

ПОВЫШЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв4-1-2,5 ЛЕГИРОВАНИЕМ СТРОНЦИЕМ

Приведены результаты экспериментального исследования влияния стронция на анодное поведение сплава ЦАМСв4-1-2,5 в среде электролита NaCl. Показано, что добавки стронция на 10 % уменьшают скорость коррозии исходного сплава ЦАМСв4-1-2,5. С ростом концентрации хлорид-иона в электролите NaCl потенциалы коррозии и питтингообразования смещаются в отрицательную область, скорость коррозии при этом увеличивается.

Ключевые слова: цинковый сплав ЦАМСв4-1-2,5, потенциостатический метод, электролит NaCl, стронций, потенциал свободной коррозии, скорость коррозии, потенциал питтингообразования.

Введение. Цинк и его сплавы используются во многих отраслях промышленности. Изделия из этих сплавов эксплуатируются в условиях воздействия природных и искусственных сред, агрессивность которых определяется целым рядом факторов. В атмосфере и в газовых средах влажность, температура, содержание кислорода и других окислительных компонентов играют решающую роль. Агрессивность коррозионной среды определяется его химическим составом, концентрацией, температурой, электропроводностью и скоростью потока. Цинк и его сплавы высокую коррозионную стойкость проявляют в интервале pH = 6...12. Это область, при котором на поверхности цинка образуется стабильный гидроксид Zn(OH)₂. При других значениях pH среды скорость коррозии цинка значительно увеличивается в результате неустойчивости пассивирующей плёнки Zn(OH)₂ растворения её и цинка с образованием ионов Zn²⁺ и ZnO₂²⁻ [1–3].

Необходимо отметить, что границы областей pH, характеризующие процесс разрушения цинка, зависят от многочисленных факторов: температуры, состава среды, скорости потока и т.д. В природных средах, содержащих анионы Cl⁻, SO₄²⁻ и др., пассивирующая роль плёнки Zn(OH)₂ и др. проявляется слабо и в более узком интервале pH.

Достаточно высокая стойкость цинка в атмосферных условиях определяется образованием на его поверхности основных карбонатных плёнок ZnCO₃·3Zn(OH)₂·H₂O, плёнки создают барьер для диффузии воды с O₂ и CO₂ к поверхности реагирования металла [4–6].

В воде процесс коррозии цинка и его сплавов идет преимущественно с электровосстановлением кислорода по следующим реакциям: в кислой среде

$O_2 + H^+ + 4e^- = 2H_2O$, в нейтральной и щелочной средах $O_2 + H_2O + 4e^- = 4OH^-$. В средах, где отсутствует кислород, процесс коррозии цинка протекает с восстановлением ионов водорода.

Цель настоящей работы заключается в установлении влияния добавок стронция на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 на основе низкосортного цинка, в среде электролита NaCl. Известно использование указанного сплава в приборостроении, полиграфической промышленности, авиации, автомобилестроения, судостроения. Данный сплав также используется для литья анодов-протекторов, производства подшинников и гальванических элементов, а также как покрытие стальных листов [7, 8].

Для предотвращения коррозии железа и сплавов на его основе (сталей) расходуется до 50 % получаемого промышленностью цинка [8, 9]. Одним из перспективных способов защиты стали от коррозии является использование новых цинк-алюминиевых сплавов типа Zn5Al и Zn55Al с торговым названием Гальфан I и II. По данным авторов [10] использование цинк-алюминиевых сплавов как защитных покрытий стальных изделий позволяет получать экономический эффект 8,1 \$ с 1 м² защищаемой поверхности.

Методы и методика исследований. Сплавы для исследования были получены в шахтной печи электрического сопротивления СШОЛ (сопротивление шахтное опытное лабораторное) в интервале температур 500–550 °С из цинка марки ЦЗ (ГОСТ 19424-97), алюминия марки А7 (ГОСТ 11069-2001) и стронция металлического марки СтМ1. Содержание стронция в сплаве ЦАМСв4-1-2,5 составляло 0,05; 0,1; 0,5; 1,0 мас. %. Взвешивание шихты про-

изводилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0,1 \cdot 10^{-6}$ кг. Шихтовка сплавов проводилась с учётом угара металлов.

После разогрева печи до 600°C расплавляли цинк. Далее вводили расчётное количество алюминия и стронция. Стронций вводился в виде лигатуры алюминия с содержанием 10 мас. % стронция. После выдержки расплава до 30 мин произвели тщательное перемешивание и удаляли шлак. Из каждой плавки отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм.

Электрохимические исследования проводились на потенциостате ПИ-50.1.1 потенциостатическим методом. Скорость развертки потенциала составляла 2 мВ/с. Сигнал передавался на программатор ПР-8 и записывался на ЛКД-4. Исследования проводились в нейтральной среде электролита NaCl по методике, описанной в работах [6–8].

Перед началом электрохимических измерений образцы сплавов выдерживались в среде электролита NaCl до достижения стационарного потенциала ($E_{см}$). Значения $E_{см}$ устанавливаются на основании зависимостей потенциалов (E , В) — время (t , мин). Потенциалы коррозии исследуемых сплавов устанавливаются в течение первого часа выдержки в растворе NaCl. Более длительная выдержка (1–3 сут.) подтверждает установившееся значение $E_{см}$ сплавов.

Для электрохимических исследований образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося (потенциал свободной коррозии или стационарного $E_{св.корр.}$) до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока — $1 \text{ A}/\text{m}^2$ (рис. 1, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении до значения потенциала $-1,5 \text{ В}$, в результате чего происходило подщелачивание электродного слоя поверхности образца (рис. 1, кривая II). Для удаления оксидной плёнки с поверхности рабочего электрода образцы поляризовали в катодную область (рис. 1, кривая III). Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис. 1, кривая IV). При этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал начала пассивации ($E_{ин}$).

На полученных таким образом потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов. Это потенциал коррозии ($E_{кор}$), потенциалы питтингообразования ($E_{п.о.}$) и репассивации ($E_{реп.}$), плотность тока коррозии.

Ток коррозии как основной электрохимический показатель процесса коррозии рассчитывался по катодной кривой с учётом тафелевской наклонной $b_k = 0,122$ [6–8]. Скорость коррозии является функцией тока коррозии и рассчитывалась по формуле:

$$K = i_{корр.} \cdot K_1$$

где k — электрохимический эквивалент, среднее значение которого для цинка составляет $1,22 \text{ г}/\text{А}\cdot\text{ч}$ [4].

Результаты электрохимических исследований легированного стронцием сплава ЦАМСв4-1-2,5 представлены на рис. 2, 3 и в табл. 1, 2. Из рис. 2 видно, что по мере разбавления электролита NaCl, т.е. снижения концентрации хлорид-иона $E_{св.корр.}$ смещается в область положительных значений, особенно в первые 5–10 минут от начала по-

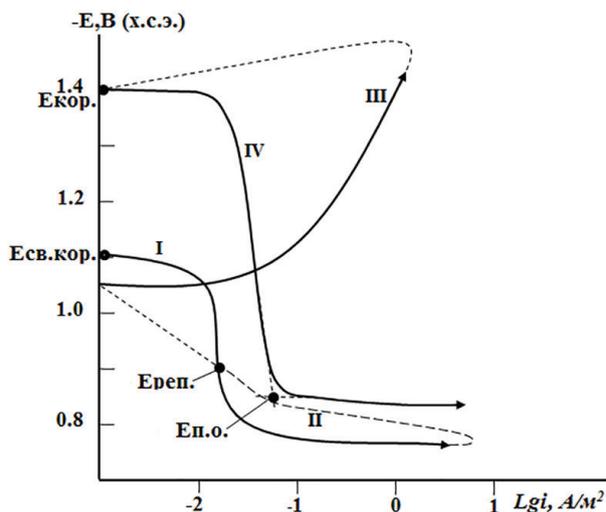


Рис. 1. Полная потенциодинамическая поляризационная (2мВ/с) кривая цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 в среде электролита 3 % NaCl.

E — потенциал (В), i — плотность тока ($\text{A}\cdot\text{м}^{-2}$)

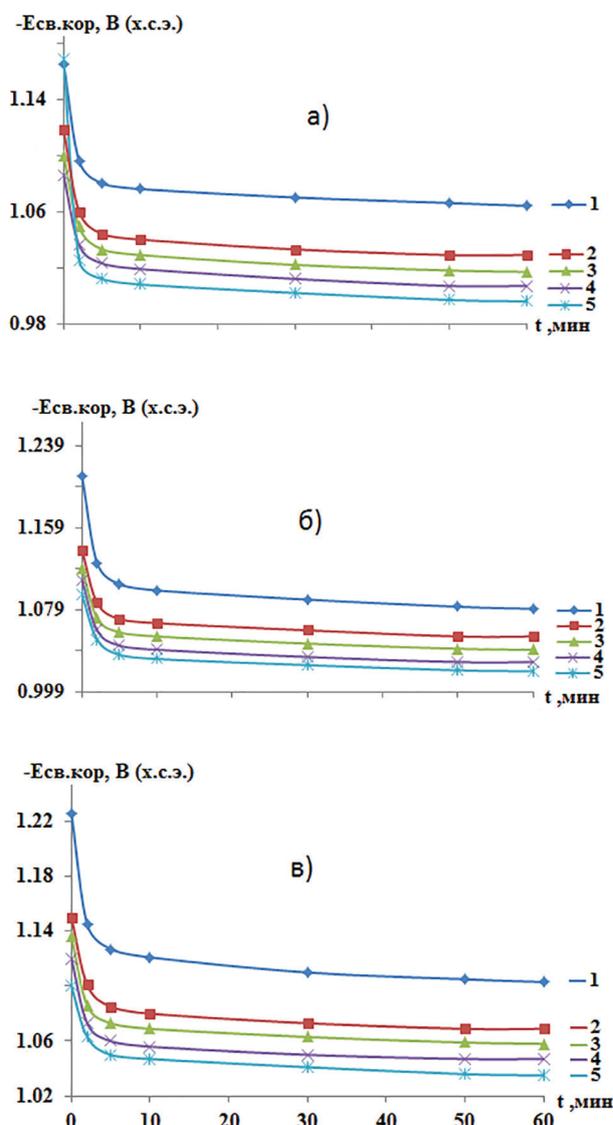


Рис. 2. Временная зависимость — $E_{св.корр.}$ сплава ЦАМСв4-1-2,5 (1) со стронцием мас. %: 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 % (в) NaCl

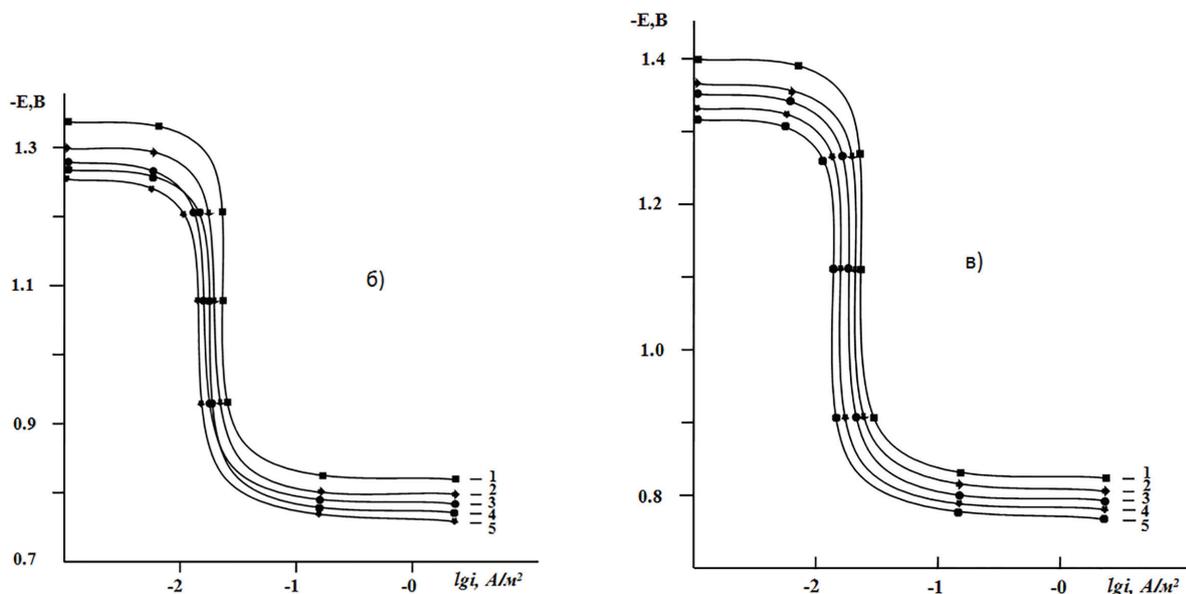


Рис. 3. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые сплава ЦАМСв4-1-2,5(1), содержащего стронций, мас. %: 0,05(2); 0,1(3); 0,5(4); 1,0(5), в среде электролита 0,03 % (а), 0,3 % (б) и 3,0 % (в) NaCl

Таблица 1

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава ЦАМСв4-1-2,5 со стронцием в среде электролита NaCl

Среда NaCl, мас. %	Содержание Sr в сплаве, мас. %	Электрохимические потенциалы, В (х.с.э.)				Скорость коррозии	
		$-E_{св.кор.}$	$-E_{кор.}$	$-E_{п.о.}$	$-E_{рп.}$	$i_{кор} \times 10^2$ А/м ²	$K \cdot 10^3$ г/м ² ч
0,03	—	1,064	1,325	0,800	0,870	0,076	92,72
	0,05	1,029	1,295	0,768	0,846	0,073	89,06
	0,1	1,017	1,280	0,749	0,837	0,071	86,62
	0,5	1,007	1,266	0,730	0,820	0,069	84,18
	1,0	0,996	1,251	0,715	0,812	0,067	81,74
0,3	—	1,080	1,341	0,835	0,890	0,090	109,8
	0,05	1,053	1,300	0,816	0,872	0,087	106,1
	0,1	1,040	1,288	0,805	0,863	0,085	103,7
	0,5	1,028	1,276	0,796	0,856	0,083	101,2
	1,0	1,019	1,260	0,788	0,848	0,081	98,82
3,0	—	1,103	1,400	0,850	0,900	0,102	124,4
	0,05	1,069	1,368	0,820	0,871	0,099	120,7
	0,1	1,058	1,350	0,812	0,861	0,097	118,3
	0,5	1,047	1,335	0,804	0,856	0,095	115,9
	1,0	1,034	1,321	0,791	0,841	0,092	113,5

гружения электрода в электролит. Стабилизация $E_{св.кор.}$ наблюдается после 40–50 минут от начала погружения электрода в раствор электролита. Подобное поведение свидетельствует о пассивации сплава путём формирования защитной оксидной плёнки на его поверхности. Так, после одного часа

выдержки в растворе электролита 0,03 % NaCl $E_{св.кор.}$ нелегированного сплава составляет 1,064 В, а у сплава, содержащего 1 мас. %, стронций $E_{св.кор.}$ равняется 0,996 В.

Коррозионно-электрохимическое поведение сплава ЦАМСв4-1-2,5 исследовалось также в за-

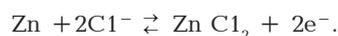
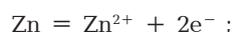
Зависимость скорости коррозии сплава ЦАМСв4-1-2,5 со стронцием от концентрации электролита NaCl

Содержание Sr в сплаве, мас. %	Скорость коррозии					
	0,03 % NaCl		0,3 % NaCl		3,0 % NaCl	
	$i_{корр.}$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{корр.}$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$i_{корр.}$, А/м ²	$K \cdot 10^3$, г/м ² ·ч
–	0,076	92,72	0,090	109,8	0,102	124,4
0,05	0,073	89,06	0,087	106,1	0,099	120,7
0,10	0,071	86,62	0,085	103,7	0,097	118,3
0,50	0,069	84,18	0,083	101,2	0,095	115,9
1,0	0,068	81,75	0,082	98,81	0,092	113,3

висимости от концентрации электролита NaCl. Результаты исследования приведены в табл. 1. Видно, что с увеличением концентрации хлорид-иона в электролите $E_{св.корр.}$ и $E_{п.о.}$ легированного стронцием сплава ЦАМСв4-1-2,5 уменьшаются. Это указывает на снижение коррозионной стойкости сплавов под воздействием хлорид-иона.

Добавка стронция почти на 10 % снижает скорость коррозии исходного сплава ЦАМСв4-1-2,5, что не зависит от концентрации электролита NaCl. Скорость коррозии сплавов увеличивается с ростом концентрации хлорид-иона (табл. 2). Уменьшение скорости коррозии сплава ЦАМСв4-1-2,5 со стронцием объясняется торможением процесса анодной коррозии сплавов с ростом концентрации легирующего компонента. Это видно из анодных ветвей потенциодинамических кривых сплавов. Кривые, относящиеся к сплавам со стронцием, располагаются левее кривой исходного сплава (рис. 3).

В нейтральных растворах, содержащих ионы хлора, пассивная оксидная пленка на цинке и его сплавах разрушается. При этом протекает питтинговая коррозия. При достижении $E_{п.о.}$ анодный процесс образования защитного оксида заменяется анодным процессом образования легкорастворимого соединения металла с активными анионом и гидроксидом цинка:



Образование подобных соединений затрудняет доступ кислорода к поверхности электрода. В результате чего происходит пассивация поверхности сплавов. Поэтому для прогнозирования коррозионного поведения цинковых сплавов важное значение имеет степень пассивации. Она определяется тремя параметрами: силой тока в пассивном состоянии, величиной потенциала питтингообразования и протяженностью пассивной области, определяемых в результате построения потенциодинамических кривых (рис. 3).

Выводы. 1. С ростом концентрации стронция в сплаве ЦАМСв4-1-2,5 потенциалы коррозии и питтингообразования смещаются в положительном направлении оси ординат.

2. По мере роста концентрации хлорид-иона в электролите NaCl основные электрохимические потенциалы приобретают более отрицательное значение.

3. Сплавы, легированные стронцием, по сравнению с исходным сплавом ЦАМСв4-1-2,5 характеризуются более низким значением скорости коррозии. С увеличением концентрации хлорид-иона в электролите NaCl увеличивается скорость коррозии сплавов.

4. Легирование сплава ЦАМСв4-1-2,5 стронцием позволяет на 10 % снизить скорость его коррозии. Это, в свою очередь, способствует уменьшению толщины защитного слоя на 10 % и сэкономить металл. При годовом производстве цинка 100 тыс. т половина которого расходуется на защиты стали от коррозии, 10 %-ная экономия металла составляет 10 тыс. т. С учётом того, что стоимость сплава ЦАМ4-1 составляет 4000 \$ США экономический эффект от использования в качестве защитного покрытия указанного сплава равняется $10 \cdot 4 \cdot 000 = 40 \cdot 000$ \$ США.

Библиографический список

- Kilinçeker G., Galip H. The influences of glucose on corrosion behaviour of copper in chloride solution // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. Vol. 45, no. 2. P. 232–240.
- Muller C., Sarret M., Benballa M. Some Peculiarities in the Codeposition of Zinc–Nickel Alloys // Electrochimica Acta. 2001. No. 46 (18). P. 2811–2817. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00493-5.
- Rajappa S. K., Venkatesha T. V., Praveen B. M. Chemical treatment of zinc surface and its corrosion inhibition studies // Bulletin of Materials Science. 2008. Vol. 31, no. 1. P. 37–41. DOI: 10.1007/s12034-008-0007-3.
- Conceição A. M. Dutra, Eduardo N. C., Roberto Z. N. Electrochemical Behavior and Corrosion Study of Electrodeposits of Zn and Zn-Fe-Co on Steel // Materials Sciences and Applications. 2012. Vol. 3, no. 6. P. 348–354. DOI: 10.4236/msa.2012.36050.
- Myeong H. L., Yeon W. K., Kyung M. L. [et al.]. Electrochemical evaluation of zinc and magnesium alloy coatings deposited on electrogalvanized steel by PVD // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. No. 23. P. 876–880. DOI: 10.1016/S1003-6326(13)62542-X.
- Алиханова С. Д., Обидов З. Р., Ганиев И. Н. Анодное поведение сплавов Zn5Al и Zn55Al с РЗМ цериевой подгруппы: моногр. LAP Lambert Academic Publishing, 2014. 140 с. ISBN 9783659575266.

7. Обидов З. Р., Ганиев И. Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы: моногр. LAP Lambert Academic Publishing. 2014. 240 с. ISBN 9783847371717.

8. Обидов З. Р., Ганиев И. Н. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. Душанбе: Андалеб Р, 2015. 334 с.

9. Пономарёва А. А., Пучков Б. И. Современное состояние промышленности по обработке цинка за рубежом // Обработка цветных металлов. М.: Цветметинформация, 1977. 51 с.

10. Кечин В. А., Люблинский Е. Я. Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986. 247 с.

ГАНИЕВ Изатулло Наврузович, доктор химических наук, академик АН Республики Таджикистан, профессор кафедры «Химия и биология».

SPIN-код: 8683-2090

AuthorID: 903368

ORCID: 0000-0002-2791-6508

Адрес для переписки: ganiev48@mail.ru

БЕРДИЕВ Асадул Эгамович, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химия и биология».

ORCID:0000-0002-5762-9112

Адрес для переписки: berdiev75@mail.ru

АМИНОВА Нигора Аминовна, заведующая лабораторией кафедры «Химия и биология».

Адрес для переписки: nigora.aminova.92@mail.ru

АЛИХОНОВА Сураё Джамшедовна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Химия и биология».

Адрес для переписки: thuraya86@inbox.ru

Для цитирования

Ганиев И. Н., Бердиев А. Э., Аминова Н. А., Алихонова С. Дж. Повышение антикоррозионных свойств покрытий на основе цинкового сплава ЦАМСв4-1-2,5 легированном стронцием // Омский научный вестник. 2020. № 3 (171). С. 9–13. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-171-9-13.

Статья поступила в редакцию 12.01.2020 г.

© И. Н. Ганиев, А. Э. Бердиев, Н. А. Аминова,
С. Дж. Алихонова