

УДК 620.197.3

## ЗАХИСНА ДІЯ НЕОРГАНІЧНИХ ІНГІБІТОРІВ НА МЕХАНІЧНО АКТИВОВАНІЙ ПОВЕРХНІ АЛЮМІНІЮ

*І. М. ЗІНЬ, О. П. ХЛОПИК, М. Я. ГОЛОВЧУК*

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

Досліджено захисну дію хроматного і фосфатного неорганічних інгібіторів корозії на механічно активованій поверхні алюмінію. Значення електродного потенціалу під час репасивації алюмінію в контрольному та інгібованому корозивних середовищах приблизно на 100...400 mV нижче, ніж за вільної корозії, що свідчить про можливість гальванічної взаємодії механічно активованої і непошкодженої ділянок металу. Швидкість репасивації найвища в неінгібованому і інгібованому хроматом середовищах і дещо нижча у фосфатовмісному розчині. Обидва інгібітори істотно зменшують густину струму потенціостатичної поляризації свіжого зрізу алюмінію, внаслідок чого на ньому утворюється захисна плівка. Найефективніший у цих умовах хроматний інгібітор корозії.

**Ключові слова:** *репасивація, інгібітор корозії, хромат, фосфат, інгібоване середовище, алюміній, механічна активація поверхні.*

Корозійна тривкість алюмінію та його сплавів у нейтральних та слабокислих середовищах залежить від властивостей пасивної оксидної плівки на поверхні металу, яка досить швидко відновлюється після руйнування. Однак часто трапляється, що та чи інша деталь з алюмінію або його сплаву працює в корозивному робочому середовищі в умовах фретингу чи трибокорозії, коли ця плівка механічно пошкоджується і втрачає свої захисні властивості. Під час її руйнування та подальшого відновлення (репасивації) після припинення дії механічного чинника швидкість корозії металу багатократно вища, ніж неактивованого [1–4]. При цьому спостерігають синергійний ефект, коли зменшення маси металу перевищує сумарну втрату від механічного зношування та корозії [5]. Особливо актуальна проблема фретинг-корозії заклепкових і точкових з'єднань листів фюзеляжу літака [6, 7] та інших транспортних засобів, яка пришвидшує їх втомне руйнування і може стимулювати приховану корозію планера літака [6].

Тому важливо знайти ефективні методи захисту алюмінію та його сплавів від фретинг-корозії, зокрема розробити неорганічні інгібітори, які можна додавати у композиції для конверсійних покривів, у лакофарбові ґрунтовки, мастильні, ущільнювальні та ін'єкційні матеріали. Однак сьогодні таке інгібування досліджують здебільш в умовах, коли на поверхні алюмінію та його сплавів зберігається стійка оксидна плівка [8].

Нижче вивчено особливості захисної дії хроматного та фосфатного неорганічних інгібіторів корозії на механічно активованій поверхні алюмінію з передбаченням можливості подальшого застосування опрацьованих експериментальних підходів для дослідження трибокорозії інших металів, схильних до пасивування.

**Матеріали та методика.** Використовували пристрій, принципову схему якого ілюструє рис. 1. Зразок у вигляді алюмінієвого дроту подавали крізь ущільнений отвір у політетрафторетиленовому (ПТФЕ) блоці в камеру з інгібованим

Рис. 1. Схема пристрою для гілью-  
тинування металевго дроту  
в корозивному розчині та вимірювання  
поляризаційного струму:  
1 – зразок; 2 – політетрафторетиленовий  
блок; 3 – камера; 4 – корозивний розчин;  
5 – мінігільютина; 6 – керамічне лезо;  
7 – привід; 8 – кулачок;  
9 – потенціостат; 10, 11 – електроди  
порівняння і допоміжний.

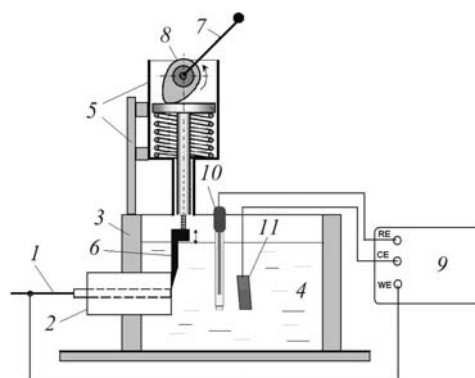


Fig. 1. Schematic diagram of the device for guillotining metal wire in corrosion solution and polarization current measurements: 1 – specimens; 2 – polytetrafluoroethylene block; 3 – chamber; 4 – corrosion solution; 5 – mini guillotine; 6 – ceramic blade; 7 – gear; 8 – cam; 9 – potentiostat; 10, 11 – reference and counter electrodes.

корозивним розчином до спеціальної мінігільютини з керамічним непровідним лезом. Повертанням ручки приводу кулачка дрiт відрізали по лінії перерізу “поверхня ПТФЕ блока–корозивне середовище”, щоб одержати свіжоутворену металеву поверхню без оксидної плівки на торці дроту, та фіксували потенціостатом Gill AC зміну електродного потенціалу зразка та струм його поляризації за стаціонарного значення потенціалу вільної корозії. Напроти торця дроту, який слугував робочим електродом, розміщали хлорсрібляний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Подібний пристрій використовував Барстейн (Burstein) [9], досліджуючи кінетику перехідного потенціалу свіжогенерованої поверхні алюмінієвого електрода.

Застосовували алюмінієвий дрiт АПТ (ГОСТ 6132-79) діаметром 3 mm. Ефективність інгібування корозії встановлювали за механічної активації поверхні алюмінію в корозивному середовищі, яке містило 1 g/l витяжок цинк фосфату та стронцію хромату. Корозивним середовищем слугував синтетичний кислий дощ (mg/l): 3,18 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4,62 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 3,20 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,58 HNO<sub>3</sub> + 2,13 NaNO<sub>3</sub> + 8,48 NaCl, pH 4,5. Склад поверхневих плівок, сформованих на алюмінії після витримки в інгібованих дощових розчинах, вивчали на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350.

**Результати та їх обговорення.** Трибокорозія металу охоплює процеси депасивації та репасивації разом зі зношуванням. При цьому цикл “механічне руйнування пасивної плівки–її відновлення” багаторазово повторюється. На швидкість відновлення, в основному, впливають хімічні та електрохімічні параметри: склад корозивного середовища, масоперенос, pH розчину, поляризаційні характеристики металу, локальний електродний потенціал зразка в місці контакту [10, 11]. Інгібітори корозії в таких умовах повинні забезпечувати сильну антикорозійну дію на стадії репасивації та, як мінімум, не посилювати механічне зношування металу.

Захисну дію неорганічних інгібіторів вивчали на стадії репасивації алюмінію. Досліджували кінетику електродного потенціалу механічно активованої поверхні алюмінію в неінгібованому корозивному розчині та з витяжками цинку фосфату та стронцію хромату. Встановили, що на початку випроб електродний потенціал неактивованого алюмінію знаходився в межах –650...–450 mV і залежав від складу розчину (рис. 2). Після гільютинування його значення різко зменшувались у всіх середовищах. Зокрема, в неінгібованому слабокислому дощовому розчині він різко впав до –1100 mV, а в інгібованих – приблизно до –1300 mV,

що властиве металу за відсутності поверхневої оксидної плівки. Подібне спостерігали і раніше [9]. Після припинення дії механічного чинника захисна плівка на зразку почала відновлюватися, а його потенціал зміщувався у бік позитивніших значень (рис. 2).

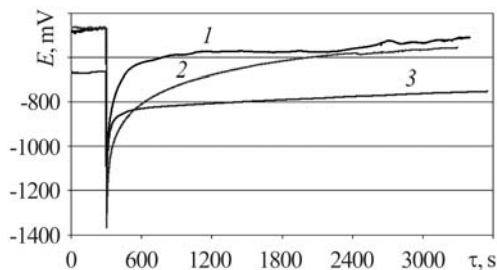


Рис. 2. Часові залежності потенціалу корозії алюмінієвого зразка після гільйотинування в слабокислому дощовому розчині: 1 – неінгібованому; 2, 3 – з витяжками стронцію хромату і цинку фосфату.

Fig. 2. Time dependences of corrosion potential for aluminium specimen after guillotining in acid rain solution: 1 – uninhibited; 2, 3 – with strontium chromate and zinc phosphate extracts.

Щоб визначити швидкість репасивації, експериментальні залежності потенціалу корозії алюмінію диференціювали в різних середовищах за часом [12]. Виявили (рис. 3), що у перші секунди після гільйотинування вона найвища за присутності у середовищі хромату. Після 20 s її значення в контрольному неінгібованому та хроматовмісному розчинах вирівнюються. У фосфатовмісному вона найнижча: 1,5 mV/s після 30 s. Зі збільшенням часу витримки понад 10...20 min її значення у різних розчинах поступово вирівнюються та наближаються до нуля. Сіндерей та Бурштейн встановили [13], що хромат збільшує швидкість репасивації алюмінію в нейтральному хлоридному розчині через додаткову катодну реакцію відновлення Cr(VI) до Cr(III).

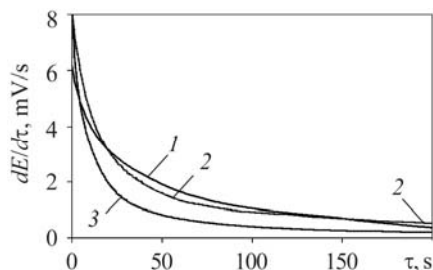


Рис. 3. Швидкість репасивації алюмінію після гільйотинування в розчині кислого дощу: 1 – неінгібованому; 2, 3 – з витяжками стронцію хромату і цинку фосфату.

Fig. 3. Aluminium repassivation rate after guillotining in acid rain solution: 1 – uninhibited; 2, 3 – with strontium chromate and zinc phosphate.

Після годинної експозиції електродний потенціал гільйотинованого алюмінію у досліджуваних розчинах все ще залишався приблизно на 100 mV негативнішим, ніж вихідного зразка (рис. 2), що вказує на можливість тривалої гальванічної взаємодії у парі пасивна поверхня–подряпина після локального механічного руйнування оксидної плівки в корозивному розчині. Поява такої гальванопари викликана різницею у структурі, та відповідно, у захисних властивостях поверхневих плівок на непошкодженій та механічно активованій ділянках алюмінію. Що більший струм гальванопари, то суттєвіший внесок електрохімічного складника у трибокорозію пасивного металу. Доданий до корозивного розчину ефективний інгібітор, поліпшуючи бар'єрні властивості поверхневої плівки на пошкодженій ділянці, повинен якомога більше сповільнювати таку локальну гальванічну взаємодію.

Для оцінки ефективності інгібіторів корозії на гільйотинованій поверхні на зразок накладали зовнішній потенціал, що дорівнював його потенціалу вільної корозії, і після гільйотинування записували значення струму поляризації (рис. 4), за яким аналізували інтенсивність впливу інгібітора на гальванічну взаємодію по-

Рис. 4. Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка алюмінію після гільйотинування в слабокислому дощовому розчині: 1 – неінгібованому; 2, 3 – з витяжками стронцію хромату і цинку фосфату.

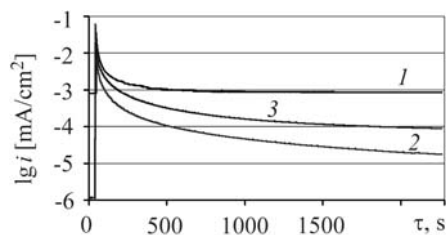
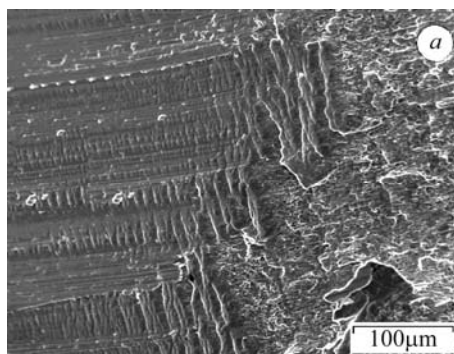
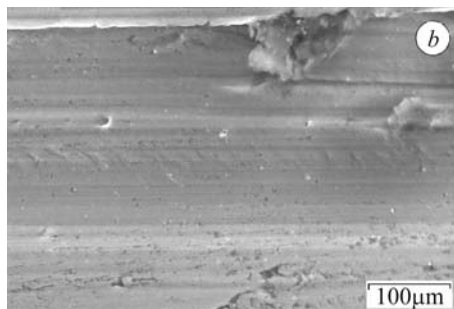


Fig. 4. Time dependences of polarization current density at free corrosion potential for aluminium specimen after guillotining in acid rain solution: 1 – uninhibited; 2, 3 – with strontium chromate and zinc phosphate extracts.

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



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



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

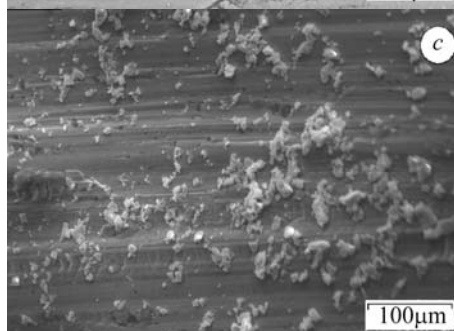


Рис. 5. Електронна мікрофотографія та результати енергодисперсійного мікроаналізу зрізу алюмінієвого дроту після 3 h репасації в слабокислому дощовому розчині: a – неінгібованому; b, c – інгібованому хроматом стронцію і фосфатом цинку.

Fig. 5. SEM images and EDS analysis data on cutting edge of aluminium wire after 3 h of repassivation in acid rain solution: a – uninhibited; b, c – with strontium chromate and zinc phosphate extracts.

шкоджені та непошкоджені ділянок. Встановили, що густина струму поляризації зразка в неінгібованому дощовому розчині впродовж 10...15 min після зрізан-

ня зменшується на порядок через відновлення на його поверхні оксидної плівки, але після годинної витримки все ще залишається досить високою ( $1,0 \cdot 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup>). В інгібованих розчинах вона знижується відчутніше. У фосфатовмісному спадає до  $1,0 \cdot 10^{-4}$  mA/cm<sup>2</sup>, а в хроматному становить  $2,0 \dots 3,0 \cdot 10^{-5}$  mA/cm<sup>2</sup>, що свідчить про формування в інгібованих розчинах корозійотривкіших, ніж оксидна, поверхневих плівок.

Результати електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 5) свідчать, що плівка на механічно активованій поверхні алюмінію в неінгібованому середовищі містить лише кисень та алюміній, у хроматному – хром і стронцій, у фосфатному – фосфор та цинк.

Слід зауважити, що хроматна плівка на поверхні зрізу дроту рівномірніша і тонша, ніж фосфатна, яка має нерівномірні скупчення адсорбованих кристалів фосфату цинку. Алюміній також входить у склад перелічених конверсійних плівок, однак, інтенсивність його сигналу додатково збільшує основа зразка.

### ВИСНОВКИ

Встановлено, що значення електродного потенціалу алюмінію під час його репасивації у контрольному та інгібованих корозивних середовищах приблизно на 100...400 mV менші, ніж за вільної корозії, що вказує на можливість гальванічної взаємодії механічно активованої та непошкодженої ділянок металу. Швидкість репасивації алюмінію найвища у неінгібованому середовищі та в інгібованому хроматом і дещо нижча у фосфатовмісному розчині. Зі збільшенням витримки вона у цих розчинах суттєво сповільнюється і після 10...20 min не перевищує 0,1...0,2 mV/s. Додані в корозивний розчин інгібітори значно зменшують густину струму потенціостатичної поляризації свіжого зрізу алюмінію. Найефективніший тут хроматний інгібітор корозії, фосфат цинку має дещо гірші захисні властивості. Хроматна плівка рівномірніша і тонша, а фосфатна містить скупчення кристалів фосфату цинку, адсорбованих на поверхні металу.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано защитное воздействие 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 mV ниже, чем вследствие свободной коррозии, что свидетельствует о возможности гальванического взаимодействия механически активированных и неповрежденных участков металла. Скорость репассивации максимальная в неингибированной и ингибированной хроматом средах и несколько ниже в фосфатсодержащем растворе. Оба ингибитора существенно уменьшают плотность тока потенциостатической поляризации свежего среза алюминия из-за образования на нем защитной пленки. Наиболее эффективен в этих условиях хроматный ингибитор.

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

1. Mischler S., Debaud S., and Landolt D. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems // J. of the Electrochem. Soc. – 1998. – **145**, № 3. – P. 750–758.
2. Henry P., Takadoum J., and Bercot P. Depassivation of some metals by sliding friction // Corr. Sci. – 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 et al. // Wear. – 2009. – **267**. – P. 292–298.

4. *Bethune B. and Waterhouse R. B.* Electrochemical Studies of Fretting Corrosion // *Ibid.* – 1968. – **12**. – P. 27–34.
5. *Wood. R. J. K. and Hutton S. P.* The synergistic effect of erosion and corrosion: trends in published results // *Ibid.* – 1990. – **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. *Contribution of fretting to the fatigue and corrosion deterioration of a riveted lap joint / K. Lyer, M. Xue, R. Kasinadhuni et al.* // *ASME: Struct. Integ. Ageing Aircraft.* – 1995. – **47**. – P. 35–61.
8. *Taylor S. R. and Chambers B. D.* Identification and Characterization of Nonchromate Corrosion Inhibitor Synergies Using High-Throughput Methods // *Corrsion (NACE).* – 2008. – **64**, № 3. – P. 255–270.
9. *Burstein G. T. and Cinderey R. J.* The potential of freshly generated metal surfaces determined from the guillotined electrode – A new technique // *Corr. Sci.* – 1991. – **32**, № 11. – P. 1195–1211.
10. *Tribocorrosion of passive metals and coatings / Eds. D. Landolt and S. Mischler.* – Oxford, Cambridge, Philadelphia, New Delhi Woodhead Publishing Limited, 2011. – 579 p.
11. *Stemp M., Mischler S., and Landolt D.* The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid // *Wear.* – 2003. – **255**. – P. 466–475.
12. *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.
13. *Cinderey R. J. and Burstein G. T.* The effects of chromate on the transient repassivation potential of aluminium in chloride solution // *Corr. Sci.* – 1992. – **33**, № 3. – P. 493–498.

*Одержано 28.01.2013*