

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ВАНАДИЯ НА КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКОВОГО СПЛАВА ЦАМСв 4-1-2.5 В СРЕДЕ NaCl

© 2023 г. И. Н. Ганиев¹*, Н. В. Шарифзода¹,
А. Э. Бердиев¹, Ф. С. Давлатзода², С. Дж. Алихонова¹

¹Российско-Таджикский (Славянский) университет, ул. М. Турсунзаде, 30, Душанбе, 734000 Таджикистан

²Дангаринский государственный университет, ул. Маркази, 25, Дангара, 735320 Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 06.03.2023 г.

Принята к публикации 14.03.2023 г.

Разработан состав нового сплава на основе цинкового сплава ЦАМ 4-1, полученного из низкосортного цинка марки ЦЗ, — ЦАМСв 4-1-2.5. Сплавы исследованы потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме в среде электролита NaCl. Скорость развертки потенциала равнялась 2 мВ/с. Исследовано влияние добавки ванадия на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 в среде электролита NaCl. Показано, что легирование ванадием смещает в область положительных значений потенциалы свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. С ростом концентрации хлорид-иона скорость коррозии сплавов растет независимо от их состава. Добавка ванадия к сплаву ЦАМСв 4-1-2.5 уменьшает скорость его коррозии в среде электролита NaCl на 15–20%, что в свою очередь способствует уменьшению толщины защитного слоя и позволяет сэкономить 10% металла.

Ключевые слова: цинковый сплав ЦАМСв 4-1-2.5, ванадий, потенциостатический метод, электролит NaCl, потенциал свободной коррозии, потенциал репассивации, потенциал питтингообразования, скорость коррозии

DOI: 10.31857/S0002337X23060076, **EDN:** EQOLRJ

ВВЕДЕНИЕ

Надежность работы и срок службы изделий определяются в основном либо превращениями в самом материале (старение), либо химическим взаимодействием материала с окружающей средой (коррозия) [1].

В зависимости от назначения изделия, условий его эксплуатации и планируемого срока службы требования к коррозионной стойкости материала могут меняться в широких пределах. Наличие у материала высокой коррозионной стойкости является необходимым критерием, удовлетворяющим требованиям эксплуатации [1].

Благодаря специфическим свойствам цинк и сплавы на его основе широко применяются для конструктивных целей, например, для изготовления литых протекторов, которые предназначены для защиты морских судов и металлических сооружений от коррозии [1–3].

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния добавок ванадия как легирующего

компонента на коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМ 4-1. В связи с тем, что при получении сплавов использовался металлический цинк марки ЦЗ (ГОСТ 3640-79) с содержанием 2.5 мас. % свинца, маркировка сплава ЦАМ 4-1 изменена на ЦАМСв 4-1-2.5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение сплавов. В тигель, помещенный в дальнейшем в печь электрического сопротивления СШОЛ, подогретую до 500–600°C, загружали примерно 2/3 необходимого по расчету количества цинка, свинец, алюминиево-медную лигатуру (Al + 50% Cu), алюминиево-ванадиевую лигатуру (Al + 2% V). Добавляли также чистые алюминий и медь в количествах, определяемых расчетом в зависимости от состава сплава. После расплавления шихты расплав перемешивали. При температуре 480–500°C догружали остальную часть цинка (1/3 от общего количества). Со-

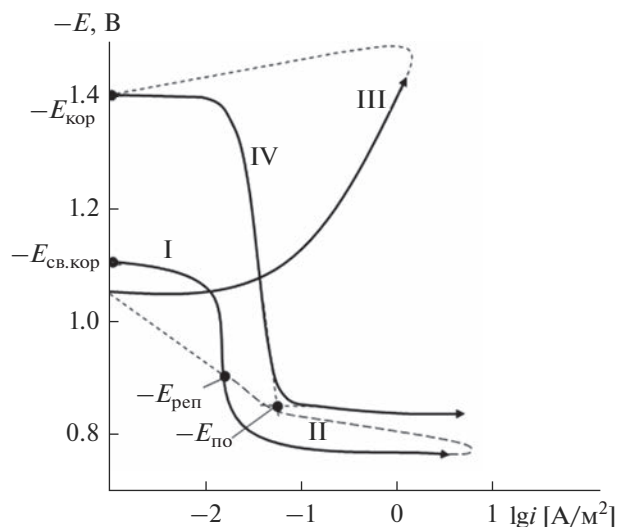


Рис. 1. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 в среде 3.0%-ного NaCl.

держание ванадия в сплавах составляло 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 мас. %.

Готовый расплав при 470–490°C рафинировали хлористым цинком или хлористым аммонием (0.1–0.2% от массы шихты). После отстаивания и удаления с поверхности расплава шлака отливали пробы в графитовую изложницу (140 мм длиной и 8 мм диаметром) для исследования коррозионно-электрохимических свойств. Контролируя массы шихты и полученных сплавов, определяли пригодность образцов для исследований: при различии масс более чем на 1–2% сплавы синтезировали заново.

Потенциостатическое исследование сплавов. Торцевую часть образца зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжировали. Затем травили в 10%-ном растворе NaOH, тщательно промывали спиртом и погружали в электролит NaCl для исследования.

Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, исследовали в растворе хлорида натрия с концентрацией 0.03, 0.3 и 3.0% на потенциостате ПИ-50.1.1 с выходом на программатор ПР-8 и самописец ЛКД-4. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянной (20°C) с помощью термостата МЛШ-8. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным — платиновый электрод.

Исследования проводились в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с. Электроды анодно поляризовали от установившегося значения стационарного потен-

циала до резкого возрастания тока (до постоянного значения 1 А). Затем поляризовали в обратном направлении до значения потенциала –1.5 В. При этом происходит восстановление оксидной пленки. Затем образцы снова поляризовали в положительном направлении до потенциала питтингообразования. Из полученных таким образом потенциодинамических кривых определяли основные электрохимические характеристики сплавов: потенциал коррозии ($E_{кор}$), ток коррозии ($i_{кор}$), потенциалы питтингообразования ($E_{по}$) и репассивации ($E_{реп}$) (рис. 1).

Величину потенциала репассивации определяли графически как потенциал, при котором наблюдается первый перегиб на обратном ходе анодной кривой. Также $E_{реп}$ можно определять как потенциал, при котором происходит пересечение прямого и обратного хода анодной поляризационной кривой. Скорость коррозии определили по формуле

$$K = i_{кор} k,$$

где k — электрохимический эквивалент, численное значение которого для цинка равно 1.22 г/А ч. Погрешность поддержания потенциала не превышала ± 1 мВ. Подробная методика потенциостатического исследования сплавов приведена в работах [4–8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и результаты исследования анодного поведения цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, приведены в табл. 1 и на рис. 2–5. Результаты исследования потенциала свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, во времени в среде электролита NaCl различной концентрации (рис. 2) показывают, что в первые минуты погружения образцов в раствор электролита происходит резкое смещение потенциала в положительную область. Потенциал $E_{св. кор}$ уменьшается по мере роста концентрации хлорид-иона в электролите. Это сопровождается ростом скорости коррозии сплавов. Бóльший потенциал характерен для сплавов в среде электролита с концентрацией 0.03 мас. % NaCl.

Независимо от химического состава для всех исследуемых сплавов отмечено увеличение потенциала свободной коррозии. Это обусловлено формированием защитной оксидной пленки, образование которой завершается к 35–45 мин от начала погружения образца в электролит. Данный процесс зависит от химического состава сплавов. Так, после 1 ч выдержки электрода в 0.03%-ном растворе хлорида натрия потенциал свободной коррозии

Таблица 1. Коррозионно-электрохимические характеристики цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, в среде электролита NaCl

NaCl, мас. %	C_V , мас. %	Электрохимические потенциалы, В (ХСЭ)				$i_{\text{кор}}$, А/м ²	$K \times 10^3$, г/(м ² ч)
		$-E_{\text{св. кор}}$	$-E_{\text{кор}}$	$-E_{\text{по}}$	$-E_{\text{реп}}$		
0.03	—	1.064	1.325	0.800	0.870	0.76	92.72
	0.05	0.995	1.246	0.751	0.790	0.65	79.30
	0.1	0.985	1.235	0.740	0.780	0.63	76.86
	0.5	0.974	1.226	0.729	0.771	0.61	74.42
	1.0	0.963	1.215	0.718	0.760	0.59	71.98
0.3	—	1.080	1.341	0.835	0.890	0.90	109.8
	0.05	1.012	1.281	0.795	0.820	0.79	96.38
	0.1	1.001	1.270	0.784	0.811	0.77	93.94
	0.5	0.991	1.261	0.763	0.800	0.75	91.50
	1.0	0.980	1.250	0.754	0.790	0.73	89.06
3.0	—	1.103	1.400	0.850	0.900	1.02	124.4
	0.05	1.047	1.330	0.801	0.831	0.90	109.8
	0.1	1.035	1.321	0.792	0.820	0.88	107.3
	0.5	1.023	1.310	0.781	0.811	0.86	104.9
	1.0	1.012	1.300	0.770	0.801	0.84	102.4

цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 составляет -1.064 В. У легированного 1.0 мас. % ванадия сплава этот показатель составляет -0.963 В. Потенциал свободной коррозии сплава ЦАМСв 4-1-2.5 после 1 ч выдержки в 3.0%-ном растворе хлорида натрия составляет -1.103 В, у легированного 1.0 мас. % ванадия — -1.012 В.

Основные коррозионно-электрохимические характеристики сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием (табл. 1), свидетельствуют о том, что добавки легирующего компонента в количествах 0.05–1.0 мас. % сдвигают потенциалы свободной

коррозии, питтингообразования и репассивации в положительную область значений. В среде электролита NaCl легирование ванадием уменьшает скорость коррозии сплава на 15–20%. Росту скорости коррозии (рис. 3) и, соответственно, плотности тока коррозии сплавов (рис. 4) способствует повышение содержания хлорид-иона в электролите.

На рис. 5 представлены анодные ветви потенциодинамических поляризационных кривых цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного ванадием, в среде электролита NaCl. Кривые 2–5, относящиеся к легированным ванадием сплавам

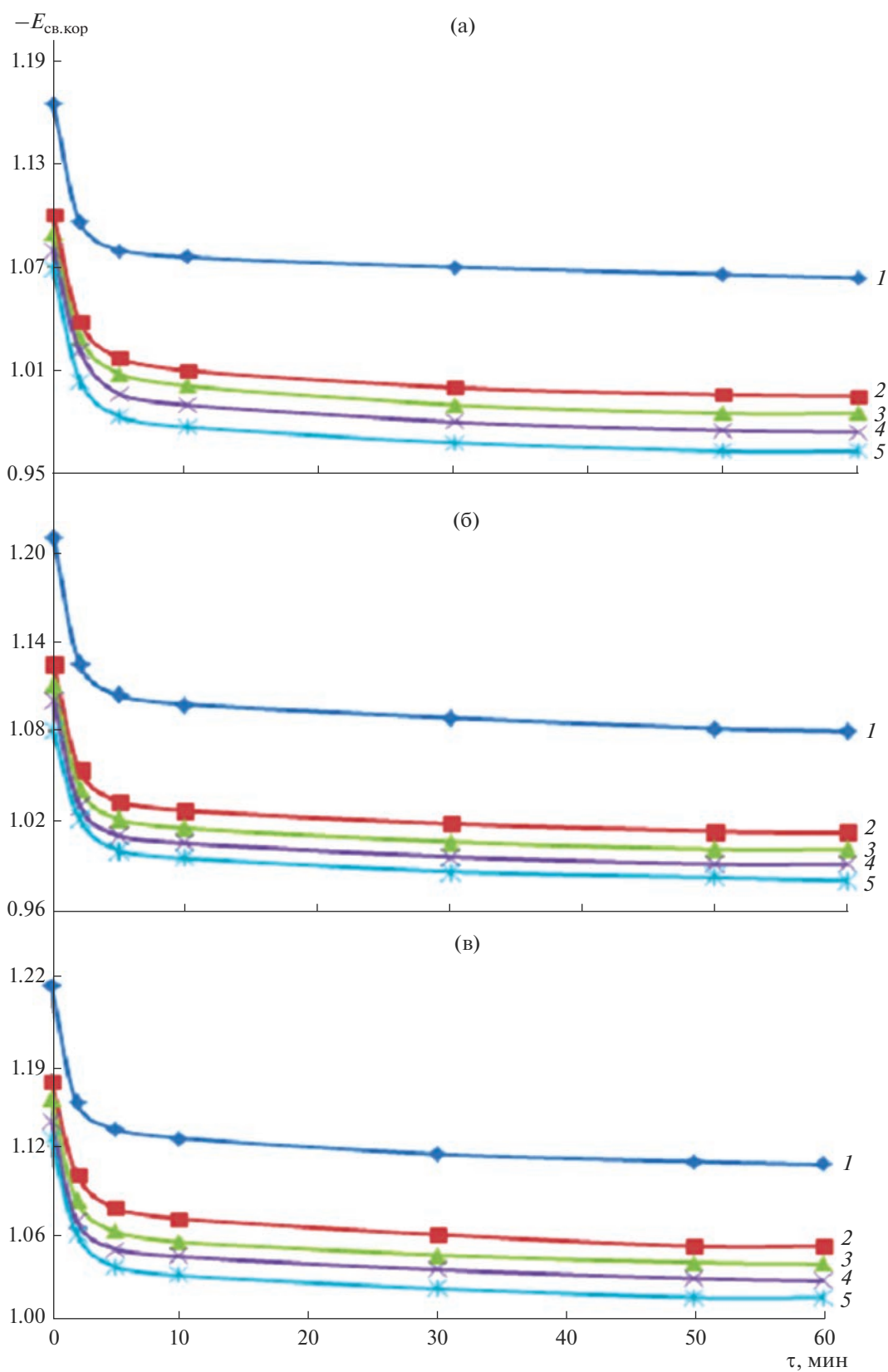


Рис. 2. Временные зависимости потенциала (ХСЭ) свободной коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % V (5), в среде электролита 0.03 (а), 0.3 (б) и 3%-ного NaCl (в).

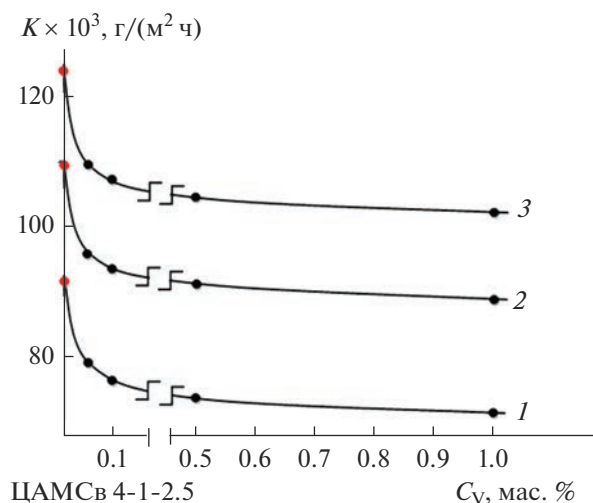


Рис. 3. Зависимости скорости коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 от концентрации ванадия в среде электролита 0.03 (1), 0.3 (2) и 3.0%-ного NaCl (3).

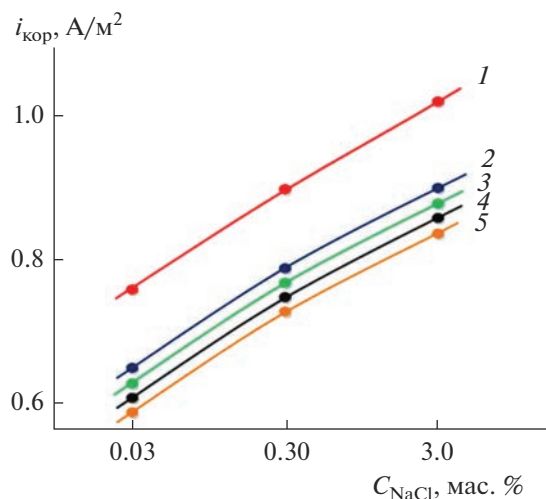


Рис. 4. Зависимости плотности тока коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % V (5), от концентрации NaCl.

(0.05–1.0 мас. %), характеризуются более положительным значением потенциалов коррозии и питтингообразования по сравнению с кривой 1 для исходного цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, что указывает на относительно низкую скорость анодной коррозии легированных ванадием сплавов.

Сравнение скоростей коррозии цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, изготовленного на основе цинка марки Ц3 с 2.5 мас. % свинца, с известными цинковыми сплавами Zn5Al и Zn55Al в среде 3%-ного NaCl [9] показывает следующее: Zn5Al – 133×10^{-3} , Zn55Al – 271×10^{-3} и ЦАМСв 4-1-2.5 – 124.4×10^{-3} г/(м² ч). По коррозионной стойкости полученный сплав может конкурировать с известными цинковыми сплавами.

Таким образом, установлено, что добавки ванадия на 20% снижают скорость коррозии сплава. Это в свою очередь способствует уменьшению толщины защитного слоя, что позволяет сэкономить до 10% металла. При годовом производстве цинка 100 тыс. т, половина которого расходуется для защиты стали от коррозии, 10%-ная экономия металла составляет 10 тыс. т.

Следует отметить, что легированные ванадием сплавы характеризуются более положительным значением потенциалов питтингообразования и репассивации, что характеризует рост устойчивости сплавов к питтинговой коррозии. Как известно [9–12], питтинговая коррозия происходит на отдельных участках металла, когда остальная часть поверхности находится в пассивном состоянии. Такой тип коррозии характерен для легко пассивирующихся металлов.

Процесс развития точечной коррозии происходит в три этапа: это возникновение, развитие питтинга и репассивации. В результате воздействия хлорид-ионов на отдельных участках поверхности металла происходит нарушение пассивного состояния. Результатом такого процесса является возникновение питтинга. Питтинг в свою очередь приводит к росту скорости коррозии. Одним из центров точечной коррозии является граница металл/неметаллическое включение. Из-за низких защитных свойств пассивных пленок в этих местах облегчается адсорбция анионов-активаторов.

При потенциале питтингообразования происходит местное нарушение пассивности, т.е. пробой пленки, результатом чего является точечная коррозия. Этот процесс активируется при адсорбции анионов-активаторов (хлорид-иона) в результате анодной поляризации.

Величина потенциала питтингообразования является одним из главных показателей склонности металлов к точечной коррозии, чем меньше (отрицательнее) потенциал питтингообразования, тем выше склонность сплава к точечной коррозии [9–12]. Так, для исходного сплава ЦАМСв 4-1-2.5 величина потенциала питтингообразования в среде 3.0%-ного NaCl составляет 0.850 В, а у сплава, содержащего 1.0 мас. % ванадия, – 0.770 В; потенциал репассивации соответственно составляет –0.900 и –0.801 В. При этом с ростом концентрации хлорид-ионов в 10 раз (от 0.03 до 0.3%) и в 100 раз (от 0.03 до 3.0%) потенциал питтингообразования для исходного сплава уменьшается в ряду: –0.800, –0.835, –0.850 В; для легированного 1.0 мас. % ванадия сплава: –0.718, –0.754, –0.770 В (табл. 1).

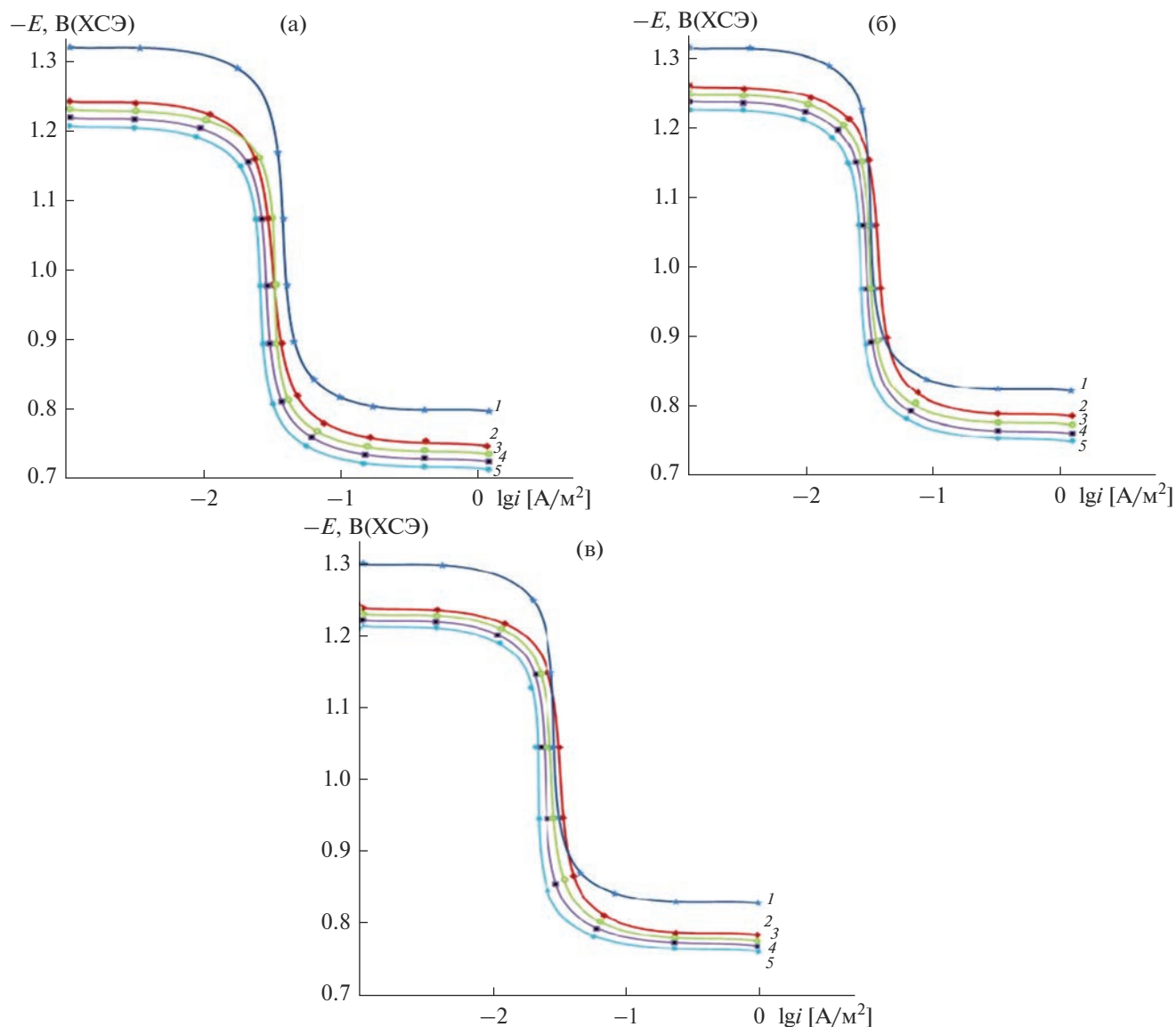


Рис. 5. Потенциодинамические анодные поляризационные (2 мВ/с) кривые цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 (1), содержащего 0.05 (2), 0.1 (3), 0.5 (4), 1.0 мас. % V (5), в среде электролита 0.03 (а), 0.3 (б) и 3.0%-ного NaCl (в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Добавка ванадия положительно влияет на состояние поверхности цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, результатом чего является улучшение его коррозионной стойкости в целом и, в частности, устойчивости к питтинговой коррозии.

Положительное действие добавок ванадия на склонность к пассивации цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 объясняется тем, что добавки по отношению к цинку являются пассиватором. Ванадий, имея значительно более положительный стандартный потенциал, способствует протеканию катодных реакций с низким перенапряжением. Это в свою очередь обеспечивает протекание через си-

стему значительного коррозионного тока, что способствует сдвигу потенциала основного металла анода (цинка) в область, где он пассивен [10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.
2. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 591 с.
3. Улиг Г. Коррозия металлов; пер. с англ. М.: Металлургия, 1968. 308 с.
4. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите / Под ред. акад. Колотыркина Я.М. Л.: Химия, 1972. 240 с.

5. Ганиев И.Н., Аминова Н.А., Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Влияние добавок бария на теплофизические и термодинамические свойства цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5 // Цв. металлы. 2021. № 12. С. 53–58.
6. Ганиев И.Н., Алиева Л.З., Бердиев А.Э., Алихонова С.Дж. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМСв 4-1-2.5, легированного калием, в среде электролита NaCl // Вестн. Санкт-Петербургского гос. ун-та технологии и дизайна. Сер. 1. Естественные и технические науки. 2021. № 3. С. 55–60.
7. Ганиев И.Н., Содикова С.С., Алихонова С.Дж., Саидзода Р.Х. Повышение антикоррозионных свойств высокочистого цинка, легированием алюминием // Материаловедение. 2021. № 5. С. 3–6.
8. Ганиев И.Н., Рахимова Н.О., Курбонова М.З., Давлатзода Ф.С., Якубов У.Ш. Влияние добавки титана на коррозионно-электрохимические свойства алюминиевого сплава АБ1 // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 924–928. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22080024>
9. Обидов З.Р., Ганиев И.Н. Физикохимия цинк-алюминиевых сплавов с редкоземельными металлами. Душанбе: Андалеб Р, 2015. 334 с.
10. Ганиев И.Н., Шарифзода Н.В., Бердиев А.Э., Давлатзода Ф.С. Коррозионно-электрохимическое поведение цинкового сплава ЦАМС 4-1-2.5 с титаном в водном растворе NaCl // Металлы. 2022. № 6. С. 94–99.
11. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. Электрохимическая кинетика в питтинге. Модель поверхностных процессов // Электрохимия. 1978. Т. 14. Вып. 10. С. 1601–1604.
12. Колотыркин Я.М., Попов Ю.А., Алексеев Ю.В. Теория роста резистивного слоя в питтинге // Электрохимия. 1979. Т. 15. Вып. 6. С. 894–898.