

УДК 620.193/.199

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД–31

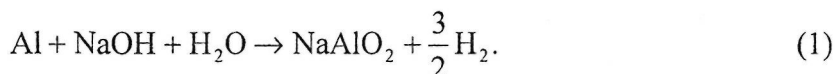
А. С. НЕВЕРОВ, И. В. ПРИХОДЬКО, А. П. ПАВЛЕНКО

*Учреждение образования «Белорусский государственный
университет транспорта», г. Гомель*

Введение

Одним из важнейших условий коррозионного разрушения металлов является наличие агрессивной окружающей среды. Но для различных металлов условия коррозии не идентичны. К примеру, алюминий корродирует в кислотах и щелочах интенсивнее, чем в воде, причем в кислотах скорость коррозии зависит от природы аниона. При использовании серной кислоты для создания кислотной среды скорость коррозии при комнатной температуре минимальна в диапазоне $\text{pH} \geq 4$ [1]. В щелочных растворах скорость коррозии алюминия быстро увеличивается с ростом pH , в отличие от железа и стали, которые в этих средах коррозионностойки [10].

Алюминий не встречается в чистом виде, так как на воздухе он покрывается тонким плотным слоем окиси, предохраняющий металл от коррозии, и эта защитная пленка предохраняет его от растворения в воде. Наличие щелочной среды способствует разрушению оксида алюминия и интенсификации коррозионного процесса с образованием солей алюминиевой кислоты [8]. Причина в том, что Al^{3+} легко реагирует с OH^- с образованием AlO_2^- [9]. Процесс идет по реакции



Эта реакция быстро протекает при комнатной температуре даже в разбавленных растворах щелочей, в то время как аналогичная реакция железа с образованием NaFeO_2 и Na_2FeO_2 происходит в концентрированных щелочах и при высоких температурах.

По этой причине при катодной защите алюминия следует избегать перезащиты, чтобы не допустить разрушения металла в результате концентрирования щелочей на катодной поверхности. Агрессивны по отношению к алюминию известь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и некоторые высокоосновные органические амины (кроме NH_4OH), поэтому на поверхности алюминия при контакте с ними может наблюдаться выделение водорода, что также ведет к разрушению.

Значение алюминия и его сплавов в современной мировой промышленности очень велико. Самое широкое распространение они получили в авиационной, автомобильной промышленности, а также не редки случаи применения сплавов алюминия в быту. Достаточно широко используется алюминиевый сплав АД–31, имеющий достаточно высокую коррозионную стойкость [7], однако ряд внешних факторов может оказать влияние на процесс коррозии сплава.

В данной работе рассмотрено влияние солей жесткости, pH среды и воздействие внешнего электрического потенциала на коррозионное разрушение металла.

Методика испытаний

Коррозионные испытания образцов из алюминиевого сплава АД-31 проводили по ГОСТу 9.913-90 в соответствии с общими требованиями проведения коррозионных испытаний (ГОСТ 9.905-82).

Образцы представляли собой пластины размером приблизительно $30 \times 40 \times 1,6$ мм; площадью 24 см^2 . Испытания проводили в условиях полного погружения в коррозионную среду, представляющую собой дистиллированную воду, требуемое значение pH которой создавали добавлением гидроксида натрия (NaOH). Для испытаний приготавливали растворы с pH = 7; 8; 9; 9,3; 10,3 и 10,5. В раствор с pH = 10,5 добавляли растворимую соль кальция (CaCl_2) для создания определенного значения жесткости ($\text{Ж} = 11,84$ ммоль экв/л).

В каждый раствор помещали по семь маркированных образцов. Образцы с одинаковыми номерами были идентичными по составу, так как были вырезаны из одного и того же листа металла.

Образцы устанавливали вертикально в стеклянный стакан емкостью 500 мл, отделяя их друг от друга стеклянными пластинами, и полностью заливали раствором. Испытания проводили при температуре $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в термощкафу СНОЛ-3,5. Время коррозионных испытаний 16 суток. Через каждые 4 суток образцы извлекали из раствора, высушивали в сушильном шкафу ($t = 105 \text{ }^\circ\text{C}$) до постоянной массы и взвешивали на аналитических весах ВЛР-200 с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г. Для контроля pH использовали цифровой pH-метр марки pH-150M. Структуру поверхности образцов изучали с помощью стереоскопического микроскопа МБС-9 при увеличении $56\times$. Для фиксирования микроструктуры использовали микрофотонасадку МФН-3.

Для исследования коррозии под действием внешнего электрического потенциала были проведены следующие испытания. В электролит погружены два электрода. Один представляет собой прямоугольную пластину из сплава АД-31, а другой – фрагмент латунного крана. Электроды замкнуты на контакты универсального источника питания – УИП 2. Продолжительность испытаний – 1 час при напряжении 100 В.

Результаты испытаний и их обсуждение

Анализ полученных результатов показывает, что для всех образцов за время испытаний (16 суток) наблюдалось изменение массы ($\pm 0,01$ – $0,03$ %). Как показывают рис. 1а–1г (выполненные для образцов № 1 и 7), в средах с pH < 9 масса образцов в процессе испытаний уменьшалась, а в средах с большим pH увеличивалась. Это является свидетельством изменения механизма протекающих коррозионных процессов. Для образцов других серий зависимости аналогичные.

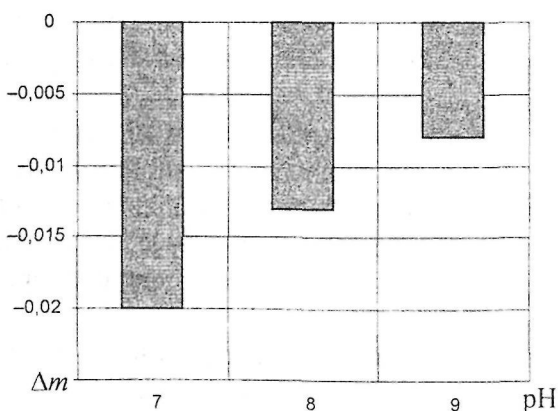


Рис. 1а. Зависимость изменения массы образцов № 1 от pH среды (pH среда < 9)

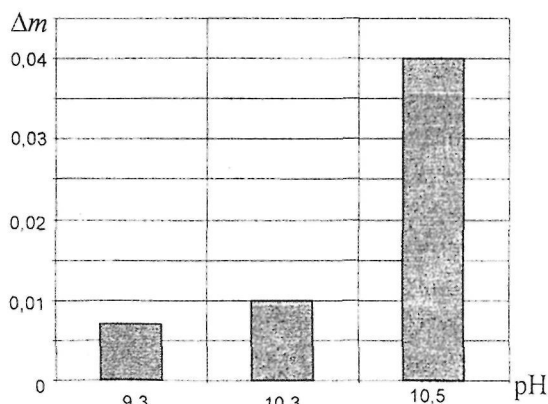


Рис. 1б. Зависимость изменения массы образцов № 1 от pH среды (pH среда > 9)

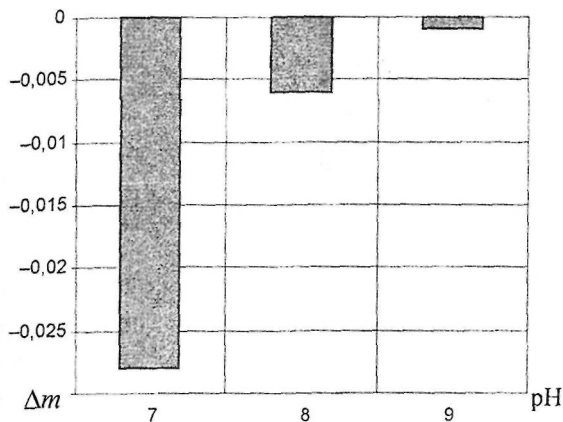


Рис. 1в. Зависимость изменения массы образцов № 7 от рН среды (рН среда < 9)

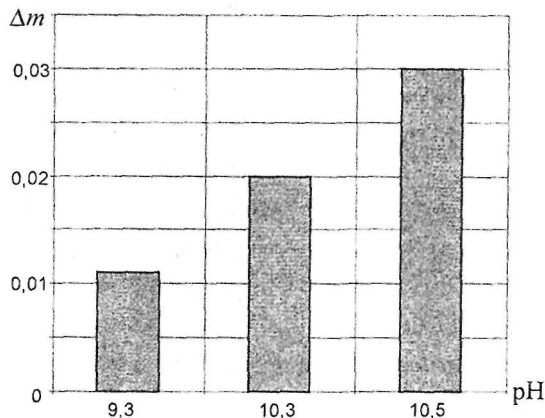


Рис. 1г. Зависимость изменения массы образцов № 7 от рН среды (рН среда > 9)

Результаты исследований проведенных со всеми образцами сведены в общий график, показанный на рис. 2.

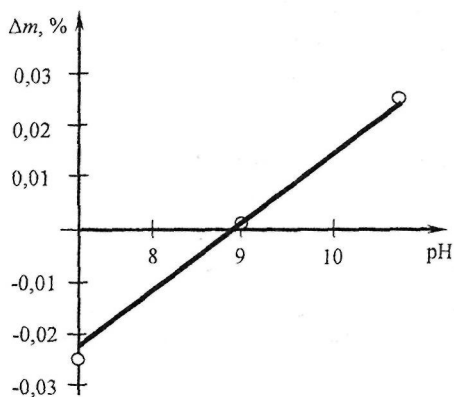


Рис. 2. Схема изменения массы алюминиевых образцов в зависимости от рН среды за время испытаний (16 суток) при температуре среды 60 °С

Визуальное рассмотрение поверхности, а также их микрофотографий подтверждает это предположение. После проведения испытаний при рН менее 9 поверхность образцов практически не отличается от исходной. Она блестящая светлая и на ней не наблюдается следов отложения алюмината натрия. При рН более 9 поверхность усеяна областями, окрашенными в темный цвет, и масса образцов начинает возрастать (рис. 3).

Это соответствует литературным данным [2], согласно которым скорость коррозии алюминия минимальна в диапазоне рН = 4–8,5. В щелочных растворах скорость коррозии увеличивается с ростом рН, так как алюминий легко реагирует с ионами OH^- с образованием AlO_2^- .

Эта реакция быстро протекает уже при комнатной температуре. Образующийся алюминат отлагается на поверхности алюминия и обуславливает увеличение массы образца и изменение цвета его поверхности. Образовавшаяся пленка алюмината оказывает некоторое тормозящее действие на развитие коррозионного процесса.



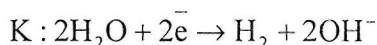
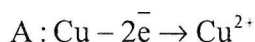
Рис. 3. Поверхность образца после испытаний на выдержку при полном погружении в среде с $\text{pH} > 9$ в течение 16 дней ($T = 60\text{ }^\circ\text{C}$)

В нейтральной среде ($\text{pH} = 7\text{--}8$) преобладает анодное растворение алюминия, проявляющееся весьма незначительно вследствие пассивации алюминия водой. Пассивации способствует растворенный в воде кислород. Содержание его в воде снижается при повышении ее температуры. Поэтому нагревание воды интенсифицирует протекание коррозионных процессов. Характер и величина изменения массы практически одинаковы для всех 7 серий образцов. Максимальная величина ее изменения в зависимости от pH находится в пределах $\pm 0,03\%$, что в расчете на площадь образцов $\sim 25\text{ см}^2$ соответствует скорости коррозии $0,02\text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Это подтверждает содержащиеся в литературе сведения [3] о том, что среди сплавов алюминия сплав АД–31 отличается наибольшей коррозионной стойкостью.

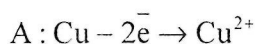
Жесткость воды характеризуется содержанием в растворе ионов кальция Ca^{2+} [4]. Известно, что для таких катионов как калий, натрий, кальций и т. д. коррозионное влияние проявляется незначительно и их агрессивность снижается в приведенной последовательности [5]. Результаты экспериментов показывают, что существенного изменения массы образцов при добавлении солей кальция не наблюдается (рис. 1).

Коррозионный процесс ускоряет присутствие в растворе ионов меди и наличие внешнего электрического потенциала.

В процессе электролиза под действием внешнего электрического потенциала в начальный момент электролит практически не содержит ионов меди, поэтому восстанавливается вода. Образующиеся анионы гидроксила взаимодействуют с единичными катионами меди, затрудняя проникновение их к катоду и восстановление на нем.



В дальнейшем при накоплении в растворе ионов меди они начинают восстанавливаться на катоде, формируя хорошо заметное покрытие.



Наряду с описанными процессами на катоде происходит растворение алюминия в щелочной среде, образующейся при протекании катодного восстановления воды (1).

За счет этой реакции масса алюминиевого катода заметно уменьшается. Наблюдаемое в этом случае появление пузырьков водорода на алюминии подтверждает это предположение.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что масса электродов продолжает изменяться после проведения электролиза и отключения источника электрического напряжения. При этом масса латунного электрода уменьшается только в том случае, если в процессе электролиза он был анодом, а когда он выступает в качестве катода, масса не только не уменьшается, но даже несколько возрастает за счет оседания на электроде продуктов электролиза. Масса алюминиевого электрода также уменьшается при стоянии в электролите, но в значительно меньшей степени. Это можно объяснить тем, что в процессе электролиза с поверхности металла удаляется защитный оксидный слой, препятствующий растворению металла [6]. В связи с инертностью меди оксидный слой на ее поверхности возобновляется очень медленно, а активный алюминий окисляется практически мгновенно. Кроме того, после проведения электролиза поверхность латунного анода фактически покрыта слоем медного порошка за счет преимущественного растворения зерен металла, обогащенных цинком, – избирательная коррозия (рис. 4).

Вследствие этого суммарная площадь поверхности, на которой происходит растворение металла, также очень велика, что и обусловило заметное изменение массы.



Рис. 4. Микрофотографии латунного электрода после проведения электролиза ($U = 100$ В, $\tau = 1$ ч)

Заключение

В данной работе рассмотрено влияние рН среды, присутствие солей жесткости и внешнего потенциала на процесс коррозии алюминиевого сплава АД-31. По результатам анализа экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что рН среды оказывает большое влияние на интенсивность разрушения металла, независимо от того, кислотная она или щелочная. Таким образом, это наиболее оптимальный вариант эксплуатировать изделия из АД-31 в нейтральной или близкой к нейтральной среде. Присутствие солей жесткости не оказывает существенного влияния на коррозионное поведение исследуемых образцов. Анализ воздействия внешнего потенциала показал значительное разрушение исследуемых образцов вследствие электролиза. Таким образом, выявление и устранение коррозионных факторов – один из наиболее эффективных способов продления срока эксплуатации механизмов и оборудования.

Литература

1. Шлугер, М. А. Коррозия и защита металлов / М. А. Шлугер, Ф. Ф. Ажогин, В. А. Ефимов. – Москва : Металлургия, 1981. – 216 с.
2. Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревн. – Ленинград : Химия, 1989. – 456 с.
3. Конструкционные материалы : справочник / Б. Н. Арзамасов [и др.] ; под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. – Москва : Машиностроение, 1990.
4. Неверов, А. С. Коррозия и защита металлов / А. С. Неверов, Д. А. Родченко, М. И. Цырлин. – Минск : Выш. шк., 2007. – 83 с.
5. Тодт, Ф. Коррозия и защита от коррозии : пособие для студентов вузов / Ф. Тодт ; под ред. П. Н. Соколова. – Ленинград : Химия, 1966. – 524 с.
6. Герасименко, А. А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений : справочник / А. А. Герасименко. – Москва : Машиностроение, 1987. – Т. 1. – С. 11.
7. Цыкановский, Е. Ю. Фасадные системы ДИАТ: безопасность и долговечность / Е. Ю. Цыкановский // Конф. по стр-ву. – Режим доступа: <http://www.know-house.ru/dsp/>.
8. Стругацкий, М. К. Общая химия / М. К. Стругацкий, Б. П. Надеинский. – Москва : Высш. шк., 1965. – 237 с.
9. Бык, М. В. Об участии гидроксидных ионов в анодном растворении металлов в водных растворах электролитов / М. В. Бык, Д. А. Ткаленко, Д. М. Ткаленко // Защита металла. – 2004. – № 3. – С. 321–324.
10. Моисеева, Л. С. Влияние величины pH на коррозионное поведение стали в водных средах, содержащих CO₂ / Л. С. Моисеева, Н. С. Рашевская // Журн. прикладной химии. – 2002. – № 10. – С. 1659–1667.

Получено 14.07.2009 г.