

УДК 620.197.3

## ОСОБЛИВОСТІ КОНТАКТНОЇ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЮ ТА МІДІ У РОЗЧИНАХ NaCl

З. В. СЛОБОДЯН<sup>1</sup>, Л. А. МАГЛАТЮК<sup>1</sup>, Р. Б. КУПОВИЧ<sup>1</sup>,  
Р. А. ЯЦЮК<sup>2</sup>, Я. І. ЗІНЬ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Національний університет "Львівська політехніка"

Встановлено, що швидкість корозії зразків алюмінію та міді в 3%-му розчині NaCl в 1,5–1,7 рази вища, ніж у 0,1%-му, а міді, яка контактує у ньому з алюмінієм, нижча, ніж окремих її зразків, і зі збільшенням площі зразків алюмінію падає до нуля. Зокрема, з її ростом (за постійної площі зразків міді) у 6,5 рази швидкість корозії алюмінію підвищується в 1,7 рази. Виявлена невідповідність між розрахунковими значеннями швидкості контактної корозії алюмінію за високих значень співвідношення площі пар алюміній–мідь і експериментальними. Поляризаційні криві алюмінію, що контактує з міддю в 0,1% NaCl, зсунуті в бік менш від'ємних потенціалів, граничні дифузійні струми та струми корозії на порядок вищі, ніж окремих зразків. Встановлено, що інгібітор КОРСОЛ, який задовільно гальмує швидкість корозії міді та алюмінію у водогінній воді, практично не захищає їх, в т. ч. і за контакту, у 0,1% NaCl, а інгібітор ТИС-4 захищає на ~ 50...60%.

**Ключові слова:** алюміній, мідь, контактна корозія, швидкість корозії, глибинний показник, інгібітор, компромісний потенціал, струм корозії, константи Тафеля.

Сучасні системи індивідуального опалення часто містять конструкційні елементи, виготовлені з алюмінію та міді [1]. Однак тут необхідно враховувати, що за їх гальванічного контакту пришвидшується корозія менш шляхетного компонента пари. Якщо лімітуючою стадією корозії є дифузія деполяризатора (наприклад, кисень у нейтральних середовищах), глибинний її показник суттєво залежатиме від співвідношення площ обох металів. Важливу роль при цьому відіграє геометрія та електропровідність системи, в т. ч. електропровідність середовища. Відомо, що у дистильованій воді навіть за кімнатної температури на поверхні міді формується оксидна плівка з Cu<sub>2</sub>O та CuO. Між одно- та двовалентною міддю у водних розчинах на поверхні металу встановлюється рівновага:



У хлоридних розчинах іони Cu<sup>+</sup> та Cl<sup>-</sup> утворюють комплекси, внаслідок чого вони збіднюються на іони Cu<sup>+</sup> і основним продуктом розчинення міді в нейтральних середовищах залишаються іони Cu<sup>2+</sup> [2]. Алюміній чутливий до вмісту навіть дуже малих кількостей іонів Cu<sup>2+</sup>, які, відновлюючись на його поверхні, діють як катоди, порушують пасивну плівку та стимулюють виникнення і ріст пітингів [3]. Подібні ефекти спостерігаються і на сплавах алюмінію, що містять мідь. Внаслідок виділення CuAl<sub>2</sub> уздовж смуг ковзання та межами зерен підвищується їх міцність. Але ділянки, які примикають до інтерметалідної сполуки, збіднюються міддю, межі зерен стають анодами відносно самих зерен, а сплав стає схильним до міжкристалітної корозії. Водночас не слід нехтувати і взаємною поляризацією обох металів, інтенсивність якої залежить від сили струму, що протікає між ними.

Інгібітори теж змінюватимуть перебіг контактної корозії алюмінію та міді в нейтральних середовищах, впливаючи не лише на стан захисних плівок на обох металах, але й на електропровідність розчину [4]. Однак ці питання здебільшого залишалися поза увагою дослідників. Тому нижче досліджено контактну корозію зразків алюмінію та міді за різного співвідношення їх площ в 0,1%- та 3%-их розчинах NaCl і вплив на неї інгібіторів КОРСОЛ та ТИС-4.

**Матеріали та методики.** Досліджували прямокутні пластини алюмінію та міді (табл. 1) різних розмірів, розміщені під кутом 30° (рис. 1). Для електрохімічних випробувань використовували зразки за співвідношення площ  $S_{Al}/S_{Cu} = 1,9$ . Середовище – 0,1 та 3% розчини NaCl кваліфікації х.ч. Інгібітор КОРСОЛ – композиція на основі піро-поліфосфатів [5], а ТИС-4 – на основі екстракту дуба [6].

Швидкість корозії алюмінію та міді окремо та в контакті визначали гравіметрично [7] і розраховували за формулою:

$$K_m = (m_1 - m_2)/(S \cdot \tau), \quad (2)$$

де  $m_1, m_2$  – початкова вага зразка та після експозиції в корозивному середовищі і усунення продуктів корозії, g;  $S$  – загальна площа зразка,  $cm^2$ ;  $\tau$  – час його експозиції в корозивному середовищі, h.

Отримані величини перераховували на глибинний показник  $\Pi$  (mm/year):

$$\Pi = \frac{K_m \cdot k}{\gamma} \cdot 10^{-1}, \quad (3)$$

де  $k$  – коефіцієнт перерахунку, h/year;  $\gamma$  – густина металу (для міді  $8,96 \text{ g/cm}^3$ , для алюмінію  $2,69 \text{ g/cm}^3$ ).

Знайдений експериментально глибинний показник корозії порівнювали з розрахованим [8] за формулою

$$\Pi = \Pi_0 (1 + S_1/S_2), \quad (4)$$

де  $\Pi_0$  – глибинний показник корозії алюмінію без контакту з міддю;  $S_1$  – площа зразка алюмінію, що контактує з міддю;  $S_2$  – площа зразка міді, що контактує з алюмінієм.

Струми корозії визначали графоаналітичним методом за поляризаційними кривими [6], отриманими потенціостатом ІРС-Pro з програмним забезпеченням у термостатованій комірці за триелектродною схемою. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний.

**Результати та їх обговорення. Корозійні дослідження.** Швидкості корозії алюмінієвих та мідних зразків у 3% NaCl у 1,5–1,7 рази вищі, ніж у 0,1%, що зумовлене максимальною розчинністю кисню саме в першому розчині. Утворені на поверхні алюмінію пітинги тут глибші і займають більшу площу, ніж у 0,1%-му. Привертає увагу нижча проти алюмінію корозійна тривкість міді, зумовлена концентраційною деполаризацією анодної реакції внаслідок комплексоутворення іонів  $Cl^-$  з одновалентними іонами  $Cu^+$ . Додатковою причиною може бути селективне розчинення алюмінію, виявленого у мідних зразках (табл. 1). Під час контакту з міддю швидкість корозії алюмінію в обох розчинах зростає на 27% (рис. 2).

**Таблиця 1. Поелементний склад поверхневого шару мідних зразків**

Елемент	mass%	at. %
C	6,00	21,70
O	6,24	16,94
Al	1,46	2,34
Cu	86,30	59,01

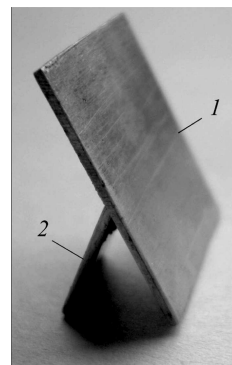


Рис. 1. Зразки для випробувань на контактну корозію: 1 – Al; 2 – Cu.

Fig. 1. Specimens for contact corrosion test: 1 – Al; 2 – Cu.

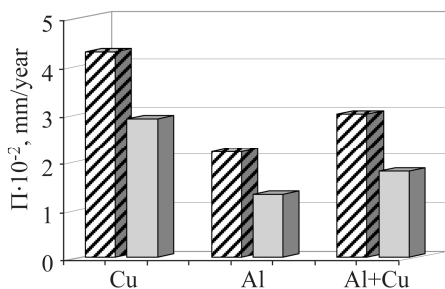


Рис. 2. Швидкість корозії міді, алюмінію та алюмінію в контакті з міддю ( $S_{Al}/S_{Cu} = 1,9$ ) в 3%- (▨) та 0,1%-их (■) розчинах NaCl (час експозиції 168 h, 25°C).

Fig. 2. Corrosion rate of copper, aluminium and aluminium in contact with copper ( $S_{Al}/S_{Cu} = 1.9$ ) in 3% (▨) and 0.1% (■) NaCl solutions (exposure time 168 h, 25°C).

Швидкість контактної корозії міді внаслідок поляризації нижча, ніж її окремих зразків. На їх поверхні після експозиції в 3% NaCl виявили сліди хлоридів та гелеподібні відкладення продуктів контактної корозії алюмінію (рис. 3). Продуктами анодного розчинення алюмінію початково є  $Al^+$  та  $Al^{3+}$ , а в подальшому  $Al^+$ , відновлюючи воду, перетворюється в  $Al^{3+}$ :



Амфотерний гелеподібний гідроксид алюмінію частково може осідати на поверхні міді, де його кількість коливається в межах 1,46... 14,23 mass%.

Зі збільшенням площі алюмінієвих зразків, що контактують з мідними постійної площі, підвищується швидкість їх корозії (рис. 4). Зокрема, швидкість корозії зразка площею 8,52  $cm^2$  в 1,7 рази вища, ніж площею 1,3  $cm^2$ . Характерно, що швидкість корозії міді ( $S_2 = 0,68 cm^2$ ) з ростом площі зразків алюмінію закономірно зменшується і за їх площі 8,52  $cm^2$  практично відсутня, що є результатом повної поляризації мідних зразків.

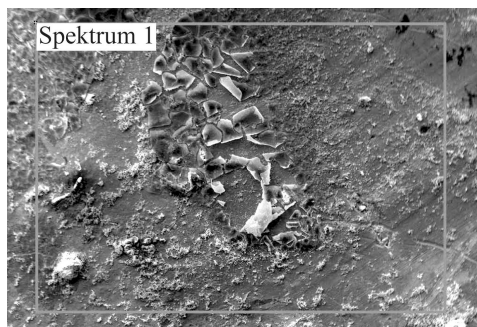


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Відкладення продуктів контактної корозії алюмінію на поверхні міді.

Fig. 3. Scale incrustation of aluminium contact corrosion products on copper surface.

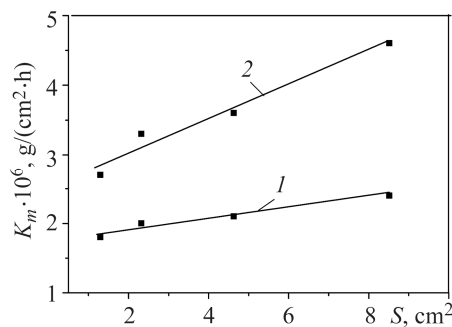


Рис. 4. Fig. 4.

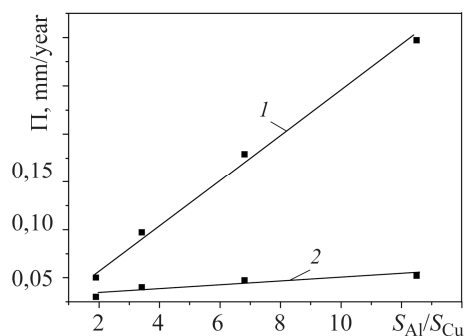
Рис. 4. Залежність швидкості корозії алюмінію (1) та алюмінію в контакті з міддю (2) у 3% NaCl від площі зразків (час випроб 168 h, 25°C).

Fig. 4. Corrosion rate dependence of aluminium (1) and aluminium in contact with copper (2) in 3% NaCl on specimens area (exposure time 168 h, 25°C).

Глибинні показники контактної корозії алюмінію, отримані за масометричними даними та розраховані за формулою (3), помітно відрізняються за суттєвого співвідношення площ зразків алюмінію та міді (рис. 5). Така невідповідність може бути зумовлена тим, що за малої площі мідних зразків продукується недостатня кількість іонів  $Cu^+$  і  $Cu^{2+}$ , здатних помітно впливати на контактну корозію алюмінію.

Рис. 5. Залежність глибинного показника корозії алюмінію в 3% NaCl від співвідношення площ алюмінієвих і мідних зразків: 1 – розрахункова; 2 – експериментальна.

Fig. 5. Dependence of aluminium corrosion deep indicator in 3% NaCl on areas ratio of aluminium and copper samples: 1 – calculating; 2 – experimental.



**Електрохімічні дослідження у 0,1%-му NaCl.** Компромісний потенціал корозії найшвидше встановлюється на мідних зразках в 0,1% NaCl та в цьому ж розчині з додатками 0,8 g/dm<sup>3</sup> інгібіторів: під впливом КОРСОЛУ він зсувається в додатний бік на 39 mV, а під дією ТИС-4 – на 137 mV у від’ємний (рис. 6, криві 3, 4, 8). На зразках алюмінію компромісний потенціал досягає стаціонарних значень через 300 s (0,1% NaCl) та 600 s у присутності обох інгібіторів, зміщуючись під впливом КОРСОЛУ в бік менш від’ємних значень на 23...25 mV, а ТИСу – на 272 mV (рис. 6, криві 1, 2, 7). Компромісний потенціал алюмінію в контакті з міддю в цих розчинах має менш від’ємні значення, ніж сам алюміній (рис. 6, криві 5, 6, 9).

Рис. 6. Встановлення компромісного потенціалу корозії алюмінію (1, 2), міді (3, 4) та алюмінію в контакті з міддю за співвідношення площ  $S_{Al}/S_{Cu} = 1,9$  (5, 6) в 0,1% NaCl (1, 3, 5) та з додатками до нього 0,8 g/dm<sup>3</sup> інгібіторів КОРСОЛ (2, 4, 6) і ТИС-4 (7, 8, 9).

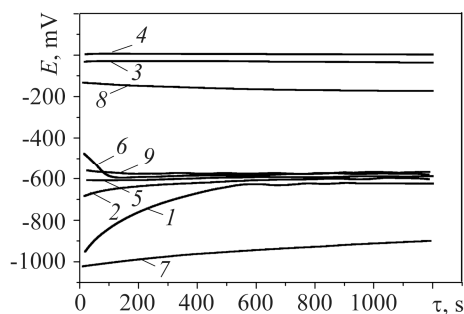


Fig. 6. Determination of compromise corrosion potential of aluminium (1, 2), copper (3, 4) and aluminium in contact with copper at areas ratio  $S_{Al}/S_{Cu} = 1.9$  (5, 6) in 0.1% NaCl (1, 3, 5) and with 0.8 g/dm<sup>3</sup> CORCOL (2, 4, 6), TIS-4 (7, 8, 9) inhibitors additions.

Анодна поляризаційна крива міді в 0,1% NaCl має невелику пасивну ділянку в діапазоні потенціалів +(20...100) mV, яка під впливом КОРСОЛУ зникає. На обох катодних кривих зафіксована область граничних дифузійних струмів, значення яких у фоновому та інгібованому розчинах практично однакові (рис. 7 та табл. 2). Струм корозії під впливом інгібітора зростає в 3,7 рази. Таким чином, інгібітор КОРСОЛ за цієї концентрації не гальмує корозію міді. У присутності інгібітора ТИС-4 поляризаційна крива зміщена в бік від’ємніших потенціалів – (100...500) mV, струм корозії та граничний дифузійний струм вдвічі нижчі, ніж у фоновому та інгібованому КОРСОЛОм розчинах.

Поляризаційні криві алюмінію у фоновому та інгібованих розчинах 0,1% NaCl знаходяться в області від’ємних потенціалів (рис. 7, криві 1, 2, 7). На катодній кривій 1 з’являється невелика ділянка граничного дифузійного струму, яка в присутності інгібіторів зникає (криві 2, 7). Струм корозії в інгібованому КОРСОЛОм середовищі зростає майже на порядок, а константи Тафеля зменшуються (табл. 2), що також вказує на відсутність за цієї концентрації захисного ефекту. Під впливом інгібітора ТИС-4 струм корозії алюмінію порівняно з фоновим розчином зменшується, а константи Тафеля змінюються несуттєво.

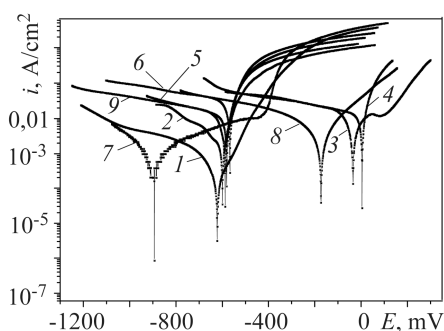


Рис. 7. Поляризаційні криві алюмінію (1, 2), міді (3, 4) та алюмінію в контакті з міддю (5, 6) в 0,1% NaCl (1, 3, 5) і з додатком до нього 0,8 g/dm<sup>3</sup> інгібіторів КОРСОЛ (2, 4, 6) та ТИС-4 (7, 8, 9).

Fig. 7. Polarization curves of aluminium (1, 2), copper (3, 4) and aluminium in contact with copper (5, 6) in 0.1% NaCl (1, 3, 5) and with 0.8 g/dm<sup>3</sup> CORSOL (2, 4, 6) and TIS-4 (7, 8, 9) inhibitors additions.

**Таблиця 2. Електрохімічні характеристики алюмінію, міді та їх контактної пари в 0,1% розчині NaCl і з додатком інгібітора КОРСОЛ (0,8 g/dm<sup>3</sup>)**

Матеріал	Середовище	$-E_{\text{corr}}$ , mV	$i_{\text{corr}} \cdot 10^5$ , A/cm <sup>2</sup>	$i_d \cdot 10^2$ , A/cm <sup>2</sup>	Константи Тафеля, mV	
					$b_c$	$b_a$
Cu	0,1% NaCl	36	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	65	73
Al		623	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	83	88
Al + Cu		588	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	72	68
Cu	0,1% NaCl + КОРСОЛ	+3,2	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	65	65
Al		600	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	65	72
Al + Cu		567	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$	68	70
Cu	0,1% NaCl + ТИС-4	173	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	90	84
Al		895	$1,0 \cdot 10^{-5}$	–	86	88
Al + Cu		580	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	80	72

Поляризаційні криві алюмінію в контакті з міддю проти таких самих алюмінію знаходяться в області менш від'ємних потенціалів (рис. 7, крива 5). Однак контакт спричиняє зростання корозійного та граничного дифузійного струму на порядок і зменшення констант  $b_c$  та  $b_a$  на 19...20 mV. Під впливом КОРСОЛу струм контактної корозії алюмінію порівняно з безконтактною теж збільшується на порядок, константи  $b_c$  та  $b_a$  змінюються незначно, хоча проти неінгібованого середовища струми  $i_{\text{corr}}$ ,  $i_d$  вищі (табл. 2; рис. 7, крива б). Поляризаційні криві контактної пари в присутності інгібітора ТИС-4 теж знаходяться в області від'ємних потенціалів, струм корозії в 2,2 рази нижчий, ніж у фоновому електроліті, граничний дифузійний струм не відрізняється від  $i_d$  у 0,1% NaCl, а константи Тафеля дещо вищі.

Таким чином, у 0,1% розчині NaCl на відміну від водогінної води [8] інгібітор КОРСОЛ за концентрації 0,8 g/dm<sup>3</sup> не захищає мідь, алюміній та ці метали в контакті, а ТИС-4 захищає їх на ~ 50%, а контактну пару – на 60%.

### ВИСНОВКИ

Встановлено, що у гальванічній парі мідь–алюміній швидкість корозії міді в 3%-му розчині NaCl нижча, ніж окремих її компонентів, і зі збільшенням площі алюмінію падає до нуля. З ростом площі зразків алюмінію (за постійної площі мідних) в 6,5 рази швидкість їх корозії підвищується в 1,7 рази. Виявлено невідповідність розрахункових значень швидкості контактної корозії за високих значень співвідношення площ пар алюміній–мідь і експериментальних. Зафіксовано, що поляризаційні криві алюмінію, що контактує з міддю в 0,1%-му розчині NaCl,

зсунути в бік менш від'ємних потенціалів, граничні дифузійні струми та струми корозії на порядок вищі, ніж окремих зразків міді та алюмінію. Інгібітор КОРСОЛ, який задовільно гальмує швидкість корозії міді та алюмінію у водогінній воді, практично не захищає їх, в т. ч. за контакту, у 0,1%-му розчині NaCl, а інгібітор ТИС-4 захищає алюміній, мідь та їх контактну пару на ~ 50...60%.

*РЕЗЮМЕ.* Установлено, что скорость коррозии образцов алюминия и меди в 3%-ом растворе NaCl в 1,5–1,7 раза выше, чем в 0,1%-ом. Выявлено, что скорость коррозии меди, контактирующей с алюминием в 3% NaCl, ниже, нежели отдельных ее образцов, и при увеличении площади алюминия снижается к нулю. С увеличением площади образцов алюминия (при постоянной площади медных) в 6,5 раза скорость его коррозии возрастает в 1,7 раза. Зафиксировано несоответствие рассчитанных значений скорости контактной коррозии алюминия при высоких значениях соотношения площади пар алюминий–медь и экспериментальных. Поляризационные кривые алюминия в контакте с медью в 0,1% NaCl сдвинуты в область менее отрицательных потенциалов, граничные диффузионные токи и токи коррозии на порядок выше, чем отдельных образцов меди и алюминия. Установлено, что ингибитор КОРСОЛ, который удовлетворительно тормозит скорость коррозии меди и алюминия в водооборотной воде, практически не защищает эти металлы, в т. ч. при их контакте, в 0,1% NaCl, а ингибитор ТИС-4 защищает на ~ 50...60%.

*SUMMARY.* It was established that corrosion rates of aluminium and copper specimens in the 3% NaCl solution are in 1.5...1.7 times higher, than in the 0.1% NaCl. Corrosion rate of copper contacting with aluminium in the 3% NaCl solution is lower than corrosion rates of its separate specimens and with the increasing of aluminium area its rate fall down to zero. Increase of the aluminium specimens area (constant copper specimens area) in 6.5 times gives the growth of aluminium corrosion rate in 1.7 times. Non-correspondence of calculation values of aluminium contact corrosion rate at high values of aluminium–copper pairs relationship with experimental data was found. Polarization curves of aluminium in contact with copper in 0.1% NaCl are shifted to the area of less negative potentials, the limiting diffusion currents and corrosion currents are by one order higher than the corresponding currents of separate specimens. It turned out that CORSOL inhibitor, which retards copper and aluminium corrosion rate in water, practically does not protect these metals against corrosion in 0.1% NaCl, and TIS-4 inhibitor protects Al, Cu and Al–Cu contact pair by ~ 50...60%.

1. *Інгібіторний захист системи центрального опалення від корозії та бактеріального забруднення* / З. Слободян, Ж. Коптєва, Л. Маглатюк, Р. Купович // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – Спец. вип. № 4, т. 2. – С. 769–773.
2. *Шрайер Л. Л.* Коррозия: Справ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
3. *Local dissolution phenomena associated with phase (Al<sub>2</sub>CuMg) particles in aluminium alloy 2024-T3* / R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. Mckenzie, and G. L. Zender // J. Electrochem. Soc. – 1997. – **144**. – P. 2621–2628.
4. *Дулицкая Р. А., Фельдман Р. И.* Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1962. – 338 с.
5. *Патент* UA 20906A, МПК7 C23F11/08. Інгібітор корозії та солевідкладення / З. В. Слободян, Д. М. Завербний, В. М. Жовнірчук, М. М. Берьозкін, В. О. Коровкін, Л. А. Маглатюк. – Опубл. 27.02.98; Бюл. № 1.
6. *Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у воді* / З. В. Слободян, Л. А. Маглатюк, Р. В. Купович, Я. М. Хабурський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – **50**, № 5. – С. 58–66.  
(Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water / Z. V. Slobodyan, L. A. Mahlatyuk, R. V. Kupovych, Ya. M. Khaburs'ky // Materials Science. – 2014. – **50**, № 5. – P. 687–697.)
7. *Фокин М. Н., Жигалова К. А.* Методы коррозионных испытаний. – М.: Высш. шк., 1986. – 80 с.
8. *Улиг Г. Г., Ревы Р. У.* Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989. – 454 с.

Одержано 09.02.2017