ВПЛИВ ФОСФАТНО-НІТРАТНОЇ КОМПОЗИЦІЇ НА КОРОЗІЮ МЕХАНІЧНО АКТИВОВАНОЇ ПОВЕРХНІ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ

С. А. КОРНІЙ [1], *І. М. ЗІНЬ* [1,2], *О. П. ХЛОПИК* [1], *М. Б. ТИМУСЬ* [1], *М. Я. ГОЛОВЧУК* [1]

[1] *Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;*

[2] *Люблінський католицький університет ім. Яна Павла II, Польща*

Досліджено захисні властивості фосфатно-нітратної інгібіторної композиції на алюмінієвому сплаві у синтетичному кислому дощі. Композиція має високу протикорозійну ефективність, забезпечуючи за умов відсутності механічного навантаження ступінь захисту металу 96%. Під час механічної активації на поверхні алюмінієвого сплаву в інгібованому корозивному розчині формується захисна плівка з підвищеними захисними властивостями. Композиція є перспективною для захисту від трибокорозійного руйнування конструкцій з алюмінієвих сплавів.

Ключові слова: *алюмінієвий сплав, трибокорозія, інгібіторна композиція, фосфат, нітрат.*

The protective properties of the composition of calcium phosphate and sodium nitrate on aluminium alloy in a synthetic acid rain are studied. It is found that this inhibitory composition has high corrosion-resistant efficiency providing degree of metal protection of 96% with no mechanical loading. During mechanical activation, a protective film with improved protective properties is formed on the surface of the aluminum alloy in the inhibited corrosive solution. The studied composition is promising for protection against the surfaces fracture of aluminum alloys of structures, operating in tribocorrosion conditions.

Keywords: *aluminum alloy, tribocorrosion, inhibitory composition, phosphate, nitrate.*

Вступ. Сплави системи Al–Cu–Mg–Mn (дюралюміни) широко застосовують у різних галузях машинобудування [1]. Вони мають задовільну корозійну тривкість, зумовлену формуванням в атмосферних умовах на їх поверхні бар'єрного оксидного шару [2]. Проте часто конструкції, виготовлені з цих сплавів, експлуатують в умовах корозійної втоми, фретинг- чи трибокорозії, коли поверхнева оксидна плівка механічно пошкоджується і втрачає свої захисні властивості. За таких умов метал прискорено кородує [3]. Одним з найвигідніших методів захисту металевих конструкцій від корозійно-механічного руйнування є застосування інгібіторів, які уповільнюють корозійні процеси, не провокуючи при цьому зношування металу. Декілька інгібіторів різної природи часто поєднують в одній композиції для максимального захисту металу завдяки ефекту синергізму [4–7].

Загальновідомо, що фосфати використовують для захисту від корозії конструкцій з алюмінієвих сплавів у промисловості та транспорті, їх вводять у лакофарбові ґрунтовки для забезпечення корозійної тривкості систем органічних покриттів [8–10]. Наявність у водному розчині навіть невеликої концентрації йонів PO_4^{3-} суттєво зменшує швидкість гідратації оксиду алюмінію внаслідок утворення на його поверхні нерозчинних фосфатних сполук [11]. Однак фосфати як інгібітори корозії діють сповільнено, лише після вивільнення катіонів металу в розчин

Контактна особа: О. П. ХЛОПИК, e-mail: oliahlopuk@gmail.com

[12]. Водночас відомо, що можна підсилити захисну дію фосфату його поєднанням з іншими інгібіторами, зокрема натрію нітратом [4]. Це може бути важливим з погляду підсилення захисної дії фосфатного інгібітора в умовах, коли оксидна плівка на алюмінієвому сплаві механічно пошкоджується. Тому мета роботи – дослідити вплив композиції на основі фосфатного та нітратного інгібіторів на корозію механічно активованої поверхні алюмінієвого сплаву Д16Т.

Методики досліджень. Електрохімічні випробування здійснювали на потенціостаті Gill AC з використанням насиченого хлоридсрібного електрода порівняння Ag/AgCl та платинового допоміжного. Швидкість зміни потенціалу – 1 mV/s. Густину струму корозії визначали екстраполюванням тафелевських ділянок потенціодинамічних поляризаційних кривих [13]. Імпедансні вимірювання здійснювали за потенціалу вільної корозії у діапазоні частот 10000...0,01 Hz. Амплітуда прикладеного сигналу становила 10 mV. Як робочий електрод використовували пластини зі сплаву Д16Т у стані постачання розміром 100×20 mm завтовшки 5 mm. На зразках виокремлювали робочу частину площею 1 cm^2 нанесенням ізоляційного водостійкого лакового покриття.

Механічно активували поверхню металу в корозивному середовищі за умов однонапрямленого руху на установці за схемою тертя “кулька–площина” [14]. Загальне навантаження на кульку становило 1 N, швидкість ковзання індентора – 11 mm/s. Зразки – диски з алюмінієвого сплаву Д16Т діаметром 50 mm. Поверхню зразків послідовно шліфували дрібнодисперсним абразивним папером, доводили до дзеркального блиску за допомогою алмазної пасти та знежирювали ацетоном.

Шорсткість поверхні зразків алюмінієвого сплаву після корозійного зношування вивчали за допомогою профілографа-профілометра “Калибр С-265” (модель 201). Для точного розрахунку топографічних характеристик мікрогеометрії профілів поверхні на основі профілограм використовували комп’ютерну програму Roughness Plot Analyzer [15].

Металографічні дослідження виконували за допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP (Zeiss).

Як корозивне середовище використовували розчин кислого дощу, який імітує атмосферні опади у промислових районах (3,18 mg/l H_2SO_4 + 4,62 mg/l $(NH_4)_2SO_4$ + 3,20 mg/l Na_2SO_4 + 1,58 mg/l HNO_3 + 2,13 mg/l $NaNO_3$ + 8,48 mg/l NaCl) з pH 4,5. Як інгібітори корозії – кальцію гідрофосфат, натрію нітрат та їх композицію [16]. Концентрація інгібіторів у корозивному розчині становила 1 g/l. Всі розчини перемішували на магнітній мішалці та витримували 24 h за кімнатної температури. Після цього їх фільтрували, щоб усунути нерозчинну фракцію.

Результати досліджень та їх обговорення. На рис. 1 наведено поляризаційні криві, одержані на зразках після їх витримки у досліджуваних середовищах. Встановлено, що у початковий період корозійна тривкість сплаву у всіх інгібованих розчинах приблизно однакова. Зі збільшенням тривалості експозиції до 48 h характер кривих дещо змінюється, найменші катодні та анодні струми сплаву спостерігали у середовищі, яке містить кальцію фосфат та натрію нітрат за співвідношень 1:1. Їх окреме використання для інгібування корозії в розчині кислого дощу не дає такого високого захисного ефекту. Можна припустити, що ці два інгібітори підсилюють захисну дію один одного.

Результати екстраполяції тафелевських ділянок поляризаційних кривих алюмінієвого сплаву Д16Т після 48 h витримки в досліджуваних середовищах наведено в таблиці. Виявлено, що після експозиції в корозивному середовищі з композицією струм корозії сплаву Д16Т знаходиться на рівні $4{,}17 \cdot 10^{-5}$ mA/cm^2, що є приблизно на два порядки менше, ніж в контрольному розчині кислого дощу.

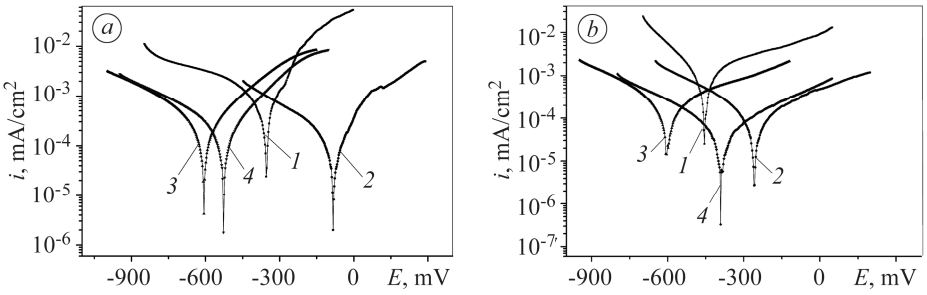


Рис. 1. Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т після 3 (*a*) та 48 h (*b*) експозиції у синтетичному кислому дощі (*1*) із додаванням натрію нітрату (*2*), кальцію фосфату (*3*), кальцію фосфату + натрію нітрату (1:1) (*4*).

Fig. 1. Polarization curves of Д16Т aluminum alloy after 3 (*a*) and 48 h (*b*) of exposure to synthetic acid rain (*1*) with the addition of sodium nitrate (*2*), calcium phosphate (*3*), calcium phosphate + sodium nitrate (1: 1) (*4*).

Струми корозії сплаву Д16Т за експозиції 48 h

Склад розчину	i, mA/cm^2
Кислий дощ	$1{,}08 \cdot 10^{-3}$
Дощ + 1 g/l нітрату Na	$1{,}14 \cdot 10^{-4}$
Дощ + 1 g/l фосфату Ca	$1{,}98 \cdot 10^{-4}$
Дощ + фосфат/нітрат (1:1)	$4{,}17 \cdot 10^{-5}$

Ефективність інгібітора кількісно оцінювали за ступенем захисту від корозії Z, який визначали за формулою

$$Z(\%) = 100(i_0 - i_{\text{corr}})/i_0,$$

де i_0 та i_{corr} – швидкість корозії відповідно у чистому та інгібованому розчинах.

Розрахунки також показали, що спільна дія кальцію фосфату і натрію нітрату ефективніша, ніж кожного компонента окремо. Так, за додавання у розчин 0,5 g/l кальцію фосфату та 0,5 g/l натрію нітрату ступінь захисту алюмінієвого сплаву від корозії 96%, тоді як за окремого використання компонентів він не перевищує 90%.

Сканували поверхню дюралюмінієвого зразка, витриманого упродовж 7 days у досліджуваних розчинах, сфокусованим електронним пучком у режимі відбитих електронів. Це дало можливість отримати інформацію про властивості поверхні та розміщення інтерметалідів. За результатами досліджень виявили присутність пітингів на поверхні сплаву, витриманого в розчині кислого дощу, які зосереджені навколо інтерметалідних включень (рис. 2). Натомість на поверхні сплаву за експозиції в інгібованому композицією розчині такі ураження відсутні. Це вказує на високу інгібувальну здатність цієї синергічної суміші.

До та під час трибокорозійних випробувань зразків сплаву Д16Т записували імпедансні діаграми (рис. 3). Вимірювали за потенціалу корозії. Діаграми подано у вигляді залежностей Боде. Виявлено, що у ненавантаженому стані сплав Д16Т найменш корозійнотривкий у неінгібованому кислому дощі (рис. 3*a*). Тут різниця модулів імпедансу сплаву за частот 0,1 та 1000 Hz ($\Delta Z = Z_{0,1} - Z_{1000}$) дорівнювала $8{,}5 \cdot 10^2$ Ω. Після додавання в кислий дощ 1 g/l натрію нітрату або кальцію фос-

фату ця різниця зросла і становила $4{,}5 \cdot 10^3$ та $1 \cdot 10^4$ Ω, відповідно. За використання для інгібування корозивного розчину суміші фосфатного та нітратного інгібіторів $\Delta Z = 2{,}3 \cdot 10^4$ Ω.

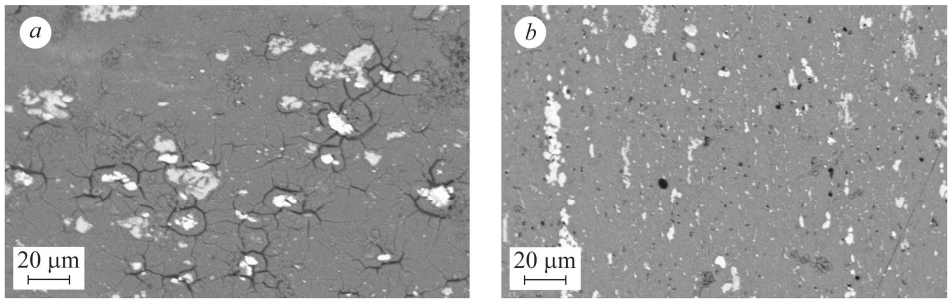


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні алюмінієвого сплаву у відбитих електронах після 7 days витримки в неінгібованому кислому дощі (*a*); у розчині, інгібованому кальцію фосфатом та натрію нітратом (1:1) (*b*).

Fig. 2. Electron microscopic image of the surface of the aluminum alloy in the backscattered electrons after 7 days of exposure to uninhibited acid rain (*a*); in a solution inhibited by calcium phosphate and sodium nitrate (1: 1) (*b*).

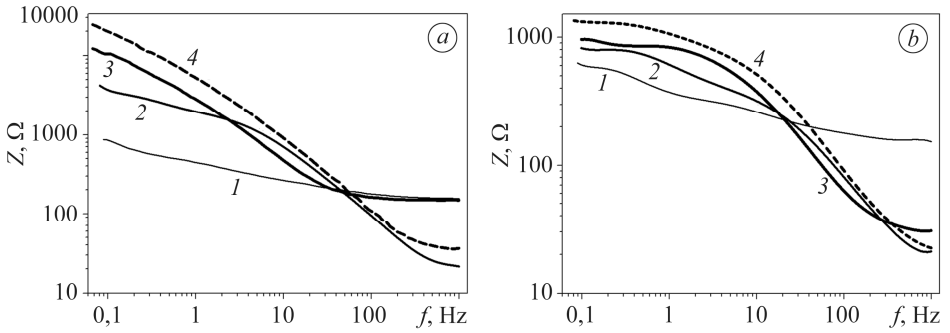


Рис. 3. Імпедансні діаграми Боде алюмінієвого сплаву Д16Т у ненавантаженому стані (*a*) та під час його трибокорозійного навантаження (*b*) у кислому дощі (*1*) та з витяжками: натрію нітрату (*2*), кальцію фосфату (*3*), кальцію фосфату та натрію нітрату (1:1) (*4*).

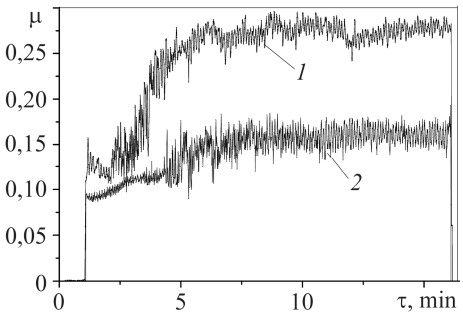
Fig. 3. Bode impedance diagrams of Д16Т aluminum alloy in the unloaded state (*a*) and under its tribocorrosion load (*b*) in acid rain (*1*) and with extract of: sodium nitrate (*2*), calcium phosphate (*3*), calcium phosphate and sodium nitrate (1: 1) (*4*).

Під час прикладання до поверхні алюмінієвого сплаву сталого навантаження його імпедансні залежності у низькочастотній ділянці пологіші (рис. 3*b*). Це свідчить про появу на поверхні зразка в зоні треку зношування електрохімічно активної поверхні металу. Однак параметри імпедансу ΔZ для сплаву Д16Т у кислому дощі, інгібованому сумішшю кальцію фосфату та натрію нітрату (крива *4*), вищі, ніж в інших розчинах, що вказує на швидке відновлення на поверхні металу після механічної активації пасивної плівки з поліпшеними захисними властивостями.

Однонапрямлений рух корундового індентора, навантаженого зусиллям 1 N, у розчині неінгібованого кислого дощу на поверхні сплаву Д16Т супроводжувався збільшенням зносу металу, що підтвердили отримані часові залежності коефіцієнта пари тертя (рис. 4). В інгібованому розчині кислого дощу коефіцієнт тертя у 1,5 рази нижчий, відповідно фосфатно-нітратна плівка має кращі антифрикційні властивості, ніж оксидна.

Рис. 4. Часові залежності коефіцієнта тертя пари корундова кулька–алюмінієвий сплав в неінгібованому корозивному середовищі (*1*) та інгібованому кальцію фосфатом та натрію нітратом (1:1) (*2*).

Fig. 4. Time dependences of friction coefficient of the corundum ball–aluminum alloy pair in uninhibited corrosive medium (*1*) and inhibited by calcium phosphate and sodium nitrate (1:1) (*2*).



Під час тертя цієї трибопари в інгібованому кальцію фосфатом та натрію нітратом розчині профіль поверхні сплаву Д16Т значно однорідніший (рис. 5). Середня висота мікронерівностей (R_a) зменшилася більше ніж на порядок і становила 0,07 μm. Крокові параметри профілю знизилися уп'ятеро. Таким чином, результати профілометрії підтверджують ефективність використання кальцію фосфату та натрію нітрату як інгібітора для запобігання трибокорозійних втрат сплаву Д16Т у середовищі кислого дощу і корелюють із результатами вимірювання коефіцієнта тертя пари сплав Д16Т–корунд у досліджуваних середовищах.

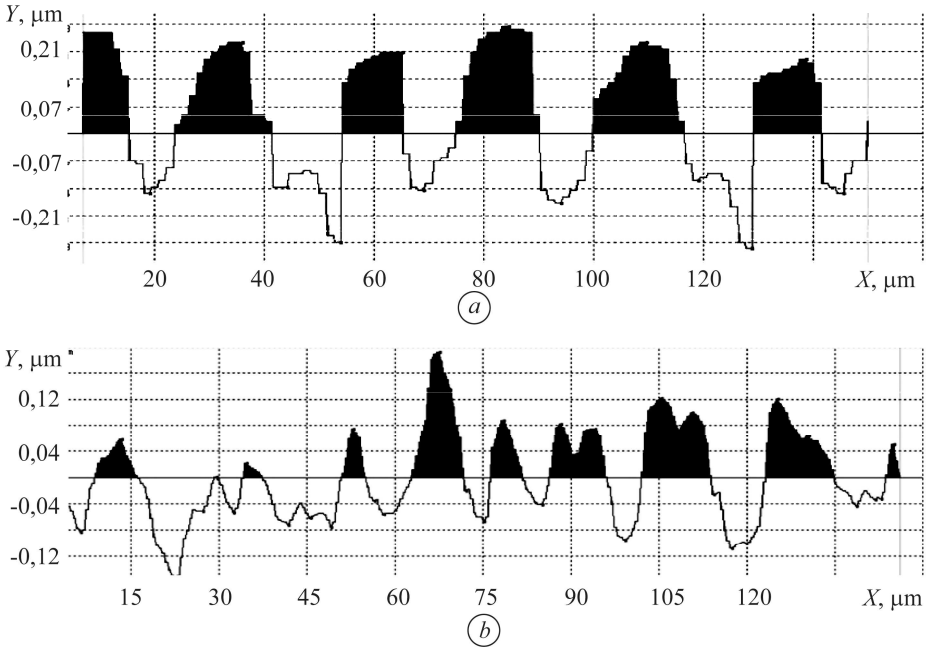


Рис. 5. Результати комп'ютерного опрацювання профілограми поверхні алюмінієвого сплаву після випробувань на трибокорозію в кислому дощі (*a*) та розчині, інгібованому кальцію фосфатом та натрію нітратом (1:1) (*b*).

Fig. 5. Results of computer processing of surface profilograms of the aluminum alloy after tribocorrosion tests in acid rain (*a*) and solution inhibited by calcium phosphate and sodium nitrate (1:1) (*b*).

Кращий захисний ефект, який спостерігаємо за поєднання в одній композиції натрію нітрату та кальцію фосфату, можна пояснити синергічною дією цих інгібіторів на алюмінієвому сплаві. З одного боку, фосфат сприяє утворенню на поверхні сплаву бар'єрної фазової плівки, яка містить алюміній і фосфор. Ця плівка ізолює поверхню металу, перешкоджаючи протіканню катодної реакції та ви-

діленню йонів водню. У праці [17] катодне гальмування корозії металу спостерігали за використання поліфосфатів та ортофосфатів, які містять двовалентні йони Ca^{2+} та Zn^{2+}, і виявили, що за певних умов фосфати діють як катодні інгібітори корозії. З іншого боку, натрію нітрат за своєю характеристикою – сильний інгібітор окиснювальної дії, його присутність у корозивному розчині полегшує пасивацію дюралюмінію та створює умови для формування на його механічно активованій поверхні товстішої оксидної плівки.

ВИСНОВКИ

Досліджено захисні властивості композиції кальцію фосфату та натрію нітрату на поверхні дюралюмінію у корозивному середовищі, яке моделює атмосферні опади у індустріальних районах. Встановлено, що ця інгібіторна композиція виявляє синергізм протикорозійної дії, забезпечуючи ступінь захисту металу 96%. Параметри імпедансу ΔZ для сплаву Д16Т в кислому дощі, інгібованому сумішшю кальцію фосфату та натрію нітрату, у 1,5–2,5 рази вищі, ніж у інших розчинах, що вказує на формування на поверхні металу під час механічної активації корозійнотривкої плівки з підвищеними захисними властивостями. Порівняння коефіцієнтів тертя пари корундова кулька–алюмінієвий сплав Д16Т у контрольному та інгібованих розчинах свідчить, що фосфатно-нітратна плівка має кращі антифрикційні властивості, ніж оксидна і є тривкіша до механічного руйнування.

Отже, досліджувана композиція є перспективною для захисту від руйнування поверхні виробів і конструкцій з алюмінієвих сплавів, які експлуатують в умовах трибокорозії.

1. *Electropolishing* of aluminium in a deep eutectic solvent / A. A. Kityk, V. S. Protsenko, F. I. Danilov, O. V. Kun, and S. A. Korniy // Surf. and Coat. Techn. – 2019. – **375**. – P. 143–149.
2. *Герасимов В. В.* Коррозия алюминия и его сплавов. – М.: Металлургия, 1967. – 114 с.
3. *Contribution* of fretting to the fatigue and corrosion deterioration of a riveted lap joint / K. Lyer, M. Xue, R. Kasinadhuni et al. // Struct. Integ. Ageing Aircraft, ASME. – 1995. – **47**. – P. 35–61.
4. *Al-Borno A., Islam M., and Haleem R.* Synergistic effects observed in nitrite–inorganic phosphate inhibitor blends // Corrosion. –1990. – **45**, № 12. – P. 990–995.
5. *Al-Borno A., Islam M., and Khraishi R.* Multicomponent corrosion inhibitor system for recirculating cooling water systems based on nitrite, molybdate, and inorganic phosphate // Corrosion. – 1989. – **45**, № 12. – P. 970–975.
6. *Synergistic* effect of iodide ions on the corrosion inhibition of steel in 0.5 M H_2SO_4 by new chalcone derivatives / M. Bouklah, B. Hammouti, A. Aouniti, M. Benkaddour, and A. Bouyanzer // Appl. Surf. Sci. – 2006. – **252**. – P. 6236–6242.
7. *Afolabi A. S.* Synergistic inhibition of potassium chromate and sodium nitrite on mild steel in chloride and sulphide media // Leonardo Electronic J. of Practices and Techn. – 2007. – **11**. – P. 143–154.
8. *Захист* від корозії алюмінієвих сплавів інгібувальними пігментами / В. І. Похмурський, Л. Квятковський, І. М. Зінь, С. В. Лайон, Л. М. Білий, М. Б. Ратушна // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – **42**, № 5. – С. 7–11.

   (*Corrosion* protection of aluminum alloys by inhibiting pigments / V. I. Pokhmurs'kyi, L. Kwiatkowski, I. M. Zin', S. B. Lyon, L. M. Bilyi, M. B. Ratushna // Materials Science. – 2006. – **42**, № 5. – P. 573–578.)
9. *Захисні* властивості алкідного покриття, інгібованого комплексним цеолітфосфатним пігментом / І. М. Зінь, С. А. Корній, А. Р. Киця, Л. М. Білий, М.-О. М. Даниляк, П. Я. Лютий // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2020. – **56**, № 2. – С. 135–139.

   (*Protective* properties of alkyd coatings inhibited by complex zeolite-phosphate pigment / I. M. Zin, S. A. Kornii, A. R. Kytsya, L. M. Bilyi, M.-O. M. Danylyak, and P. Ya. Lyutyi // Materials Science. – 2020. – **56**, № 2. – P. 284–289.)
10. *The effect* of electrolyte composition on the plasma electrolyte oxidation and phase composition of oxide ceramic coatings formed on 2024 aluminium alloy / V. M. Posuvailo,

V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, I. V. Koval'chuck, M. M. Student, and B. D. Vasyliv // Archives of Mat. Sci. and Eng. – 2020. – **105**, № 2. – P. 49–55.
11. *The hydration* of barrier oxide films on aluminium and its inhibition by chromate and phosphate ions / H. Konno, S. K. Obayashi, H. Takahashi, and M. Nagayama // Corr. Sci. –1982. – **22**. – P. 913–923.
12. *Liu X. F., Huang S. J., and Gu H. C.* Corrosion protection of an aluminum alloy with nontoxic compound inhibitors in chloride media // Corrosion. – 2002. – **58**. – P. 826–834.
13. *Новий* тип корозійно-активних неметалевих включень та їх вплив на корозію сталі 38ХН3МФА / М. С. Хома, В. А. Винар, О. В. Чорний, Ю. Я. Максішко, В. Р. Івашків, Н. Б. Рацька // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2019. – **55**, № 5. – С. 14–22.

(*New* type of corrosion active nonmetallic in clusions and their in fluence on the corrosion of 38KHN3MFA steel / M. S. Khoma, V. A. Vinar, O. V. Chornyi, Y. Y. Maksishko, V. R. Ivashkiv, N. B. Rats'ka // Materials Science. – 2020. – **55**. – P. 617–624).
14. *Оцінювання* за електродним потенціалом механізму трибокорозії сплаву Д16Т / В. А. Винар, В. І. Похмурський, І. М. Зінь, Х. Б. Василів, О. П. Хлопик // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – **55**, № 5. – С. 123–129.

(*Determination* of the mechanism of tribocorrosion of D16T alloy according to the electrode potential / V. A. Vynar, V. I. Pokhmurskii, I. M. Zin, Kh. B. Vasyliv, O. P. Khlopyk // Materials Science. – 2018. – **53**, № 5. – P. 717–723.)
15. *Комп'ютерний* обробіток профілограм фрикційних поверхонь / В. В. Широков, Л. А. Арендар, Ю. І. Ковальчик, Х. Б. Василів, О. М. Василів // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2005. – **41**, № 1. – С. 93–96.

(*Computer* processing of profilograms of friction surfaces / V. V. Shyrokov, L. A. Arendar, Yu. I. Koval'chyk, Kh. B. Vasyliv, O. M. Vasyliv // Materials Science. – 2005. – **41**. – P. 107–112.)
16. *Хлопик О. П.* Захисні властивості нових екологічно безпечних інгібіторів корозії на свіжоутвореній поверхні алюмінієвих сплавів: дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук. – Львів, 2018. – 138 с.
17. *Zin I. M., Lyon S. B., and. Pokhmurskii V. I.* Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture // Corr. Sci. – 2003. – **45**, № 4. – P. 777–788.

Одержано 19.05.2020