

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НИКЕЛЯ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ
ЦИНКОВО-АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ Zn5Al, Zn55Al
В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl**

© И. Н. Ганиев², Дж. Н. Алиев¹, З. Ф. Нарзуллоев¹

¹ Таджикский технический университет им. академика М. С. Осими,
Республика Таджикистан, 734042, Душанбе, пр. академиков Раджабовых, д. 10

² Институт химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан,
Республика Таджикистан, 734063, г. Душанбе, ул. Айни, д. 299/2
E-mail: ganiev48@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 октября 2018 г.
После доработки 15 апреля 2019 г.
Принята к публикации 20 августа 2019 г.

Приведены результаты исследования анодного поведения сплавов Zn5Al, Zn55Al, легированных никелем, в среде электролита NaCl. Установлено, что добавки никеля в количестве 0.01–0.5 мас% способствуют уменьшению скорости анодной коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al примерно на 15–20%. Показано, что легирование исходных сплавов никелем смещает потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область. Предложенные составы цинково-алюминиевых сплавов, содержащих никель, могут использоваться в качестве анодного покрытия, для защиты от коррозии металлоконструкций различного назначения, в том числе стальных конструкций и сооружений.

Ключевые слова: сплавы; Zn5Al; Zn55Al; никель; потенциостатический метод; электролит NaCl; коррозия; потенциал коррозии; потенциал питтингообразования

DOI: 10.1134/S0044461819110082

Примерно половина производимого цинка используется в качестве покрытий для защиты от коррозии стальных конструкций и изделий. В последнее время на рынке все чаще стали появляться стальные конструкции с гальфановыми покрытиями, представляющими собой сплавы цинка с 5 и 55 мас% алюминия (Гальфан I и II соответственно), которые известны как перспективные составы в области оцинкования с точки зрения химико-физических характеристик [1–3].

Сплавы цинка с алюминием являются основой многих коррозионностойких сплавов и защитных по-

крытий, повышение коррозионной стойкости гальфановых покрытий достигается легированием третьим элементом. В частности, в работах [4–6] показано положительное влияние бериллия, магния и щелочно-земельных металлов на коррозионную устойчивость указанных сплавов. Определяющим является компромисс между низкой поляризацией покрытия в области повреждения (что и определяет защиту стали) и его коррозионной стойкостью.

Выбор никеля в качестве легирующего компонента объясняется его положительным влиянием на физико-механические свойства цинково-алюминиевых

сплавов Zn5Al и Zn55Al. Кроме того, никель в чистом виде используется в качестве защитного покрытия. Авторами [7] показан значительный рост твердости и расчетной прочности при легировании никелем сплавов Zn5Al и Zn55Al.

Цель работы — исследование влияния добавок никеля на анодное поведение цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, предназначенных в качестве покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций.

Экспериментальная часть

Сплавы для исследования были получены в шахтной печи электрического сопротивления СШОЛ в интервале температур 650–700°C из цинка марки Ц1 (ГОСТ 3640–94), алюминия марки А7 (ГОСТ 11069–2001) и его лигатуры с никелем. Лигатуру алюминия с никелем (6 мас% Ni) предварительно синтезировали в вакуумной печи под давлением инертного газа. Содержание никеля в сплавах составляло 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 мас%. Взвешивание шихты проводили на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учетом угара металлов.

После разогрева печи до 700°C расплавляли алюминий и цинк, затем вводили лигатуру алюминия с никелем. После определенной выдержки при нужной температуре до 30 мин тщательно перемешивали расплав, удаляли шлак. Из каждой плавки отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали, травили в 10%-ном растворе NaOH, тщательно промывали спиртом и затем погружали в электролит NaCl для исследования.

Исследование коррозионно-электрохимического поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных никелем, проводили в растворе хлорида натрия концентрацией 0.03 и 3.0% с помощью потенциостата ПИ-50.1.1, оснащенного программатором ПР-8 и самописцем ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась 20°C с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный, вспомогательным — платиновый электрод.

Исследование проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Электроды потенциодинамически анодно поляризовали от установившегося значения стационарного потенциала до резкого возрастания тока (до постоянного значения тока 2 А), затем в обратном

направлении до значения потенциала $-1.5 \div -1.6 \text{ В}$, при котором происходит восстановление оксидной пленки. Затем образцы снова поляризовали в положительном направлении до потенциала питтингообразования. Из полученных потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$ и ток коррозии $i_{\text{кор}}$, потенциалы питтингообразования $E_{\text{п.о}}$ и репассивации $E_{\text{реп}}$ (рис. 1).

Величину $E_{\text{реп}}$ определяли графически как потенциал, при котором наблюдается первый перегиб на обратном ходе анодной кривой, или как потенциал, при котором происходит пересечение прямого и обратного хода анодной поляризационной кривой. Скорость коррозии определялся по формуле $K = i_{\text{кор}}k$, где k — электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка составляет $1.22 \text{ г} \cdot \text{А}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Воспроизводимость измерения электрохимических потенциалов составляла $\pm 5 \div \pm 10 \text{ мВ}$, плотность тока коррозии — $(0.001-0.005) \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$. Подробная методика потенциостатического исследования сплавов приведена в работах [8, 9].

Обсуждение результатов

Химический состав и результаты исследования анодного поведения сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного никелем, приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1–4.

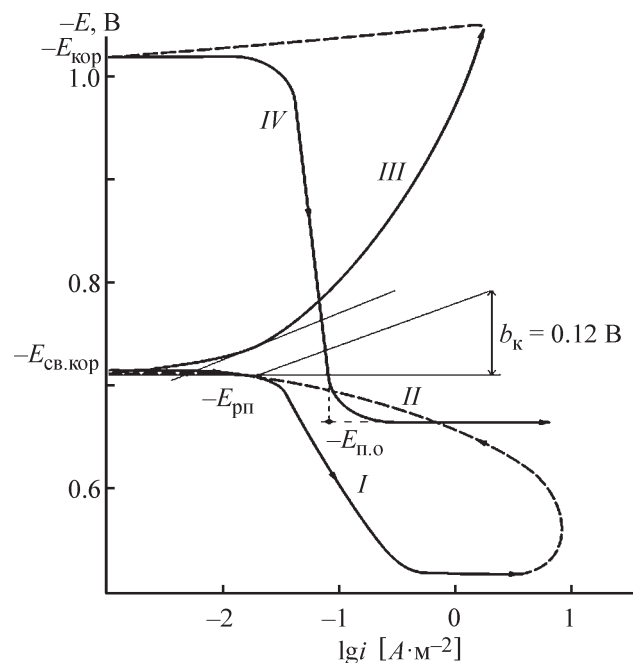


Рис. 1. Полная потенциодинамическая поляризационная ($2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) кривая сплава Zn5Al, содержащего 0.01 мас% никеля, в среде электролита 3%-ного NaCl.

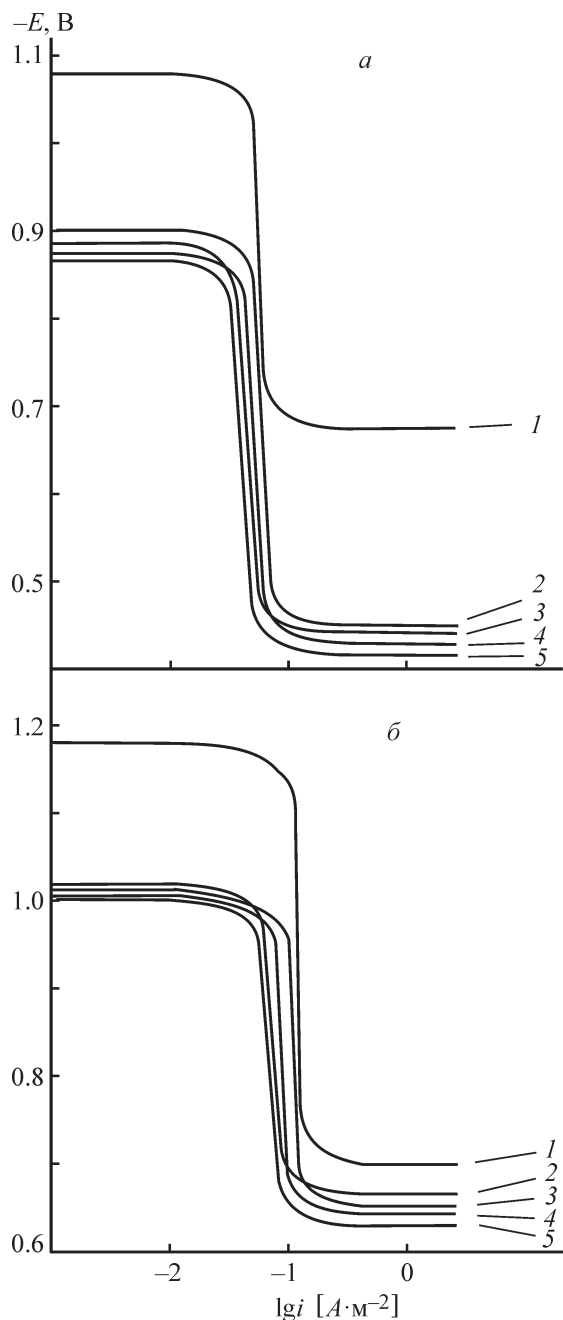


Рис. 2. Потенциодинамические анодные поляризационные ($2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) кривые сплава Zn5Al (1), содержащего никель (мас%): 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), — в среде электролита 0.03 (а) и 3%-ного NaCl (б).

В первые минуты погружения сплава в раствор происходит резкое смещение потенциала в положительную область (табл. 1), по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите потенциал $E_{\text{св.кор}}$ растет, что свидетельствует об увеличении коррозионной стойкости сплавов в среде электролита NaCl. Если сравнить $E_{\text{св.кор}}$ для цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного никелем, можно от-

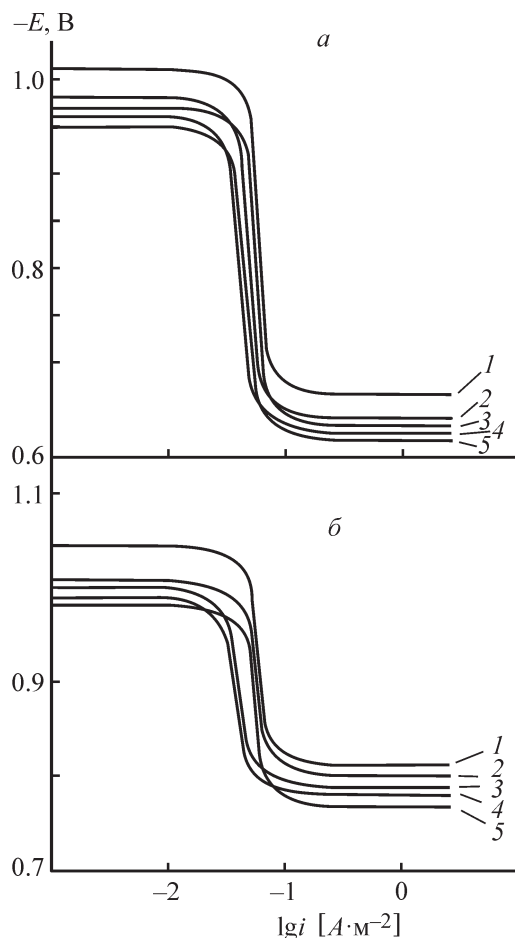


Рис. 3. Потенциодинамические анодные поляризационные ($2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) кривые сплава Zn55Al (1), содержащего никель (мас%): 0.01 (2), 0.05 (3), 0.1 (4), 0.5 (5), — в среде электролита 0.03 (а) и 3%-ного NaCl (б).

метить, что более положительное значение потенциала характерно для сплава Zn5Al в электролите NaCl (0.03%-ный). Наиболее отрицательное значение данного потенциала относится к сплаву Zn55Al в среде электролита NaCl (3%-ный) (табл. 1).

Независимо от химического состава для всех исследуемых сплавов отмечено смещение потенциала в положительную область, что связано с формированием защитной оксидной пленки, которое завершается к 35–45 мин от начала погружения образца в электролит и зависит от химического состава сплавов. Так, после 1 ч выдержки электрода в электролите, представляющем собой раствор 0.03%-ного хлорида натрия, потенциал свободной коррозии сплава Zn55Al составляет -0.880 В , а у легированного 0.5 мас% никеля сплава — -0.742 В . Потенциал свободной коррозии сплава Zn55Al после 1 ч выдержки в растворе 3%-ного хлорида натрия составляет -1.022 В , а у легированного 0.5 мас% никеля сплава — -1.000 В (табл. 1).

Таблица 1

Изменение потенциала свободной коррозии цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с никелем во времени, в среде электролита NaCl

Электролит NaCl, мас%	Содержание никеля в сплаве, мас%	$-E_{\text{св.кор}}$, В (х.с.э.) при времени выдержки, мин							
		0.3	0.6	2	4	10	20	40	60
0.03	Zn5Al (1)	1.054	1.012	0.998	0.976	0.963	0.952	0.940	0.940
	(1) + 0.01	0.688	0.667	0.656	0.631	0.607	0.596	0.572	0.570
	(1) + 0.05	0.676	0.655	0.644	0.618	0.590	0.576	0.562	0.562
	(1) + 0.1	0.663	0.646	0.634	0.607	0.582	0.568	0.557	0.556
	(1) + 0.5	0.653	0.634	0.622	0.598	0.576	0.566	0.551	0.550
	Zn55Al (2)	0.959	0.933	0.926	0.910	0.894	0.887	0.882	0.880
	(2) + 0.01	0.867	0.851	0.844	0.829	0.810	0.794	0.770	0.770
	(2) + 0.05	0.860	0.846	0.838	0.824	0.804	0.788	0.760	0.758
	(2) + 0.1	0.846	0.832	0.826	0.813	0.798	0.782	0.752	0.750
	(2) + 0.5	0.837	0.820	0.814	0.800	0.785	0.770	0.744	0.742
3.0	Zn5Al (1)	1.170	1.138	1.126	1.109	1.086	1.077	1.066	1.064
	(1) + 0.01	0.832	0.812	0.800	0.780	0.750	0.736	0.718	0.716
	(1) + 0.05	0.828	0.805	0.794	0.770	0.744	0.730	0.710	0.710
	(1) + 0.1	0.811	0.786	0.775	0.755	0.735	0.722	0.702	0.700
	(1) + 0.5	0.801	0.780	0.769	0.746	0.720	0.708	0.692	0.692
	Zn55Al (2)	1.208	1.174	1.136	1.108	1.067	1.052	1.024	1.022
	(2) + 0.01	1.093	1.072	1.061	1.042	1.030	1.026	1.020	1.018
	(2) + 0.05	1.090	1.070	1.059	1.039	1.026	1.021	1.015	1.015
	(2) + 0.1	1.088	1.062	1.054	1.036	1.023	1.018	1.010	1.008
	(2) + 0.5	1.080	1.056	1.048	1.032	1.020	1.015	1.003	1.000

Основные коррозионно-электрохимические характеристики цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных никелем (табл. 2), свидетельствуют о том, что добавки никеля в незначительных количествах (0.01–0.5 мас%) сдвигают потенциалы свободной коррозии и питтингообразования сплавов в положительную область значений. Легирование никелем в пределах 0.01–0.5 мас% уменьшает скорость коррозии исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al на 15–20% в исследованных средах электролита NaCl.

На рис. 2, 3 представлены анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al. Кривые 2–6, относящиеся к легированным никелем

сплавам (0.01–0.5 мас%), характеризуются наиболее положительным значением потенциалов коррозии и питтингообразования по сравнению с кривой 1 для исходных цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al. Это свидетельствует об относительно низкой скорости анодной коррозии данных сплавов.

Добавки никеля, оказывая модифицирующее влияние на микроструктуру исходного сплава Zn55Al, уменьшают размеры зерен, включений фаз твердых растворов цинка в алюминий (α -Al) и алюминия в цинке (γ -Zn) (рис. 4). С увеличением содержания никеля также наблюдается глобуляризация включений указанных фаз.

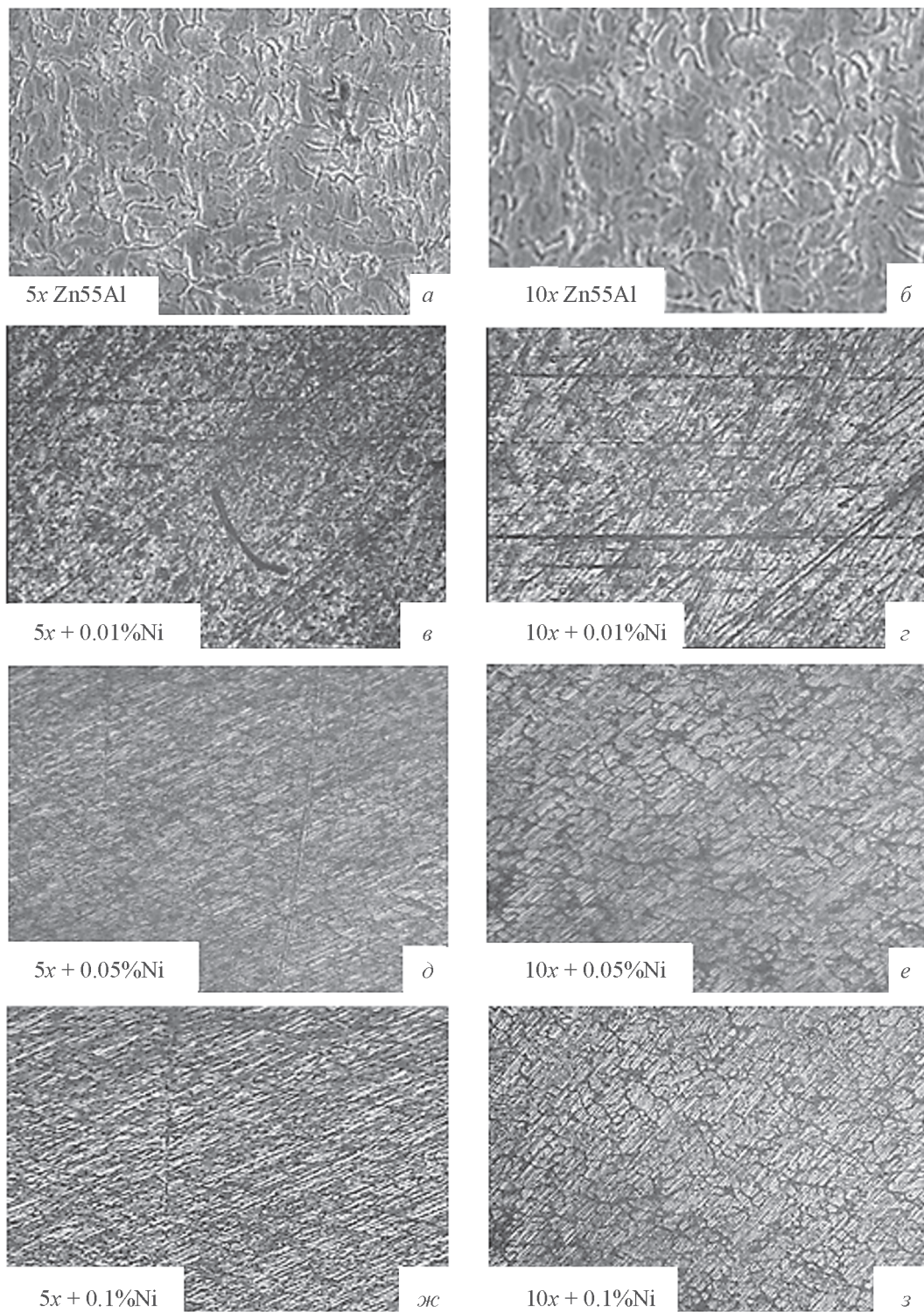


Рис. 4. Микроструктуры сплава Zn55Al с никелем при увеличениях 5x и 10x ($x = 10$).

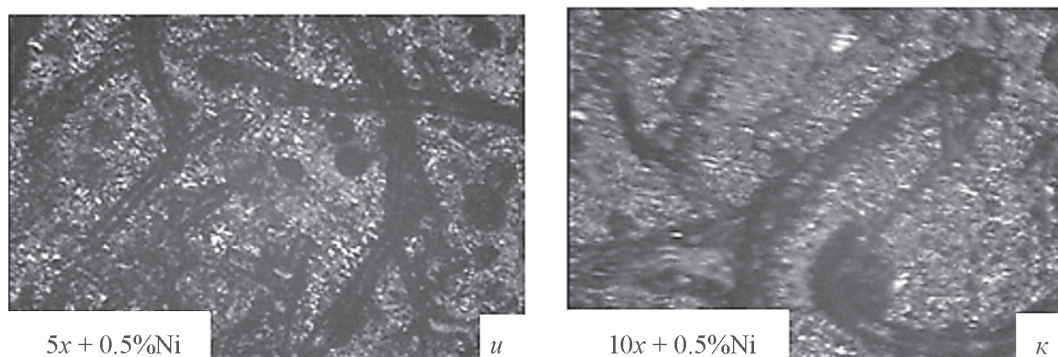


Рис. 4. Продолжение.

Таблица 2

Коррозионно-электрохимические характеристики цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al с никелем в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас%	Содержание никеля в сплавах, мас%	Электрохимический потенциал, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор}}$	$-E_{\text{кор}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{реп}}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^{-2}, \text{А} \cdot \text{м}^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}, \text{г} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{ч}^{-1}$
0.03	Zn5Al (1)	0.940	1.080	0.676	0.800	0.101	1.23
	(1) + 0.01	0.570	0.900	0.450	0.560	0.097	1.18
	(1) + 0.05	0.562	0.886	0.442	0.548	0.094	1.14
	(1) + 0.1	0.556	0.875	0.430	0.540	0.090	1.09
	(1) + 0.5	0.550	0.866	0.416	0.540	0.086	1.04
	Zn55Al (2)	0.880	1.010	0.664	0.860	0.030	0.233
	(2) + 0.01	0.770	0.980	0.640	0.840	0.029	0.226
	(2) + 0.05	0.758	0.969	0.632	0.832	0.028	0.218
	(2) + 0.1	0.750	0.960	0.624	0.826	0.027	0.210
	(2) + 0.5	0.742	0.948	0.616	0.820	0.026	0.202
3.0	Zn5Al (1)	1.064	1.180	0.700	0.900	0.110	1.34
	(1) + 0.01	0.716	1.020	0.665	0.712	0.106	1.30
	(1) + 0.05	0.710	1.012	0.652	0.704	0.101	1.23
	(1) + 0.1	0.700	1.005	0.644	0.694	0.099	1.20
	(1) + 0.5	0.692	1.000	0.630	0.690	0.095	1.15
	Zn55Al (2)	1.022	1.044	0.810	0.924	0.038	0.296
	(2) + 0.01	1.018	1.005	0.800	0.914	0.035	0.273
	(2) + 0.05	1.015	1.000	0.788	0.902	0.034	0.265
	(2) + 0.1	1.008	0.988	0.780	0.892	0.033	0.257
	(2) + 0.5	1.000	0.980	0.768	0.890	0.032	0.249

Малые добавки никеля, играя роль модификатора структуры, значительно глобуляризуют и измельчают структуру исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al (рис. 4 в, д, ж), что вызывает улучшение их коррозионной стойкости. Большие добавки никеля (0.5 мас%) являются нежелательными, так как огрубляют микроструктуру исходных сплавов Zn5Al и Zn55Al, также при этом кристаллизуется из расплава интерметаллическая фаза неизвестного состава в виде крупных игольчатых выделений (рис. 4 и, к).

Выводы

Исследовано анодное поведение цинково-алюминиевых сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных 0.01–0.5 мас% никеля, в среде 0.03 и 3%-ного электролита NaCl потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме. Показано, что легирующая добавка смещает в положительную область потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации.

Полученные значения коррозионно-электрохимических характеристик сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированных никелем, позволяют рекомендовать их в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных изделий и сооружений.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ганиев Изатулло Наврузович, д.х.н., проф., акад. АН РТ, зав. лабораторией Института химии В. И. Никитина АН Республики Таджикистан, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>

Алиев Джамшед Насридинович, к.т.н., доцент кафедры «Материаловедение, металлургические машины и оборудование» Таджикского технического университета им. акад. М. С. Осими, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5802-1232>

Нарзуллоев Зубайдулло Файзуллоевич, ассистент кафедры «Инженерная графика» Таджикского техни-

ческого университета им. акад. М. С. Осими, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3896-9573>

Список литературы

- [1] *Conceição A. M., Dutra, Codaro E. N., Nakazato R. Z.* Electrochemical behavior and corrosion study of electrodeposits of Zn and Zn–Fe–Co on steel // *Mater. Sci. Applications*. 2012. V. 3. N 6. P. 348–354. DOI: 10.4236/msa.2012.36050
- [2] *Myeong H. L., Yeon W. K., Kyung M. L., Seung H. L., Kyung M. M.* Electrochemical evaluation of zinc and magnesium alloy coatings deposited on electrogalvanized steel by PVD // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2013. N 23. P. 876–880. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62542-X
- [3] *Алиев Дж. Н., Обидов З. Р., Ганиев И. Н.* Цинк-алюминиевые защитные покрытия нового поколения. Физико-химические свойства цинк-алюминиевых сплавов с щелочноземельными металлами. Германия, Саарбрукен: Изд. дом LAP LAMBERT Acad. Publ., 2013. С. 35–68.
- [4] *Обидов З. Р., Ганиев И. Н.* Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. Душанбе: Андалеб Р, 2015. С. 319–320.
- [5] *Кечин В. А., Люблинский Е. Я.* Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986. С. 210–224.
- [6] *Amini R. N., Obidov Z. R., Ganiev I. N., Mohamad R. B.* Potentiodynamical research of Zn–Al–Mg alloy system in the neutral ambience of NaCl electrolyte and influence of Mg on the structure // *J. Surface Eng. Mater. and Advanced Technol.* 2012. V. 2. N 2. P. 110–114. DOI: 10.4236/jsemat.2012.22017
- [7] *Алиев Дж. Н., Ганиев И. Н., Нарзуллоев З. Ф.* Влияние добавок железа и никеля на твердость сплавов Zn5Al и Zn55Al // *Политехн. вестн. Сер. Инженерные исследования*. 2018. № 1 (41). С. 85–91.
- [8] *Фрейман Л. И., Макаров В. А., Брыскин И. Е.* Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия, 1972. 240 с.
- [9] *Бердиев А. Э., Ганиев И. Н., Ниезов Х. Х., Эшов Б. Б.* Сравнительное исследование влияния добавок лантана и скандия на анодные характеристики сплава АК1 на основе особо чистого алюминия // *ЖПХ*. 2015. Т. 88. № 6. С. 887–891 [*Berdiev A. E., Ganiev I. N., Nizov H. Kh., Eshov B. B.* Comparative study of the effect of lanthanum and scandium additives on anodic characteristics of AK1 alloy based on special-purity aluminum // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 6. P. 957–961].