

Т.В. Гуменецький, О.П. Хлопик, І.М. Зінь, Д.С. Самойлюк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАХИСНА ДІЯ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ ПІД ЧАС РЕПАСИВАЦІЇ АЛЮМІНІЮ

О. Гуменецький Т.В., Хлопик О.П., Зінь І.М., Самойлюк Д.С., 2014

Досліджена захисна дія хроматного та фосфатного неорганічних інгібіторів корозії на механічно активованій поверхні алюмінію. Значення електродного потенціалу алюмінію під час його репасивації у контрольному та інгібованому корозійних середовищах на 100–400 мВ менше, ніж під час вільної корозії, що вказує на можливість перебігу гальванічної взаємодії між активованими та непошкодженими ділянками металу. Швидкість репасивації алюмінію найвища в неінгібованому та інгібованому хроматом середовищі і трохи нижча у фосфатовмісному розчині. Два інгібітори істотно знижують густину струму потенціостатичної поляризації зрізу алюмінію внаслідок утворення захисної плівки. Найефективніший за цих умов хроманий інгібітор корозії.

Ключові слова: корозія, неорганічні інгібітори корозії, алюміній, електродний потенціал, потенціостатична поляризація.

The protective effect of chromate and phosphate inorganic corrosion inhibitors on the mechanically activated aluminium surface was studied. It was determined that the value of the electrode potential of aluminum during its repassivation in the control and inhibited corrosive environments was 100-400 mV lower than at free corrosion, which indicates the possibility of galvanic interaction between activated and not damaged areas of metal. Aluminium repassivation rate was highest in uninhibited and chromate inhibited solutions and somewhat lower in phosphate solution. Both inhibitors significantly reduce the current density of potentiostatic polarization of freshly cut aluminium in consequence of the formation of a protective film. The chromate inhibitor of corrosion is the most effective under these conditions.

Key words: corrosion, inorganic corrosion inhibitors, aluminium, electrode potential, potentiostatic polarization.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Корозійна тривкість алюмінію та його сплавів у нейтральних та слабкокислих середовищах переважно визначається наявністю на поверхні металу пасивної оксидної плівки. Ця плівка доволі швидко відновлюється після механічного руйнування. Однак часто трапляється, що та чи інша деталь конструкції з алюмінію або його сплаву працює у корозивному робочому середовищі в умовах фретингу чи трибокорозії, коли поверхнева оксидна плівка на металі механічно пошкоджується і втрачає свої захисні властивості. Під час руйнування пасивної плівки протягом наступного періоду її відновлення (репасивації) після припинення дії механічного чинника швидкість корозії металу

багатократно вища, ніж у неактивованому стані [1–4]. При цьому спостерігається синергічний ефект, за якого зменшення маси металу значно більше, ніж проста сума окремо визначених втрат від механічного зношування та корозії [5]. Особливо актуальна проблема фреттинг-корозії для заклепочних і точкових з'єднань листів фюзеляжу літака [6, 7] та інших транспортних засобів. Встановлено, що фреттинг, поєднаний з корозією, пришвидшує втомне руйнування таких з'єднань і може стимулювати приховану корозію планера літака [6].

Аналіз останніх досліджень. У зв'язку з цим актуальним є пошук ефективних засобів захисту алюмінію та його сплавів від фреттинг-корозії, зокрема неорганічних інгібіторів. Вони можуть додаватися у композиції для конверсійних покриттів, у лакофарбові ґрунтовки, в мастильні, ущільнювальні та ін'єкційні матеріали. Однак сьогодні переважна більшість досліджень інгібування корозії алюмінію та алюмінієвих сплавів проведена в умовах, коли на їхній поверхні зберігалася стійка оксидна плівка [8].

Мета роботи – дослідити особливості захисної дії хроматного та фосфатного неорганічних інгібіторів корозії на механічно активованій поверхні алюмінію, передбачаючи можливість подальшого застосування опрацьованих експериментальних підходів до вивчення трибокорозії інших металів, схильних до пасивування.

Матеріали та методи досліджень. Дослідження ефективності інгібіторів корозії на стадії репасивації алюмінію проводили на спеціальному пристрої. Зразок у вигляді алюмінієвого дроту подавали крізь ущільнений отвір у комірку з інгібованим корозивним розчином до міні-гільйотини з керамічним непровідним лезом. Повертанням ручки приводу кулачка дріт відрізали по лінії перерізу, щоб одержати свіжоутворену металеву поверхню без оксидної плівки на торці дроту. За допомогою потенціостата Gill AC, насиченого хлорсрібного електрода порівняння Ag/AgCl та платинового допоміжного електрода, фіксували зміну електродного потенціалу зразка у розчині та струм його поляризації за стаціонарного значення потенціалу вільної корозії у цьому розчині. У дослідженнях використовували алюміній марки АПТ (ГОСТ 6132-79) у вигляді дроту діаметром 3 мм.

Ефективність інгібування корозії алюмінію випробовували за умови механічної активації його поверхні у корозійному середовищі, яке містило витяжки 1 г/л цинк фосфату та 1 г/л – стронцію хромату. Корозійним середовищем слугував синтетичний кислий дощ такого складу: 3,18 мг/л H_2SO_4 + 4,62 мг/л $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + 3,20 мг/л Na_2SO_4 + 1,58 мг/л HNO_3 + 2,13 мг/л NaNO_3 + 8,48 мг/л NaCl, pH=4,5.

Склад поверхневих плівок, сформованих на алюмінію після витримки в інгібованих дощових розчинах, вивчали на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP із системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350.

Результати досліджень та їх обговорення. Трибокорозія металу включає процеси депасивації та репасивації разом зі зношуванням. При цьому відбувається багаторазове повторення циклу “механічне руйнування пасивної плівки – її відновлення”. На швидкість відновлення плівки (репасивації) переважно впливають хімічні та електрохімічні параметри: склад корозійного середовища, масоперенос, pH- розчину, поляризаційні характеристики металу, локальний електродний потенціал зразка у місці контактної взаємодії [9, 10]. Інгібітори корозії у таких умовах повинні забезпечувати сильну антикорозійну дію на стадії репасивації та, як мінімум, не підвищувати механічне зношування металу.

У цій роботі вивчали захисну дію неорганічних інгібіторів корозії на стадії репасивації алюмінію. Досліджували кінетику електродного потенціалу механічно активованої поверхні алюмінію у неінгібованому корозійному розчині та з додаванням до його складу витяжок цинку фосфату та стронцію хромату. Встановлено, що на початку випробування потенціал неактивованого алюмінію знаходився у межах $-650 \dots -450$ мВ і переважно визначався складом розчину (рис. 1). Після гільйотинування значення електродного потенціалу алюмінію різко зменшувались в усіх досліджуваних середовищах. Так, електродний потенціал алюмінію в

неінгібованому слабокислому дощовому розчині різко впав до -1100 мВ, а в інгібованих розчинах – приблизно до -1300 мВ, що є характерним для цього металу за умов відсутності поверхневої оксидної плівки. Подібне спостерігали і в [9]. Далі, після припинення дії механічного чинника захисна плівка на алюмінієвому зразку почала відновлюватися, а його потенціал зміщувався у напрямку позитивніших значень (рис. 1).

Для визначення швидкості репасивації здійснювали диференціювання експериментальних залежностей потенціалу корозії алюмінію у різних середовищах по часу за відомою методикою [11]. Отримані результати свідчать (рис. 2), що у перші секунди після гільютинування швидкість репасивації алюмінію є найвищою за присутності у середовищі хромату. Після 20 с швидкості репасивації алюмінію у контрольному неінгібованому та хроматвмісному розчинах вирівнюються. У фосфатовмісному розчині ця швидкість є найнижчою, досягаючи $1,5$ мВ/с після 30 с. Зі збільшенням часу витримки понад 10–20 хв швидкості репасивації алюмінію у різних розчинах поступово вирівнюються та наближаються до нульового значення. Сіндереу та Бурштейн встановили [12], що хромат спричиняє збільшення швидкості репасивації алюмінію у нейтральному хлоридному розчині внаслідок перебігу додаткової катодної реакції відновлення Cr(VI) до Cr(III) .

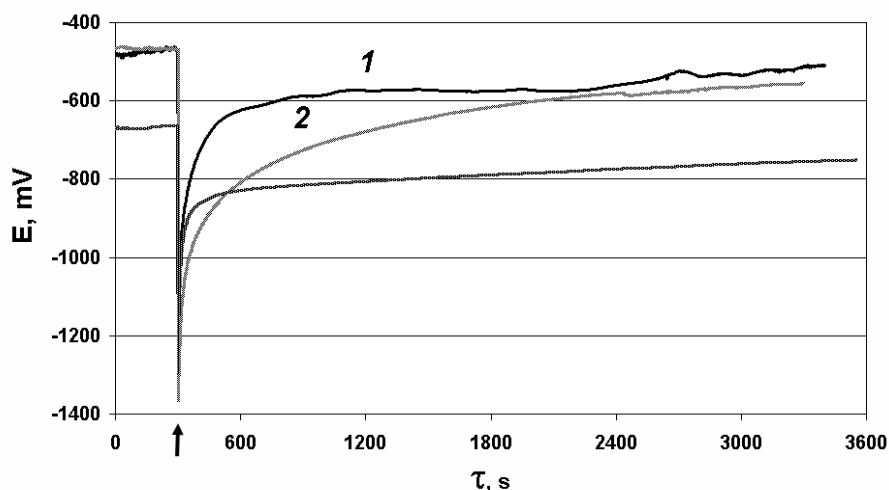


Рис. 1. Часові залежності потенціалу корозії зразка алюмінію після гільютинування у слабокислому дощовому розчині:

1 – неінгібованому; 2 – з витяжкою стронцію хромату; 3 – з витяжкою цинку фосфату

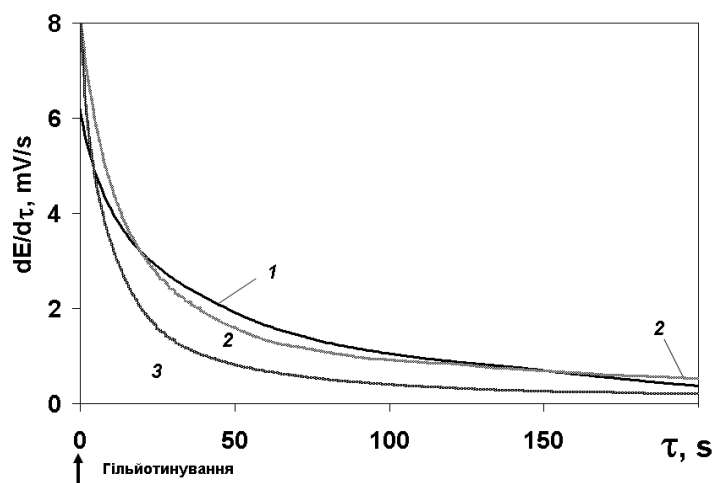


Рис. 2. Швидкість репасивації алюмінію після гільютинування у розчині кислого дощу:

1 – неінгібованому; 2 – з витяжкою стронцію хромату; 3 – з витяжкою цинку фосфату

Після годинної експозиції електродний потенціал гільйотинованого алюмінію у досліджуваних розчинах все ще залишався приблизно на 100 мВ негативнішим, ніж у вихідного зразка (рис. 1), що вказує на можливість перебігу тривалої гальванічної взаємодії у парі “пасивна поверхня – подряпина” після локального механічного руйнування у корозійному розчині оксидної плівки на алюмінії. Поява такої гальванопари викликана різницею у структурі та відповідно у захисних властивостях поверхневих плівок на непошкодженій та механічно активованій ділянках алюмінію. Чим більшим буде струм такої гальванопари, тим значніше зростатиме внесок електрохімічної складової у трибокорозію пасивного металу. Додавання ефективного інгібітора до корозійного розчину повинно якомога більше сповільнювати таку локальну гальванічну взаємодію за рахунок підвищення бар’єрних властивостей поверхневої плівки на пошкодженій ділянці.

Для оцінки ефективності інгібіторів корозії на гільйотинованій поверхні алюмінію на зразок металу накладали зовнішній потенціал, що дорівнював його потенціалові вільної корозії і після гільйотинування записували значення струму поляризації (рис. 3). За величиною цього струму можна оцінити ступінь впливу інгібітора на гальванічну взаємодію між пошкодженою та непошкодженою ділянками зразка алюмінію. Встановлено (рис. 3), що густина струму поляризації зразка алюмінію в неінгібованому дощовому розчині протягом 10–15 хв після зрізання зменшується на порядок внаслідок відновлення на його поверхні оксидної плівки, але після години витримки все ще залишається доволі високою на рівні $1,0 \cdot 10^{-3}$ мА/см². В інгібованих розчинах спостерігається значно більше зменшення густини струму. У фосфатвмісному розчині вона спадає до $1,0 \cdot 10^{-4}$ мА/см², а в хроматному становить $2,0 \dots 3,0 \cdot 10^{-5}$ мА/см². Це свідчить про формування на алюмінії в інгібованих розчинах корозійностійкіших поверхневих плівок, ніж оксидна.

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу (таблиця) показують, що плівка на механічно активованій поверхні алюмінію в неінгібованому середовищі містить лише кисень та алюміній, у хроматному розчині – хром і стронцій, у фосфатному – фосфор та цинк. Варто відзначити, що хроматна плівка на поверхні зрізу алюмінієвого дроту рівномірніша і тонша, ніж фосфатна. Остання являє собою нерівномірні скупчення адсорбованих кристалів фосфату цинку. Алюміній також входить до складу вищеперелічених конверсійних плівок, однак інтенсивність його сигналу додатково збільшена впливом основи зразка.

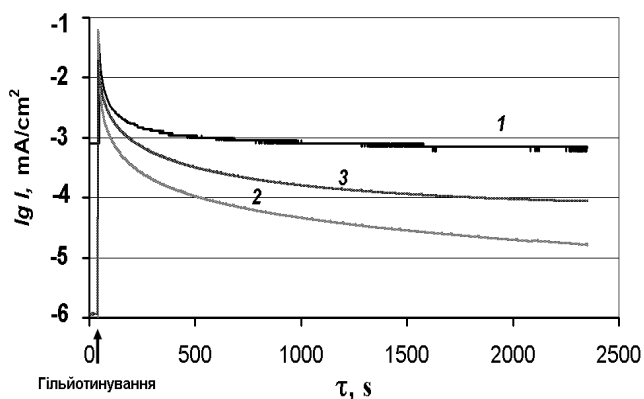


Рис. 3. Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка алюмінію після гільйотинування у слабкокислому дощовому розчині: 1 – неінгібованому; 2 – з витяжкою стронцію хромату; 3 – з витяжкою цинку фосфату

Результати мікрорентгеноспектрального аналізу

Елемент	Мас. %
O	0,83
Al	99,17
Усього	100 %

Елемент	% мас.
O K	4,21
Al K	95,54
Cr K	0,01
Sr L	0,24
Усього	100 %

Елемент	% мас.
C	13,71
O	13,29
Al	67,40
P	1,93
Zn	3,67
Усього	100 %

Висновки. Встановлено, що значення електродного потенціалу алюмінію під час його репасивації у контрольному та інгібованих корозійних середовищах приблизно на 100–400 мВ менші від одержаних за умов вільної корозії, що вказує на можливість перебігу гальванічної взаємодії між механічно активованою та непошкодженою ділянками металу. Швидкість репасивації алюмінію найвища у неінгібованому середовищі та в інгібованому хроматом, і дещо нижча у фосфатовмісному розчині. Із збільшенням витримки швидкість репасивації алюмінію у цих розчинах істотно сповільнюється і після 10–20 хв не перевищує 0,1–0,2 мВ/с. Введення у корозійний розчин інгібіторів зменшує густину струму потенціостатичної поляризації свіжого зрізу алюмінію. Найефективнішим при цьому є хроматний інгібітор корозії, фосфат цинку має дещо слабші захисні властивості. Хроматна плівка рівномірніша і тонша, а фосфатна являє собою скупчення кристалів фосфату цинку, адсорбованих на поверхні металу.

1. Mischler S., Debaud S., Landolt D. *Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems* // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – V.145, N 3. – P.750–758.
2. Henry P., Takadoum J., Bercot P. *Depassivation of some metals by sliding friction* // *Corrosion Science*. – 2011. – V.23. – P.320–328.
3. Hongyan Ding, Guanghong Zhou, Zhendong Dai, Yunfeng Bu, Tongyang Jiang. *Corrosion wear behaviors of 2024Al in artificial rainwater and seawater at fretting contact* // *Wear*. – 2009. – V.267. – P. 292–298.
4. Bethune B. and Waterhouse R.B. *Electrochemical Studies of Fretting Corrosion* // *Wear*. – 1968. – V.12. – P.27–34.
5. Wood R.J.K., Hutton S.P. *The synergistic effect of erosion and corrosion: trends in published results* // *Wear*. – 1990. – V.140. – P. 387–394.
6. George T. Hahn and Carol A. Rubin. *Fretting corrosion in airframe riveted and pinned connections. Final technical report. Grant No. F49620-93-1-0488 of Air Force Office of Scientific Research. Department of Mechanical Engineering, Vanderbilt University, Tennessee, USA, March 20, 1998.* – 169 p.
7. K. Lyer, et al., *Contribution of fretting to the fatigue and corrosion deterioration of a riveted lap joint*, *Struct. Integ. Ageing Aircraft*, ASME 47 (1995) 35–61.
8. S.R. Taylor, B.D. Chambers. *Identification and Characterization of Nonchromate Corrosion Inhibitor Synergies Using High-Throughput Methods* // *Corrosion (NACE)*. 2008. – V. 64, No. 3. – P.255–270.
9. *Tribocorrosion of passive metals and coatings. Edited by D.Landolt and S.Mischler. Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi. – Woodhead Publishing Limited, 2011. – 579 p.*
10. Stemp M, Mischler S, Landolt D. *The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid* // *Wear*. – 2003. – V. 255. – P. 466–475.
11. Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю., Юзюк Ю.И. *Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin*. – М.: Книжный дом “ЛИБКОМ”, 2009. – 136 с.
12. Cinderey R.J. and Burstein G.T. *The effects of chromate on the transient repassivation potential of aluminium in chloride solution* // *Corrosion Science*, 1992. – Vol. 33, No. 3. – P. 493–498.