

УДК 620.193.013:544.65

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА Zn22Al, ЛЕГИРОВАННОГО ТАЛЛИЕМ

© 2023 г. Дж. Х. Шарипов¹, Ф. А. Алиев¹, И. Н. Ганиев¹, З. Р. Обидов¹, *

¹Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана,
ул. Айни, 299/2, Душанбе, 734063 Таджикистан

*e-mail: obidovzr@gmail.com

Поступила в редакцию 10.09.2022 г.

После доработки 28.02.2023 г.

Принята к публикации 03.03.2023 г.

В статье приведены результаты потенциодинамических и термогравиметрических исследований анодного поведения и окисления сплава Zn22Al, легированного таллием, в различных средах. Установлены анодные, кинетические и энергетические характеристики сплавов в изотермических условиях. Электрохимические потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации легированных таллием сплавов смещены в область положительных значений. Легирование сплава Zn22Al 0.1–1.0 мас. % таллия способствует повышению его анодной устойчивости к окислению. Скорость окисления и коррозии легированных (0.01–0.1%) таллием сплавов в 1.5–2 раза меньше, чем сплава Zn22Al. Продукты окисления сплавов состоят из смеси защитных оксидных пленок ZnO, Al₂O₃, Ti₂O₃ и ZnAl₂O₄.

Ключевые слова: сплав Zn22Al с Ti, потенциодинамический и термогравиметрический методы, скорость коррозии, анодное поведение

DOI: 10.31857/S0002337X23050160, **EDN:** CWNXYG

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы взаимодействия металлических сплавов с газообразными и различными агрессивными средами при высоких температурах являются ключевыми в современном материаловедении. Причиной, определяющей “время жизни” сплавов, являются продукты их химических и электрохимических реакций с компонентами окружающей среды [1–4].

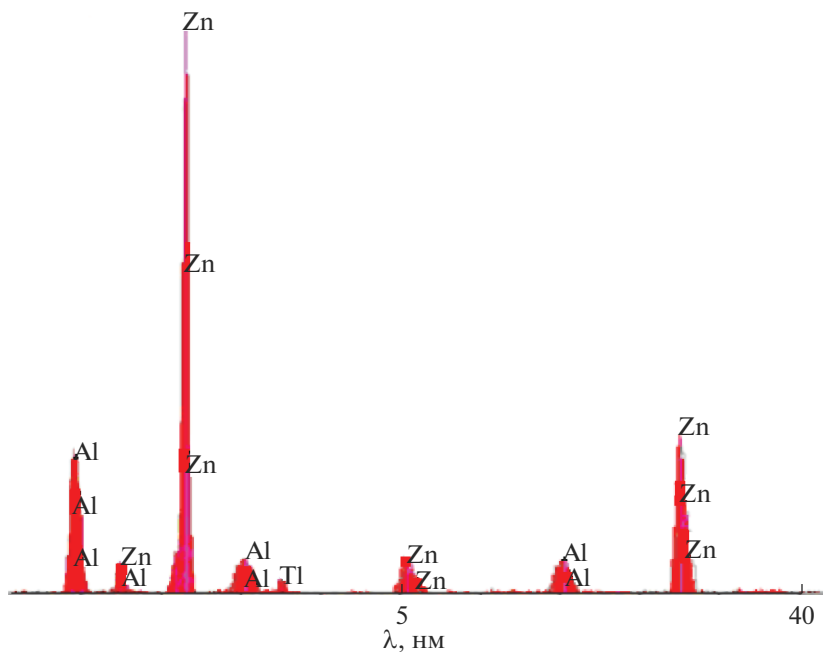
Среди анодных покрытий особое место отводится цинку – основе защитных покрытий. Однако нестойкость оцинкованных изделий против коррозии вызвала интерес к замене цинковых покрытий цинк-алюминиевыми. Существенная экономия цинка при использовании покрытий Zn–Al связана с более низкой плотностью алюминия [5–8].

Ввиду различия свойств коррозионностойких материалов и большого разнообразия агрессивных сред в химических, металлургических и машиностроительных производствах выбор материала для изготовления различных конструкций, изделий и сооружений и их защиты от коррозии может быть правильно сделан только при знании

причин коррозии, свойств материалов и их поведения в различных агрессивных средах.

Одним из путей повышения анодной устойчивости сплава Zn–Al к окислению и коррозии является легирование подходящим металлом. Наиболее изучены свойства сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных элементами подгруппы скандия и церия. Добавление редкоземельного металла к сплаву изменяет его структуру, полученный трехфазный сплав отличается от двойного наличием интерметаллида (например Al₃Sc) и характеризуется мелкозернистой структурой [9]. Установлено положительное влияние третьего компонента на физико-химические, электрохимические и механические свойства сплавов Zn–Al [10–15].

Для повышения коэффициента полезного использования анодных протекторов и покрытий из сплавов Zn–Al при защите от коррозии необходимо дополнительное легирование более электроотрицательными металлами. Поскольку металлы подгруппы галлия имеют значительную электроотрицательность, их часто используют как легирующие добавки для повышения коррозионной стойкости анодных защитных покрытий и протекторов [14, 15]. Учитывая данную особен-



Концентрация, мас. %	77.989	22.001	0.010
Погрешность	1.844	0.536	0.001
Интенсивность	292.92	129.72	8.75
Линия излучения	K_{α}	K_{α}	K_{α}
Элемент	Zn	Al	Ga

Рис. 1. Интенсивность рентгеноспектральных линий компонентов сплава Zn22Al, содержащего 0.01% таллия.

ность, в качестве легирующего компонента сплава Zn22Al был выбран таллий (0.01–1.0%).

Целью работы является исследование анодного поведения и окисления сплава Zn22Al с различным содержанием таллия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали гранулированный цинк “х. ч.”, алюминий марки А7 “тех. ч.” и металлический таллий марки Тл-0 “х. ч.”. Сплавы синтезировали в печи СШОЛ в интервале температур 650–750°C. Содержание таллия в сплаве Zn22Al – 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. %. Химический состав сплавов оценивали методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа AIS2100. Точность определения содержания легирующего компонента сплава составляла $\pm 10^{-3}\%$. На примере сплава номинального состава (мас. %): 77.99Zn, 22Al и 0.01Tl показано допу-

стимое соответствие реально полученного сплава с незначительными потерями количества таллия: 77.992Zn, 22Al и 0.008Tl мас. % (рис. 1).

Потенциодинамическим и термогравиметрическим методами исследовали анодное поведение и окисление сплава Zn22Al с таллием. Изображения микроструктуры исследуемых сплавов получали на микроскопе LEITS ERGOLUX АМС, а фазовый анализ продуктов окисления проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 с CuK_{α} -излучением. Методика исследования описана в работах [9, 16, 17].

При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы поляризовали потенциодинамически в положительном направлении от стационарного потенциала $E_{св.кор}$, который устанавливался при погружении в растворы 0.03-, 0.3- и 3%-ного электролита NaCl, до резкого увеличения тока при достижении потенциала питтингообразования $E_{по}$. Далее образцы поляризовали до потенциала 1300 мВ в обратном направле-

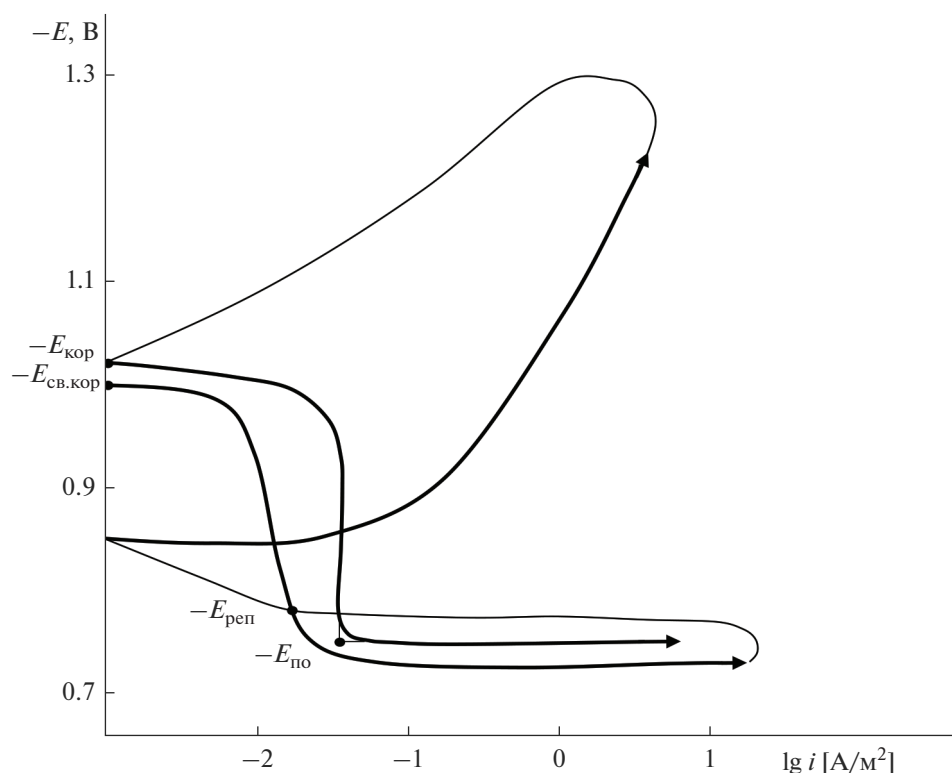


Рис. 2. Потенциодинамические (2 мВ/с) анодные и катодные поляризационные кривые сплава Zn22Al с 1.0% Тl в среде 0.03% NaCl ($E_{\text{св.кор}}$, $E_{\text{кор}}$, $E_{\text{по}}$, $E_{\text{реп}}$ – потенциалы свободной коррозии, коррозии, питтингообразования, репассивации соответственно).

нии, в результате чего отмечались потенциалы коррозии $E_{\text{кор}}$ и репассивации $E_{\text{реп}}$. Затем поляризовали образцы в положительном направлении (рис. 2).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сдвиг потенциалов поляризации $E_{\text{св.кор}}$, $E_{\text{кор}}$, $E_{\text{по}}$ и $E_{\text{реп}}$ в положительном направлении видоизменяет ход анодных поляризационных кривых, что сказывается на поляризационных характеристиках. Электрохимические потенциалы приведены по отношению к хлорсеребряному насыщенному электроду сравнения. При введении таллия в сплав Zn22Al наблюдается сдвиг указанных потенциалов в область положительных значений во всех исследованных средах (рис. 2, табл. 1).

Минимальное значение скорости коррозии наблюдается в коррозионной среде с пониженной концентрацией. Введение таллия (0.01–0.1%) в исходный сплав Zn22Al способствует снижению скорости его коррозии в 1.5–2.5 раза (табл. 1).

Микроструктура сплава Zn22Al имеет дендритную форму. Добавка таллия способствует уменьшению размера зерен сплава Zn22Al при

кристаллизации (рис. 3), что обеспечивает высокий уровень противокоррозионных свойств (табл. 1).

С повышением температуры от 473 до 623 К привес массы всех исследуемых образцов сплавов (g/s) возрастает во времени (τ) в процессе окисления. Процесс окисления изучаемых сплавов в первые 10–12 мин исследования протекает интенсивно, зависимость g/s от τ носит прямолинейный характер (рис. 4). Такое поведение сплавов обуславливается образованием тонкой оксидной пленки на их поверхности, т.е. на начальных стадиях процесса окисления образующиеся оксидные пленки не проявляют защитных свойств.

Скорость окисления сплавов от 15 мин до 1 ч (в данном случае показаны отрезки до 30 мин) (рис. 4) подчиняется параболическому закону, что свидетельствует о формировании плотного защитного сплошного оксидного слоя на поверхности сплавов, который способствует сильному торможению процесса окисления.

Значения истинной скорости окисления для базового сплава Zn22Al составляют 3.12 и 3.91×10^4 кг/(м² с), в то время как для сплава с 0.1% таллия эта величина изменяется от 2.05 до $2.56 \times$

Таблица 1. Анодные характеристики (ХСЭ) сплава Zn22Al, легированного таллием

NaCl, мас. %	Добавки Tl в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				$i_{кор} \times 10^2,$ А/м ²	$K \times 10^3,$ г/(м ² ч)
		$-E_{св.кор}$	$-E_{кор}$	$-E_{по}$	$-E_{реп}$		
0.03	—	0.920	1.068	0.810	0.815	0.039	0.397
	0.01	0.912	0.979	0.745	0.752	0.028	0.286
	0.05	0.902	0.964	0.739	0.748	0.027	0.275
	0.1	0.892	0.954	0.732	0.739	0.025	0.255
	0.5	0.915	0.997	0.748	0.760	0.029	0.296
	1.0	1.000	1.020	0.751	0.779	0.031	0.361
0.3	—	0.960	1.105	0.825	0.830	0.042	0.428
	0.01	0.950	1.009	0.771	0.782	0.033	0.337
	0.05	0.942	1.000	0.762	0.770	0.032	0.326
	0.1	0.933	0.991	0.756	0.763	0.030	0.306
	0.5	0.955	1.027	0.784	0.790	0.034	0.347
	1.0	1.005	1.032	0.791	0.801	0.036	0.367
3.0	—	0.993	1.133	0.845	0.840	0.048	0.489
	0.01	0.970	1.081	0.789	0.797	0.039	0.398
	0.05	0.961	1.072	0.780	0.790	0.038	0.388
	0.1	0.950	1.065	0.769	0.775	0.036	0.367
	0.5	0.977	1.096	0.800	0.806	0.040	0.408
	1.0	1.012	1.041	0.805	0.812	0.042	0.428

Примечание. *K* – скорость коррозии.

$\times 10^4$ кг/(м² с) соответственно при температурах 473 и 623 К. При этом эффективная энергия активации сплава Zn22Al составляет 151.2 кДж/моль, а для сплава с 0.1% таллия – 178.3 кДж/моль (табл. 2).

Устойчивость анодного сплава Zn22Al к окислению значительно растет при его легировании 0.01–0.1 мас. % таллия. Высокая устойчивость к окислению отмечается для сплава Zn22Al, содержащего 0.1% таллия. При добавлении 0.5 и 1.0%

таллия к сплаву Zn22Al также наблюдается уменьшение скорости окисления, но последняя по своему абсолютному значению не превышает его окисляемость (табл. 2). Вследствие неравномерного анодного растворения увеличивается и площадь поверхности образцов сплава. На поверхности сплавов образуются защитные оксидные пленки, содержащие ZnO, Al₂O₃, Tl₂O₃ и шпинели сложного состава ZnAl₂O₄. Выявлено,

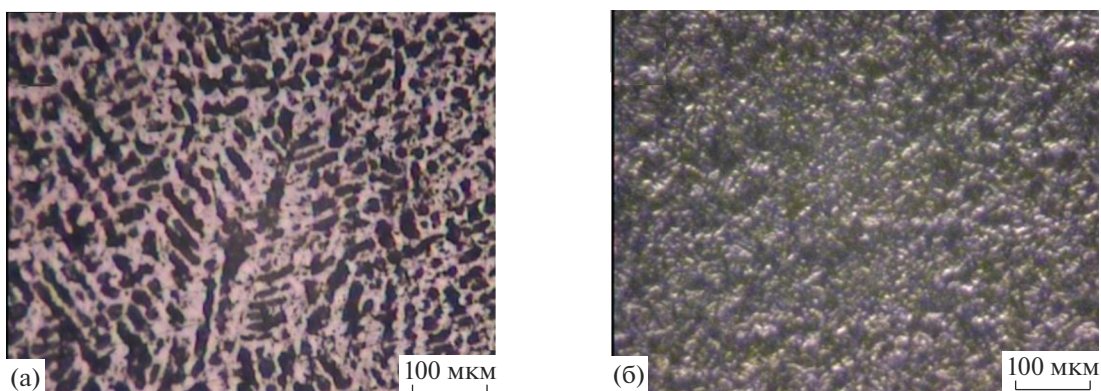


Рис. 3. Микрофотографии сплавов Zn22Al (а), Zn22Al с 0.05% Tl (б).

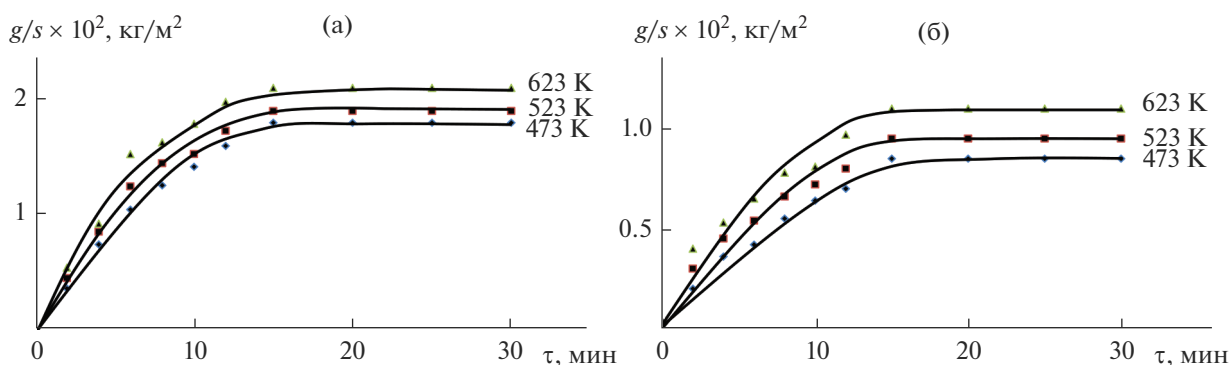


Рис. 4. Кинетические кривые процесса окисления сплава Zn22Al без добавки (а), содержащего 0.01 мас. % таллия (б).

что тонкие рыхлые пленки формируются на поверхности сплава без таллия и содержащего более 0.1% таллия (рис. 5).

Установлено, что при легировании 0.01–1.0% таллия сплава Zn22Al наблюдается экстремальный характер концентрационного влияния добавки. Легирование таллием до 0.1% уменьшает скорости коррозии и окисления сплава Zn22Al, а дальнейшее повышение концентрации таллия от

0.5 до 1.0% приводит к их увеличению. Наблюдаемая закономерность связана с возрастанием степени гетерогенности в структуре сплава Zn22Al с ростом концентрации таллия. Легирующий компонент таллий, играя роль модификатора структуры сплава, не образует новые фазы, но значительно измельчает структуру сплава Zn22Al. С ростом температуры увеличивается скорость окисления. Энергия активации окисления сплава Zn22Al увеличи-

Таблица 2. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn22Al, легированного таллием, в твердом состоянии

Содержание Тl в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \times 10^4$, кг/(м ² с)	Эффективная энергия активации, кДж/моль
—	473	3.12	151.2
	523	3.56	
	623	3.91	
0.01	473	2.18	176.4
	523	2.48	
	623	2.73	
0.05	473	2.11	177.6
	523	2.40	
	623	2.66	
0.1	473	2.05	178.3
	523	2.24	
	623	2.56	
0.5	473	2.21	174.5
	523	2.57	
	623	2.84	
1.0	473	2.41	171.8
	523	2.81	
	623	3.00	

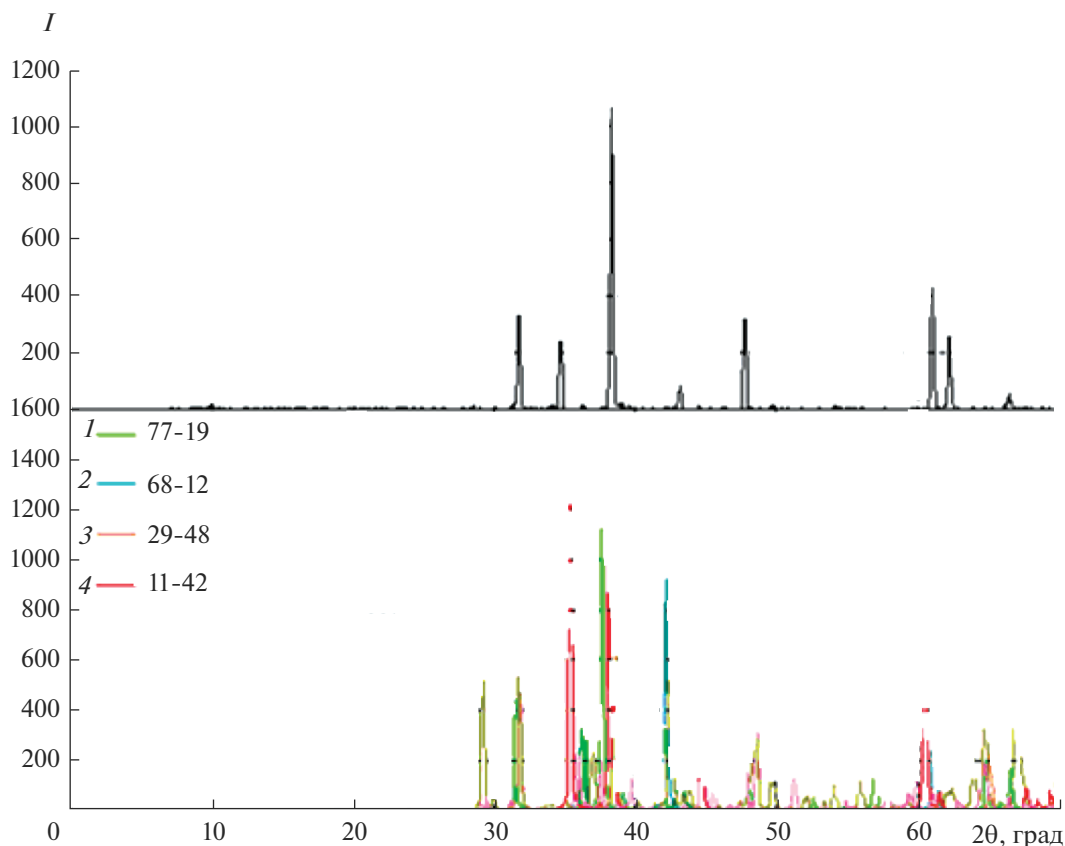


Рис. 5. Диффрактограммы продуктов окисления сплава Zn22Al с 0.01% Tl: 1 – ZnO, 2 – ZnAl₂O₄, 3 – Al₂O₃, 4 – Ti₂O₃.

вается при легировании таллием до 0.1%, а затем уменьшается при дальнейшем увеличении концентрации таллия (рис. 2–4, табл. 1, 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Потенциодинамическим исследованием анодного поведения сплава Zn22Al, легированного таллием, в коррозионной среде NaCl показано, что потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации смещаются в положительную область. Скорость коррозии сплава Zn22Al уменьшается в 1.5–2.0 раза при содержании в нем таллия до 0.1%. Добавки 0.5 и 1.0% таллия также способствуют снижению скорости коррозии сплава Zn22Al.

Термогравиметрическим исследованием окисления сплава Zn22Al с таллием показано, что этот процесс подчиняется параболическому закону. Скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг/(м² с). Энергия активации в зависимости от состава изменяется для легированных таллием сплавов от 151.2 до 178.3 кДж/моль. Во всех случаях добавки таллия (0.01–1.0%) способствуют снижению окисляемости сплава Zn22Al.

Рентгенофазовым анализом определено, что продукты окисления сплава Zn22Al, легированного таллием, состоят из смеси оксидов ZnO, Al₂O₃, Ti₂O₃, ZnAl₂O₄. В продуктах окисления сплавов также присутствуют кристаллические фазы исходных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мальцева Т.В., Озерец Н.Н., Левина А.В., Ишина Е.А. Цветные металлы и сплавы. Екатеринбург: Изд-во УрФУ, 2019. 176 с.
2. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. 359 с.
3. Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий. Л.: Машиностроение, 1989. 391 с.
4. Расулов С.А., Тураходжаев Н.Д. Технология литья в металлургии. Ташкент: Металлургия, 2007. 168 с.
5. Shirin N.A., Roslyakov I.V., Berekchiian M.V. et al. Thermal Modification of Porous Oxide Films Obtained by Anodizing of Aluminum–Magnesium Alloy // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 926–933.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622060262>

6. *Nurmurodov S., Rasulov A., Turakhodjaev N., Bakhadirov K., Yakubov L., Abdurakhmanov Kh., Tursunov T.* Development of New Structural Materials with Improved Mechanical Properties and High Quality of Structures through New Methods // *J. Mater. Sci. Res.* 2016. V. 5. № 3. P. 52–58.
7. *Кечин В.А., Люблинский Е.Я.* Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986. 247 с.
8. *Обидов З.Р.* Влияние рН среды на анодное поведение сплава Zn55Al, легированного бериллием и магнием // *ЖПХ.* 2015. Т. 88. № 9. С. 1306–1312.
9. *Обидов З.Р., Ганиев И.Н.* Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. Душанбе: Андалеб-Р, 2015. 334 с.
10. *Mazilkin A.A., Straumal B.B., Borodachenkova M.V., Valiev R.Z., Kogtenkova O.A., Baretzky B.* Gradual Softening of Al–Zn Alloys during High-Pressure Torsion // *Mater. Lett.* 2012. V. 84. P. 63–65. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026>
11. *Ганиев И.Н., Рахимова Н.О., Курбонова М.З., Давлатзода Ф.С., Якубов У.Ш.* Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 924–928. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080024>
12. *Maniram S.G., Singh G.M., Dehiya S., Sharma N.C.* Effect of Fly Ash Articles on the Mechanical Properties of Zn–22% Al Alloy Via Stir Casting Method // *IOSR J. Mech. Civil Engin.* 2013. V. 10. № 2. P. 39–42.
13. *Обидов З.Р.* Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава Zn55Al, легированного бериллием, магнием и празеодимом // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 1. С. 146–149.
14. *Munoz A.G., Saidman S.B., Besson J.B.* Corrosion of an Al–Zn–In Alloy in Chloride Media // *Corros. Sci.* 2002. V. 44. № 10. P. 2171–2182. [https://doi.org/10.1016/D0010-938X\(02\)00042-2](https://doi.org/10.1016/D0010-938X(02)00042-2)
15. *Chanika P., Nuchthana P., Napachat T.* Corrosion Behavior of Al–Zn–In Sacrificial Anode Alloys Produced by Conventional Casting and Semi-Solid Metal Casting Processes // *Key Eng. Mater.* 2017. V. 751. P. 101–106. [doi.10.4028/www.scientific.net/KEM.751.101](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.751.101)
16. *Колотыркин Я.М.* Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985. 88 с.
17. *Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Под ред. Колотыркина Я.М. Л.: Химия, 1972. 240 с.