

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ МЕХАНІЧНО АКТИВОВАНОЇ ПОВЕРХНІ АЛЮМІНІЮ

О. Хлопик, к. т. н., І. Зінь, д. т. н.

Фізико-механічний інститут Національної академії наук України

О. Соколовський, к. т. н.

Львівський національний аграрний університет

Постановка проблеми. Корозійна тривкість алюмінію та його сплавів в нейтральних та слабокислих середовищах переважно визначається наявністю на поверхні металу пасивної оксидної плівки. Ця плівка достатньо швидко відновлюється після її механічного руйнування. Однак часто трапляється, що та чи інша деталь конструкції з алюмінію або його сплаву працює в корозійному робочому середовищі в умовах фретингу чи трибокорозії, коли поверхнева оксидна плівка на металі механічно пошкоджується і втрачає свої захисні властивості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Під час руйнування пасивної плівки та протягом наступного періоду її відновлення (репасації) після припинення дії механічного чинника швидкість корозії металу багатократно вища, ніж у неактивованому стані [1-4]. При цьому спостерігають синергичний ефект, при якому зменшення маси металу значно більше, ніж проста сума окремо визначених втрат від механічного зношування та корозії [5]. Особливо актуальна проблема фретинг-корозії для заклепкових і точкових з'єднань листів фюзеляжу літака [6; 7] та інших транспортних засобів. Встановлено, що фретинг, поєднаний з корозією, пришвидшує втомне руйнування таких з'єднань і може стимулювати приховану корозію планера літака [6].

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

Постановка завдання. 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.

Виклад основного матеріалу. Дослідження проводили за методикою, описаною в роботі [9]. У дослідженнях використовували алюмінієвий дріт АПТ (ГОСТ 6132-79) діаметром 3 мм.

Ефективність інгібування корозії алюмінію випробовували за умови механічної активації його поверхні в 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 $(NH_4)_2SO_4$ + 3,20 мг/л Na_2SO_4 + 1,58 мг/л HNO_3 + 2,13 мг/л $NaNO_3$ + 8,48 мг/л $NaCl$, $pH=4,5$. Для вимірювання електрохімічних характеристик активованої поверхні металу використовували прилад Gill AC.

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

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) в основному впливають хімічні та електрохімічні параметри: склад корозійного середовища, масоперенос, pH розчину, поляризаційні характеристики металу, локальний електродний потенціал зразка в місці контактної взаємодії [10; 11]. Інгібітори корозії в таких умовах повинні забезпечувати сильну антикорозійну дію на стадії репасивації та, як мінімум, не підвищувати механічне зношування металу.

У даній роботі вивчали захисну дію неорганічних інгібіторів корозії на стадії репасивації алюмінію. Досліджували кінетику електродного потенціалу механічно активованої поверхні алюмінію в неінгібованому корозійному розчині та з додаванням до його складу витяжок цинку фосфату та стронцію хромату. Встановлено, що на початку випробування потенціал неактивованого алюмінію перебував у межах $-650 \dots -450$ мВ і в основному визначався складом розчину (рис. 1). Після гільйотинування значення електродного потенціалу алюмінію різко зменшувались у всіх 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 роботі [9]. Далі, після припинення дії механічного чинника, захисна плівка на алюмінієвому зразку почала відновлюватися, а його потенціал зміщувався в напрямі позитивніших значень (див. рис. 1).

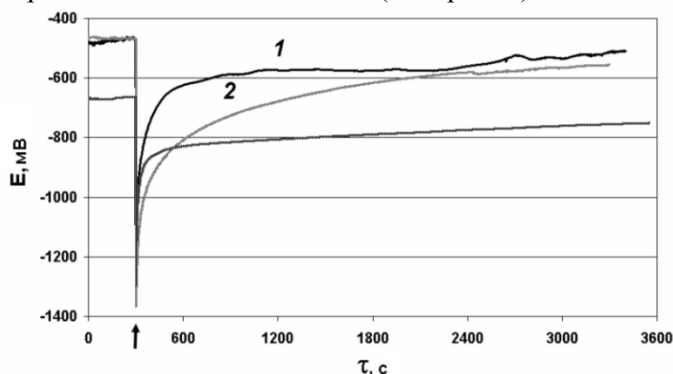


Рис. 1. Часові залежності потенціалу корозії зразка алюмінію після гільйотинування в слабокислому дощовому розчині: неінгібованому (1), з витяжкою стронцію хромату (2), з витяжкою цинку фосфату (3).

Для визначення швидкості репасивації здійснювали диференціювання експериментальних залежностей потенціалу корозії алюмінію в різних середовищах за часом за відомою методикою [12]. Отримані результати свідчать (рис. 2), що в перші секунди після гільйотинування швидкість репасивації алюмінію є найвищою за присутності в середовищі хромату. Після 20 с швидкості репасивації алюмінію в 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. Сіндерей та Бернштейн встановили [13], що хромат спричинює збільшення швидкості репасивації алюмінію в нейтральному хлоридному розчині внаслідок протікання додаткової катодної реакції відновлення Cr(VI) до Cr(III).

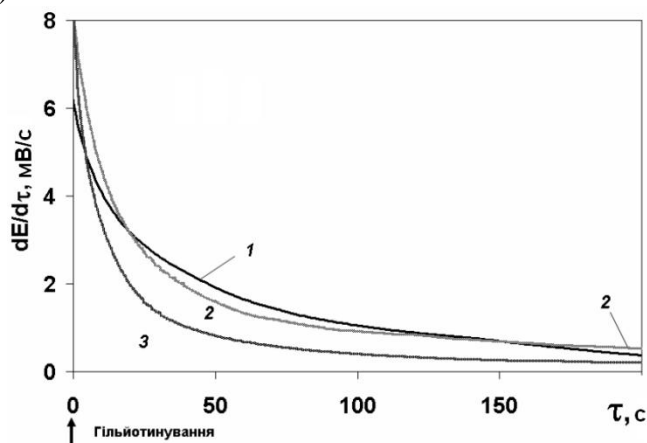


Рис. 2. Швидкість репасивації алюмінію після гільйотинування в кислому дощі: неінгібованому (1), з хроматом стронцію (2), з фосфатом цинку (3).

Після годинної експозиції електродний потенціал гільйотинованого алюмінію у досліджуваних розчинах все ще залишався приблизно на 100 мВ більш негативним, ніж у вихідного зразка (рис. 3), що вказує на можливість протікання тривалої гальванічної взаємодії у парі „пасивна поверхня – подряпина” після локального механічного руйнування в 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 більший буде струм такої гальванопари, тим значніше зростатиме вклад 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.

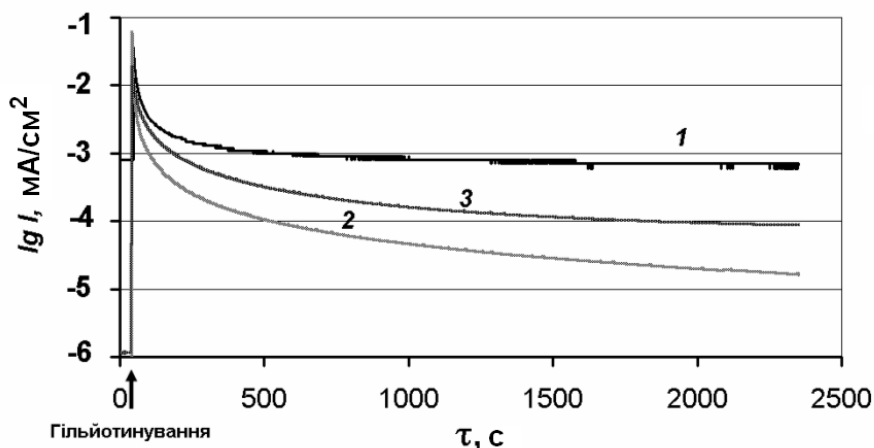
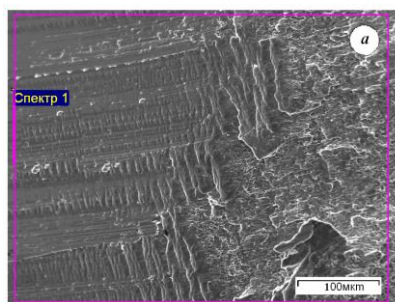


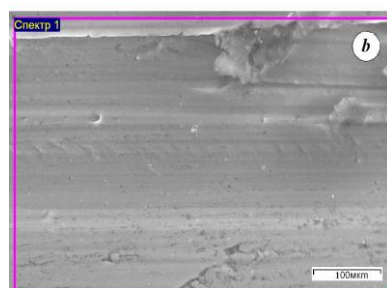
Рис. 3. Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка алюмінію після гільйотинування в слабкокислому дощовому розчині: неінгібованому (1), з витяжкою стронцію хромату (2), з витяжкою цинку фосфату (3).

Для оцінки ефективності інгібіторів корозії на гільйотинованій поверхні алюмінію на зразок металу накладали зовнішній потенціал, рівний його потенціалу вільної корозії і після гільйотинування записували значення струму поляризації (див. рис. 3). За величиною цього струму можна оцінити ступінь впливу інгібітора на гальванічну взаємодію між пошкодженою та непошкодженою ділянками зразка алюмінію. Встановлено (рис. 4), 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 досить високою, на рівні $1,0 \cdot 10^{-3}$ mA/cm^2 . В інгібованих розчинах спостерігається значно більше зменшення густини струму. У фосфатвмісному розчині вона спадає до $1,0 \cdot 10^{-4}$ mA/cm^2 , а в хроматному становить $2,0 \dots 3,0 \cdot 10^{-5}$ mA/cm^2 . Це свідчить про формування на алюмінії в інгібованих розчинах більш корозійностійких поверхневих плівок, ніж оксидна.

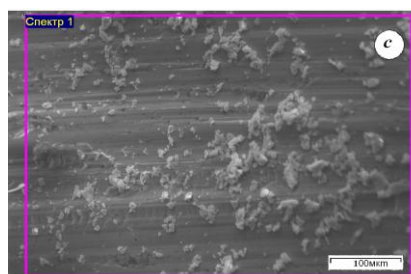
Результати електронно-мікроскопічних досліджень (див. рис. 4) показують, що плівка на механічно активованій поверхні алюмінію в неінгібованому середовищі містить лише кисень та алюміній, у хроматному розчині – хром і стронцій, у фосфатному – фосфор та цинк. Слід відзначити, що хроматна плівка на поверхні зрізу алюмінієвого дроту більш рівномірна і тонка, 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.



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



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



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

Рис. 4. Електронна мікрофотографія та дані енергодисперсійного мікроаналізу зрізу алюмінієвого дроту після трьох годин репасивації в слабкокислому дощовому розчині: неінгібованому (а); інгібованому хроматом стронцію (b); інгібованому фосфатом цинку (с).

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 протікання 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 суттєво сповільнюється і після 10-20 хв не перевищує 0,1-

0,2 мВ/с. Введення до корозійного розчину інгібіторів значно зменшує густину струму потенціостатичної поляризації свіжого зрізу алюмінію. Найбільш ефективним 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.

Бібліографічний список

1. Mischler S. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems / S. Mischler, S. Debaud, D. Landolt // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – 145, 3. – P. 750-758.
2. Henry P. Depassivation of some metals by sliding friction / P. Henry, J. Takadoum, P. Bercot // *Corrosion Science*. – 2011. – 23. – P. 320–328.
3. Corrosion wear behaviors of 2024Al in artificial rainwater and seawater at fretting contact / Hongyan Ding, Guanghong Zhou, Zhendong Dai, Yunfeng Bu, Tongyang Jiang // *Wear*. – 2009. – 267. – P. 292–298.
4. Bethune B. Electrochemical Studies of Fretting Corrosion / B. Bethune, R. B. Waterhouse // *Wear*. – 1968. – 12. – P. 27-34.
5. Wood R.J.K. The synergistic effect of erosion and corrosion: trends in published results / R.J.K.Wood, S.P. Hutton // *Wear*. – 1990. – 140. – P. 387-394.
6. Hahn G. T. Fretting corrosion in airframe riveted and pinned connections : Final technical report. Grant No. F49620-93-1-0488 of Air Force Office of Scientific Research / Georg T. Hahn and Carol A. Rubin ; Department of Mechanical Engineering, Vanderbilt University, Tennessee, USA, March 20, 1998. – 169 p.
7. Lyer K. Contribution of fretting to the fatigue and corrosion deterioration of a riveted lap joint / K. Lyer // *Struct. Integ. Ageing Aircraft, ASME*. – 1995 – 47. – P. 35–61.
8. Taylor S. R. Identification and Characterization of Nonchromate Corrosion Inhibitor Synergies Using High-Throughput Methods / S. R. Taylor, B. D. Chambers // *Corrosion (NACE)*. – 2008. – 64, 3. – P.255-270.
9. Burstein G. T. The potential of freshly generated metal surfaces determined from the guillotined electrode – A new technique / G. T. Burstein, R. J. Cinderey // *Corrosion Science*. – 1991. – 32, 11. – P. 1195-1211.
10. Tribocorrosion of passive metals and coatings / edited by D. Landolt and S. Mischler – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi : Woodhead Publishing Limited, 2011. – 579 p.
11. Stemp M. The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid / M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt // *Wear*. – 2003. – 255. – P. 466-475.
12. Исакова О. П. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin : монография / О. П. Исакова, Ю. Ю. Тарасевич, Ю. И. Юзюк. – М. : Кн. дом ЛИБКОМ , 2009. – 136 с.
13. Cinderey R. J. The effects of chromate on the transient repassivation potential of aluminium in chloride solution / R. J. Cinderey, G. T. Burstein // *Corrosion Science*. – 1992. – 33, 3. – P. 493-498.

Хлопик О., Зінь І., Соколовський О. Інгібування корозії механічно активованої поверхні алюмінію

Досліджували захисну дію хроматного і фосфатного неорганічних інгібіторів корозії на механічно активованій поверхні алюмінію. Значення

електродного потенціалу алюмінію при його репасивації в контрольно інгібованих корозійних середовищах приблизно на 100-400 мВ менше, ніж за умов вільної корозії, що вказує на можливість протікання гальванічної взаємодії між механічно активованою і неушкодженою ділянками металу. Швидкість репасивації алюмінію найвища в неінгібованому середовищі та в хроматумісному і трохи нижча у фосфатному розчині. Обидва інгібітори значно знижують густину струму потенціостатичної поляризації свіжого зрізу алюмінію за рахунок утворення на ньому захисної плівки. Найефективніший у цих умовах хроматний інгібітор корозії.

Ключові слова: алюміній, корозія, репасивація, інгібітор, фосфат, хромат, електродний потенціал, струм поляризації.

Khlopyk O., Zin I., Sokolovsky O. Corrosion inhibition of mechanically activated aluminium surface

Examined the protective effect of a chromate and phosphate inorganic corrosion inhibitors mechanically activated aluminum surface. The value of electrode potential of aluminum in its repassivation to control and inhibit corrosive environments around 100-400 mV lower than the corrosion-free, which indicates the possibility of occurrence of galvanic interaction between the mechanically intact and active metal sites. Speed repassivation aluminum is the highest in noninhibited environment and inhibited chromate and somewhat lower in the phosphate solution. Both inhibitors significantly reduce the current density potentiostatic polarization fresh cut aluminum due to the formation of protective film on it. The most effective under these conditions chromate corrosion inhibitor.

Key words: aluminium, corrosion, repassivation, inhibitor, phosphate, chromate, electrode potential, polarization current.

Хлопик О., Зинь И., Соколовский О. Ингибирование коррозии механически активированной поверхности алюминия

Исследовалось защитное действие хроматного и фосфатного неорганических ингибиторов коррозии на механически активированной поверхности алюминия. Значение электродного потенциала алюминия при его репассивации в контрольной и ингибированных коррозионных средах примерно на 100-400 мВ меньше, чем при свободной коррозии, что указывает на возможность протекания гальванического взаимодействия между механически активированным и неповрежденным участками металла. Скорость репассивации алюминия самая высокая в неингибованной среде и в ингибированной хроматом и несколько ниже в фосфатсодержащем растворе. Оба ингибитора значительно снижают плотность тока потенциостатичной поляризации свежего среза алюминия за счет образования на нем защитной пленки. Наиболее эффективен в этих условиях хроматный ингибитор коррозии.

Ключевые слова: алюминий, коррозия, репассивация, ингибитор, фосфат, хромат, электродный потенциал, ток поляризации.