

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА Zn55Al, ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ, В КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

© Ш. Г. Раджабова, Р. Н. Амини, И. Н. Ганиев, З. Р. Обидов*

Институт химии им. В. И. Никитина НАН Таджикистана,
734063, г. Душанбе, ул. Айни, д. 299/2
* E-mail: obidovzr@gmail.com

Поступила в Редакцию 10 мая 2022 г.
После доработки 14 июня 2022 г.
Принята к публикации 26 июня 2022 г.

Приведены результаты исследования анодного поведения сплава Zn55Al, легированного хромом, в средах электролитов HCl, NaCl и NaOH при различных значениях pH среды. Показано, что для всех образцов легированных хромом сплавов по сравнению с исходным сплавом Zn55Al наблюдается смещение электрохимических потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации в область положительных значений. Сплавы, содержащие по 0.01–1.0 мас% хрома, в диапазоне pH среды 3–10 наиболее устойчивы к питтинговой коррозии. Установлено, что скорость коррозии легированных (0.01–0.1%) хромом сплавов в 1.5–2 раза меньше, чем сплава Zn55Al. Продукты коррозии сплавов состоят из смеси оксидов Al₂O₃, ZnO, ZnAl₂O₄, Al₂O₃·Cr₂O₃.

Ключевые слова: сплав Zn55Al с хромом; скорость коррозии; анодное поведение
DOI: 10.31857/S0044461822040144, EDN: DHXGBH

Одним из путей повышения анодной устойчивости цинк-алюминиевого сплава (используемого в качестве антикоррозионных покрытий) является легирование подходящим металлом [1, 2]. 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 [3]. Установлено положительное влияние добавок хрома на анодную стойкость сплава Zn0.5Al к окислению [4].

Цель работы — исследование анодного поведения сплава Zn55Al, легированного хромом, в коррозионно-активных средах.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов использовали гранулированный цинк (ч.д.а., ООО «Таджикско-Китайская горнопромышленная компания»), алюминий марки А7 (тех.ч., ГУП «Таджикская алюминиевая компания») и его лигатуру с металлическим хромом (2% Cr) (ч.д.а., ООО «Новотроицкий завод хромовых соединений»), которую синтезировали в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16ИЗ (ООО «Московский завод вакуумных электропечей») под избыточным давлением гелия.

Из указанных металлов были получены сплавы в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ (ООО «Завод электротехнология»). Взвешивание шихты производили на анали-

тических весах типа APB-200 (ООО «Сартогосм») с точностью $0.1 \cdot 10^{-4}$ кг.

После разогрева печи до 850°C расплавляли цинк и алюминий, затем вводили лигатуру. После выдержки (до 30 мин) при температуре $750\text{--}850^\circ\text{C}$ расплав тщательно перемешивали и отливали образцы. Их химический состав оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа AIS2100 (S-Factory) (пример спектра — на рис. 1). Точность определения содержания легирующего компонента сплава составляла $\pm 10^{-3}\%$.

Из каждой плавки в графитовую изложницу отливали стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Боковые части образцов изолировали смолой из смеси сосновой канифоли марки А (х.ч., ООО «СПЕЦТЕХНОХИМ») и твердого парафина марки Т-3 (х.ч., ОАО «Завод горного воска») в соотношении 1:1. Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали и обезжировали в течение 10–15 с в 10%-ном растворе NaOH (х.ч., АО «ЭКОС-1»). Температуру раствора в ячейке поддерживали постоянной (25°C) с помощью термостата МЛШ-8 (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы»). В качестве электрода-сравнения был выбран хлорсеребряный электрод (ЭСО-01, РУП «Гомельский завод измерительных приборов»), вспомогательным электродом служил высокотемпературный платиновый электрод (ЭПВ-1, РУП «Гомельский завод измерительных приборов»). Погрешность установки потенциала рабочего электрода составляла ± 0.001 мВ.

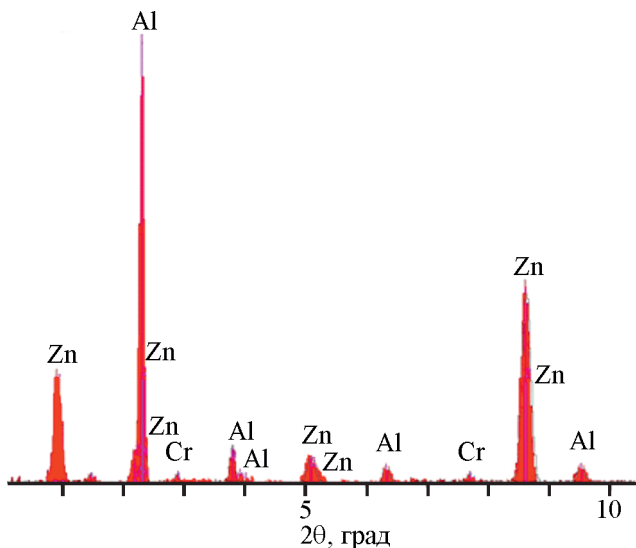


Рис. 1. Интенсивность рентгеноспектральных линий компонентов сплава Zn55Al, содержащего 0.5 мас% Cr.

Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава Zn55Al, легированного хромом, проводили в кислых (0.1, 0.01, 0.001 М; pH 1, 2, 3 соответственно), нейтральных (0.03, 0.3, 3%; pH 6.7–7.4) и щелочных (0.001, 0.01, 0.1 М; pH 10, 11, 12) средах электролитов HCl, NaCl и NaOH (х.ч., АО «ЭКОС-1») с помощью потенциостата ПИ-50.1 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов»), скорость развертки потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Методика исследования сплавов описана в работе [5].

При коррозионно-электрохимических исследованиях образцы поляризовали потенциодинамически в положительном направлении от стационарного потенциала $E_{\text{св.кор}}$, который устанавливался при погружении, до резкого увеличения тока при достижении потенциала питтингообразования $E_{\text{п.о}}$. Далее образцы поляризовали до потенциала 1300 мВ в обратном направлении, в результате чего отмечали потенциалы коррозии $E_{\text{кор}}$ и репассивации $E_{\text{реп}}$. Затем поляризовали образцы в положительном направлении (рис. 2).

Фазовый анализ продуктов коррозии исследуемых сплавов проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (НПП «Буревестник») с медным (CuK_α) излучением, их изображения микроструктуры получали на микроскопе LEITS ERGOLUX AMC (Leits).

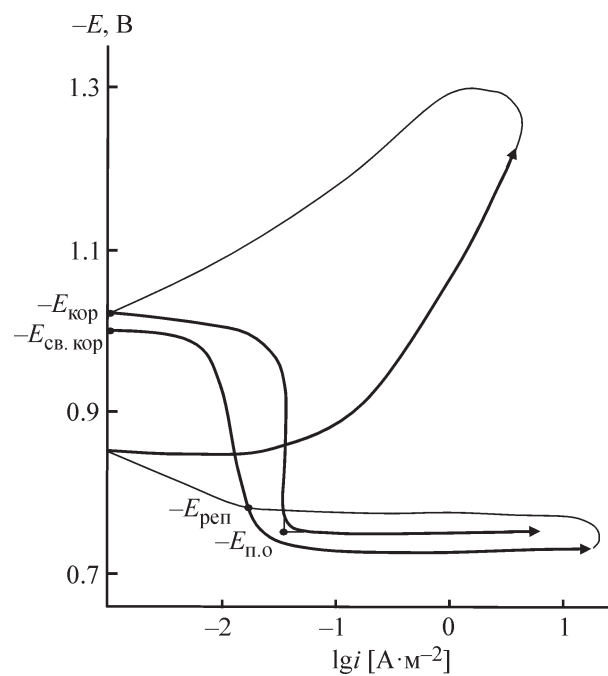


Рис. 2. Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые сплава Zn55Al, содержащего 1.0 мас% Cr, в среде 0.001 М HCl.

$E_{\text{св.кор}}$, $E_{\text{кор}}$, $E_{\text{п.о}}$, $E_{\text{реп}}$ — потенциалы свободной коррозии, коррозии, питтингообразования, репассивации соответственно.

Обсуждение результатов

Зависимость потенциала свободной коррозии сплавов от времени играет важную роль в пассивации поверхности. Для всех исследованных групп сплавов отмечено незначительное смещение потенциала в положительную область значений со временем. Сдвиг потенциала завершается к 30 (NaCl), 35 (NaOH) и 40 мин (HCl) от начала процесса и остается неизменным до окончания наблюдений (табл. 1). Пассивация исследованных сплавов связана с образованием на их поверхности защитной покровной пленки.

Отмечается увеличение коррозионной устойчивости сплавов при легировании хромом. Введение 0.5 и 1.0% хрома в исходный сплав Zn55Al несколько смещает потенциал свободной коррозии в отрицательном направлении, но по абсолютной величине последнее не превышает $E_{св.кор}$ исходного сплава (табл. 1). Вследствие усиления коррозии и неравномерного растворения увеличивается и площадь поверхности образцов сплава. На поверхности сплавов образуются защитные оксидные пленки Al_2O_3 , ZnO, $ZnAl_2O_4$, $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$, шпинели сложного состава и

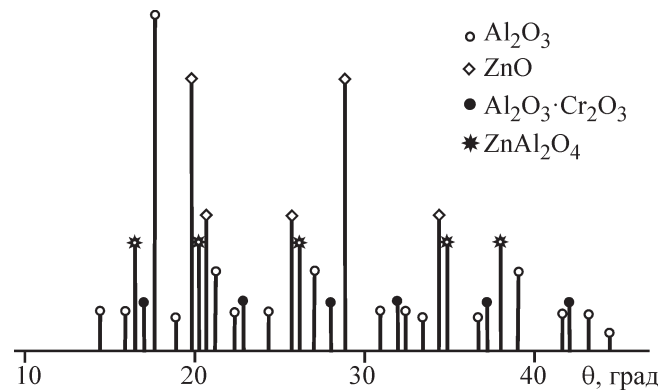


Рис. 3. Штрих-дифрактограммы продуктов коррозии сплава Zn55Al, содержащего 0.1 мас.% Cr.

присутствуют кристаллические фазы исходных компонентов (рис. 3).

Согласно диаграмме состояния системы Zn–Al структура исходного Zn55Al состоит из твердых растворов цинка в алюминии и алюминия в цинке, находящихся в эвтектидном равновесии друг с другом [3]. Легирующие добавки хрома, раство-

Таблица 1

Изменения потенциала свободной коррозии сплава Zn55Al, легированного хромом, во времени

Среда	Добавка Cr в сплаве, мас%	$-E_{св.кор}$, В, при времени выдержки сплава, мин							
		1/3	2/3	1	5	15	30–40	50	60
0.01 М HCl	—	1.082	1.080	1.077	1.074	1.070	1.055	1.055	1.055
	0.01	0.943	0.942	0.940	0.935	0.922	0.907	0.907	0.907
	0.05	0.949	0.949	0.948	0.943	0.931	0.900	0.900	0.900
	0.1	0.963	0.961	0.960	0.956	0.945	0.914	0.914	0.914
	0.5	0.981	0.979	0.979	0.974	0.968	0.954	0.954	0.954
	1.0	1.009	1.008	1.006	0.997	0.988	0.973	0.973	0.973
0.3% NaCl	—	1.022	1.022	1.020	1.016	1.009	1.000	1.000	1.000
	0.01	0.918	0.915	0.914	0.908	0.900	0.894	0.894	0.894
	0.05	0.933	0.933	0.930	0.928	0.916	0.900	0.900	0.900
	0.1	0.963	0.961	0.958	0.947	0.934	0.908	0.908	0.908
	0.5	0.981	0.980	0.978	0.965	0.948	0.920	0.920	0.920
	1.0	1.002	1.000	0.988	0.976	0.966	0.943	0.943	0.943
0.01 М NaOH	—	1.114	1.114	1.109	1.108	1.101	1.100	1.100	1.100
	0.01	0.953	0.953	0.950	0.942	0.933	0.922	0.922	0.922
	0.05	0.976	0.975	0.974	0.967	0.951	0.918	0.918	0.918
	0.1	1.000	0.998	0.996	0.989	0.978	0.930	0.930	0.930
	0.5	1.015	1.014	1.011	0.995	0.985	0.969	0.969	0.969
	1.0	1.037	1.037	1.036	1.024	1.004	0.985	0.985	0.985

Примечание. «—» — сплав Zn55Al без содержания хрома.

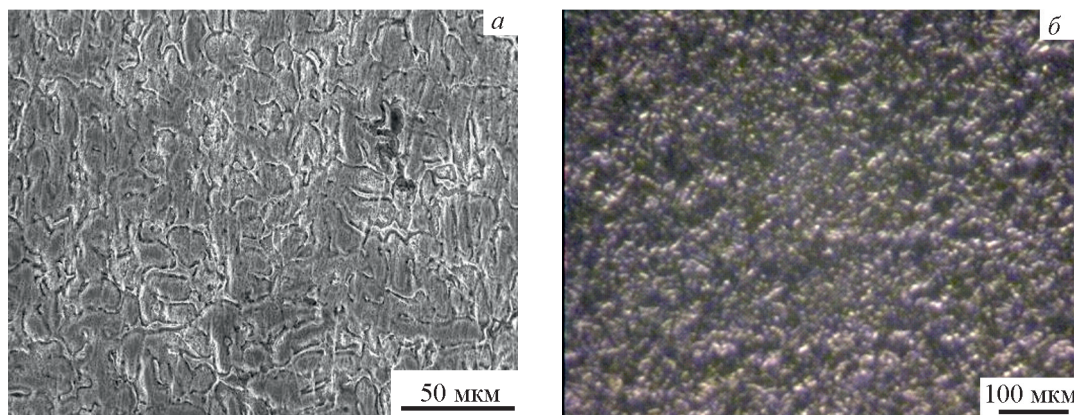


Рис. 4. Изображения микроструктуры: *a* — сплав Zn55Al, *б* — сплав Zn55Al с 0.05 мас% Cr.

ряясь в твердых растворах α -Al + γ -Zn, не образуют новые фазы, но значительно уменьшают размер зерна сплава Zn55Al. При этом игольчатые структуры Zn55Al превращаются в мелкую шарообразную форму (рис. 4).

Изменение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации показывает повышение анодной устойчивости сплава Zn55Al с хромом в кислых и щелочных средах. Добавки хрома (0.01–1.0%) способствуют смещению указанных потенциалов в область положительных значений. Увеличение анодной устойчивости легированного хромом сплава зависит от времени нахождения в агрессивной среде. При увеличении времени наблюдения в период коррозионного процесса падает скорость анодного растворения сплава. Это обусловлено образованием малорастворимых продуктов коррозии, препятствующих взаимодействию агрессивной среды с участками сплава, подвергнутого коррозии. В результате снижается плотность тока коррозии исходного сплава Zn55Al в 1.5–2 раза (табл. 2).

Электрохимические потенциалы коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов, легированных хромом, повышаются с ростом концентрации Cl^- , что свидетельствует о снижении анодной устойчивости сплавов в присутствии Cl^- (табл. 3). При этом механизм коррозии определяется типом агрессивной среды. Однако картина коррозионного разрушения далеко не всегда так проста, так как при достижении потенциала питтингообразования может происходить местное нарушение сплошности пассивирующего слоя. С увеличением скорости коррозии на поверхности сплавов появляются очаги коррозии и снижается коррозионная стойкость образцов.

Малые добавки легирующего компонента способствуют уменьшению размера зерна сплава Zn55Al при

кристаллизации и обеспечивают высокий уровень антикоррозионных свойств. Добавки хрома в пределах 0.01–0.1% снижают скорость коррозии исходного сплава Zn55Al в 1.5–2 раза. Более того, указанные сплавы наиболее устойчивы к питтинговой коррозии, особенно в кислой (0.001 М HCl), нейтральной (0.03, 0.3, 3% NaCl) и щелочной (0.001 М NaOH) среде. Наименьшее значение скорости коррозии исходного сплава Zn55Al с хромом зафиксировано в диапазоне pH 3–10. Повышение содержания хрома до 1.0%, а также увеличение концентрации Cl^- и OH^- в среде в 100 раз приводит к увеличению скорости коррозии исследуемых сплавов (рис. 5).

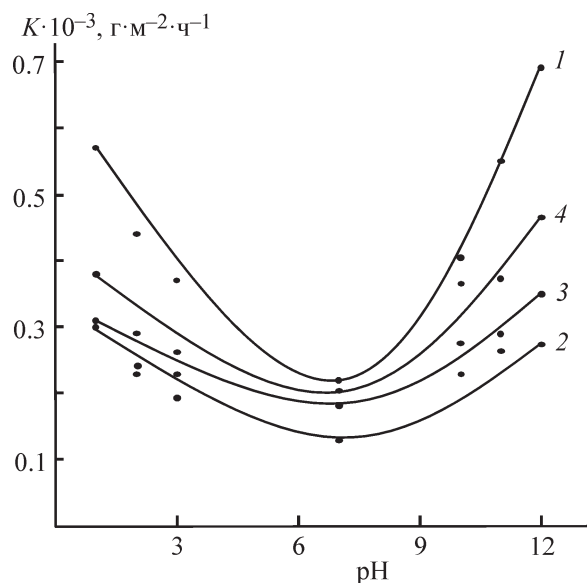


Рис. 5. Зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al (1), содержащего по 0.01 (2), 0.1 (3) и 1.0% (4) хрома, от pH среды.

Таблица 2
Анодные характеристики сплава Zn55Al, легированного хромом, в кислых и щелочных средах

Концентрация Cr в сплаве, мас.%	Концентрация HCl, моль·л ⁻¹	Концентрация NaOH, моль·л ⁻¹	Потенциал коррозии $-E_{кор}$, В	Потенциал питтинго- образования $-E_{п.о.}$, В	Потенциал репассивации $-E_{реп.}$, В	Ток коррозии $i_{кор} \cdot 10^{-2}$, А·м ⁻²	Ag/AgCl, KCl _{нас}			Ток коррозии $i_{кор} \cdot 10^{-2}$, А·м ⁻²
							Потенциал коррозии $-E_{кор}$, В	Потенциал питтинго- образования $-E_{п.о.}$, В	Потенциал репассивации $-E_{реп.}$, В	
—	—	—	1.030	0.950	0.970	0.050	1.070	1.000	1.005	0.055
0.01	—	—	0.890	0.790	0.803	0.027	0.905	0.806	0.818	0.031
0.05	—	—	0.874	0.782	0.795	0.025	0.889	0.797	0.810	0.027
0.1	0.001	0.001	0.885	0.796	0.816	0.031	0.900	0.811	0.831	0.036
0.5	—	—	0.890	0.805	0.826	0.034	0.907	0.820	0.840	0.037
1.0	—	—	1.020	0.750	0.780	0.036	0.919	0.835	0.845	0.038
—	—	—	1.062	1.012	1.018	0.060	1.107	0.940	0.948	0.075
0.01	—	—	0.914	0.866	0.885	0.031	0.932	0.881	0.895	0.038
0.05	—	—	0.913	0.877	0.884	0.030	0.928	0.892	0.904	0.037
0.1	0.01	0.01	0.924	0.884	0.893	0.033	0.940	0.900	0.913	0.040
0.5	—	—	0.964	0.895	0.907	0.036	0.979	0.908	0.917	0.041
1.0	—	—	0.983	0.918	0.925	0.040	0.995	0.933	0.945	0.049
—	—	—	1.090	1.040	1.045	0.078	1.135	1.075	1.080	0.095
0.01	—	—	0.950	0.910	0.924	0.042	0.965	0.930	0.949	0.050
0.05	—	—	0.944	0.905	0.911	0.039	0.959	0.925	0.935	0.047
0.1	0.1	0.1	0.960	0.918	0.932	0.043	0.977	0.942	0.955	0.051
0.5	—	—	0.975	0.926	0.941	0.045	0.991	0.947	0.963	0.053
1.0	—	—	0.995	0.940	0.948	0.052	1.014	0.962	0.978	0.063

Примечание. Электрохимические потенциалы приведены по отношению к хлорсеребряному насыщенному электроду сравнения.

Таблица 3
Анодные характеристики сплава Zn55Al, легированного хромом, в нейтральной среде

Среда NaCl, мас%	Добавка Cr в сплаве, мас%	Потенциал свободной коррозии $-E_{св.кор}$, В	Потенциал коррозии $-E_{кор}$, В	Потенциал питтингообразования $-E_{п.о}$	Потенциал репассивации $-E_{реп}$, В	Ток коррозии $i_{кор} \cdot 10^{-2}$, А·м ⁻²	Скорость коррозии $K \cdot 10^{-3}$, г·м ⁻² ·ч ⁻¹
		Ag/AgCl, KCl _{нас}					
0.03	—	0.970	0.990	0.850	0.870	0.026	0.190
	0.01	0.874	0.880	0.780	0.793	0.015	0.109
	0.05	0.833	0.864	0.772	0.785	0.013	0.095
	0.1	0.840	0.875	0.786	0.806	0.016	0.117
	0.5	0.856	0.880	0.795	0.816	0.018	0.132
	1.0	0.885	0.994	0.810	0.820	0.021	0.154
0.3	—	1.000	1.018	0.935	0.948	0.030	0.219
	0.01	0.894	0.994	0.856	0.875	0.017	0.124
	0.05	0.900	0.903	0.867	0.874	0.022	0.161
	0.1	0.908	0.914	0.874	0.883	0.025	0.183
	0.5	0.920	0.954	0.885	0.897	0.027	0.198
	1.0	0.943	0.972	0.908	0.915	0.029	0.212
3.0	—	1.043	1.055	0.988	0.994	0.035	0.256
	0.01	0.933	0.940	0.900	0.914	0.019	0.139
	0.05	0.924	0.934	0.895	0.901	0.023	0.168
	0.1	0.940	0.950	0.908	0.922	0.026	0.190
	0.5	0.962	0.965	0.916	0.931	0.030	0.219
	1.0	0.975	0.985	0.930	0.938	0.031	0.227

Пр и м е ч а н и е. Электрохимические потенциалы приведены по отношению к хлорсеребряному насыщенному электроду сравнения.

Выводы

Введение легирующих добавок (0.01–1.0 мас%) хрома в состав сплава Zn55Al способствует смещению потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область положительных значений. Скорость коррозии сплавов, легированных хромом, в 1.5–2 раза ниже, чем исходного сплава Zn55Al.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Раджабова Шафоат Гафуровна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4070-4737>

Амини Реза Наджафабади
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1582-1808>

Ганиев Изатулло Наврузович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2791-6508>

Обидов Зиёдулло Рахматович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9289-8265>

Список литературы

- [1] *Ahmad K., Mohsen S., Mohammad R. S.* Anodic behavior of Al-Zn-In sacrificial anodes at different concentration of zinc and indium // *Int. J. Mater. Res.* 2012. V. 103. N 12. P. 1533–1538. <https://dx.doi.org/10.3139/146.110817>
- [2] *Mazilkin A. A., Straumal B. B., Borodachenkova M. V., Valiev R. Z., Kogtenkova O. A.* Gradual softening of Al-Zn alloys during high-pressure torsion // *Mater. Lett.* 2012. V. 84. P. 63–65. <https://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.026>
- [3] *Обидов З. Р., Ганиев И. Н.* Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. Душанбе: ООО «Андалеб-Р», 2015. С. 160–164, 308–311.

- [4] Обидов З. Р., Иброхимов П. Р., Рахимов Ф. А., Ганиев И. Н. Кинетика окисления сплава $Zn_{0.5}Al$, легированного хромом, в твердом состоянии // ЖФХ. 2021. Т. 95. № 1. С. 152–154.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721010209>
[Obidov Z. R., Ibrokhimov P. R., Rakhimov F. A., Ganiev I. N. Kinetics of the oxidation of chromium-doped $Zn_{0.5}Al$ alloy in the solid state // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. N 1. P. 221–223.
<https://doi.org/10.1134/S0036024421010209>].
- [5] Обидов З. Р., Ганиев И. Н., Алиев Дж. Н., Ганиева Н. И. Анодное поведение сплавов Zn_5Al , $Zn_{55}Al$, легированных кальцием, в растворах $NaCl$ // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 6. С. 962–965 [Obidov Z. R., Ganiev I. N., Aliev Dzh. N., Ganieva N. I. Anodic behavior of Zn_5Al and $Zn_{55}Al$ alloys alloyed with calcium in $NaCl$ solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 6. P. 1015–1018.
<https://doi.org/10.1134/S1070427210060169>].
-