

И. И. ЗАБОЛОТНЫЙ

## К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ ПРИ КОРРОЗИИ ЦИНКА В КИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

Как известно, структурное расположение металлических примесей в основном металле непосредственно связано со структурой сплава, которая является характерной для крайних границ диаграммы состояния двойного сплава. Если эта структура отвечает твердому раствору металлов, то по классификации коррозионных электрохимических элементов (пар) Г. В. Акимова [1] металлическая примесь будет находиться в состоянии замикроскопического размера электрода. Эвтектическая структура, возникающая при содержании одного из компонентов до 1% и при средней скорости охлаждения сплава, может обусловить образование микроэлементов с электродами микроскопических размеров, т. е. создание большей общей гетерогенности на шлифе по сравнению с упомянутыми выше сплавами.

В ряде работ, и особенно в работах М. Страуманиса [9], посвященных исследованию влияния примесей на скорость коррозии металлов, рассматривалось действие примесей лишь с точки зрения сопоставления индивидуальных электрохимических характеристик металлов. При этом в некоторых случаях устанавливалось несоответствие между силой влияния металлов на скорость растворения цинка в кислоте и расположением их в ряду перенапряжения. Однако развитая Г. В. Акимовым [1] теория коррозии сплавов и общая характеристика стойкости сплавов В. В. Скорчеллетти [8] в связи со структурным состоянием компонентов в сплаве вполне объясняют, что в коррозионном процессе влияние примесей определяется не только их общим содержанием, но и распределением в основном металле.

Задача нашего исследования — установить и по возможности объяснить влияние относительно малого содержания некоторых металлов, находящихся в разном структурном состоянии в цинковом сплаве, на скорость коррозии в различных кислотных средах и вслед за этим ответить на вопрос о необходимости содержания таких примесей, как 0,9% Pb, 0,1% Cd и 0,02% Fe в цинке, применяемом для изготовления клише.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения наших опытов применялся спектрально чистый цинк и технически чистые медь, алюминий, олово и магний. Выбор последних был обусловлен образованием ими определенных металлографических структур с цинком. Так, в сплавах системы цинк — олово различных концентраций содержится эвтектика, а медь, алюминий и магний образуют

в границах их однопроцентного содержания твердый раствор. Поэтому во всех опытных сплавах цинка содержание названных металлов составляло один процент. Большое количество примеси бралось для того, чтобы электрохимический процесс коррозии в кислотных средах протекал интенсивно и тем самым явственно выражалось индивидуальное влияние растворенного в цинке металла.

Плавка производилась в пробирках под слоем карналитового шлака. После длительного и тщательного перемешивания стеклянной палочкой сплав охлаждался при комнатной температуре до полного затвердевания, затем для закалки пробирка быстро погружалась в воду, потому, что по определениям ряда исследователей [7] перенапряжение водорода зависит от дисперсности кристаллитов металлов. Из палочек сплава изготовлялись образцы высотой 5 мм. Одна сторона образца шлифовалась и полировалась до зеркального блеска, контролируемого в процессе изготовления при помощи металлографического микроскопа. Остальные стороны образца покрывались равномерным слоем дихлорэтанового раствора полистирола. Таким образом, на опытном образце создавался вполне удовлетворительный кислотоизолирующий слой.

В качестве коррозионной среды применялись растворы химически чистых соляной, серной и азотной кислот, строго контролируемой концентрации. 650 мл этих растворов наливало в ранее предложенный нами коррозионный сосуд [4], который помещался в водяной термостат при температуре 25°C, контролируемой при помощи толуолового терморегулятора.

Скорость коррозии вычислялась по данным взвешивания образца до и после коррозии.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Чтобы получить относительно сравнимые результаты скорости коррозии исследуемых нами сплавов в соляной, серной и азотной кислотах, был принят наиболее часто применяемый при изучении коррозии металлов гравиметрический метод [2]. Вполне понятно, что приближение устанавливаемой при этом методе средней скорости коррозии к истинной зависит от общего времени выдержки исследуемого образца в кислотном растворе, которое, в свою очередь, связано с величиной индукционного периода кислотной коррозии. Последний исследовался нами в соляной и серной кислотах. Кривые индукционного периода на рис. 1 и 2 говорят о том, что этот период в общем продолжался на протяжении пятнадцатиминутного коррозионного процесса. В связи с такой продолжительностью этого периода средняя скорость коррозии во всех случаях вычислялась после тридцатиминутной выдержки образца в кислоте. Вычисленная таким образом скорость коррозии приведена в таблице.

Скорость коррозии (г.с.м<sup>-2</sup>/мин<sup>-1</sup>) 1% цинковых сплавов в кислотах

99% Zn + 1% Cu	99% Zn + + 1% Al	99% Zn + + 1% Sn	99% Zn + + 1% Mg
0,9434 н HCl 0,0052	0,00018	0,0048	0,0023
0,9479 н H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,004	0,00014	0,0025	0,0011
0,941 н HNO <sub>3</sub> 0,0002651	0,0003092	0,0002755	0,0002846

Данные о скорости коррозии цинка, содержащего в качестве примесей медь и олово, как катодно составляющих микроэлементов, образующихся в процессе коррозии, в некоторой мере согласуются с заключением ряда исследователей [3,7] об обратной зависимости между величинами перенапряжения водорода на катодной примеси металла и скоростью коррозии последнего. Несмотря на то, что перенапряжение водорода на меди (0,67) значительно меньше, чем на олове (1,09), а также несмотря на появление большего количества микрокатодов, образующихся выделяемой из твердого раствора медью, скорость коррозии цинка незна-

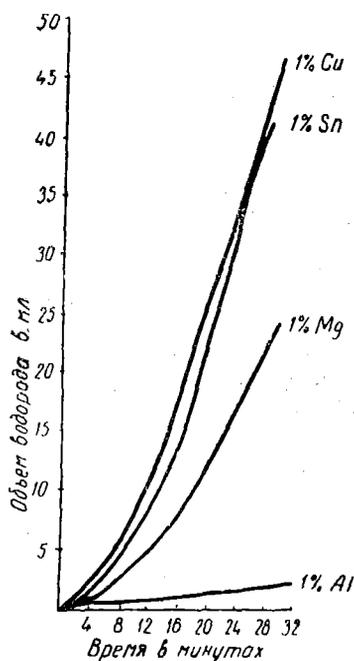


Рис. 1. Кривые индукционного периода коррозии в 0,9434 NH<sub>4</sub>Cl.

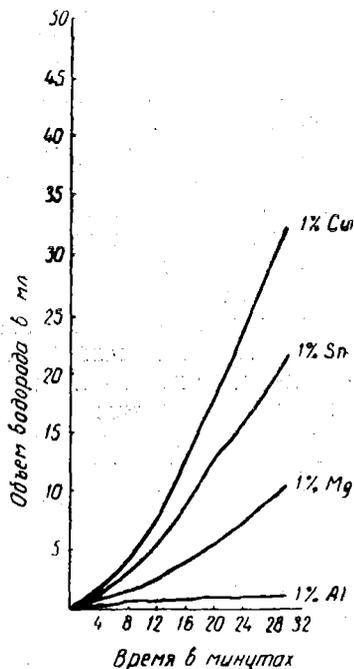


Рис. 2. Кривые индукционного периода коррозии в 0,9479 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

чительно превысит скорость коррозии цинка, содержащего такое же весовое количество олова. Это объясняется тем, что корродирующая поверхность цинка, содержащего в твердом растворе медь, более однородна во всех ее частях, а также тем, что более дисперсные микрокатоды меди относительно микрокатодов олова в большей степени экранированы мельчайшими пузырьками водорода, образующимися при коррозии в растворах соляной и серной кислот.

Нет сомнения в том, что в рассматриваемом случае дисперсия медных и оловянных микрокатодов, по крайней мере в начале коррозии, в основном зависит от предварительного структурного состояния цинковых сплавов. Но образованные микрокатоды на травимой поверхности вследствие вытеснения меди, олова и других металлов из растворов их солей цинком имеют разное дисперсное состояние, очевидно, в связи с индивидуальными особенностями кристаллизации вытесняемого металла.

В частности, при коррозии цинка в растворе серной кислоты, содержащей сернокислые медь или никель, на корродирующей цинковой по-

верхности возникали в различном состоянии следующие осадки: медные — в виде свернувшихся комков и никелевые — в виде мельчайшего черного порошка. Последние имели относительно большой удельный контакт с цинковой поверхностью и, таким образом, создавались условия для возникновения большего количества равномерно распределенных микрокатодов. Вследствие этого имела место большая скорость коррозии. Так, при эквивалентном содержании серноокислых никеля и меди в растворе серной кислоты скорость коррозии соответственно равнялась 0,0307 и 0,0220 г. см<sup>-2</sup>/мин<sup>-1</sup>. Отсутствие экранирования никелевых микрокатодов пузырьками водорода, по-видимому, обусловлено некоторой растворимостью водорода в никеле и изменением рекомбинации водорода при сопряженных коррозионных процессах.

Коррозионное разрушение твердых цинковых растворов, содержащих относительно цинка анодные составляющие алюминий и магний, существенно отличается от коррозии цинка, содержащего в твердом растворе медь. Незначительная роль пленок твердых растворов на основе цинка [1] в коррозионном разрушении и различная скорость коррозии по табличным данным позволяет судить о некотором, хотя и незначительном, проявлении действия алюминия и магния. Исходя из заключений Н. А. Изгарышева [5] и М. Центнертвера [10], можно считать, что образуемые на корродирующих поверхностях цинка и цинковых твердых растворов пузырьки водорода, содержащие алюминий и магний, представляют собой микрокатоды, что несомненно подтверждается рядом наблюдаемых явлений при кислотной коррозии в условиях водородной деполяризации. Несколько сложнее выяснить расположения пузырьков водорода на отдельных участках корродирующей поверхности.

Вообще кинетика коррозионного разрушения твердых растворов, заключающих в себе в небольшом количестве второй компонент (в нашем случае медь, алюминий или магний), существенно зависит от его свойства; иначе говоря, он является катодной или анодной составляющей при электрохимическом коррозионном процессе.

Как известно, в процессе коррозии катодная составляющая накапливается на корродирующей поверхности, контактирует с ней и в этом состоянии, по нашим наблюдениям, не подвергается сама по себе существенному растворению в кислотной среде как вследствие своих химических свойств, так и в результате непрерывного экранирования образуемых на ней пузырьков водорода. В таких условиях на корродирующей поверхности до установления ее относительно суммарного неизменяемого состояния, когда фиксируемая скорость коррозии по объему выделяемого водорода в единицу времени становится неизменной, непрерывно увеличивается гетерогенное состояние. Алюминий и магний являются анодами относительно основного металла твердого раствора, поэтому вслед за начальным (индукционным) периодом происходит их коррозионное разрушение в состоянии относительной эквивалентности корродирующей поверхности.

Если в условиях водородной деполяризации при коррозионном процессе в той или иной степени проявляется индивидуальное действие катодной или анодной составляющей, обусловленное электрохимическим свойством или структурным состоянием в сплаве, то с преобладанием окислительной деполяризации, как видно из таблицы, при коррозии примененных нами цинковых сплавов в растворе азотной кислоты не наблюдается существенного различия в скорости коррозии. В одной из наших

работ [4], посвященной коррозии цинка, содержащего 0,9% Pb, 0,1% Cd и 0,02% Fe в различных растворах азотной кислоты, последнее объяснялось отсутствием электрохимической дифференциации на корродирующей поверхности; вследствие этого на ней не накапливались продукты коррозии и появлялся своеобразный блеск.

Исходя из сказанного выше, мы склонны отрицать технологически оправдываемое содержание 0,9% Pb, 0,1% Cd, 0,02% Fe в качестве примесей в цинке, применяемом для изготовления клише. Если кадмий и железо образуют с цинком твердые растворы, то с точки зрения рассмотренной выше закономерности коррозионное разрушение цинкового клише происходит относительно равномерно по всей поверхности. Совсем иначе влияет на свойства цинка свинец, хотя бы потому, что он согласно диаграмме состояния цинк—свинец не растворим в цинке и, как показали наши металлографические наблюдения, неравномерно распределен на фоне цинковой поверхности в виде нечетко выраженных кристаллитов. Такое распределение свинца в цинке, а также то, что свинец по своим электрохимическим свойствам, как отмечает М. Страуманис [9], не является эффективным катодом в электрохимическом процессе цинка, неизбежно создает очаги неравномерного протравливания цинкового клише. Этой структурно не распределенной в цинке примесью частично обусловлено применение азотной кислоты как окислителя при травлении цинкового клише.

#### ВЫВОДЫ

1. Исследовано действие катодных и анодных примесей при коррозионном разрушении цинка в кислотных средах.
2. Дано объяснение влияния примесей, содержащихся в полиграфическом цинке, на состояние протравливания цинкового клише.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов Г. В. Теория и методы исследования коррозии металлов, изд. АН СССР, М.—Л., 1945.
2. Афанасьев А. С. и Шелудько М. К. «Коррозия и борьба с ней», т. VII, № 3, 1941, стр. 22.
3. Глестон С. Введение в электрохимию, ИЛ, М., 1951.
4. Заболотный И. И. Материалы научной сессии Украинского полиграфического института им. Ив. Федорова, сб. 9, изд. «Вільна Україна», Львов, 1950, стр. 69.
5. Изгарышев Н. А. Труды института прикладной минералогии, М., 1931.
6. Крениг В. О. Коррозия и борьба с ней, т. 7, 1941, стр. 39.
7. Майтак Г. П. Записки института химии АН УССР, 6, 1939, стр. 55.
8. Скорчеллетти В. В. Борьба с коррозией — борьба за металл, Сборник статей, М.—Л., 1935.
9. Страуманис М. Электрохимическая теория коррозии, Сборник статей, ГОНТИ, М., 1938.
10. Центнертвер М. и Страуманис М. Электрохимическая теория коррозии, Сборник статей, ГОНТИ, 1938.