

УДК 620.197.3

## ЗАХИСНА ДІЯ ФОСФАТ-НІТРАТНОЇ КОМПОЗИЦІЇ ЗА УМОВ КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНОГО РУЙНУВАННЯ ПОВЕРХНІ ДЮРАЛЮМІНІЮ

Ольга Хлопик<sup>1</sup>, к. т. н., Іван Зінь<sup>1</sup>, д. т. н.,  
 Роман Кузьмінський<sup>2</sup>, д. т. н., Мар'яна Тимусь<sup>1</sup>, к. т. н.  
<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України,  
 вул. Наукова, 5, м. Львів, Україна,  
 e-mail: ivanzin2050@gmail.com  
<sup>2</sup> Львівський національний аграрний університет,  
 вул. Володимира Великого, 1, м. Дубляни, Жовківський р-н,  
 Львівська обл., Україна,  
 e-mail: rkuzminsky@gmail.com

<https://doi.org/10.31734/agroengineering2020.24.115>

**Хлопик О., Зінь І., Кузьмінський Р., Тимусь М. Захисна дія фосфат-нітратної композиції за умов корозійно-механічного руйнування поверхні дюралюмінію**

Досліджували захисну дію фосфат-нітратної інгібіторної композиції за умов корозійно-механічного руйнування поверхні дюралюмінієвого сплаву. Механічну активацію поверхні металу в корозивному середовищі здійснювали на установці однонапрявленого руху за схемою тертя «кулька-площина». Використовували корозивне середовище, яке моделює кислотні атмосферні опади у промислових районах. Методом потенціодинамічної поляризації встановлено, що композиція на основі кальцію фосфату та натрію нітрату виявляє синергізм захисної дії. Ступінь захисту металу від корозії інгібіторною композицією становить 96 %. На поверхні сплаву за експозиції в інгібованому композицією розчині повністю відсутні пітингові ураження. Додавання інгібітора до корозивного розчину в 1,5 раза зменшує коефіцієнт тертя кульки по алюмінієвому сплаві внаслідок утворення стійкої фосфатної плівки в районі доріжки зношування. Композиція може бути перспективною для захисту від руйнування поверхні виробів і конструкцій з алюмінієвих сплавів, що експлуатуються в умовах тертя за одночасного впливу корозивного середовища.

**Ключові слова:** трибокорозія, дюралюміній, фосфатно-нітратна композиція, захисна ефективність.

**Khlopyk O., Zin I., Kuzminskyi R., Tymus M. Protective effect of phosphate-nitrate composition under conditions of corrosion-mechanical destruction of duraluminium surface**

The protective effect of the phosphate-nitrate inhibitory composition under the conditions of corrosion-mechanical destruction of the duralumin alloy surface was investigated. Mechanical activation of the metal surface in a corrosive environment was carried out on the installation of unidirectional motion according to the scheme of friction "ball-plane". In the experiment, the researchers used a corrosive environment that simulated acidic precipitation in industrial areas. The method of potentiodynamic polarization proves that the composition based on calcium phosphate and sodium nitrate shows a synergism of protective action. The degree of metal protection from corrosion due to the inhibitor composition is 96 %. No pitting injuries were observed on the surface of alloy at the exposure to solution inhibited by the composition. The addition of the inhibitor to the corrosive solution 1.5 times reduces the coefficient of the ball friction on the aluminum alloy due to formation of a stable phosphate film in the area of the wear track. The composition can be promising for protection against destruction of the surface of products and structures made of aluminum alloys, operated under conditions of friction and the simultaneous influence of a corrosive environment.

**Key words:** tribocorrosion, duraluminium, phosphate-nitrate composition, protective effectiveness.

**Постановка проблеми.** Сплави системи Al–Cu–Mg – дюралюміні – знайшли широке застосування в різних галузях машинобудування. За звичайних умов поверхня дюралюмінію вкрита тонким шаром оксидної плівки, яка надає йому деякої пасивності та є бар'єром для агресивного впливу середовища [1]. 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 [2]. Застосування інгібіторів є одним із найбільш економічних і поширених методів захисту металів від корозійно-механічного руйнування. Для досягнення синергізму захисної дії часто в одній композиції поєднують декілька інгібіторів різної природи [3–6].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Загальновідомо, що фосфати використовують для захисту від корозії конструкцій з алюмінієвих

сплавів у промисловості та на транспорті, їх вводять у лакофарбові ґрунтовки для забезпечення корозійної тривкості систем органічних покриттів. Наявність у водному розчині навіть невеликої концентрації іонів  $\text{PO}_4^{3-}$  суттєво зменшує швидкість гідратації оксиду алюмінію внаслідок утворення на його поверхні нерозчинних фосфатних сполук [7]. Однак фосфатні інгібітори мають недостатні захисні властивості щодо алюмінієвого сплаву. Водночас відомо, що можна досягти підсилення захисної дії фосфату його поєднанням з натрію нітратом [3]. Це може бути важливим з погляду підсилення захисної дії фосфатного інгібітора в умовах, коли оксидна плівка на алюмінієвому сплаві механічно пошкоджена.

**Постановка завдання.** Мета роботи – дослідити вплив композиції на основі фосфатного та нітратного інгібіторів на корозійно-механічне зношування алюмінієвого сплаву Д16Т.

**Виклад основного матеріалу.** Електрохімічні випробування здійснювали на потенціостаті Gill AC з використанням насиченого хлорид-срібного електрода порівняння Ag/AgCl та платинового допоміжного. Швидкість зміни потенціалу становила 1 мВ/с. Значення густини струму корозії визначали за допомогою тафелевських ділянок екстраполявання потенціодинамічних поляризаційних кривих. Імпедансні вимірювання здійснювали за потенціалу вільної корозії в діапазоні частот 10000...0,01 Гц. Амплітуда прикладеного сигналу становила 10 мВ. Як робочий електрод використовували пластини зі сплаву Д16Т у стані постачання розміром 100×20 мм товщиною 5 мм. На зразках виокремлювали робочу частину площею 1 см<sup>2</sup> нанесенням ізоляційного водостійкого лакового покриття.

Механічну активацію поверхні металу в корозивному середовищі за умов однонапрявленого руху проводили на установці за схемою тертя «кулька-площина». Загальне навантаження на кульку становило 1 Н, швидкість ковзання індентора – 11 мм/с. Застосовували зразки – диски з алюмінієвого сплаву Д16Т діаметром 50 мм. Поверхню зразків послідовно шліфували дрібнодисперсним абразивним папером, доводили до дзеркального блиску за допомогою алмазної пасту та знежирювали ацетоном.

Шорсткість поверхні зразків алюмінієвого сплаву після корозійного зношування вивчали за допомогою профілографа-профілометра «Калібр С-265» (модель 201). Для точного розрахунку топографічних характеристик мікрогеометрії профілів поверхні на основі профілограм використо-

ували комп'ютерну програму Roughness Plot Analyzer [8].

Металографічні дослідження виконували з допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP.

Як корозивне середовище використовували розчин кислого дощу, який імітує атмосферні опади у промислових районах (3,18 мг/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 4,62 мг/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  + 3,20 мг/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 1,58 мг/л  $\text{HNO}_3$  + 2,13 мг/л  $\text{NaNO}_3$  + 8,48 мг/л  $\text{NaCl}$ ) з рН 4,5. Як інгібітори корозії використовували кальцію гідрофосфат, натрію нітрат та їх композицію. Концентрація інгібіторів у корозивному розчині становила 1 г/л. Усі розчини перемішували на магнітній мішалці та витримували 24 год за кімнатної температури. Після цього їх фільтрували, щоб усунути нерозчинну фракцію.

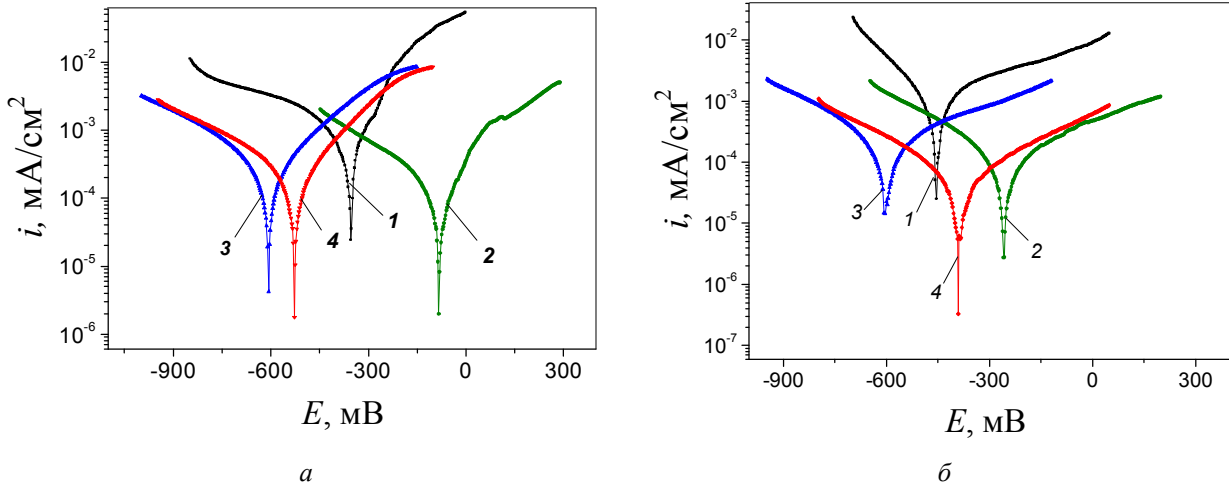
**Результати досліджень.** На рис. 1 наведено поляризаційні криві, одержані на зразках після різної їх витримки в досліджуваних середовищах. Встановлено, що в початковий період корозійна тривкість сплаву у всіх інгібованих розчинах приблизно однакова (рис. 1). Із збільшенням часу експозиції до 48 год характер кривих дещо змінюється, найменші катодні та анодні струми сплаву спостерігали в середовищі, що містить кальцію фосфат та натрію нітрат за співвідношення 1:1 (див. рис. 1). Кальцію фосфат та натрію нітрат, використані окремо для інгібування корозії алюмінієвого сплаву в розчині кислого дощу, не дають такого високого захисного ефекту. Можна припустити, що ці два інгібітори взаємно підсилюють захисну дію один одного.

Результати екстраполяції тафелевських ділянок поляризаційних кривих алюмінієвого сплаву Д16Т після 48 годин витримки в досліджуваних середовищах наведено в таблиці. Виявлено, що композиція кальцію фосфат / натрію нітрат більш ефективно інгібує корозію алюмінієвого сплаву, ніж її компоненти, взяті окремо (див. табл.). Після 48 годин експозиції в корозивному середовищі з цією композицією струм корозії сплаву Д16Т перебуває на рівні  $4,17 \cdot 10^{-5}$  мА/см<sup>2</sup>, що є приблизно на два порядки менше, ніж у контрольному розчині.

Ефективність інгібітора кількісно оцінювали за критерієм ступеня захисту від корозії  $Z$ , що характеризує повноту пригнічення корозії інгібітором, та визначали за формулою

$$Z(\%) = 100(i_0 - i_k)/i_0,$$

де  $i_0$  та  $i_k$  – швидкість корозії відповідно в чистому та інгібованому електролітах.



**Рис. 1.** Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т після 3 годин (а) та 48 годин (б) експозиції: 1 – у синтетичному кислому дощі; із додаванням: 2 – натрію нітрату; 3 – кальцію фосфату; 4 – кальцію фосфату + натрію нітрату (1:1)

**Fig. 1.** Polarization curves of the D16T aluminum alloy after 3 hours (a) and 48 hours (b) of exposure: 1 – in synthetic acid rain; with the addition of: 2 – sodium nitrate; 3 – calcium phosphate; 4 – calcium phosphate + sodium nitrate (1:1)

**Таблиця.** Струми корозії сплаву Д16Т після 48 годин витримки в середовищі

**Table.** Corrosion currents of D16T alloy after 48 hours of exposure in the environment

Склад розчину	$i$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$
Кислий дощ	$1,08 \cdot 10^{-3}$
Дощ + 1 г/л нітрату Na	$1,20 \cdot 10^{-4}$
Дощ + 1 г/л фосфату Ca	$1,98 \cdot 10^{-4}$
Дощ + фосфат/нітрат (1:1)	$4,17 \cdot 10^{-5}$

Розрахунки показали, що спільна дія кальцію фосфату і натрію нітрату ефективніша, ніж кожного компонента окремо. Так, при додаванні до розчину 0,5 г/л кальцію фосфату та 0,5 г/л натрію нітрату рівень захисту становить 96 %, тоді як за окремого використання компонентів їх ступінь захисту забезпечується на 80...88 %.

Сканування поверхні дюралюмінієвого зразка, витриманого впродовж 7 діб у досліджуваних розчинах, здійснювали сфокусованим електронним пучком у режимі відбитих електронів. Це дало змогу отримати інформацію про властивості підповерхневих структур, які розташовані на глибині декількох мікрометрів від сканованої

поверхні. За результатами досліджень виявлено 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.

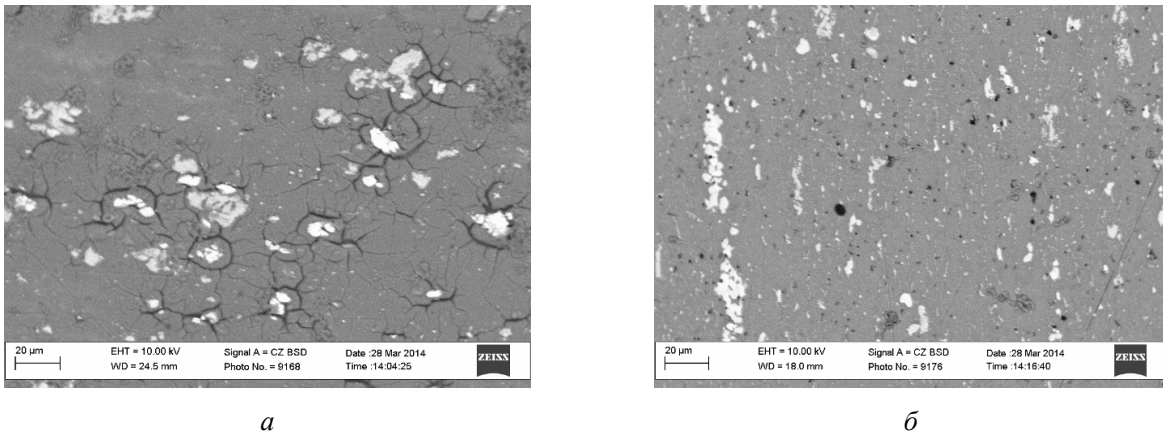
До та під час трибокорозійних випробувань зразків сплаву Д16Т записували імпедансні діаграми (рис. 3). Вимірювання здійснювали за потенцілу корозії. Виявлено, що в невантаженому стані сплав Д16Т найменш корозійнотривкий у неінгібованому кислому дощі (рис. 3, а). Тут різниця модулів імпедансу сплаву за частот 0,1 та 1000 Гц ( $\Delta Z = Z_{0,1} - Z_{1000}$ ) дорівнювала  $8,5 \cdot 10^2 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Після додавання до кислого дощу 1 г/л натрію нітрату або кальцію фосфату ця різниця зростає і становила  $4,5 \cdot 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  та  $1 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$  відповідно. За використання для інгібування корозивного розчину суміші фосфатного та нітратного інгібіторів  $\Delta Z = 1,5 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ .

Під час прикладання до поверхні алюмінієвого сплаву сталого активаційного навантаження його імпедансні залежності у низькочастотній ділянці пологіші (рис. 3, б). Це свідчить про появу на поверхні зразка в зоні треку зношування електрохімічно активної поверхні металу. Однак значення параметра імпедансу  $\Delta Z$  для сплаву

Д16Т в 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 покращеними захисними властивостями.

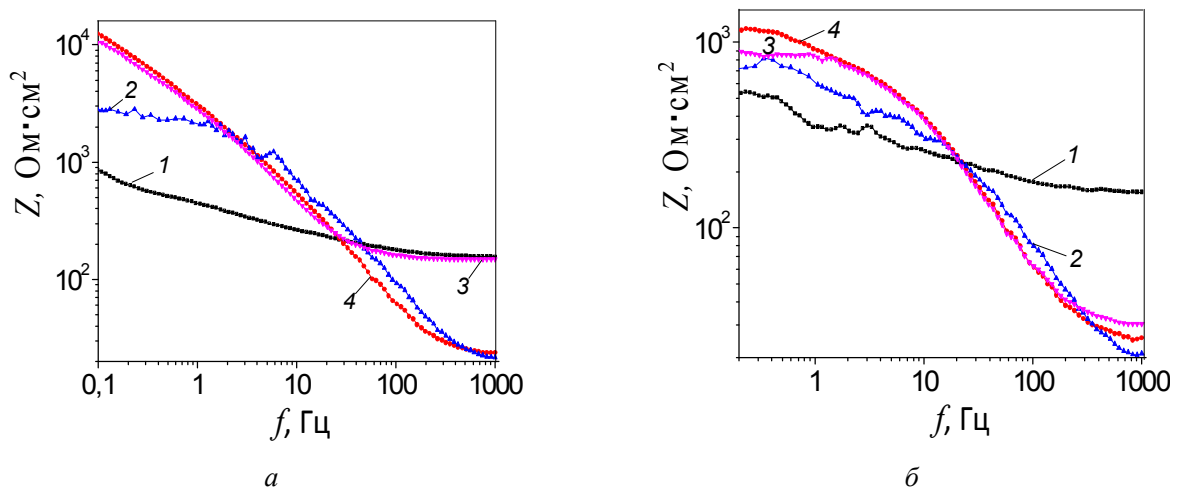
Однонаправлений рух корундового індентора, навантаженого зусиллям 1 Н, у розчині кис-

лого дощу по поверхні сплаву Д16Т супроводжувався збільшенням зносу останнього, що підтвердили отримані результати коефіцієнта пари тертя (рис. 4). В інгібованому розчині кислого дощу коефіцієнт тертя в 1,5 раза нижчий, відповідно фосфатно-нітратна плівка має кращі антифрикційні властивості, ніж оксидна.



**Рис. 2.** Електронно-мікроскопічне зображення поверхні алюмінієвого сплаву у відбитих електронах після 7 діб витримки в:  
*a* – неінгібованому кислому дощі; *б* – у розчині, інгібованому кальцієм фосфатом та натрієм нітратом (1:1)

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



**Рис. 3.** Імпедансні діаграми алюмінієвого сплаву Д16Т у ненавантаженому стані (*a*) та під час його трибокорозійного навантаження (*б*):

1 – у кислому дощі і з витяжками; 2 – натрію нітрату;

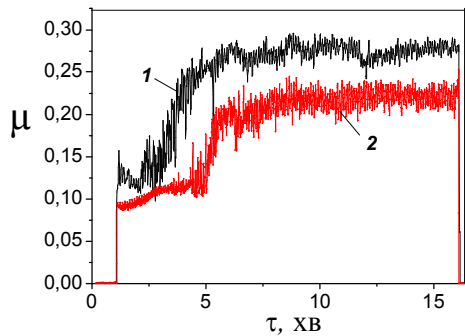
3 – кальцію фосфату; 4 – кальцію фосфату та натрію нітрату (1:1)

**Fig. 3.** Impedance diagrams of D16T aluminum alloy in the unloaded state (*a*) and during its tribocorrosion load (*б*): 1 – in acid rain and extracts; 2 – sodium nitrate; 3 – calcium phosphate; 4 – calcium phosphate and sodium nitrate (1:1)

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 мкм. Крокові параметри профілю знизилися у п'ятеро. Таким чином, дані профілометрії підтверджують ефективність використання кальцію фосфату та натрію нітрату як інгібітора для запобігання трибокорозійним втратам сплаву Д16Т в середовищі кислого дощу і корелюють із результатами вимірювання коефіцієнта

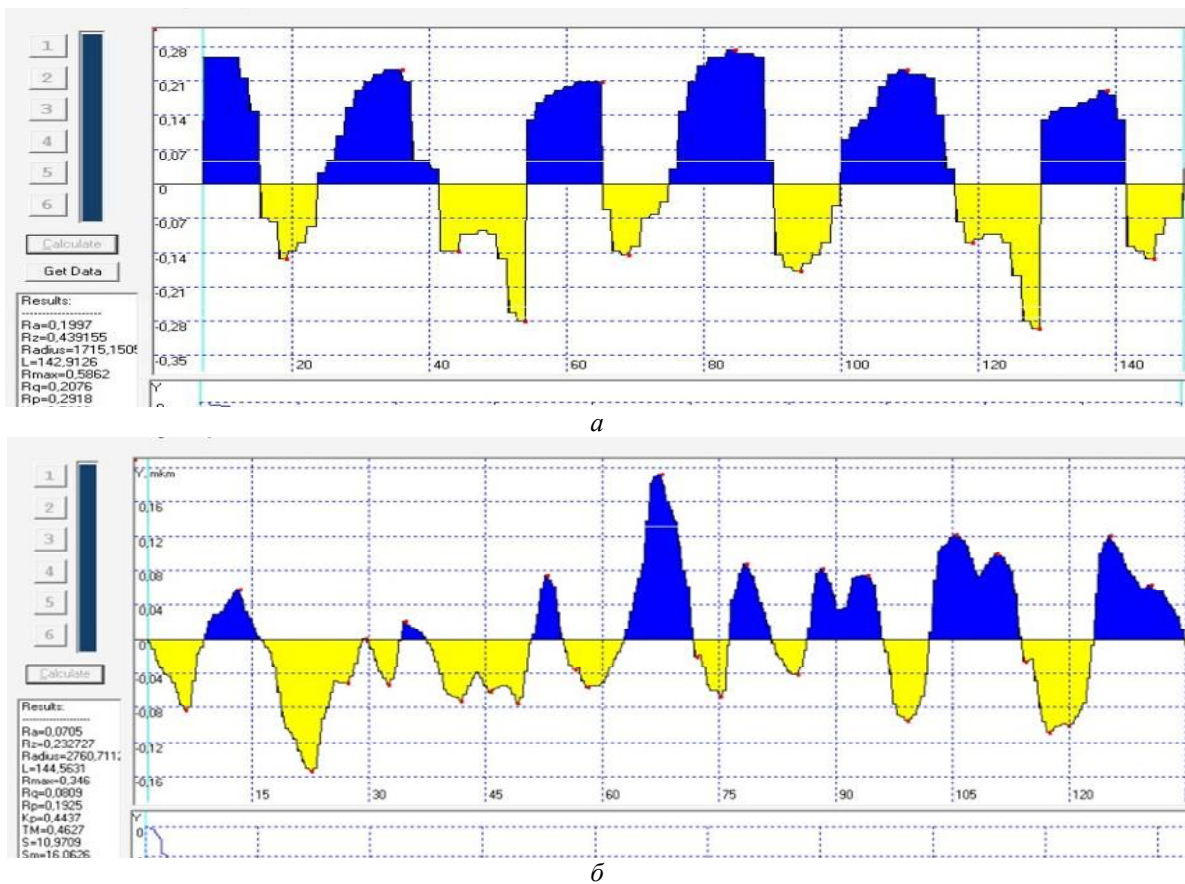
тертя пари сплав Д16Т/корунд у середовищах.

Підвищений захисний ефект, що спостерігається 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, що містить алюміній і фосфор. Ця плівка ізолює поверхню металу, перешкоджаючи протіканню катодної реакції та виділенню іонів водню. Останнє призводить до гальмування катодного процесу.



**Рис. 4.** Залежність коефіцієнта тертя пари «корундова кулька – алюмінієвий сплав» від часу ковзання в: 1 – неінгібованому корозивному середовищі; 2 – інгібованому кальцію фосфатом та натрію нітратом (1:1)

**Fig. 4.** Dependence of the coefficient of steam friction "corundum ball - aluminum alloy" from the time of sliding in: 1 – uninhibited corrosive environment; 2 – inhibited calcium phosphate and sodium nitrate (1:1)



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

**Fig. 5.** Results of the computer analysis of the profilograms of the aluminum alloy surface after testing for tribo-corrosion in: *a* – acid rain; *б* – solution inhibited by calcium phosphate and sodium nitrate (1:1)

У роботі [9] катодне гальмування спостерігали з використанням поліфосфатів та ортофосфатів, що містять двовалентні іони  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ . Автори 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 окисної плівки.

**Висновки.** Досліджено захисні властивості композиції кальцію фосфату та натрію нітрату на поверхні дюралюмінію в середовищі, яке моделює промислові атмосферні опади. Встановлено, що інгібувальна композиція на основі кальцію фосфату та натрію нітрату виявляє синергізм захисної дії (ступінь захисту становить 96 %) та є перспективною для захисту від руйнування поверхні виробів і конструкцій з алюмінієвих сплавів, що експлуатуються в умовах тертя за впливу корозивного середовища.

#### Бібліографічний список

1. Герасимов В. В. Коррозия алюминия и его сплавов. Москва: Металлургия, 1967. 113 с.
2. Lyer K., Xue M., Kasinadhuni R. Contribution of fretting to the fatigue and corrosion deterioration of a riveted lap joint. *ASME: Struct. Integ. Ageing Aircraft*. 1995. 47. P. 35–61.
3. Al-Borno A., Islam M., Haleem R. Synergistic Effects Observed in Nitrite—Inorganic Phosphate Inhibitor Blends. *Corrosion*. 1985. Vol. 45, issue 12. P. 990–995.
4. Al-Borno A., Islam M., Khraishi R. Multicomponent Corrosion Inhibitor System for Recirculating Cooling Water Systems Based on Nitrite, Molybdate, and Inorganic Phosphate. *Corrosion*. 1989. Vol. 45, No. 12. P. 970–975.
5. Synergistic Effect of Iodide Ions on the Corrosion Inhibition of Steel in 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  by New Chalcone Derivatives / M. Bouklah, B. Hammouti, A. Aouniti, M. Benkaddour, A. Bouyanzer. *Applied Surface Science*. 2006. 252. P. 6236–6242.
6. Afolabi A. S. Synergistic inhibition of potassium chromate and sodium nitrite on mild steel in chloride and sulphide media. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*. 2007. 6(11). P. 143–154.
7. The hydration of barrier oxide films on aluminium and its inhibition by chromate and phosphate ions / H. Konno, S. K. Obayashi, H. Takahashi, M. Nagayama. *Corrosion Science*. 1982. Vol. 22. P. 913–923.
8. Комп'ютерний обробіток профілограм фрикційних поверхонь / В. В. Широков, Л. А. Арндар, Ю. І. Ковальчик, Х. Б. Василів, О. М. Василів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2005. № 1. С. 93–96.
9. Zin I. M., Lyon S. B., Pokhmurskii V. I. Corrosion control of galvanized steel using a phosphate/calcium ion inhibitor mixture. *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45, No. 4. P. 777–788.

Стаття надійшла 20.11.2020