

УДК 66.046.516:546.711

Потенциодинамическое исследование анодного поведения сплава Zn5Al, легированного марганцем*Ф.А. Рахимов¹, З.Р. Обидов¹, Р.Н. Амини², И.Н. Ганиев¹, В.А. Новоженев³, Н.Е. Стручева³*¹Институт химии им. В.И. Никитина АН (Душанбе, Таджикистан)²Голпайганский технологический университет (Исфахан, Иран)³Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)**Potentiodynamic Study of the Anodic Behavior of Zn5Al Alloy Doped with Manganese***F.A. Rakhimov¹, Z.R. Obidov¹, R.N. Amini², I.N. Ganiev¹, V.A. Novozenov³, N.E. Strucheva³*¹V.I. Nikitin Institute of Chemistry AS (Dushanbe, Tajikistan)²Golpaigansk University of Technology (Isfahan, Iran)³Altai State University (Barnaul, Russia)

Широкое использование цинк-алюминиевых сплавов в качестве защитных покрытий конструкций, изделий и сооружений требует изучения влияния различных добавок в таких сплавах на их коррозионную устойчивость в различных средах. При изучении анодного поведения сплавов широко применяются потенциодинамические методы, позволяющие выбирать способы защиты и повышение устойчивости анодных сплавов в заданных условиях эксплуатации. В статье приведены результаты потенциодинамического исследования коррозионно-электрохимического поведения сплавов Zn5Al, легированных марганцем, в среде различных электролитов. Увеличение концентрации марганца в пределах изучаемых концентраций приводит к смещению стандартного потенциала и потенциала питтингообразования в положительную область по сравнению с исходным сплавом Zn5Al, что свидетельствует о снижении скорости коррозии изучаемых сплавов в 2–2,5 раза по отношению к базовому сплаву. Увеличение концентрации хлорид-ионов в электролите приводит к снижению электрохимических потенциалов коррозии и питтингообразования сплавов, что указывает на повышение их анодной устойчивости. Увеличение анодной устойчивости защитных покрытий сплавов зависит от времени нахождения в агрессивной среде: чем больше время, тем ниже скорость анодного растворения.

Ключевые слова: цинк, алюминий, сплавы, легирование, фаза.

The widespread use of zinc-aluminum alloys as protective coatings for structures, products, and structures requires studying the effect of various additives in such alloys on their corrosion resistance in various environments. In studying the anode behavior of alloys, potentiodynamic methods are widely used to select methods of protection and increase the stability of anode alloys under given operating conditions. The article presents the results of a potentiodynamic study of the corrosion-electrochemical behavior of Zn5Al alloys doped with manganese in various electrolytes. An increase in the manganese concentration within the studied concentrations leads to a shift in the standard potential and pitting potential to a positive region compared to the initial Zn5Al alloy, which indicates a decrease in the corrosion rate of the studied alloys by 2–2.5 times with respect to the base alloy. An increase in the concentration of chloride ions in the electrolyte leads to a decrease in the electrochemical potentials of corrosion and pitting formation of alloys, which indicates an increase in their anode stability. An increase in the anode stability of the protective coatings of alloys depends on the time spent in an aggressive environment: the longer the time, the lower the rate of anode dissolution.

Key words: zinc, aluminum, alloys, alloying, phase.

DOI 10.14258/izvasu(2020)4-08

Введение

Цинк-алюминиевые сплавы широко используют в различных областях техники. Часто эти сплавы применяют в качестве защитных покрытий стальных конструкций, изделий и сооружений. Наиболее известные из них сплавы Zn5Al и Zn55Al под торговыми марками Гальфан-I, II и Гальвалюм. Покрытия наносятся для анодной защиты стали, определяющим является компромисс между низкой поляризацией покрытия в области повреждения (что и определяет защиту стали) и его коррозионной стойкостью вдали от этой зоны [1–3].

В литературе встречаются различные модификации цинк-алюминиевых сплавов, легированных третьим компонентом. В работах [4–12] показано положительное влияние ряда металлов периодической системы на коррозионную устойчивость сплавов Zn0.5Al, Zn5Al и Zn55Al.

При изучении анодного поведения сплавов широко применяют потенциодинамические методы [13]. Возможности потенциодинамических методов исследования позволяют оценить роль электродного потенциала в поведении анодного сплава в пассивном состоянии.

Потенциодинамическое исследование влияния добавок марганца на анодное поведение цинк-

алюминиевого сплава Zn5Al проводили в щелочных, кислых и нейтральных средах. При исследовании всех групп сплавов отмечается сдвиг потенциала в положительную область по сравнению с исходным сплавом Zn5Al, что подтверждает динамику формирования защитной оксидной пленки.

Цель работы заключается в изучении влияния кислотности среды на анодное поведение цинк-алюминиевого сплава Zn5Al, легированного марганцем, предназначенного для нанесения защитного покрытия на сталь горячим методом.

Методы исследования

В качестве исходных материалов использовали цинк квалификации ЧДА (гранулированный), алюминий марки А7 и его лигатуру с марганцем (2 мас. % Mn), которую синтезировали в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750–850 °С.

Химический состав сплавов оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа на приборе SEM (Республика Корея). Погрешность определения содержания марганца составляла $\pm 10^{-3}$ % от измеренной величины (рис. 1).

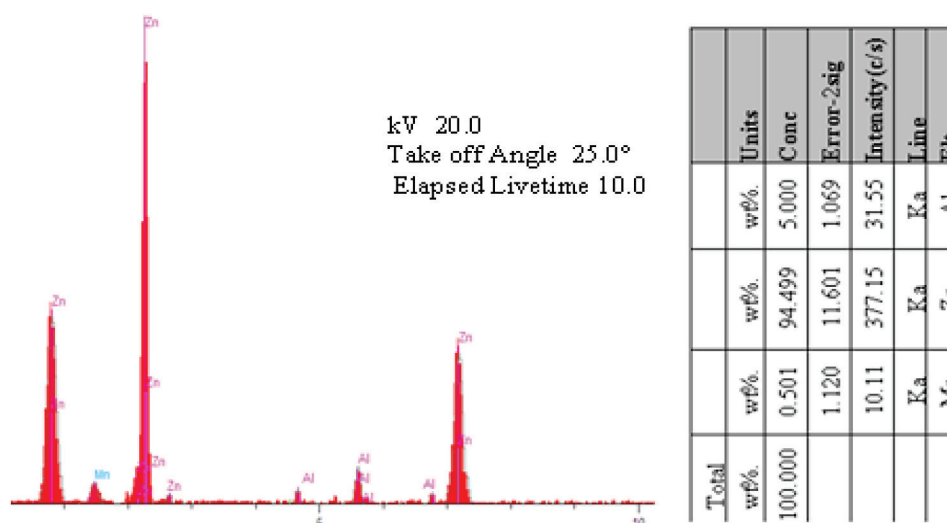


Рис. 1. Интенсивности рентгеноспектральных линий компонентов сплава Zn5Al, содержащего 0,5 мас. % марганца

Из каждой плавки в графитовую изложницу отливали стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Торцевую часть образцов изолировали коррозионностойким лаком, что позволяло исследовать в них одинаковую подготовленную площадь поверхности. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали и обезжировали в течение 10–15 мин. в 10 %-ном растворе NaOH. Температуру раствора в ячейке поддерживали постоянной

(20 °С) с помощью термостата МЛШ-8. В качестве электрода-сравнения был выбран хлорсеребряный электрод, вспомогательным электродом служил платиновый электрод.

Потенциодинамическое исследование влияния добавок марганца на анодное поведение цинк-алюминиевого сплава Zn5Al проводили в щелочных 0,1 н (pH = 13), 0,01 н (pH = 12), 0,001 н (pH = 11) NaOH, кислых 0,1 н (pH = 1), 0,01 н (pH = 2), 0,001 н (pH = 3) HCl и нейтральных 0,03; 0,3; 3 % (pH = 7)

NaCl средах на потенциостате ПИИ-50.1.1 по методике, описанной в работах [13–15], со скоростью развертки потенциала $2 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Временную зависимость стационарного потенциала коррозии сплава Zn5Al с различным содержанием марганца, в кислых, щелочных и нейтральных

средах различных комбинаций составов среды определяли в течение 1 часа. При исследовании всех групп сплавов отмечается сдвиг потенциала в положительную область, что подтверждает динамику формирования защитной оксидной пленки, завершающуюся к 35–45 минутам от начала процесса (табл. 1).

Таблица 1

Изменение стационарного потенциала (х.с.э.) коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В) сплава Zn5Al с марганцем от времени выдержки, в кислой, нейтральной и щелочной среде

Среда	Концентрация Mn в сплаве, мас.%	Время выдержки сплава, мин.							
		1/3	2/3	1	5	15	35	45	60
		Стационарный потенциал коррозии ($-E_{\text{св.корр.}}$, В)							
0,001 н HCl	–	1,066	1,064	1,058	1,049	1,043	1,035	1,027	1,027
	0,01	1,035	1,030	1,016	1,001	0,994	0,988	0,980	0,980
	0,05	1,027	1,022	1,008	0,987	0,980	0,973	0,970	0,970
	0,1	1,012	1,007	0,991	0,973	0,966	0,962	0,960	0,960
	0,5	1,004	0,997	0,981	0,965	0,959	0,953	0,950	0,950
0,03 %NaCl	–	1,091	1,090	1,085	1,078	1,063	1,050	1,050	1,050
	0,01	1,075	1,072	1,060	1,040	1,035	1,022	1,022	1,022
	0,05	1,046	1,041	1,031	1,016	1,010	0,996	0,996	0,996
	0,1	1,026	1,022	1,010	0,992	0,983	0,975	0,975	0,975
	0,5	1,006	1,004	0,998	0,987	0,978	0,968	0,968	0,968
0,001 н NaOH	–	1,066	1,064	1,058	1,049	1,043	1,035	1,030	1,030
	0,01	1,158	1,155	1,144	1,126	1,021	1,115	1,110	1,110
	0,05	1,150	1,146	1,128	1,110	1,105	1,098	1,095	1,095
	0,1	1,144	1,139	1,122	1,100	1,092	1,084	1,080	1,080
	0,5	1,130	1,122	1,101	1,080	1,075	1,069	1,067	1,067

Образцы в электрохимическом исследовании поляризовали потенциодинамически в положительном направлении от стационарного потенциала, который устанавливали при погружении, до резкого увеличения тока в процессе питтингообразования ($-E_{\text{св.корр.}}$, В). Далее образцы поляризовали до потенциала 1600 мВ в обратном направлении, в результате чего отмечалось подщелачивание поверхности сплава и его приэлектродного слоя ($-E_{\text{корр.}}$ и $-E_{\text{п.о.}}$, В). Затем поляризовали образцы в положительном направлении ($-E_{\text{реп.}}$, В), в результате получали поляризационные потенциодинамические кривые вышеуказанных сплавов по методике, описанной в работе [14].

Исследование микроструктуры сплавов проводили на сканирующем электронном микроскопе SEM серии AIS2100 при увеличении $\times 500$.

Результаты и обсуждение

Представленные на рисунке 2 анодные ветви кривых поляризации сплава Zn5Al, допированного марганцем, в нейтральной среде, свидетельствуют о смещении кривых (2-5) исследованных сплавов в область положительных значений потенциала по сравнению с кривой (1) исходного сплава Zn5Al, что свидетельствует об уменьшении растворения анодных сплавов.

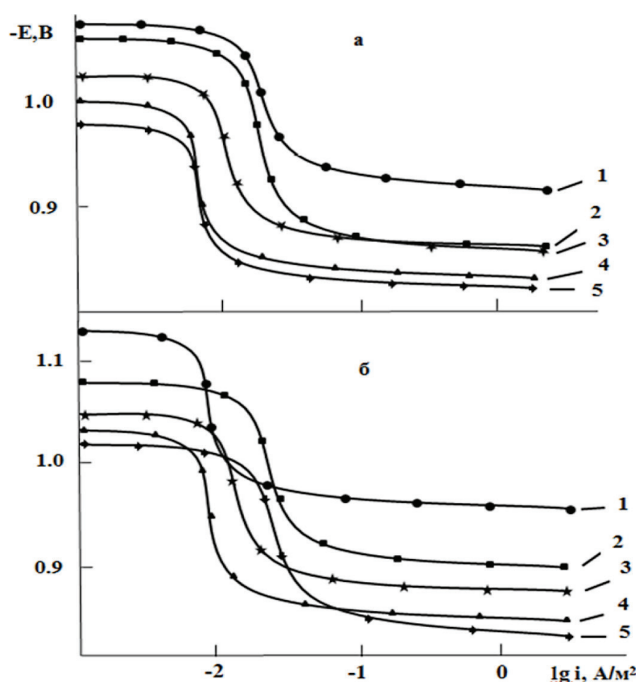


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые (скорость развертки потенциала 2 мВ/сек) сплава Zn5Al (1), содержащего марганца, мас. %: 0,01 (2); 0,05 (3); 0,1 (4); 0,5 (5) в средах электролитов 0,03 (а) и 3 %-ного (б) NaCl

Результаты исследования анодного поведения сплава Zn5Al, легированного марганцем, представленные в таблице 2, свидетельствуют о том, что при добавках легирующего компонента в количествах 0,01–0,05 мас. % отмечается смещение стационарного потенциала и потенциала питтингообразования в область положительных значений. Введение марганца в концентрации до 0,5 мас. % в сплаве Zn5Al

также последовательно смещает данные электрохимические потенциалы в положительную область. Таким образом, электрохимические потенциалы коррозии и питтингообразования сплава Zn5Al с различным содержанием марганца снижаются с ростом концентрации хлорид-иона, что указывает на повышение анодной устойчивости сплавов под воздействием хлорид-иона (табл. 2).

Таблица 2

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{св.корр.}$, В) и питтингообразования ($-E_{питт.}$, В) сплава Zn5Al, легированного марганцем, в средах электролитов HCl, NaCl и NaOH

Добавки Cr в сплаве Zn5Al, мас. %	Электролит	$-E_{св.корр.}$		Электролит	$-E_{питт.}$		Электролит	$-E_{св.корр.}$		$-E_{питт.}$
		В	В		В	В				
-	0,1 н HCl	1,102	1,015	3 % NaCl	1,100	0,965	0,1 н NaOH	1,180	1,140	
0,01		1,081	0,988		1,052	0,895		1,160	1,120	
0,05		1,065	0,970		1,036	0,880		1,144	1,110	
0,1		1,050	0,958		1,006	0,865		1,130	1,100	
0,5		1,037	-		0,976	0,845		1,118	-	
-	0,01 н HCl	1,060	0,985	0,3 % NaCl	1,070	0,935	0,01 н NaOH	1,150	1,050	
0,01		1,037	0,962		1,038	0,880		1,128	1,031	
0,05		1,028	0,950		1,017	0,860		1,116	1,020	
0,1		1,016	0,937		0,995	0,840		1,100	1,010	
0,5		1,000	0,920		0,965	0,821		1,080	1,000	
-	0,001 н HCl	1,027	0,950	0,03 % NaCl	1,050	0,915	0,001 н NaOH	1,130	1,100	
0,01		0,980	0,921		1,022	0,860		1,110	1,081	
0,05		0,970	0,910		0,996	0,852		1,095	1,070	
0,1		0,960	0,898		0,975	0,840		1,080	1,057	
0,5		0,950	0,880		0,968	0,830		1,067	1,040	

Плотность тока коррозии базового сплава Zn5Al в зависимости от концентрации хлорид-иона равна 0,102; 0,105 и 0,109 А/м²; в сплаве с добавкой 0,05 мас. % марганца эта величина составляет 0,029; 0,047 и 0,052 А/м² соответственно в среде 0,03; 0,3 и 3 % электролита NaCl. Отмечено, что сплавы, легированные марганцем, имеют более высокие значения анодной устойчивости по сравнению с базовым сплавом. Полученная зависимость хорошо согласована с изменениями скоростей коррозии сплава Zn5Al с различным содержанием марганца (рис. 3).

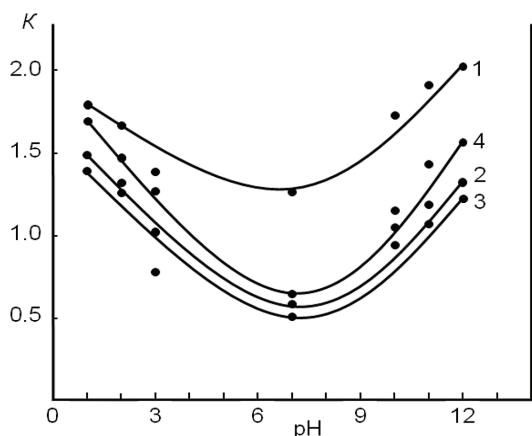


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии $K \cdot 10^{-3}$ (г·м⁻²·ч⁻¹) сплава Zn5Al (1), содержащего 0,01 (2), 0,05(3) и 0,1 (4) мас. % марганца от pH среды

Механизмом питтинговой коррозии исследованных сплавов является нарушение пробы пас-

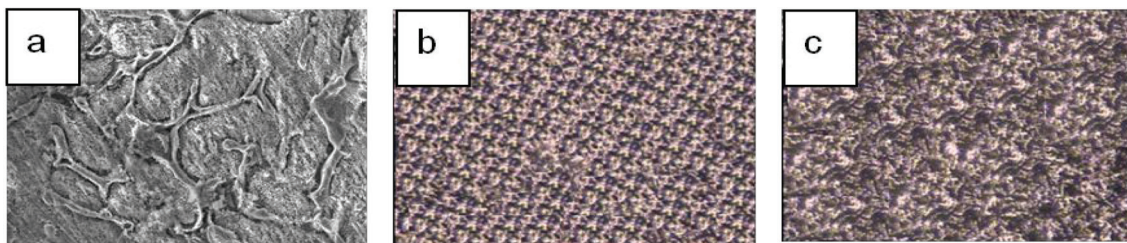


Рис. 4. Микроструктуры (x500) сплава Zn5Al (a), содержащего по 0,05 (b) и 0,1 (c) мас. % марганца

Выводы

Проведенные исследования анодного поведения сплава Zn0.5Al с добавкой марганца в кислых 0,1 н (pH = 1), 0,01 н (pH = 2) и 0,001 н (pH = 3) HCl, нейтральных 0,03; 0,3; 3 % (pH = 7) NaCl и щелочных (NaOH) 0,1 н (pH = 12), 0,01 н (pH = 11), 0,001 н (pH = 10) средах показали возможность повышения коррозионной стойкости анодных покрытий за счет оптими-

сивного состояния покрытия при достижении потенциала и дальнейшая коррозия в отдельно взятых точках, которая поддерживается автокаталитически в ходе изменения в вершине питтинга коррозионной среды.

Увеличение анодной устойчивости сплавных защитных покрытий зависит от времени нахождения в агрессивной среде: чем больше время, тем ниже скорость анодного растворения. Это обусловлено образованием вторичных малорастворимых продуктов коррозии, препятствующих взаимодействию агрессивной среды с участками сплава-покрытия, подвергнутого коррозии.

Химический состав оказывает наиболее существенное влияние на питтингостойкость анодных сплавов, что подтверждено результатами нашего исследования при сравнении легированного сплава Zn5Al марганцем. Для всех рассмотренных нами концентраций легирующего элемента имеется конкретная область концентраций (0,01÷0,05 мас. % Mn), в рамках которой на питтингостойкость анодного сплава наиболее сильное влияние оказывает легирование.

Исследование микроструктуры полученных образцов сплавов показало, что добавки марганца оказывают модифицирующее влияние на структуру исходного сплава Zn5Al, приводящее к уменьшению размера зерен твердых растворов цинка в алюминии (α -Al) и алюминия в цинке (γ -Zn). С ростом содержания марганца в образцах наблюдается и его глобуляризация (рис. 4a, b, c).

зации их состава: концентрация легирующего компонента должна составлять 0,01÷0,05 мас. % Mn.

Скорость коррозии данных сплавов в 2,0–2,5 раза ниже, чем исходного Zn0.5Al.

Предложенные составы сплавов могут быть использованы в качестве анодного покрытия для защиты от коррозии стальных конструкций, изделий и сооружений.

Библиографический список

1. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. М, 1986.
2. Федосова Н.Л. Антикоррозийная защита металлов. Иваново, 2009.
3. Amini R.N., Irani M.B., Ganiev I.N., Obidov Z.R. Galfan I and Galfan II doped with calcium, corrosion resistant alloys // *Oriental Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 30. № 3. DOI: 10.13005/ojc/300307.
4. 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 // *Materials Letters*. 2012. Vol. 84. DOI: 10.1016/j.matlet.2012.06.026.
5. Uesugi T., Takigawa Y., Kawasaki M., Higashi K. Achieving room-temperature superplasticity in an ultrafine-grained Zn-22% Al alloy // *Letters on materials*. 2015. N 5(3). DOI: 10.22226/2410-3535-2015-3-269-275.
6. Maniram S.G., Satender D., Manoj Sh., Upadhyay N.C. Effect of fly ash particles on the mechanical properties of Zn-22% Al alloy via stir casting method // *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*. 2013. Vol. 10. Issue 2. DOI: 10.9790/1684-1023942.
7. Zhang Z., Cai C., Cao F.H., Gao Z.N., Zhang J.Q., Cao C.N. Evolution of the electrochemical characteristics during pitting corrosion of pure aluminium in NaCl solution // *Acta Metallurgica sin.* 2005. Vol. 18. № 4.
8. Zhou X., Habazaki H., Shimizu K., Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C. Enrichment-dependent anodic oxidation of zinc in Al-Zn alloys // *Corrosion science*. 1996. № 9. DOI: 10.1016/0010-938X(96)00051-0.
9. Andreev Yu.Ya., Goncharov A.V. Thermodynamic calculation and experimental investigation of the surface enrichment of electrochemically activated Al-Me (Sn, In, Zn) alloys // *Electrochimica Acta*. 2005. V.50. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.11.022.
10. Амини Р.Н., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ганиева Н.И. Влияние добавок магния на анодное поведение сплава Zn55Al, в среде электролита NaCl // *Известия АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. н.* 2009. № 4 (137).
11. Сиявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М., 1986.
12. 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 // *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2012. Vol. 2. № 2. DOI: 10.4236/jsemat.2012.22017.
13. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. Душанбе, 2015.
14. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л., 1989.
15. Колотыркина Я.М. Металл и коррозия. М., 1985.