Khakimov A. H. Anodic behavior of strontium–modified alloy AЖ5K10 in NaCl electrolyte. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2017, no. 4, pp. 57—62. (In Russ.)
17. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M. Electrochemical corrosion of barium–modified AlFe5S10 alloy in medium of NaCl electrolyte. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2018, no. 43, pp. 21—25. (In Russ.)
18. Odinaev F. R., Ganiev I. N., Safarov A. G., Yakubov U. Sh. Stationary potentials and anodic behavior of AF4.5 alloy doped with bismuth. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*, 2017, no. 38, pp. 8—12. (In Russ.)
19. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M., Ganieva N. I. On the corrosion potential of AlFe5S10 alloy inoculated with alkaline–earth metals in the NaCl medium. *Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University*, 2018, vol. 16, no. 3, pp. 109—119. (In Russ.). DOI: 10.18503/1995-2732-2018-16-3-109-119
20. Yakubov U. Sh., Ganiev I. N., Sangov M. M., Amini R. N. Influence addition of calcium on corrosion–electrochemical behavior of alloy AF5S10 in aqueous solutions NaCl. *Bulletin of the South Ural State University. Series Metallurgy*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 5—15. (In Russ.). DOI: 10.14529/met180301
21. Ganiev I. N., Aminbekova M. S., Eshov B. B., Yakubov U. Sh., Mulloeva N. M. Anodic behavior of a lead–antimony 3 alloy with cadmium in NaCl medium. *Bulletin of the Technological University*, 2019, vol. 22, no. 1, pp. 42—46. (In Russ.)
22. Ganiev I. N., Dzhayloev Dzh. Kh., Amonov I. T., Esanov N. R. The influence of alkaline earth metals on the anodic behavior of Al+2.18%Fe alloy in a neutral environment. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*, 2017, no. 3, pp. 40—44. (In Russ.)

Received April 24, 2020

* * *