

РЕПАСИВАЦІЯ АЛЮМІНІЮ ЗА ПРИСУТНОСТІ У КОРОЗИВНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ФОСФАТНОГО ТА НІТРАТНОГО ІНГІБІТОРІВ

І. М. ЗІНЬ, О. П. ХЛОПІК

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Досліджено ефективність інгібування корозії алюмінію на стадії репасивації після руйнування поверхневої оксидної плівки. Встановлено, що додавання в розчин кислого дощу фосфатного та нітратного інгібіторів зменшує різницю між потенціалом вільної корозії поверхні алюмінію і її перехідним потенціалом під час формування пасивної плівки. Виявлено та доведено протикорозійний синергетичний ефект фосфат-нітратної композиції на механічно активованій алюмінієвій поверхні.

Ключові слова: *корозія, алюміній, інгібітори, репасивація, механічна активація, кальцію фосфат, натрію нітрат.*

Алюміній та його сплави характеризуються достатньо високою корозійною тривкістю в робочих середовищах, що зумовлює їх широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема хімічній, автомобільній, харчовій та авіаційній [1]. Оксидна плівка, утворена на поверхні цих металів, служить надійним захистом від впливу на них корозивного середовища. Проте у багатьох випадках під час експлуатації ця поверхнева плівка може бути механічно зруйнована, і тоді швидкість корозії алюмінію та його сплавів зростає в десятки разів [2–4]. На сьогодні широко досліджено інгібування корозії алюмінію та алюмінієвих сплавів різними органічними та неорганічними сполуками за умов непорушності їх оксидної плівки [5–9]. Однак необхідно шукати інгібітори корозії, які були б ефективні на стадії репасивації алюмінію та його сплавів, тобто за відсутності на їх поверхні повноцінної пасивної плівки. Раніше встановлено [10], що фосфатний інгібітор може бути перспективним для захисту від трибокорозії алюмінієвого сплаву Д16Т, коли оксидна плівка на металі циклічно руйнується. Водночас відомо, що можна досягти підсилення захисної дії фосфату, поєднавши його з іншими інгібіторами, зокрема нітратом [11] або нітритом натрію [12]. В розчині нітрату спостерігали анодне окиснення та пасивування механічно активованої поверхні алюмінієвих сплавів [13]. Це може бути важливим для підсилення захисної дії фосфатного інгібітора в умовах, коли оксидна плівка на алюмінієвому сплаві механічно пошкоджена. Тому мета роботи – дослідити захисну дію композиції на основі фосфатного та нітратного інгібіторів корозії на стадії репасивації чистого алюмінію, використаного як модельний матеріал.

Матеріали та методи досліджень. Досліджували ефективність інгібіторів корозії на стадії репасивації алюмінію на спеціальному пристрої-гільйотині згідно з методикою [14]. Зразок у вигляді алюмінієвого дроту $\varnothing 3$ mm марки АПТ (ГОСТ 6132-79) подавали крізь ущільнений отвір у комірку з інгібованим корозивним розчином до міні-гільйотини з керамічним непровідним лезом, яке рухали за допомогою кулачкового механізму. Дріт відрізали по лінії перерізу, щоб одержати новоутворену поверхню без оксидної плівки на торці дроту. За допомогою потенціостата Gill AC, насиченого хлоридсрібного електрода порівняння Ag/AgCl

і платинового допоміжного електрода фіксували зміну електродного потенціалу зразка в розчині та струм його поляризації за стаціонарного значення потенціалу вільної корозії.

Як корозивне середовище використовували синтетичний кислий дощовий розчин складу: 3,18 g/l H_2SO_4 + 4,62 g/l $(NH_4)_2SO_4$ + 3,20 g/l Na_2SO_4 + 1,58 g/l HNO_3 + 2,13 g/l $NaNO_3$ + 8,48 g/l $NaCl$, pH 4,5. Як інгібітори корозії застосовували кальцію фосфат, натрію нітрат та їх композиції. Концентрація інгібіторів у корозивному розчині становила 1 g/l. Інгібовані розчини витримували з перемішуванням упродовж 24 h, а потім фільтрували, щоб усунути нерозчинну фракцію.

Результати досліджень та їх обговорення. Характер зміни перехідного потенціалу алюмінієвого дроту під час гільйотинування в кислому дощовому розчині з інгібіторами корозії показано на рис. 1. Загальний вигляд кінетичних залежностей потенціалу алюмінію в кислому дощі та в інгібованих розчинах подібний. Спочатку спостерігали різке зменшення потенціалу в момент гільйотинування на 750...1200 mV, зумовлене руйнуванням оксидної плівки, а далі повільне його зростання.

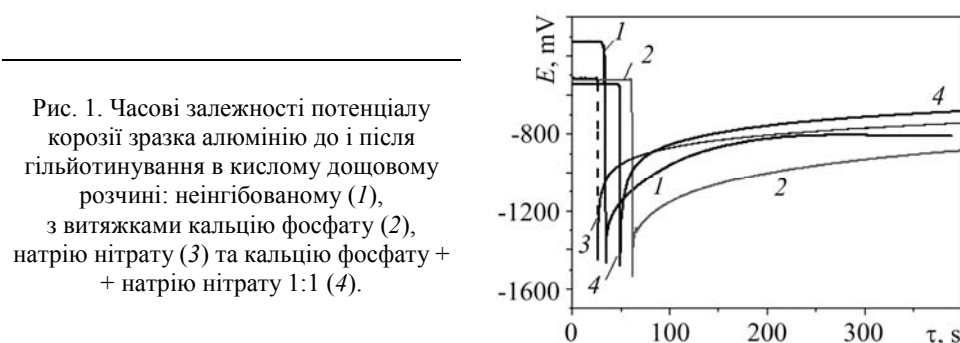


Рис. 1. Часові залежності потенціалу корозії зразка алюмінію до і після гільйотинування в кислому дощовому розчині: неінгібованому (1), з витяжками кальцію фосфату (2), натрію нітрату (3) та кальцію фосфату + натрію нітрату 1:1 (4).

Fig. 1. Time dependences of corrosion potential for aluminium sample prior and after guillotining in acid rain solution: uninhibited (1), with calcium phosphate (2), sodium nitrate (3) and calcium phosphate + sodium nitrate 1:1 (4).

Вплив інгібіторів корозії на потенціали алюмінію проявляється у збільшенні або зменшенні його ключових параметрів – початкового стаціонарного потенціалу металу E_{star} , його найменшого потенціалу в момент гільйотинування E_{act} та потенціалу після репасивації E_{repas} (рис. 2).

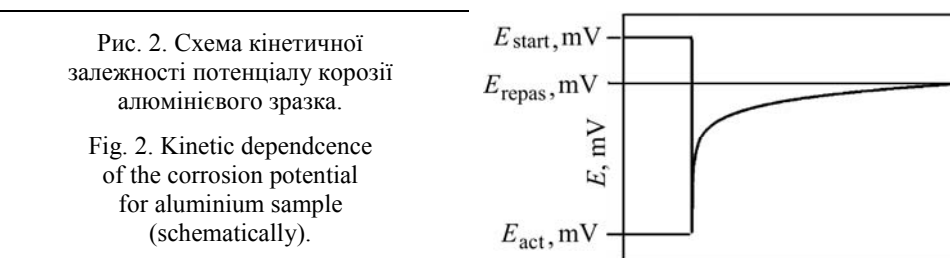


Рис. 2. Схема кінетичної залежності потенціалу корозії алюмінієвого зразка.

Fig. 2. Kinetic dependence of the corrosion potential for aluminium sample (schematically).

Після гільйотинування алюмінієвого дроту у корозивному середовищі на його активній поверхні досить швидко починає нарощуватися пасивна плівка, захисні характеристики якої тривалий час можуть відрізнятися від таких самих для оксидного шару металу у вихідному стані. В результаті виникає різниця $\Delta E = E_{start} - E_{repas}$ між потенціалом вільної корозії алюмінію та перехідним потенціалом його поверхні після репасивації. На практиці ця різниця визначає силу гальванічної взаємодії між поверхнею алюмінію з непошкодженою оксидною

плівкою (катодом) та механічно активованою ділянкою металу (анодом). Що меншою вона є, то ефективнішим може бути інгібітор корозії на стадії репасивації алюмінію. За тривалого контактного циклічного руйнування оксидної плівки на металі ця гальванічна взаємодія може спричинити появу локальних корозійних пошкоджень алюмінієвих конструкцій та зародження в них втомних тріщин, що часто спостерігають в умовах фретинг-корозії, трибокорозії та корозійної втоми.

Встановлено (рис. 3), що додавання інгібіторів у корозивний розчин суттєво зменшує різницю ΔE для алюмінію. Це свідчить про підвищення захисних властивостей новоутвореної пасивної плівки в інгібованих розчинах та зменшення локальної корозії металу. Найбільший протикорозійний ефект спостерігають у кислому дощовому розчині, який містить композицію кальцію фосфату та натрію нітрату за співвідношення між ними 1:1. Слід відзначити синергізм захисної дії цих інгібіторів, оскільки різниця ΔE для алюмінію в одинарних розчинах фосфату або нітрату є приблизно у 7–10 разів більшою.

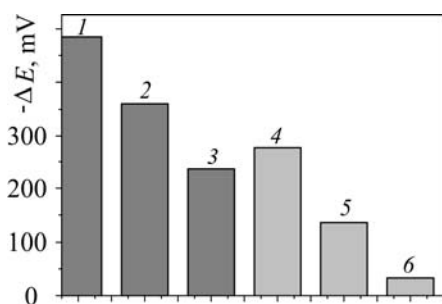


Рис. 3. Різниця між стаціонарним потенціалом алюмінію та його потенціалом після репасивації в розчині: неінгібованому (1) та з витяжками кальцію фосфату (2), натрію нітрату (3) та кальцію фосфату + натрію нітрату за співвідношень 2:1 (4), 1:2 (5), 1:1 (6).

Fig. 3. The difference between free corrosion potential and transition potential for aluminium after repassivation in solution: uninhibited (1) and with calcium phosphate (2), sodium nitrate (3), calcium phosphate + sodium nitrate for ratios 2:1 (4), 1:2 (5), 1:1 (6).

Оцінювали ефективність композиції інгібіторів на стадії репасивації алюмінію, використовуючи раніше розроблений метод [14]. На алюмінієвий дріт наклали зовнішній потенціал, рівний його потенціалові вільної корозії і після гільйотинування зразка записували значення струму поляризації (рис. 4). За цим значенням можна кількісно оцінити ступінь впливу інгібітора на гальванічну взаємодію між пошкодженою та непошкодженою ділянками зразка алюмінію.

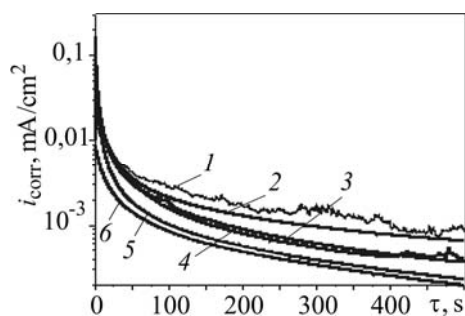


Рис. 4. Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка алюмінію після гільйотинування в кислому дощовому розчині: неінгібованому (1), з витяжками натрію нітрату (2), кальцію фосфату (3) та кальцію фосфату + натрію нітрату за співвідношень 1:2 (4), 2:1 (5), 1:1 (6).

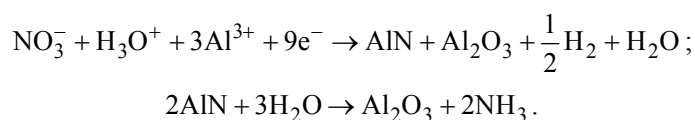
Fig. 4. Time dependences of the polarization current density at the free corrosion potential for aluminium sample after guillotining in acid rain solution: uninhibited (1), with sodium nitrate (2), calcium phosphate (3) and calcium phosphate + sodium nitrate at ratios 1:2 (4), 2:1 (5), 1:1 (6).

Встановлено (рис. 4), що густина струму поляризації зразка алюмінію в неінгібованому дощовому розчині в межах першої хвилини після зрізання зменшу-

ється на порядок внаслідок відновлення на його поверхні оксидної плівки, але все ще залишається досить високою – на рівні $4,0 \cdot 10^{-3}$ mA/cm². В інгібованих розчинах спостерігали суттєвіше зменшення густини струму. У розчині з витяжкою фосфату та нітрату за співвідношення 1:1 вона спадає до $1,0 \cdot 10^{-3}$ mA/cm². Одинарний розчин кальцію фосфату та композиція інгібіторів на основі фосфату та нітрату за співвідношення 1:2 за своїм впливом на струм поляризації гільйотинованого алюмінієвого дроту знаходяться на проміжних позиціях. Ці результати свідчать про можливість формування на алюмінії під час репасивації в інгібованих розчинах поверхневої плівки з підвищеними захисними властивостями.

Після кількох хвилин від моменту зрізання криві залежності густини струму від часу стають пологішими, що вказує на зменшення швидкості формування захисної плівки на металі. Одержані значення густини струму алюмінію під час його репасивації в інгібованих розчинах кислого дощу свідчать, що найбільшу протикорозійну ефективність мають композиції на основі фосфату та нітрату за співвідношень 1:1 та 2:1 (рис. 4, криві 5 та 6). Наступні за протикорозійною ефективністю в цих умовах є одинарний розчин кальцію фосфату та композиція на основі фосфату та нітрату за співвідношення 1:2 (криві 3 та 4). Найгірші захисні властивості на механічно активованому алюмінії має розчин натрію нітрату (крива 2).

Таким чином, інгібувальна композиція складу фосфат/нітрат за співвідношень 1:1 може бути перспективною для захисту від фретинг-корозії конструкцій з алюмінію та його сплавів, тобто коли поверхня треку зношування анодно поляризована і метал інтенсивно розчиняється. Натрію нітрат сам по собі є сильним інгібітором окислювальної дії, його присутність у корозивному розчині полегшує пасивацію алюмінію. Взаємодію іонів нітрату та алюмінію описали [15] так:



При цьому за участі нітрат-іонів створюються умови для формування на механічно активованій поверхні алюмінію товстішої оксидної плівки. Фосфат іони, в свою чергу, осаджуються на металі у вигляді бар'єрної фазової плівки. За рівного співвідношення ці обидва інгібітори істотно підсилюють дію один одного, спричинюючи синергічний протикорозійний ефект.

ВИСНОВКИ

Обґрунтовано доцільність застосування електрохімічних підходів для дослідження ефективності інгібування корозії алюмінію на стадії репасивації після механічного руйнування пасивної плівки. Встановлено, що додавання в розчин кислого дощу фосфатного та нітратного інгібіторів зменшує різницю між потенціалом вільної корозії поверхні алюмінію і її перехідним потенціалом під час формування пасивної плівки. Виявлено синергічний протикорозійний ефект фосфат-нітратної композиції на механічно активованій поверхні алюмінію. Встановлено, що оптимальне співвідношення компонентів композиції становить 1:1.

РЕЗЮМЕ. Исследовано эффективность ингибирования коррозии алюминия на стадии репассивации после разрушения поверхностной пленки оксида. Установлено, что добавление в раствор кислого дождя фосфатного и нитратного ингибиторов уменьшает разницу между потенциалом коррозии алюминиевой поверхности и ее переходным потенциалом в процессе формирования пассивной пленки. Обнаружен и доказан синергетический антикоррозионный эффект фосфат-нитратной композиции на механически активированной алюминиевой поверхности.

SUMMARY. The effectiveness of aluminium corrosion inhibition at the repassivation stage after surface oxide film failure was investigated. A special mini-guillotine with ceramic non-conductive blade was manufactured for aluminum wire cutting. Corrosion potential and polarization current were measured by use of the computer operated potentiostat and three electrode cells. Synthetic acid rain with added inhibitors served as the corrosion solution. It was established that nitrate and phosphate inhibitors decrease the difference between corrosion potential of aluminium surface and its transition potential during passive film formation. The synergistic anticorrosion effect of phosphate/nitrate composition on mechanically activated aluminum surface was revealed and proved.

1. *Синяевский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
2. *Corrosion wear behaviors of 2024Al in artificial rainwater and seawater at fretting contact / Hongyan Ding, Guanghong Zhou, Zhendong Dai et. al. // Wear. – 2009. – 267, № 1–4. – P. 292–298.*
3. *Panagopoulos C. N., Georgiou E. P., and Gavras A. G.* Corrosion and wear of 6082 aluminum alloy // *Tribology International.* – 2009. – 42. – P. 886–889.
4. *Assessing the tribocorrosion behaviour of Cu and Al by electrochemical impedance spectroscopy / J. Geringer, B. Normand, C. Alemany-Dumont, R. Diemiaszonek // Ibid. – 2010. – 43, № 11. – P. 1991–1999.*
5. *Антропов Л. И., Малушин Е. М., Панасенко В. Ф.* Ингибиторы коррозии металлов. – К: Техника, 1981. – 182 с.
6. *Розенфельд И. Л.* Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 350 с.
7. *Inhibitors for the protection of aerospace aluminium alloy / M. Kabasakaloglu, H. Aydin, H. Aydin, M. L. Aksu // Materials and Corrosion. – 1997. – 48. – P. 744–754.*
8. *Taylor S. R. and Chambers B. D.* The discovery of non-chromate corrosion inhibitors for aerospace alloys using high-throughput screening methods // *Corrosion Reviews.* – 2007. – 25, № 5–6. – P. 571–590.
9. *Khedr M. G. A. and Lashien A. M. S.* The role of metal cations in the corrosion and corrosion inhibition of aluminium in aqueous solutions // *Corrosion Science.* – 1992. – 33, № 1. – P. 137–151.
10. *Corrosive wear of aluminium alloy in presence of phosphate / V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, V. A. Vynar et. al. // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2012. – 47, № 3. – P. 182–187.*
11. *United States Patent № 4,873,011.* Antifreeze corrosion inhibitor composition for aluminium engines and radiators / Il Nam Jung; Sang Yo Hwang, Chung Suk Lee. – Oct. 10, 1989.
12. *Al-Borno A., Islam M., and Haleem R.* Synergistic effects observed in nitrite – inorganic phosphate inhibitor blends // *Corrosion.* – 1989. – 45, № 12. – P. 990–995.
13. *Mechanical and electrochemical deterioration mechanisms in the tribocorrosion of Al alloys in NaCl and in NaNO₃ solutions / A. C. Vieira, L. A. Rocha, N. Papageorgiou, S. Mischler // Corrosion Science. – 2012. – 54. – P. 26–35.*
14. *Патент України на корисну модель № 81047.* Спосіб експрес-оцінки ефективності інгібіторів корозії за умов механічного руйнування пасивної плівки на поверхні металу / В. І. Похмурський, І. М. Зінь, А. І. Кондир, О. П. Хлопик. – Опубл. 25.06.2013; Бюл. № 12.
15. *Augustynski J., Berthou H., and Painot J.* XPS study of the interaction between aluminium metal and nitrate ions // *Chemical Physics Letters.* – 1976. – 44, № 2. – P. 221–224.

Одержано 10.07.2014