

Олександр БУКЕТ, Ніна БІЛОУСОВА, Олексій АНДРІЙЧУК, Андрій КУШМИРУК

**ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ІОННОГО СКЛАДУ І КОНЦЕНТРАЦІЇ
ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ПОЛЯРИЗАЦІЙНИЙ ОПІР КОРОЗІЇ
АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ**

*Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”*

37, пр. Перемоги, 03056, м. Київ, Україна. E-mail: buket@xtf.kpi.ua

Oleksandr BUKET, Nina BILOUSOVA, Oleksiy ANDRIYCHUK, Andriy KUSHMYRUK

**FEATURES OF THE INFLUENCE OF IONIC COMPOSITION AND
ELECTROLYTE CONCENTRATION ON THE POLARIZATION RESISTANCE OF
ALUMINUM ALLOYS CORROSION**

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”

37, Peremogy Ave., 03056, Kyiv, Ukraine. E-mail: buket@xtf.kpi.ua

ABSTRACT

For corrosion monitoring of metal elements during the operation of the aircraft used corrosion microsensors, which assess the humidity and corrosivity of the air in relation to the material of its structures. In particular, it uses the electrochemical method of polarization resistance for this purpose. The aim of this work is to determine the adequacy of determining the polarization resistance (R_p) of the corrosion process on aluminum alloys D16, D1 and AD1 in aqueous solutions of different cationic anion composition modeling the composition of thin films in atmospheric corrosion. The change in specific R_p in solutions of chlorides, sulphates, nitrates, sodium bicarbonates and potassium was investigated by changing their concentration by 3-5 orders of magnitude. The most important result in the case of the aluminum alloys corrosion is the detection of an anomalous inversion of the correlation between polarization resistance and the concentration of bicarbonates during the transition from sodium cations to potassium. It is established, there is a tendency for the increase of R_p in the NaHCO_3 solution due to the dilution of the electrolyte solution similar for all other solutions of salts. The effect of KHCO_3 , unlike all other salts, shows the opposite tendency for R_p growth with increasing electrolyte concentration. It is found that the corrosivity of sodium salts is several times higher than that of potassium salts. A likely cause of both effects is the known aggression of sodium cation as Lewis acid by the literature, since potassium cation promotes carbon dioxide retention on the surface.

KEY WORDS: *corrosion, polarization resistance, aluminum alloy, corrosivity, aqueous solutions, hydrocarbons, sulfates.*

ВСТУП

Атмосферна корозія алюмінієвих сплавів є основною причиною пошкоджень несучих конструкцій літальних апаратів. На сьогодні для збору інформації стосовно корозійного стану металевих елементів в процесі експлуатації літака застосовують мікросенсори корозії, що оцінюють вологість та корозійну агресивність повітряного середовища по відношенню до матеріалу його конструкцій в умовах утворення вологих плівок. Найчастіше з цією метою використовують електрохімічний метод визначення поляризаційного опору за поляризаційними кривими даними програмного розрахунку коефіцієнтів Тафеля в межах поляризації ± 250 mV [1, 2]. В опублікованих роботах важливою проблемою визнається відповідність поточних даних корозивності повітряного середовища до реальних корозійних пошкоджень з урахуванням місць розташування сенсорів та результатів моделювання польотів, оскільки в підсумку такого моніторингу має аналізуватися реальний корозійний і технічний

стан елементів літака. Як матеріали датчиків поляризаційного опору (R_p) використовують переважно благородні метали та сталь. При цьому, відомостей щодо впливу складу вологого середовища на показники датчиків корозивності за поляризаційним опором обмаль. Тому одним з аспектів всебічного вивчення і вирішення проблем функціональності корозійних сенсорів на основі методу LRP є встановлення адекватності результату визначення поляризаційного опору до дійсної швидкості корозії у заданому середовищі. При цьому необхідно врахувати, що на металах, які пасивуються й утворюють пасивні плівки значної товщини, метод LRP має певні обмеження, пов'язані з омичним опором пасивних шарів. Проблемними є також напівпровідникові властивості цих шарів й утворення подвійного електричного шару в твердій фазі. У значній мірі усунути ці проблеми дозволяє метод гальваностатичної поляризації (ГП), розроблений для розчинів, фізико-математична основа якого дозволяє вимірювати R_p на фоні омичних складових [3]. Проте, за будь-якого метода вимірювання R_p дуже важко встановити його відповідність істинній швидкості корозії методом масометрії внаслідок схильності алюмінієвих сплавів накопичувати на поверхні тверді, частково розчині продукти корозії змінного складу. Тому метою роботи є встановлення адекватності результатів визначення поляризаційного опору (R_p) у водних розчинах різного катіонно-аніонного складу, які моделюють склад тонких плівок в умовах атмосферної корозії, до вірогідної швидкості корозії алюмінієвих сплавів шляхом порівняння власних результатів, одержаних принципово різними методами LRP і ГП, та з наявними літературними даними.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Виходячи з найбільш поширених в авіабудуванні сплавів використали циліндричні електроди зі сплавів Д16Т, Д1Т (діаметром 9,5 mm) і технічний алюміній АД1 (діаметром 8,9 mm) з довжиною робочої частини 40 mm. Поверхню зачищали наждаковим папером середньої зернистості 180WPF та очищували від металевого пилу фільтрувальним папером. Вимірювання R_p починали виключно на свіжоутвореній поверхні, оскільки інакше для сплавів, схильних нарощувати товсті пасивні плівки змінної структури, надто складно досягти рівних стартових умов у дослідах. Знежирення і активацію поверхні не проводили, оскільки виявили здатність продуктів шліфування алюмінієвих сплавів забезпечувати хорошу змочуваність свіжоутвореної поверхні. Досліджуваним середовищем були розчини солей, які можуть бути наявними в повітрі замкнених внутрішніх відсіків літаків за широкого спектру моделей польотів, а саме хлориди, сульфати, карбонати, гідрокарбонати і нітрати натрію та калію в різній комбінації іонів та в широкій області концентрацій від $1,5 \cdot 10^{-1}$ М до $1,5 \cdot 10^{-4}$ М. рН середовища контролювали до та після випробувань. Розчин 3 % NaCl обрали як стандартне середовище корозійних випробувань; розчин Na_2SO_4 – з огляду на відсутність у нього схильності до провокування локальних видів корозії сплавів алюмінію; гідрокарбонати – для оцінки впливу розчиненого CO_2 , що утворюється при згорянні палива у двигунах літака; нітрати – через наявність оксидів NO і NO_2 у вихлопних газах. Корозійну стійкість сплавів алюмінію досліджували індикатором поляризаційного опору P5126 з двоелектродним датчиком, який реєструє миттєві значення R_p з автоматичною компенсацією опору розчину (при гальваностатичній поляризації) та початкової різниці потенціалів між електродами. Також проведено порівняння R_p за ГП та одержаного з поляризаційних кривих у діапазоні поляризації $\pm 0,05$ V від стаціонарного потенціалу зі швидкістю розгортки 1 mV/s.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати дослідження впливу складу алюмінієвих сплавів та водного розчину на питомий поляризаційний опір (R_p , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) корозійного процесу наведені на рис. 1 - 5. Так у 3% хлориді натрію (рис. 1) питомий поляризаційний опір найнижчий з усіх досліджених розчинів, мало змінюється з часом і, відповідно, швидкість корозії найбільша. Для технічного алюмінію АД1 (крива 1) R_p майже вдвічі вищий ніж, на дюралевих сплавах. У сульфатному розчині (рис. 2) R_p поступово зростає з часом і є суттєво вищим порівняно з хлоридним, причому для дюралей характер зміни R_p подібний.

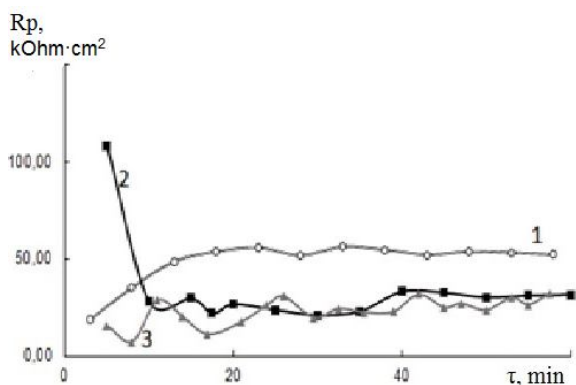


Рис. 1. Зміна R_p алюмінієвих сплавів у розчині 3% NaCl (pH 6,67): 1 – АД1; 2 – Д1Т; 3 – Д16Т.
 Fig. 1. The change in the R_p vs time for alloys in 3% NaCl (pH 6,67): 1 – AD1; 2 – D1T; 3 – D16T.

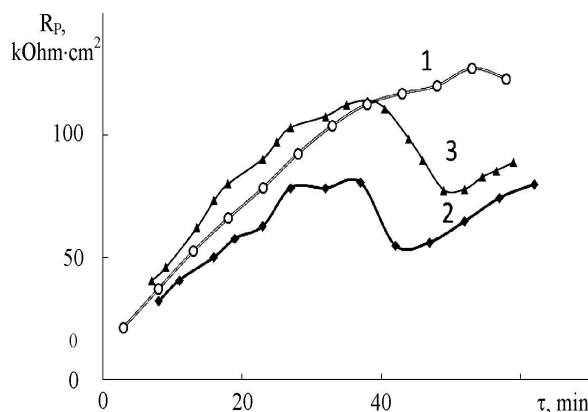


Рис. 2. Зміна R_p алюмінієвих сплавів у розчині 0,15 M Na_2SO_4 (pH 6,95): 1 – АД1; 2 – Д1Т; 3 – Д16Т.
 Fig. 2. The change in the R_p vs time for aluminum alloys in 0,15 M Na_2SO_4 (pH 6,95): 1 – AD1; 2 – D1T; 3 – D16T.

Слід зазначити, що зміна поляризаційного опору у розчині 3% NaCl на поверхні сплавів Д16Т і Д1Т, вкритих пасивними шарами, має значні коливання (в межах декількох десятків kOm), пов'язані з пробоем пасивної плівки [4]. Наявність пробоев під дією хлориду було доведено тим, що мінімальні миттєві значення R_p становили близько 1-2 kOm. Саме такі значення відповідають результатам, одержаним на свіжозачищеній поверхні.

Очікувані є виявлені менший активуючий корозійний вплив сульфатів порівняно з хлоридами (рис. 1 і рис. 2). Це узгоджується з даними для сенсора з електродами із алюмінієвого сплаву 7075 (аналог алюмінієвого сплаву B95), які були одержані методом вимірювання поляризаційного опору за лінійної потенціостатичної поляризації (LPR) та методом імпедансної спектроскопії (EIS) [2]: у розчині 0,1 M Na_2SO_4 зміна питомого R_p на рівні близько 1000 kOm·cm² з часом є незначною, при тому, що у 3,5% NaCl результати були на порядок нижчі і суттєво відрізнялися для різних методів – 50 kOm·cm² для EIS і 100 kOm·cm² для LPR. Крім того, дані методу LPR також мали значні коливання, пов'язані з виникненням локальної корозії [2].

Зменшення концентрації розчинів з їх розведенням виявило очікувану тенденцію до збільшення питомого поляризаційного опору корозії досліджуваних сплавів, що видно на прикладі розчинів сульфатів натрію та калію (рис. 3).

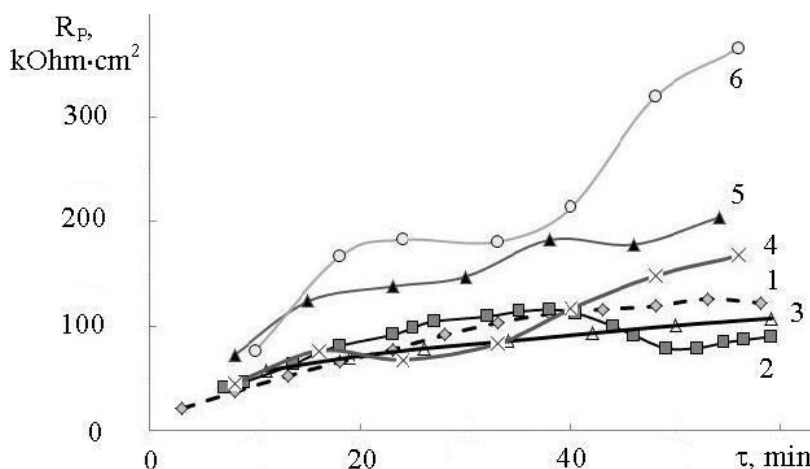


Рис. 3. Зміна R_p алюмінієвих сплавів АД1 (1,3,5) та Д16Т (2,4,6) у розчинах сульфатів: 1,2 - 0,15 M Na_2SO_4 ; 3,4 - 0,15 M K_2SO_4 ; 5,6 - $1,5 \cdot 10^{-4}$ M K_2SO_4 .
 Fig.3. The change in the R_p vs time for aluminum alloys AD1 (1,3,5) and D16T (2,4,6) in sulfate solutions: 1,2 - 0,15 M Na_2SO_4 ; 3,4 - 0,15 M K_2SO_4 ; 5,6 - $1,5 \cdot 10^{-4}$ M K_2SO_4 .

Результати експериментів, не наведених на рисунках, показали також, що розчини нітратів натрію і калію виявляють аналогічну тенденцію до росту поляризаційного опору з розведенням електроліту, причому на різних сплавах тенденція ідентична. При цьому, нітрат-іон сприяє збільшенню відмінностей між кривими зміни R_p у часі при розведенні дослідних розчинів, порівняно з сульфат-іоном (особливо з сульфатом натрію), який нівелює відмінності між кривими внаслідок, в основному, випадкових відхилень результатів. Пояснення потребує додаткових досліджень, оскільки потенційна можливість нітрату відігравати роль інгібітору пасивуючої дії не виглядає достатньою причиною з огляду на близькі значення R_p , одержані в нітратах і сульфатах рівних концентрації. Загалом встановлено, що корозійна агресивність солей натрію є, в середньому, вищою від такої для солей калію в кілька разів.

Вплив концентрації електролітів на зміну R_p найяскравіше виявився у розчинах бікарбонатів натрію та калію. Найважливішим одержаним результатом у випадку корозії сплавів алюмінію є виявлення аномальної інверсії кореляції між поляризаційним опором і концентрацією бікарбонатів при переході від натрію (рис. 4) до калію (рис. 5). Встановлено, що у розчині гідрокарбонату натрію спостерігається аналогічна для всіх інших розчинів солей тенденція до збільшення R_p внаслідок розведення розчину електроліту (рис. 4). При цьому, гідрокарбонат калію на відміну від всіх інших солей демонструє абсолютно протилежну тенденцію до росту R_p з ростом концентрації електроліту (рис. 5). Аналогічні результати одержали на всіх досліджених сплавах алюмінію Д16, Д1 і АД1 за усіх можливих комбінацій з розчинами гідрокарбонатів натрію і калію двох концентрацій 0.15 M та $1.5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$.

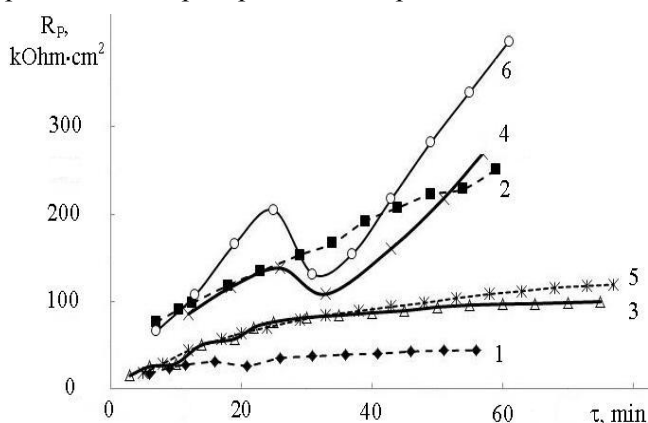


Рис. 4. Вплив концентрації NaHCO_3 на зміну у часі R_p для сплавів АД1 (1,2), Д1Т (3,4); Д16Т(5,6). Концентрації, М: 1,3,5 – 0.15 ; 2,4,6 – $1.5 \cdot 10^{-4}$.
Fig.4. Influence of NaHCO_3 concentration on the R_p change vs time of for alloys AD1 (1,2), D1T(3,4), D16T (5,6). Concentration, M: 1,3,5 – 0.15 ; 2,4,6 – $1.5 \cdot 10^{-4}$.

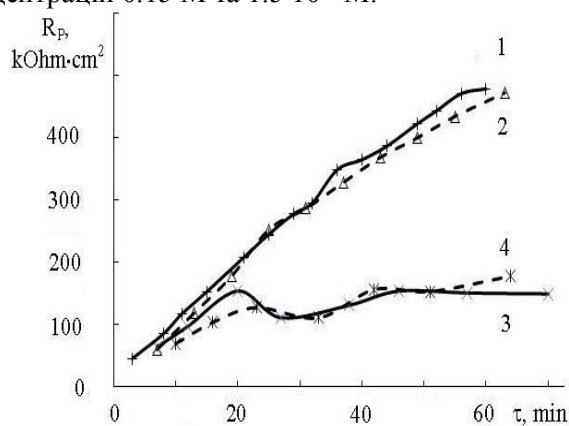


Рис. 5. Вплив концентрації KHCO_3 на зміну у часі R_p для сплаву Д16Т. Концентрації, М: 1,2 – 0.15 ; 3,4 – $1.5 \cdot 10^{-4}$.
Fig. 5. Influence of KHCO_3 concentration on the R_p change vs time of for alloys D16T. Concentration, M: 1,2 – 0.15 ; 3,4 – $1.5 \cdot 10^{-4}$.

Варто відзначити, що визначення поляризаційного пору методом LPR дало ідентичні результати стосовно ustalених у часі значень R_p у розчинах гідрокарбонатів натрію і калію за двох вищеназваних концентрацій. Для цього електрод з досліджуваного сплаву поляризували за класичною триелектродною схемою потенціостатичним способом у діапазоні $\pm 50\text{ mV}$ від стаціонарного потенціалу з кроком 2 mV . На лінійних ділянках катодної і анодної гілок, нахил яких був ідентичний, визначали величини R_p , які не лише підтвердили аномальну поведінку у розчинах KHCO_3 , порівняно з NaHCO_3 , але й кількісно їм відповідали.

Однією з причин могла бути зміна рН розчинів, оскільки при розведенні рН знижувався від рН 8,1 – рН 8,5 до рН 5,95 – рН 6,9. Варто відмітити, що зміна рН в розчинах гідрокарбонатів натрію і калію була близькою. Особливість полягала у тому, що згідно діаграмі Пурбе для алюмінію лінія рН 8 є граничною між утворенням двох форм продуктів корозії: термодинамічно стійкого гідратованого оксиду $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та нестійкого метаалюмінату AlO_2^- , який в подальшому може перетворюватися в гелеподібний тетраоксиалюмінат $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Тобто, на межі метал-розчин у вказаних діапазонах рН можуть постійно відбуватися перетворення продуктів корозії з гідроксокомплексами алюмінію, що надзвичайно ускладнює

інтерпретацію результатів і унеможливило масометрію істинної швидкості корозії. Загалом, виявлена відмінність між KHCO_3 та іншими солями, з огляду на здатність гідрокарбонату до комплексоутворення з іонами важких металів [5], присутніми у досліджених сплавах, або більший осмотичний коефіцієнт калійних солей потребує додаткових досліджень.

Відомо також, що аморфні гелеподібні оксигідрокси, зокрема алюмінію та заліза, мають високі сорбційні властивості [6] і можуть поглинати карбонат-іони з розчину і CO_2 з повітря [7]. Сорбційні властивості розглядаються як поверхневе комплексоутворення з внутрішньо- і зовнішньосферними сорбційними комплексами, що утворюються в межах ПЕШ Гельмгольца. Утворення таких комплексів відбувається шляхом заміщення молекул води в гідратній оболонці поверхневих атомів металу оксигідроксиду. Зовнішньосферні сорбційні комплекси зберігають свої гідратні оболонки. Втім, в реакціях каталітичного синтезу органічних речовин з CO_2 катіон калію виявляє суттєво м'якші властивості кислоти Льюїса порівняно з натрієм [8], що сприяє утриманню CO_2 у зоні реакції. Тому можна припустити, що більша корозійна агресивність натрієвих солей пов'язана саме з їх підвищеною здатністю до електрофільності, яка сприяє окисненню алюмінію. Тоді як за високої концентрації катіонів калію утримання гідрокарбонату на межі поверхня металу-розчин має сприяти деякому інгібуєчому ефекту порівняно з солями натрію.

ВИСНОВКИ

1. Вперше виявлено, що поляризаційний опір корозії алюмінієвих сплавів АД1, Д1Т і Д16Т у водному розчині гідрокарбонату калію росте по мірі збільшення концентрації електроліту. Так, для Д16Т у KHCO_3 при збільшенні концентрації від $1.5 \cdot 10^{-4}$ М до $1.5 \cdot 10^{-1}$ М маємо збільшення поляризаційного опору від 120...200 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ до 450...500 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$, тоді як у NaHCO_3 – зниження від 25 до 2 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Така поведінка повністю протилежна загалом відомому й закономірному зниженню поляризаційного опору при збільшенні концентрації електроліту, що було підтверджено також і в даній роботі для всіх інших розчинів солей незалежно від комбінації катіонів калію й натрію з аніонами гідрокарбонату, хлориду, сульфату і нітрату.

2. За даними поляризаційних кривих та гальваностатичної поляризації (індикатором поляризаційного опору P5126) встановлено, що корозійна агресивність солей натрію є в рази або на порядок вищою від такої для солей калію.

3. Результати визначення поляризаційного опору при гальваностатичній поляризації кількісно співпадають з одержаними методом лінійної потенціостатичної поляризації у діапазоні ± 50 mV та узгоджуються з літературними даними, що можна сприймати як підтвердження адекватності пропонованого метода відносно вірогідної істинної швидкості корозії.

4. Імовірною причиною обох ефектів є відома з літератури більша активність катіону натрію як кислоти Льюїса при тому, що катіон калію сприяє утриманню CO_2 на поверхні поділу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Agarwal V. Smart sensors for structural health monitoring – overview, challenges and advantages // *Sensors & Transducers*. – 2018. – Vol. 221, № 3. – P. 1-8.
2. Philosophy, Fabrication and Characterisation of Thin Metal Foil Corrosion Sensors / A. Wilson and all // *Smart Struc., Dev. and Syst. II*. - SPIE, Bellingham, WA. – 2005. – Vol. 5649. – P. 393-401.
3. Чвірук В.П., Поляков С.Г., Герасименко Ю.С. Електрохімічний моніторинг техногенних середовищ. – К.: „Академперіодика” НАН України, 2007. – 323 с.
4. Applic. of polar. resist. method for the corr. monitor. of Al-alloys / O. Buket, N. Bilousova, N. Chornobtyva, A. Kushmyruk // *Prom. Mater. and Proc. in Appl. Electrochem.* – Kyiv: KNUTD. – 2019 – P. 111-120.
5. Букет О., Ващенко О., Головерса Є. Вплив коорд. сполук Pb на корозію підземних комунікацій // III Міжн. конф. студ., асп., мол. вчен. з хім. та хім.техн. - НТУУ "КПІ", Київ. – 2010. – С. 139.
6. С.И. Печенюк. Исследование сорбционных свойств аморфных оксигидроксидов металлов по отношению к анионам // *Вестник Кольского научного центра РАН*. – 2013. – №3. – С. 20-34.
7. Печенюк С.И., Будникова Н.А. Адсорбция карбонат-ионов оксигидроксидами железа (III) и алюминия // *Вестн. Южно-Урал. гос. универ.* – 2006. – №7. – С. 233-238.
8. Thorson M.R., Siil K. I., Kenis Paul J. A. Effect of Cations on the Electrochemical Conversion of CO_2 to CO // *Journal of Electrochemical Society*. – 2013. – Vol.160, Iss. 1. – P. 69–74.