

Н. С. ГОРБУНОВ

**К ВОПРОСУ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ ЦИНКА  
С КАДМИЕМ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкин<sup>ым</sup> 17 I 1940)

Вопросам изучения коррозии металлов и борьбы с нею посвящено большое количество работ. Уже в 1830 г. А. де ля Рив<sup>(1)</sup> выдвигает правильное представление о причинах коррозии металлов, в основу которых он кладет теорию местных гальванических элементов, образующихся в результате неоднородности химического состава металла.

В дальнейшем, главным образом, работами Эрикссон-Аурена и Пальмаера<sup>(2)</sup> теория коррозии местных элементов была более подробно обоснована и уточнена. Они предложили для выражения коррозии формулу:

$$\rho = f \frac{k}{c} e,$$

где  $\rho$ —скорость растворения на единицу поверхности,  $f$ —коэффициент пропорциональности. Количество выделившегося водорода 1А в 1 мин.,  $k$ —электропроводность раствора,  $c$ —емкость сопротивления элементов,  $e$ —электродвижущая сила местных элементов.

Если принять ЭДС местных элементов

$$e = e_m - (e_n + \eta),$$

где  $e_m$  и  $e_n$ —электродные потенциалы и  $\eta$ —перенапряжение выделения водорода, то

$$\rho = f \frac{k}{c} \left( \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_1}{p_1} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_2}{p_2} - \eta \right).$$

Однако электрохимическая теория коррозии была снова забыта и возрождена только после войны в результате работ Центнершвера и Закса<sup>(3)</sup>, Тиля<sup>(4)</sup>, Штрауманиса<sup>(5)</sup>, Кистяковского<sup>(6)</sup>, предложившего фильмовую теорию, как вариант электрохимической теории коррозии, Изгарышева<sup>(7)</sup>, Акимова<sup>(8)</sup> и др.

Электрохимическая теория коррозии металлов наиболее правильно объясняет коррозионные процессы. Согласно этой теории коррозия обусловлена местными элементами, возникающими в результате неоднородности химического состава металла, гетерогенности, вызванной технологическим процессом обработки металла: литья, прокатки, протяжки и других операций, и неоднородности состояния металлической поверхности.

Коррозия металлов зависит также от природы самого электролита, концентрации водородных ионов в растворе, кислотности электролита,

химического состава его и присутствия в растворе других окислителей кроме кислорода. Существенное влияние на коррозию металлов оказывают и внешние условия, к числу которых относятся температура, продолжительность и характер коррозионного процесса.

Однако, несмотря на то что коррозия металлов полнее объяснима с точки зрения электрохимической теории, все же это объяснение коррозионных процессов не является исчерпывающим. Причиной такого положения является сложность процесса коррозии и взаимодействие большого количества факторов, в числе которых важную роль играет кислород. Более того, коррозия металлов принадлежит к числу гетерогенных реакций, а в этих условиях необходимо учитывать явления адсорбции и катализа, так как последние при гетерогенных реакциях имеют чрезвычайно важное значение.

Совершенно независимо, продолжая учение о равновесных системах Гиббса, Вант-Гоффа, Розебума и др., академик Н. С. Курнаков<sup>(9)</sup> и его школа пришли к созданию нового плодотворного отдела в химии—физико-химического анализа, который имеет целью определение соотношений между составом и свойствами равновесных систем, в результате чего является графическое построение диаграмм «состав—свойство». В настоящее время известно более 20 свойств, которые могут послужить для соответствующих геометрических построений.

В своих работах Н. С. Курнаков пишет: «Все детали процесса химического взаимодействия, например появление новых фаз, определенных соединений, образование жидких и твердых растворов, находят себе точное и определенное отражение в том геометрическом комплексе линий поверхностей и точек, который образует химическую диаграмму. Обратно, по геометрическим изменениям в строении комплекса получается возможность делать заключения о соответственных химических взаимодействиях между веществами данной системы. Это дает нам право говорить об общем геометрическом методе изучения превращений вещества».

Исходя из изложенного, в КЭИНе были поставлены работы в области исследования коррозии сплавов в зависимости от содержания компонентов в системе. Одной из таких систем была серия коррозионных испытаний сплавов цинка с кадмием, по всей диаграмме состава, в водных растворах электролитов.

**Метод работы и результаты исследования.** Сплавы цинка с кадмием для коррозионных испытаний были изготовлены в обычной тигельной печи. Ввиду возможности большого угара металлов плавка последних производилась под слоем солевого флюса, состоящего из смеси хлористых солей натрия, цинка и кадмия.

Сплавы изготовлялись следующим образом: в графитовый тигель после расплавления флюса вводился цинк, после расплавления которого добавлялся кадмий, сплав перемешивался и выдерживался в печи, при перегреве на 60—80°, в течение 1 часа. Перед литьем флюс шлаковался добавлением избыточного количества хлористого натрия.

Этим наиболее просто устранялась возможность загрязнения сплавов флюсом, причем вес отлитых болванок почти точно соответствовал количеству исходных материалов в шихте, в результате чего отпала необходимость в производстве химического анализа сплавов.

Отлитые болванки имели размер от 180 до 200 мм по длине и 20—25 мм в поперечнике. Из них потом на токарном станке при помощи дискового фрезы нарезались образцы толщиной от 2 до 3 мм и 20—25 мм в поперечнике.

Перед коррозионными испытаниями поверхность образцов шлифовалась наждачной бумагой № 1 всегда в одном и том же направлении вдоль

образцов. После шлифовки сплавы подвергались отжигу с целью гомогенизации таковых в сушильном шкафу при 200° в течение 3 суток. Отожженные образцы испытывались на коррозию обычным весовым методом в склянках емкостью 200 см<sup>3</sup>. В качестве электролита применялись 10%-ный раствор уксусной кислоты и  $\frac{1}{1}N$  раствор серной кислоты. Перед испытанием и после него образцы промывались водой, спиртом и эфиром и взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,1 мг. Сплавы во всех случаях испытаний подвешивались на стеклянных крючках, для чего в образцах просверливались отверстия. В следующей таблице собраны данные в отношении химического состава сплавов и их коррозионных свойств.

Химический состав и коррозия сплавов цинка с кадмием в растворе кислот

№ сплавов	Содержание компонентов в %		Состав шихты в г		Вес отлитой болванки в г	Убыль веса в мг/см <sup>2</sup> в сутки для сплавов в растворе	
	Zn	Cd	Zn	Cd		10% CH <sub>3</sub> COOH	$\frac{1}{1}N$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
1	100	0	700	0	692,5	83,3	543
2	99	1	693	7	687,5	54,3	512
3	98,3	1,7	688,1	11,9	692	34,0	448
4	98	2	686	14	—	34,6	434
5	90	10	630	70	692,0	36,2	402
6	70	30	490	210	699,5	29,9	271
7	60	40	420	280	699,5	10,4	190
8	50	50	350	350	694,5	4,0	102
9	40	60	300	450	750	2,3	22
10	30	70	225	525	748	0,85	7,5
11	20	80	150	600	749	0,27	1,4
12	17	83	136	664	799,5	0,18	0,88
13	10	90	75	675	749,0	0,23	0,71
14	5	95	40	760	800	0,26	0,76
15	0	100	0	776	773	0,32	0,90

В водных растворах уксусной и серной кислот изученных нами концентраций наблюдается большая коррозионная устойчивость для сплавов с большим содержанием кадмия, в то время как цинк и его сплавы с малым количеством кадмия корродируют значительно быстрее. Сплавы эвтектического состава имеют максимальную коррозионную стойкость, несколько даже большую по сравнению с чистым кадмием и его сплавами доэвтектического состава (фиг. 1 и 2), где на оси абсцисс отложены весовые проценты, а на оси ординат—логарифмы чисел коррозионных потерь, увеличенных в 10 раз.

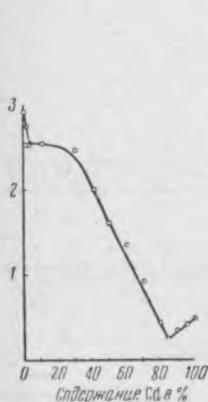
Не останавливаясь на теоретической стороне вопроса, к которому мы еще вернемся в последующих работах, следует отметить, что при подробном изучении коррозионных свойств сплавов цинка с кадмием по всей диаграмме состава наблюдается блестящее подтверждение метода физико-химического анализа в приложении к коррозионным процессам.

Сравнивая кривую коррозионных потерь для сплавов в растворе кислот с диаграммой плавкости этой системы, нужно отметить полную аналогию в соответствующих геометрических построениях.

Минимум коррозии наблюдается для сплавов эвтектического состава, возрастание коррозионных потерь происходит с возрастанием ветвей лик-

видуса на диаграмме плавкости, причем небольшая область твердых растворов для сплавов, содержащих значительное количество цинка—от 98,3% и выше, имеет и более резкий перегиб на кривой коррозионных потерь.

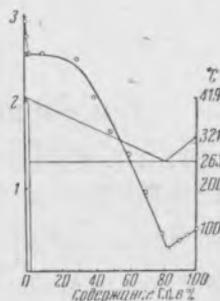
На фиг. 3 и 4 приведены коррозионные потери для сплавов в растворах кислот, где по оси абсцисс отложены весовые проценты, а по оси



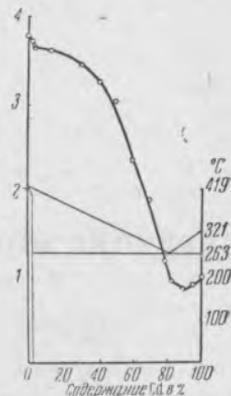
Фиг. 1. Коррозия сплавов Zn+Cd в 10%-ном растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



Фиг. 2. Коррозия сплавов Zn+Cd в  $\frac{1}{1}N$  растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Фиг. 3. Коррозия сплавов Zn+Cd в 10%-ном растворе  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



Фиг. 4. Коррозия сплавов Zn+Cd в  $\frac{1}{1}N$  растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

ординат—логарифмы чисел коррозионных потерь, увеличенных в 10 раз. Кроме того для большей наглядности на тех же фигурах приводится диаграмма плавкости системы цинк—кадмий.

Коллоидо-электрохимический институт  
Академия Наук СССР

Поступило  
19 I 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> A. De la Rive, *Ann. chem. phys.*, **43**, 425 (1830). <sup>2</sup> Ericson - Auren u. W. Palmaer, *ZS. ph. Ch.*, **39**, 1 (1902); **45**, 182 (1903); **56**, 689 (1906). <sup>3</sup> Centnerszwer u. Sachs, *ZS. ph. Ch.*, **87**, 692 (1914). <sup>4</sup> Thiel u. Eckell, *ZS. für El.*, **33**, 370 (1907); *Korr. u. Metall.*, **3**, 121 (1928). <sup>5</sup> M. Straumanis, *Acta Univ. Latv.*, **20**, 325 (1928). <sup>6</sup> В. А. Кистяковский, *Коррозия металлов и новейшие пути борьбы с ней*, *Электрохимия* (1916); В. А. Кистяковский и И. В. Кротов, *Экспериментальная проверка фильмовой теории коррозии железа* (1930). <sup>7</sup> Н. А. Изгарышев, *ЖФХО*, **9**, 1176 (1926); *Электрохимия и ее техническое применение и др.* <sup>8</sup> Г. В. Акимов, *Вестник науки и техники*, № 2 (1936). <sup>9</sup> Н. С. Курнаков, *Введение в физико-химический анализ* (1936).