

Т. В. Гуменецький¹, Л. М. Білий², Я. І. Зінь²

¹ Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів,
thumenetsky@gmail.com

ВПЛИВ ВЕЛИЧИНИ КАТОДНИХ ВКЛЮЧЕНЬ НА КОРОЗІЮ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МОДЕЛЬНИХ ЗРАЗКІВ

<https://doi.org/10.23939/ctas2019.01.041>

Розроблено нові модельні зразки, які дозволяють ефективно досліджувати зміну експлуатаційних характеристик під час корозії алюмінієвих сплавів. На модельних системах досліджено вплив катодних включень на корозійні процеси в алюмінієвому сплаві. Встановлено, що зменшення розмірів катодних включень призводить до збільшення площі електрохімічної активності та поширення загальної корозії внаслідок зростання співвідношення площ анодних і катодних ділянок. При цьому локальна корозія зменшується. За умов диспергування інтерметалічних включень потенціал корозії моделі алюміній-мідь зменшується внаслідок збільшення площі контакту анод-катод.

Ключові слова: катодне включення, модельний зразок, алюмінієвий сплав, потенціал корозії, інтерметаліди, імпедансна спектроскопія.

T. V. Humenetskyi¹, L. M. Bilyi², Ya. I. Zin²

¹ Lviv Polytechnic National University,

Department of Chemical Technology of Plastics

² Karpenko Physico-mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv

INFLUENCE OF QUANTIFYING INCORPORATES ON ALUMINUM ALLOY CORROSION BY USING MODEL EXAMPLES

Model samples were developed for investigation of performance characteristics of aluminum alloys. Effect of cathodes inclusions on corrosion of aluminium alloy was investigated on the model systems. It was established that reduction in size of cathodes parts leads to an increase of samples general corrosion due to change of anode/cathode area ratio. At the same time, local corrosion decreases. The corrosion potential of aluminium-cuprum model decreases when its cathodes inclusions are more dispersed as a result of increase of anode-cathode contact area.

Key words: cathode inclusion, model sample, aluminum alloy, corrosion potential, intermetallic, impedance spectroscopy.

Вступ

За результатами корозійних досліджень зразків деформованого алюмінієвого сплаву AA5083 в 3,5 % розчині натрію хлориду автори [1] встановили, що зародження пітингів починалося на поверхні металу поблизу інтерметалічних включень, зокрема Al₆(MnFe). При цьому зразки з більшим вмістом включень мали вищу густину пітингів на поверхні.

Схематично, в першому наближенні, процес локальної корозії алюмінієвого сплаву можна представити схемою Свеннінгсена [2] (рис. 1). Ключову роль у локалізації корозійного руйнування алюмінієвих та інших легких сплавів відіграє їх електрохімічна гетерогенність, зумовлена суттєвою різницею потенціалів вільної корозії алюмінієвої матриці та інтерметалічних включень. При цьому інтерметаліди є, переважно, катодними ділянками

щодо відношення до алюмінію. Така електрохімічна гетерогенність може бути причиною утворення корозійних виразок на конструкціях з алюмінієвого сплаву в умовах експлуатації.

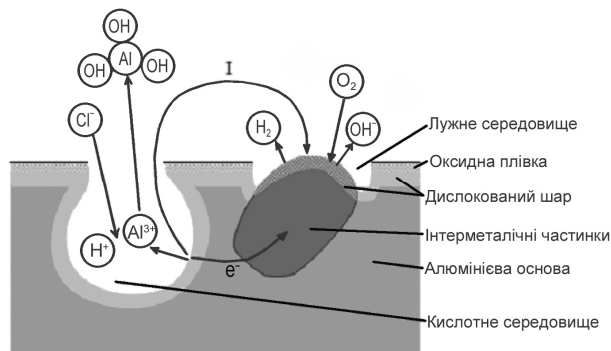


Рис. 1. Механізм корозійного руйнування алюмінієвого сплаву

У роботі [3] автори встановили, що на швидкість катодної реакції відновлення кисню на інтерметаліді Al_7Cu_2Fe у сплаві AA7075-T651 суттєво впливає вміст іонів Cl^- та pH середовища. Струм катодної поляризації цього інтерметаліду за потенціалу вільної корозії цього сплаву у розчині натрію хлориду може змінюватися в межах від 20 mA/cm^2 до 2 mA/cm^2 [4]. Встановлена здатність інтерметалічної сполуки збільшувати швидкість реакції відновлення кисню на порядок зі збільшенням pH розчину від 2,5 до 12,5 з одночасним зсувом потенціалу корозії у негативну область та зростанням потенціалу утворення пітингів. Сполука Al_7Cu_2Fe здатна підтримувати швидкість катодної реакції, приблизно у три рази більшу, ніж інтерметалід Al_2Cu та у два рази більшу від тої, яку забезпечує $Al_{20}Cu_2Mn_3$ [5].

Механізм локальної корозії алюмінію та його сплавів обумовлений амфотерними властивостями оксидної плівки. За звичайних умов, коли pH середовища в межах 4,5...6,5, ця плівка стабільна й корозія алюмінію мінімальна. У середовищах з pH менше ніж 4,5 та більше за 6,5 загальні процеси корозії пришвидшуються. Водночас за нейтральних значень pH розчину існує загроза розвитку локальної корозії алюмінієвого сплаву за схемою (рис. 1), описаною у роботі [6]. Для будь-якого алюмінієвого сплаву з катодними включеннями актуальним є не тільки вивчення гальванічної взаємодії в системі “матриця/інтерметаліди”, але й впливу на неї, та, відповідно, локальну та загальну корозію

металу співрозмірних параметрів інтерметалічної фази [7].

Виходячи з вищеписаних передумов, становить науковий та практичний інтерес вивчення корозії електрохімічно гетерогенного алюмінієвого сплаву з різними розмірами катодних інтерметалічних включень.

Матеріали та методи досліджень

Оскільки одержання зразків алюмінієвого сплаву із заданими розмірними параметрами інтерметалічної фази не завжди є можливим, були запропоновані модельні алюмінієві та для порівняння цинкові зразки з катодними включеннями на основі міді (рис. 2). Цинк відрізняється від алюмінію відсутністю пасивної оксидної плівки, внаслідок чого його корозія значно рівномірніша. Використовували два види алюміній-мідних та цинк-мідних зразків з 3 та 16 круглими мідними включеннями однакової площі (рис. 2). Відсоток площі зразка, яку займала мідь становив 10%. На основі запропонованих модельних зразків досліджували електрохімічні залежності потенціалу вільної корозії, знімали потенціодинамічні поляризаційні характеристики та проводили імпедансні дослідження, застосовуючи електрохімічну імпедансну спектроскопію [8, 9].

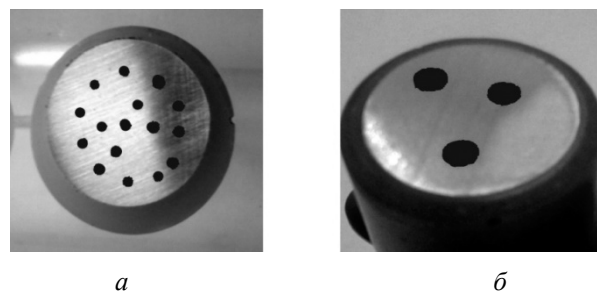


Рис. 2. Модельні зразки алюміній-мідного сплаву з різною величиною мідних включень однакової площі; кількість включень: а – 16; б – 3

Використовували триелектродну комірку, яка складалася з хлоридсрібного електрода порівняння, платинового допоміжного електрода та робочого – досліджуваного зразка. Вимірювання здійснювали за потенціалу відкритого кола, застосовуючи потенціостат-аналізатор частотного відгуку Gill AC. Виконували комп'ютерний аналіз імпедансних спектрів і моделювали корозійно-електрохімічну систему метал-середовище. Агресив-

ним середовищем для проведення корозійно-електрохімічних досліджень слугував 0,1 % розчин натрію хлориду. Інгібувальні корозійні розчини готували, додаючи 0,5 г/л рамноліпиду типу супернатанту культуральної рідини (СКР), одержаного методом мікробіологічного синтезу [10, 11] у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України.

Результати досліджень та їх обговорення

Проведені електронно-мікроскопічні дослідження поверхні сплаву Д16Т після десятиденного витримування в 0,1 % розчині натрію хлориду виявили (рис. 3), що довкола інтерметалічних включень з'являються корозійні пошкодження у вигляді мікрорівчиків. Відстань від центрів включень до цих локальних кругоподібних анодних ділянок, зазвичай, не перевищує 2–3 мкм.

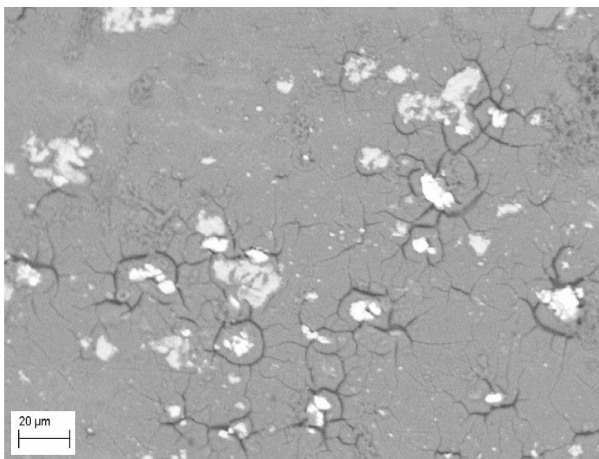


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні алюмінієвого сплаву Д16Т у відбитих електронах після 10 діб витримування в 0,1 % розчині натрію хлориду

Встановлено (рис. 4), що потенціал вільної корозії алюміній-мідних зразків в 0,1 % розчині натрію хлориду в межах -600 – -500 мВ, цинк-мідних – у межах -1000 – -900 мВ. Потенціал вільної корозії чистого цинку у хлоридвмісних розчинах близький до -1000 мВ, що пояснюється відсутністю на його поверхні пасивної оксидної плівки. Включення міді, незалежно від ступеня їх диспергування, зсувають компромісний потенціал цинк-мідного зразка приблизно на 50 мВ у позитивну сторону. Водночас алюміній-мідні зразки, які містять 16 включень, мають від'ємніший

потенціал вільної корозії, ніж зразки з трьома мідними включеннями. Остання обставина пояснюється більшою сумарною довжиною периметрів мідних включень та, відповідно, більшою площею анодних ділянок. При цьому площа катодних ділянок залишається незмінною. Диспергування катодних включень зменшує локалізацію анодної реакції на алюміній-мідних моделях, але, очевидно, збільшує їх загальну корозію. Потенціал вільної корозії цинк-мідних зразків практично не залежить від ступеня диспергування їх мідних включень (рис. 4), що пояснюється анодною електрохімічною активністю всієї поверхні цинку, не захищеної суцільним шаром оксиду, а не тільки окружностей катодів, як в алюмінієвої моделі.

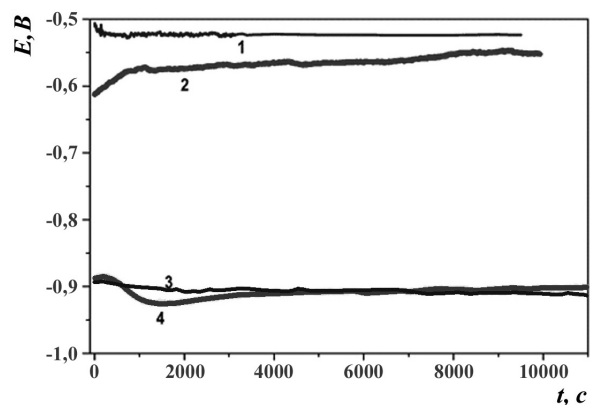


Рис. 4. Кінетична залежність потенціалу вільної корозії модельних зразків в 0,1 % розчині натрію хлориду: 1 – Al/Cu (3 включення); 2 – Al/Cu (16 включень); 3 – Zn/Cu (3 включення); 4 – Zn/Cu (16 включень)

Потенціодинамічні поляризаційні залежності модельних зразків в 0,1 % розчині натрію хлориду (рис. 5) показують, що катодні та анодні процеси електрохімічної корозії проходять практично однаково на обох цинкових моделях (з 3 та 16 включеннями міді). Для зразків алюміній-мідь спостерігається суттєва відмінність: за подрібнення мідних вставок швидкість катодної та анодної реакцій моделі з 16 катодами суттєво зростає.

Автори роботи [12] встановили, що подрібнення мідневмісних інтерметалічних ділянок збільшує швидкість масопереносу під час корозії алюмінієвого сплаву. А Віейра з колегами [7] виявили, що подрібнення фази Al_2Cu впливало на процес відновлення кисню, залежний від масопереносу.

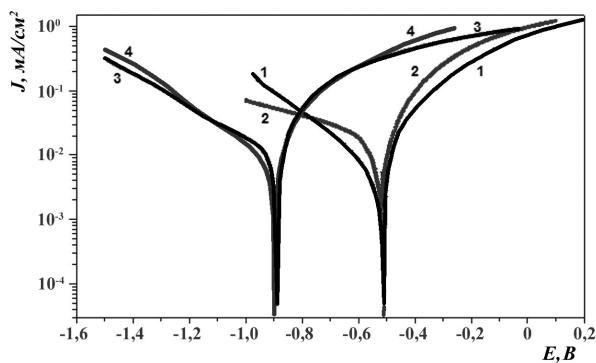


Рис. 5. Потенціодинамічні поляризаційні залежності модельних зразків після 3 год витримування в 0,1 % NaCl: 1 – Al/Cu (3 включення); 2 – Al/Cu (16 включень); 3 – Zn/Cu (3 включення); 4 – Zn/Cu (16 включень)

Додавання інгібітора СКР у розчин 0,1 % NaCl суттєво зменшує корозію модельних алюміній-мідних зразків. Імпедансні залежності (рис. 6, а) вказують на те, що зразки з меншою кількістю мідних включень мають вищий опір переносу заряду. Це пояснюється меншою загальною довжиною контакту між алюмінієвою основою модельного зразка і мідними вставками та відповідно меншою площею анодних ділянок. Вплив подрібнення мідних катодів на корозію зразків цинк-мідь (рис. 6, б) менш виражений.

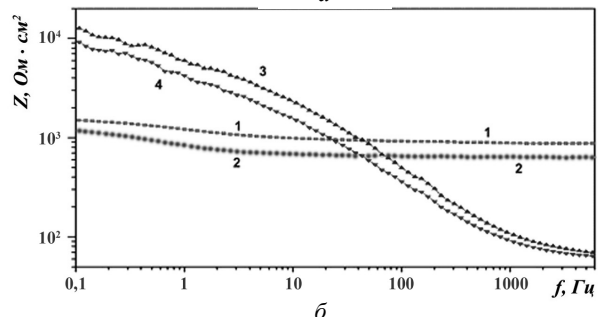
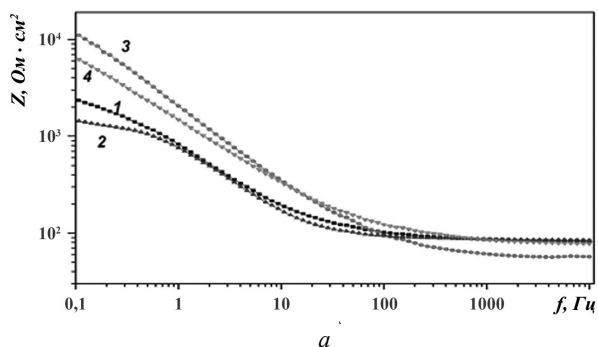


Рис. 6. Імпедансні залежності модельних зразків після 24 год витримування в 0,1 % розчині натрію хлориду (а - Al/Cu зразки, б - Zn/Cu зразки): 1 – 3 включення; 2 – 16 включень; 3 – 3 включення + 0,5 г/л СКР; 4 – 16 включень + 0,5 г/л СКР

З імпедансних залежностей модельних зразків алюміній-мідь та цинк-мідь (рис. 6) випливає, що за більшого диспергування катодних включень у модельному зразку потрібна більша концентрація анодного інгібітора в корозивному розчині для забезпечення того ж рівня захисту що й у випадку їх меншої кількості.

Підвищення солоності корозивного середовища суттєво не вплинуло на співвідношення потенціалів модельних зразків. Кінетична залежність потенціалу вільної корозії (рис. 7) показує, що зразки із трьома мідними включеннями мають позитивніший потенціал, а значення потенціалу зразків з 16 мідними включеннями негативніше і знаходяться на рівні -700 мВ. Ці обставини вказують на те, що поверхня алюмінію з диспергованішими катодними включеннями проявляє більшу анодну активність.

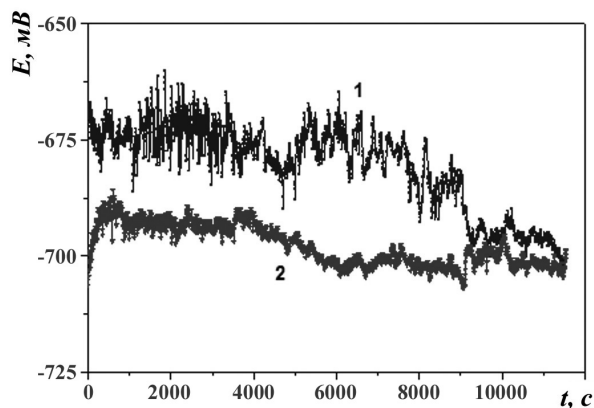


Рис. 7. Кінетична залежність потенціалу вільної корозії модельних зразків Al/Cu у 3 % розчині NaCl: 1 – 3 мідних включення; 2 – 16 мідних включень

Дані поляризаційних досліджень корелюють з кінетичними залежностями потенціалу вільної корозії модельних зразків (рис. 8).

Анодні струми моделі з 16 мідними включеннями після 3 та 24 годин витримування в 3 % розчині натрію хлориду є більшими, ніж у зразків з 3 катодними включеннями, що вказує на збільшення площі алюмінію, яка активно кородує. Для зразка з диспергованішою катодною фазою також спостерігається зсув потенціалу приблизно на 100 мВ у сторону негативних значень.

Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії модельних зразків у 3 % розчині

натрію хлориду (рис. 9) засвідчують про наявність двох часових констант. Перша з них, розміщена у високочастотній області, на нашу думку, відноситься до провідності поруватої окисної плівки на алюмінієвій частині моделі. Друга – характеризує опір переносу заряду та ємність подвійного шару на катодних та анодних електродних ділянках цієї моделі. При цьому у зразка з дрібнішими включеннями опір переносу заряду та зростання ємності подвійного шару зменшується, що може свідчити про збільшення площі анодних ділянок на поверхні алюмінієвого компонента алюміній-мідної моделі. Водночас ізоляційні властивості окисної плівки на непошкодженій корозією поверхні алюмінієвої частини моделі є нижчими в моделі з 16 мідними вставками, що пояснюється підкисленням 3 % розчину натрію хлориду внаслідок поширення анодного процесу на більшу частину алюмінієвого зразка.

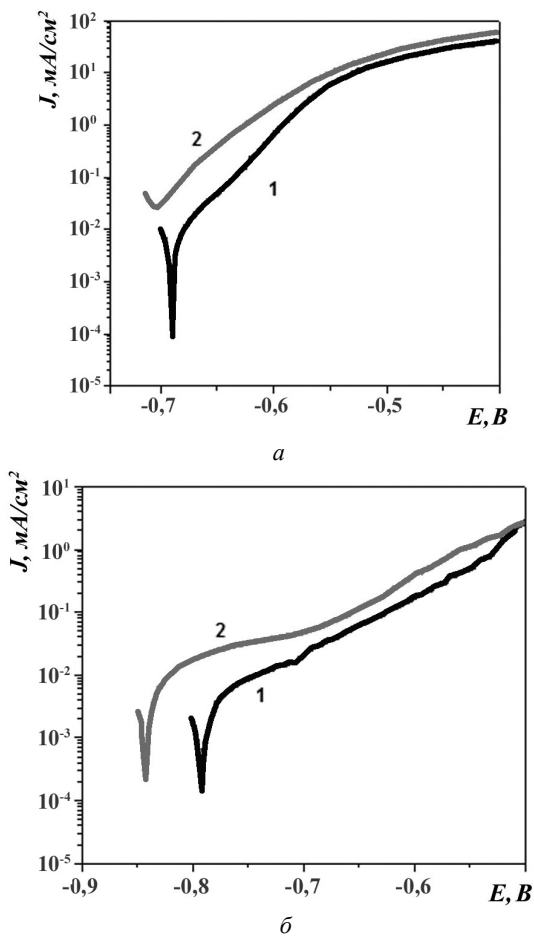


Рис. 8. Потенціодинамічні поляризаційні залежності алюміній-мідних модельних зразків після 3 годин (а) та 24 годин (б) витримування у 3 % NaCl: 1 – 3 включення; 2 – 16 включень

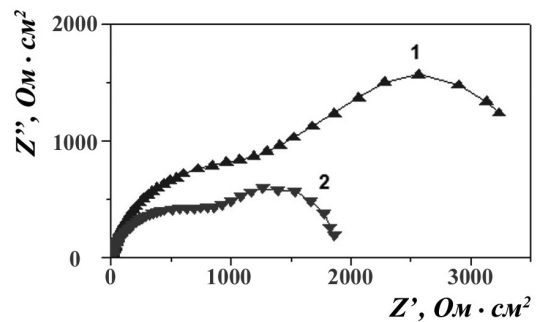


Рис. 9. Імпедансні залежності Найквіста модельних зразків Al/Cu у 3 % розчині натрію хлориду: 1 – 3 мідних включення; 2 – 16 мідних включень

Ймовірно, що більше диспергування катодної фази алюміній-мідної моделі може призвести до ситуації “кооперативної” корозії, яку описано в роботі Боага [13]. За подібних умов анодні ділянки на алюмінієвій матриці довкола катодних включень починають сполучатися і загальна корозія сплаву переважає над локальною.

Висновки

На модельних системах досліджено вплив катодних включень на корозію алюмінієвого сплаву. Встановлено, що за умов диспергування інтерметалічних включень потенціал вільної корозії моделі алюміній-мідь зменшується внаслідок збільшення площі контакту анод-катод. При цьому загальна корозія металу збільшується, а локальна гальмується.

Література

- Bethencourt M., Botana F. J., Calvino J. J., Marcos M., Perez J., Rodriguez M. A. (1998) The influence of the surface distribution of Al₆(MnFe) intermetallic on the electrochemical response of AA5083 aluminum alloy in NaCl Solutions *Materials Science Forum.* – 289–292. – P. 567–574.
- Gaute Svenningsen. Intergranular Corrosion of AA6000-Series Aluminium Alloys. – Doctoral thesis, Norwegian University of Science and Technology, April 2005.
- Birbilis N., Cavanaugh M. K., Buchheit R. G. (2006) Electrochemical behaviour and localized corrosion associated with Al₇Cu₂Fe particles in aluminum alloy 7075-T651 *Corrosion Science* 48. P. 4202–4215.
- Shreir L. L., Jarman R. A., Burstein G. T. (2003) *Corrosion* (3rd Edition). Vol. 1. – 143 p.
- Birbilis N., Buchheit R. G. (2005) Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys an experimental survey and

discussion *Journal of The Electrochemical Society*. – 152 (4), B140-B151.

6. Svenningsen G., Lein J. E., Bjørgum A., Nordlien J. H., Y. Y., Nisancioglu K. (2006) Effect of low copper content and heat treatment on intergranular corrosion of model AlMgSi alloys *Corrosion Science*. – 48, № 1. – P. 226–242.

7. Vieira A. C., Pinto A. M., Rocha L. A., Mischler S. (2011) Effect of Al₂Cu precipitates size and mass transport on the polarization behaviour of age-hardened Al–Si–Cu–Mg alloys in 0.05M NaCl – *Electrochimica Acta*. – 56. – P. 3821–3828.

8. Lasia A., Conway B. E., Bockris J., White R. E., Edts., Kluwer Academic (1999) Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. Modern aspects of electrochemistry *Plenum Publishers*, New York – 32. – P. 143–248.

9. Першина К. Д., Каздобін К. О., (2012) *Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів*. – К.: Освіта України. 224 с.

10. Патент України №71792А, МПК С12 N 1/02, С 12 R 1/38. Поверхнево-активний біопрепарат / О. В. Карпенко, Н. В. Мартинюк, О. М. Шульга, Т. Я. Покинсьброда, Р.І. Вільданова, Н. С. Щеглова. – Опубл. 15.12.2004; Бюл. № 12. – 4 с.

11. Похмурський В. І., Карпенко О. В., Зінь І. М., Тимусь М. Б., Веселівська Г. Г. (2014) Інгібувальна дія біогенних поверхнево-активних речовин у корозивних середовищах *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 50, № 3. – С. 122–127.

12. Colley A. L., Macpherson J. V., Unwin P. R. (2008) Effect of high rates of mass transport on oxygen reduction at copper electrodes: Implications for aluminum corrosion // *Electrochem. Commun.* Vol. 10. – P. 1334–1336.

13. Boag A. P. The relationship between microstructure and stable pitting initiation in aerospace aluminium alloy 2024-T3. / PhD Thesis. RMIT University. 2008. – 152 p.