

втором, наоборот, — его уменьшение. Однако надо иметь в виду, что показатель  $\text{tg}\alpha_w$  напрямую связан с повреждаемостью поверхности, и в обеих группах материалов рост  $\Phi$  приводит к повышению  $\text{tg}\alpha_w$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Шетулов Д.И. // Изв. АН СССР. Металлы. 1991. № 5. С. 160.
2. Мыльников В.В., Чернышов Е.А., Шетулов Д.И. // Заготовительные пр-ва в машиностроении. 2009. № 2. С. 33—36.
3. Мыльников В.В., Чернышов Е.А., Шетулов Д.И. // Тр. III Междунар. конф. «Deformation & fracture of materials and nanomaterials». М.: ИМЕТ РАН, 2009. Т. 2. С. 180—181.
4. Мыльников В.В., Чернышов Е.А., Шетулов Д.И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2010. № 3. С. 40—45.

УДК 620.193

## ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ НА АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Zn55Al, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ

© 2013 г. З.Р. Обидов, А.В. Амонова, И.Н. Ганиев

Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (ИХ АН РТ), г. Душанбе

Исследовано анодное поведение сплава Zn55Al, легированного скандием. Установлен экстремальный характер зависимости потенциала коррозии этого материала от содержания в нем Sc и показано, что увеличение концентрации хлорид-ионов в электролите способствует уменьшению потенциала коррозии. Потенциалы питтингообразования и репассивации с ростом содержания легирующих элементов в сплавах смещаются в положительную, а с увеличением концентрации хлорид-ионов — в отрицательную область во всем интервале pH среды. Скорость коррозии Zn55Al уменьшается в 2–3 раза при добавке в него 0,005–0,05 мас.% Sc, что позволяет рекомендовать сплав такого состава в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

**Ключевые слова:** сплав Zn55Al, скандий, электролит, HCl, NaCl, NaOH, pH среды, потенциодинамический метод, анодное поведение, защитные покрытия, гальфановый сплав.

The anodic behavior of Zn55Al alloy doped with scandium has been studied. The scandium content dependence of the Zn55Al alloy corrosion potential shows the extreme character. The increase in the chloride ion concentration in the electrolyte reduces the corrosion potential. When doping element content grows in the alloys, pitting and repassivation potentials are shifted to the positive area, and when chloride ion concentration grows, the potentials are shifted to the negative area over the entire range of environment pH. Zn55Al alloy corrosion rate decreases 2–3 times in doping 0,005–0,05 wt.% scandium. Thus the alloys of such composition can be recommended as anode coating for corrosion protection of steel structures, components, and constructions.

**Key words:** Zn55Al alloy, scandium, electrolyte, HCl, NaCl, NaOH, environment pH, potentiodynamical method, anodic behavior, protective coatings.

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) [1]. Покрытия наносятся для катодной защиты стали, и повышение их коррозионной стойкости до-

стигается легированием третьим элементом. В частности, в работах [2, 4] показано положительное влияние щелочно-земельных металлов на коррозионную устойчивость указанных сплавов. Определяющим является компромисс между низкой поляризацией покрытия в области повреждения (что и определяет

**Обидов З.Р.** — канд. техн. наук, проф., ст. науч. сотр. ИХ АН РТ (734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2). Тел.: 10 (992 37)93-421-82. E-mail: z.r.obidov@rambler.ru.

**Амонова А.В.** — аспирант ИХ АН РТ.

**Ганиев И.Н.** — докт. хим. наук, акад. АН РТ, проф., зав. лабораторией коррозионно-стойких материалов ИХ АН РТ.

защиту стали) и его коррозионной стойкостью вдали от этой зоны.

Цель работы заключается в изучении влияния добавок скандия на анодное поведение сплава Zn55Al, предназначенного для нанесения защитного покрытия на сталь горячим методом.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных материалов использовали цинк квалификации ЧДА (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуру со скандием (2 мас.% Sc), которая предварительно синтезировалась в печи СНВ под избыточным давлением инертного газа — гелия. Из указанных металлов были получены сплавы в тиглях из оксида алюминия в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ.

После разогрева печи до 850 °С расплавляли цинк и алюминий, затем вводили лигатуру. После определенной выдержки (до 30 мин) при нужной температуре расплав тщательно перемешивали и отливали образцы. Их химический состав оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа на приборе SEM (Южная Корея). Точность определения содержания скандия составляла  $\pm 10^{-3}$  % от измеренной величины.

Из каждой плавки отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Торцевая часть образцов изолировалась коррозионно-стойким лаком, что позволяло исследовать в них одинаковую подготовленную площадь поверхности сплава. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали и обезжиривали в течение 10–15 с в 10 %-ном растворе NaOH. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной (20 °С) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным — платиновый.

Потенциодинамическое исследование анодного поведения цинк-алюминиевого сплава Zn55Al, легированного скандием, проводилось в кислой (0,001н. (рН = 3), 0,01н. (рН = 2) и 0,1н. (рН = 1) HCl), нейтральной (0,03-, 0,3- и 3 %-ные растворы NaCl (рН = 7)) и щелочной (0,001н. (рН = 10), 0,01н. (рН = 11) и 0,1н. (рН = 12) NaOH) средах со скоростью развертки потенциала  $v = 2$  мВ/с на потенциостате ПИ-50.1.1 по методике, описанной в работах [4, 5].

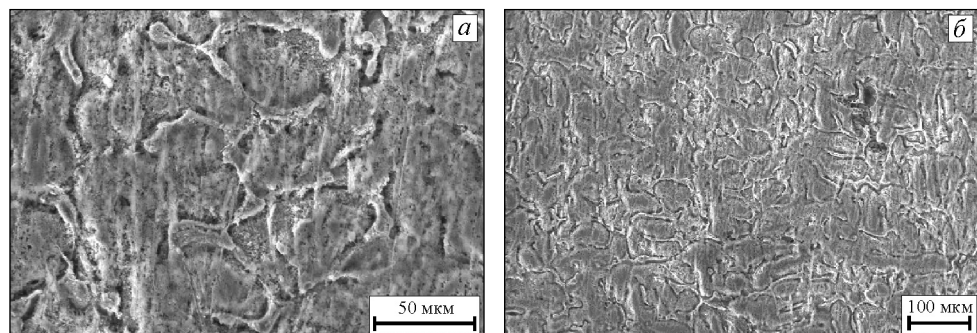
Последовательность операций по снятию полной поляризационной кривой сплавов следующая: образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от стационарного потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питтингообразования, затем — в обратном направлении до  $E = -1,200 \dots -1,400$  мВ, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава, и наконец, — снова в положительном. С помощью поляризационных кривых, полученных после заключительного этапа поляризации, определялись анодные характеристики сплавов.

Расчет плотности тока коррозии ( $i_{кор}$ ) проводили по уравнению Тафеля [6, 7], используя участок кривой с поляризацией до  $-1,400$  мВ. Скорость коррозии, в свою очередь, является функцией  $i_{кор}$  и находится по формуле

$$K = i_{кор} \kappa,$$

где  $\kappa = 0,733$  г/(А·ч) — электрохимический эквивалент сплава Zn55Al, определяемый как среднее численное значение для цинка (1,22) и алюминия (0,335).

Согласно диаграмме состояния системы Al—Zn—Sc структура исходного Zn55Al состоит из твердых растворов цинка в алюминии и алюминия в цинке, находящихся в эвтектидном равновесии друг с другом. Добавление скандия к данному материалу изменяет его структуру, и полученный трехфазный сплав

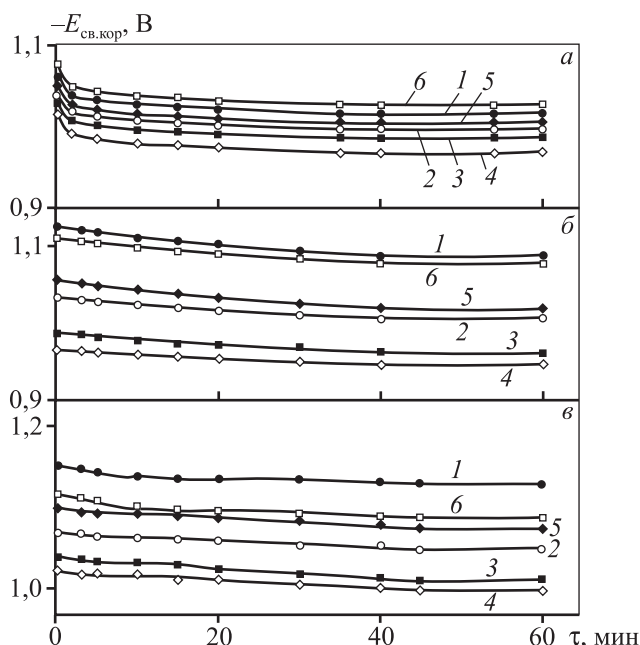


**Рис. 1.** Микроструктуры ( $\times 300$ ) исходного сплава Zn55Al (а) и содержащего 0,05 мас.% скандия (б)

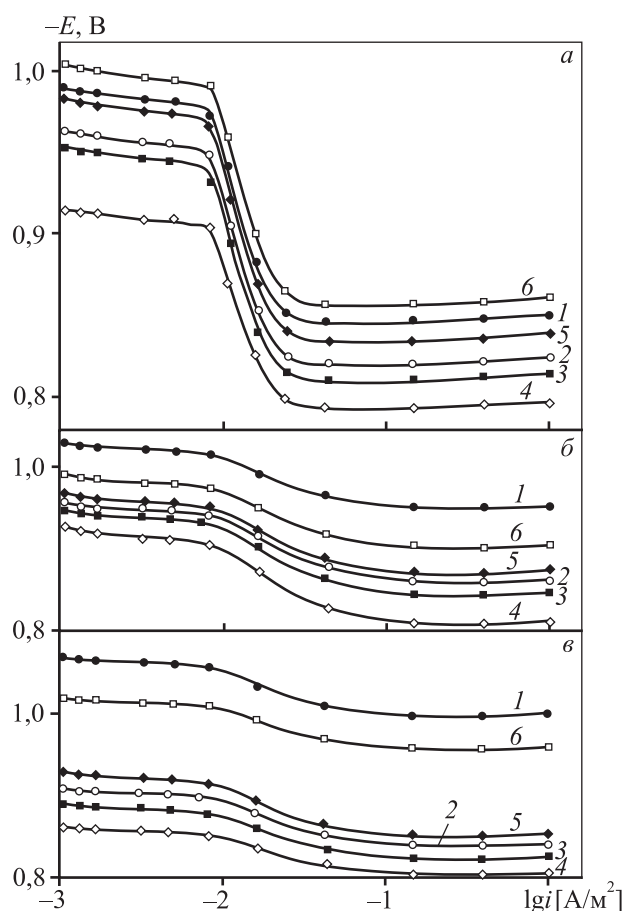
отличается от двойного наличием интерметаллида  $Al_3Sc$ , который при охлаждении, являясь центром кристаллизации, вызывает измельчение структуры сплава в целом и ее модификаций (рис. 1) [8].

На рис. 2, *a* представлено изменение потенциала свободной коррозии ( $-E_{св.корр}$ , В) сплава Zn55Al, легированного скандием, во времени в среде 3 %-ного раствора NaCl, фиксируемое в течение 1 ч. Из его данных следует, что в первые минуты погружения сплава в раствор происходит резкое смещение потенциала в положительную область, а по мере увеличения концентрации хлорид-ионов в электролите величина  $E_{св.корр}$  смещается в отрицательную сторону, что косвенно свидетельствует о снижении коррозионной стойкости сплавов в среде NaCl.

Для всех исследованных образцов отмечено смещение потенциала во времени в положительную область. Мы связываем это с динамикой формирования защитной оксидной пленки, которое завершается к 30–35-й минуте от начала погружения электрода в электролит и мало зависит от их химического состава. Та же картина наблюдается у сплава Zn55Al с добавкой различного количества Sc в средах 0,1н. HCl и 0,1н. NaOH (см. рис. 2, *б*, *в*). Однако в кислом электролите образование защитной



**Рис. 2.** Изменение потенциала свободной коррозии исходного сплава Zn55Al (*1*) и содержащего скандий (*2–6*) во времени в разных средах электролитов  
 $C_{Sc}$ , мас. %: *1* – 0, *2* – 0,005, *3* – 0,01, *4* – 0,05, *5* – 0,1, *6* – 0,5  
*a* – 3 %-ный NaCl, *б* – 0,1н. HCl, *в* – 0,1н. NaOH



**Рис. 3.** Анодные поляризационные кривые ( $v = 2$  мВ/с) исходного сплава Zn55Al (*1*) и содержащего скандий (*2–6*) в разных средах электролитов  
 $C_{Sc}$ , мас. %: *1* – 0, *2* – 0,005, *3* – 0,01, *4* – 0,05, *5* – 0,1, *6* – 0,5  
*a* – 0,03 %-ный NaCl, *б* – 0,001н. HCl, *в* – 0,001н. NaOH

оксидной пленки зафиксировано к 35–40-й минуте от начала процесса, а в щелочной — этот процесс происходит к 45-й минуте (см. рис. 2, *б*, *в*).

В качестве примера на рис. 3 представлены потенциодинамические анодные ветви поляризационных кривых сплава Zn55Al, легированного скандием, в различных средах, полученные после окончательной поляризации. Кривые *2–4*, отвечающие образцам с добавками 0,005–0,05 % Sc, смещены в область более положительных значений  $E$  по сравнению с кр. *1* для исходного сплава Zn55Al, что свидетельствует об их более низкой скорости анодного растворения.

Результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения цинк-алюминиевого сплава, легированного скандием, представленные в табл. 1 и 2, показывают, что добавки Sc в незначительных количествах (0,005–0,05 мас.%)

Таблица 1

## Анодные характеристики сплава Zn55Al, легированного скандием, в электролитах HCl и NaOH

$C_{Sc}$ , мас. %	Электролит	$-E_{св.кор.}$ , В	$-E_{п.о.}$ , В	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$ , А/м <sup>2</sup>	Электролит	$-E_{св.кор.}$ , В	$-E_{п.о.}$ , В	$i_{кор} \cdot 10^{-2}$ , А/м <sup>2</sup>
–		1,085	1,040	0,078		1,130	1,075	0,095
0,005	0,1н. HCl	1,012	0,945	0,053	0,1н. NaOH	1,050	1,000	0,074
0,01		0,961	0,905	0,052		1,015	0,962	0,072
0,05		0,950	0,880	0,050		1,000	0,901	0,070
0,1		1,020	0,970	0,057		1,077	1,020	0,075
0,5		1,023	0,990	0,059		1,087	1,032	0,077
–			1,055	1,012		0,060		1,100
0,005	0,01н. HCl	1,008	0,940	0,039	0,01н. NaOH	1,017	1,005	0,056
0,01		0,973	0,925	0,036		0,990	0,815	0,053
0,05		0,940	0,900	0,035		0,976	0,790	0,050
0,1		1,013	0,915	0,045		1,020	0,840	0,058
0,5		1,020	0,950	0,047		1,045	0,885	0,063
–			1,025	0,950		0,050		1,065
0,005	0,001н. HCl	0,950	0,860	0,021	0,001н. NaOH	0,907	0,841	0,021
0,01		0,945	0,845	0,018		0,885	0,827	0,020
0,05		0,920	0,815	0,016		0,855	0,807	0,017
0,1		0,961	0,870	0,023		0,920	0,855	0,022
0,5		0,993	0,900	0,036		0,984	0,960	0,025

сдвигают установившийся потенциал свободной коррозии в положительную область, однако при больших концентрациях Sc величина  $E_{св.кор}$  последовательно смещается в сторону отрицательных значений. Такая зависимость характерна и для потенциалов коррозии ( $-E_{кор}$ ), питтингообразования ( $-E_{п.о.}$ ) и репассивации ( $-E_{реп.}$ ). С ростом концентрации хлорид-ионов указанные потенциалы сплава Zn55Al, легированного скандием, уменьшаются, что свидетельствует о снижении его коррозионной стойкости. Подобная тенденция имеет место во всех исследованных средах (см. табл. 1, 2).

На рис. 4 представлена зависимость скорости коррозии сплава Zn55Al с добавкой скандия от pH среды, рассчитанная по значениям плотности тока коррозии указанных образцов, снятых в электролитах: 0,1н. (pH = 1), 0,01н. (pH = 2) и 0,001н. (pH = 3) HCl; 0,03-, 0,3- и 3 %-ный (pH = 7) NaCl и 0,1н. (pH = 12), 0,01н. (pH = 11) и 0,001н. (pH = 10) NaOH. Сначала наблюдается плавное снижение скорости коррозии исходного сплава Zn55Al, однако дальнейшее повышение концентрации легирующего компонен-

та ее несколько увеличивает как в среде электролита HCl, так и NaOH. Минимальные значения  $K$  зафиксированы в интервале pH = 3÷9.

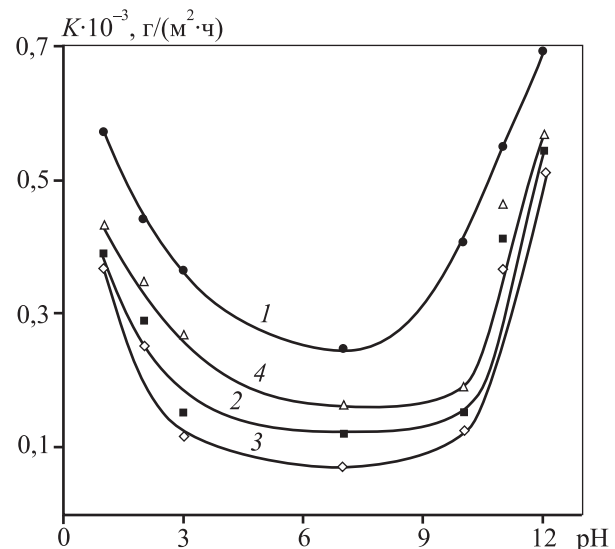


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии исходного сплава Zn55Al (1) и содержащего 0,005 (2), 0,05 (3) и 0,5 мас. % (4) скандия от pH среды

Таблица 2

Анодные характеристики сплава Zn55Al, легированного скандием, в среде электролита NaCl

$C_{\text{NaCl}}$ , мас.%	$C_{\text{Sc}}$ , мас.%	Потенциал, В				Скорость коррозии	
		$-E_{\text{св.кор}}$	$-E_{\text{кор}}$	$-E_{\text{п.о}}$	$-E_{\text{реп}}$	$i_{\text{кор}} \cdot 10^{-2}$ , А/м <sup>2</sup>	$K \cdot 10^{-3}$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)
3	—	1,020	1,040	0,900	0,920	0,037	0,271
	0,005	1,000	1,015	0,865	0,881	0,020	0,146
	0,01	0,995	1,005	0,855	0,877	0,014	0,103
	0,05	0,975	0,970	0,835	0,848	0,012	0,088
	0,1	1,018	1,030	0,880	0,896	0,022	0,161
	0,5	1,035	1,055	0,905	0,917	0,024	0,176
0,3	—	1,000	1,020	0,880	0,890	0,033	0,242
	0,005	0,980	0,995	0,845	0,860	0,019	0,139
	0,01	0,975	0,985	0,835	0,845	0,013	0,095
	0,05	0,950	0,955	0,815	0,824	0,011	0,081
	0,1	0,994	1,010	0,860	0,876	0,020	0,146
	0,5	1,015	1,025	0,885	0,897	0,022	0,161
0,03	—	0,970	0,990	0,850	0,870	0,030	0,220
	0,005	0,950	0,965	0,825	0,833	0,018	0,132
	0,01	0,945	0,955	0,815	0,825	0,012	0,088
	0,05	0,925	0,915	0,795	0,804	0,010	0,073
	0,1	0,967	0,985	0,840	0,856	0,019	0,139
	0,5	0,987	1,005	0,860	0,877	0,021	0,154

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования анодного поведения сплава Zn55Al с добавкой скандия в кислоту 0,001н. (рН = 3) HCl, нейтральной 0,03, 0,3 и 3 % (рН = 7) NaCl и щелочной 0,001н. (рН = 10) NaOH средах показали возможность повышения коррозионной стойкости анодных покрытий за счет оптимизации их состава: концентрация легирующего компонента должна составлять 0,005—0,05 мас.% Sc. Скорость коррозии данных сплавов в 2—3 раза ниже, чем исходного Zn55Al, и они могут использоваться в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. М.: Металлургия, 1986.
2. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Анодные защитные цинк-алюминиевые покрытия с элементами II группы. Германия: Lap Lambert Acad. Publ., 2012.
3. Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Алиев Д.Н., Ганиева Н.И. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, № 4. С. 962—965.
4. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Анодное поведение и окисление сплавов систем Zn5Al—ЩЗМ и Zn55Al—ЩЗМ. Германия: Lap Lambert Acad. Publ., 2011.
5. Ганиев И.Н., Умарова Т.М., Обидов З.Р. Коррозия двойных сплавов алюминия с элементами периодической системы. Германия: Lap Lambert Acad. Publ., 2011.
6. Колотыркина Я.М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985.
7. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989.
8. Ганиев И.Н., Назаров Х.М., Одинаев Х.О. Сплавы алюминия с редкоземельными металлами. Душанбе: Маориф, 2004.