

УДК 621.357

В. Д. Калугін¹, д.х.н., професор, проф. каф. (ORCID 0000-0002-6899-1010)

М. В. Кустов¹, д.т.н., доцент, заст. нач. каф. (ORCID 0000-0002-6960-6399)

В. В. Тютюнник¹, д.т.н., с.н.с., нач. каф. (ORCID 0000-0001-5394-6367)

М. А. Чиркіна¹, к.т.н., доц. каф. (ORCID 0000-0002-2060-9142)

О. В. Сидоренко², к.т.н., доцент, доц. каф. (ORCID 0000-0002-5318-6377)

¹Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна

²Харківський національний педагогічний університет імені Г. С. Сковороди, Харків, Україна

КОРОЗИЙНЕ РУЙНУВАННЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ ЇХ В РЯТУВАЛЬНИХ ПРИБЛАДАХ

Представлені експериментальні результати корозійно-електрохімічного руйнування сплавів алюмінію (АД-0 та АМЦ) в розчинах різного складу в залежності від рН, наявності окислювача (Ох), відновника (Red), поверхнево-активних речовин (ПАР), в умовах конвективного та гідродинамічного режимів масопереносу реагентів та продуктів в міжфазному шарі. Встановлено вплив часу, температури середовища і концентрації компонентів на $V_{кор.}$, представлено механізми корозійно-електрохімічного руйнування сплавів алюмінію в широкому діапазоні кислотності розчинів корозійних засобів (рН=0–14) в конвективному та гідродинамічному режимах. Контроль корозійного руйнування сплавів у кислих розчинах (рН = 0–7) має дифузійну природу, а в області лужного середовища (рН = 7–14) – хімічну природу (за рахунок комплексоутворення). Досліджено характер кінетичних залежностей процесу розчинення АІ-сплавів в розчинах різної кислотності, з різними окисниками і лігандами. Встановлено ефект періодичної реалізації корозійно-електрохімічного руйнування АІ-сплавів в режимі гідродинамічного масопереносу, який супроводжується періодичним змінням концентрації Ох та інших компонентів розчину під час процесу. За допомогою гравіметричних досліджень (ГМД) та методу динамічної вольтамперометрії (ДВАМ) отримані результати, на базі яких розраховані кінетичні параметри процесу корозійно-електрохімічного руйнування алюмінієвмістних конструкційних матеріалів, які в динаміці добре співвідносяться між собою. Надані рекомендації по використанню цих сплавів в конструкціях і пристроях різного призначення з метою продовження їх експлуатаційного ресурсу.

Ключові слова: алюмінієві сплави, корозійно-електрохімічне розчинення, конвективний та гідродинамічний режими, розчини різного складу, рН, швидкість розчинення, гравіметрія, динамічна вольтамперометрія, порівняльний аналіз кінетичних параметрів

1. Вступ

В аварійно-рятувальному обладнанні широко використовуються конструкційні матеріали на основі сплавів алюмінію. Їх довговічність та граничний ресурс використання визначений відповідно до середовища, в якому вони використовуються. Однак при експлуатації різноманітних насосів та приладів на аварійно-рятувальній техніці виникають випадки раптового руйнування конструкційних матеріалів цих насосів значно раніше, ніж встановлений експлуатаційний ресурс. Причиною цього є корозійні процеси алюмінієвих сплавів в гідродинамічному режимі експлуатації обладнання, який зазвичай не враховується при визначенні довговічності обладнання. Особливістю гідродинамічної корозії є суттєве збільшення впливу хімічного складу рідини, що перекачується. Між тим, механізм корозійно-електрохімічного руйнування металів і сплавів в кризових умовах (аварії, техногенні і природні надзвичайні ситуації) вивчено цілком недостатньо, особливо в умовах, коли ці матеріали вживаються в якості конструкційних матеріалів насосів, розпилувачів та ін. для ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій [1]. У цьому випадку виникає

необхідність дослідження конструкційних матеріалів на корозійно-електрохімічну стійкість в умовах високих температур та агресивного середовища різного хімічного складу. Виходячи з цього, актуальною проблемою, що підлягає вирішенню, є завчасне руйнування аварійно-рятувального обладнання в умовах гідродинамічного режиму експлуатації та невідповідність прогнозованого терміну експлуатації цього обладнання реальному терміну придатності.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Корозійні процеси традиційно вивчаються в умовах конвективного масопереносу [2]. Раніше нами встановлені ефекти значного зниження швидкості хімічного відновлення металів і проведено аналіз зміни кінетичних і енергетичних чинників електрохімічних процесів в умовах гідродинамічного масопереносу [3], але особливості процесів корозії сплавів алюмінію в різних режимах масопереносу реагентів і продуктів в міжфазному шарі невстановлені. Принципово нові результати кінетики корозійно-електрохімічного розчинення сплавів алюмінію в розчинах різної природи і технологічних параметрів процесу отримані в умовах конвективного і гідродинамічного масопереносу реагентів і продуктів в міжфазному шарі [4]. Гідродинамічний режим масопереносу найдостовірніше кількісно характеризує транспорт реагентів і продуктів корозії металу в рідкому середовищі в транспортних каналах, що забезпечують подання розчинів гасіння, і хімічні процеси взаємодії компонентів середовища з матеріалом транспортного каналу.

Вплив складу розчину і параметрів режиму процесу електрохімічного розчинення алюмінію і його сплавів досі вивчений недостатньо, оскільки при аналізі характеру різних залежностей, наприклад: $V_{Al} - \tau$ (швидкість розчинення Al) – τ (час), $V_{Al} - t$ (температура), $V_{Al} - \omega$ (кутова швидкість обертання зразка) в умовах простого або комплексного складу розчину потрібно нові уточнення і нові підходи, які будуть достатні для упевненого формулювання природи фізико-хімічних процесів на межі метал/розчин [5]. При цьому необхідно відмітити, що в літературі існують фундаментальні дані про залежність потенціалів металів (E_{Me}), швидкості розчинення ($V_{розч.}$) і інших характеристик від рН середовища і концентрації різних компонентів [6], які отримані в умовах природного, конвективного (не перемішування розчини) режиму, але для гідродинамічного режиму цих даних недостатньо.

Вивчення впливу складу розчину на величину швидкості і стабільності електрохімічні процеси при хімічному розчиненні алюмінію і його сплавів залишається актуальним напрямом в фізичній хімії і матеріалознавстві [7]. Існують фундаментальні дані про залежність їх характеристик від середовища [8], які отримані в умовах природного, конвективного (неперемішуваного розчину) режиму. Проте цих даних недостатньо для створення загальної картини про природу процесів, що відбуваються при розчиненні Al-сплавів і інших металів. Тому у разі гравіметричних досліджень (ГМД) процесів розчинення нами запропоновано прискорити дифузійну складову процесу доставки молекул окисника в реакційну зону (гідродинамічний режим), а для управління (інтенсифікації) процесу розчинення використати різні окисники, активатори і інгібітори [9]. Виходячи з цього актуальним є встановлення кінетичних залежностей розчинення алюмінієвих

сплавів у водних розчинах різної кислотності, з різними окисниками і лігандами залежно від різних технологічних параметрів.

3. Мета та завдання дослідження

Мета роботи полягала у встановленні швидкості корозійно-електрохімічного руйнування алюмінійвмісних конструкційних елементів аварійно-рятувального обладнання при різних компонентах середовища та режимах роботи.

Для досягнення визначеної мети було поставлено та вирішено наступні завдання:

1) дослідити вплив складу розчинів (рН, концентрації активаторів, окисників, ПАВ-спиртів) на швидкість розчинення сплавів алюмінію (V) при різних швидкостях обертання зразка (ω) для встановлення специфіки впливу природи компонентів розчинів на характер розчинення сплавів алюмінію в умовах конвективного і гідродинамічного масопереносу в міжфазному шарі;

2) порівняти результати розрахунку кінетичних параметрів корозійно-електрохімічного розчинення сплавів за результатами ДВАМ та ГМД в умовах конвекції для встановлення уявлень, які розкривають механізм реакції Al-сплавів на межі метал-розчин в умовах гідродинамічного режиму в широкому діапазоні рН розчинів.

4. Матеріали та методи дослідження швидкості корозійно-електрохімічного руйнування

Для гравіметричних досліджень (ГМД) розчинення сплавів алюмінію використовували циліндричні зразки з розмірами (мм): $d=8,0$; $l=110,0$. Зразки занурювали в робочі розчини при заданій швидкості обертання ($\omega = 0-1500$ об/хв). рН вимірювали за допомогою рН - 150 МК з електродом ЭСК- 10603.

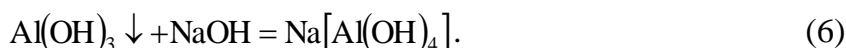
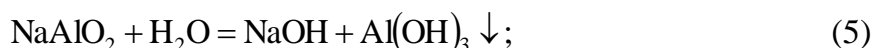
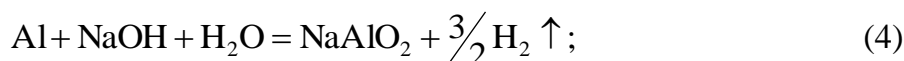
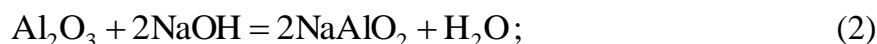
Електрохімічні дослідження в режимі ДВАМ виконані на потенціостаті П-5827 з електронним реєстратором КСП-4. Електрод порівняння – каломельний. Обробку Al-електродів перед вимірами проводили за методиками [10]. Відносна похибка графоаналітичних розрахунків кінетичних параметрів корозійно-електрохімічного розчинення Al ($i_{кор.}^0$, $i_{кор.}$) для 5 – 6 вимірів в однакових умовах досвіду складала не більше 1,5 – 2,0 %. Розчини для досліджень готували об'ємним методом, з реактивів кваліфікації "хч" або "чда", на бідистильованій воді (питома електропровідність H_2O не більше $2 \cdot 10^{-6} \text{ Sm} \cdot \text{cm}^{-1}$).

5. Дослідження впливу складу розчинів на швидкість розчинення сплавів алюмінію

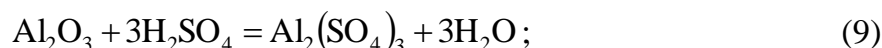
Реакції хімічного розчинення Al-сплавів у досліджуємих середовищах досить складні, оскільки алюміній є термодинамічно нестійким, дуже активним металом. Вже при контакті з O_2 повітря на поверхні формується дуже стійка в корозійному відношенні плівка Al_2O_3 , яка при взаємодії з розчинами $H_2O+NaOH$ утворює оксоалюмінат натрію. Останній в лужному водному середовищі взаємодіє до утворення луку і нерозчинного гідроксиду Al. Ці процеси протікають досить швидко, але вирішального впливу на швидкість розчинення Al не чинять, оскільки плівки Al_2O_3 мають малу товщину ($0,1 - 0,9 \cdot 10^{-6}$ м) і дуже малу масу.

Після розчинення Al_2O_3 -плівки починається другий активний процес

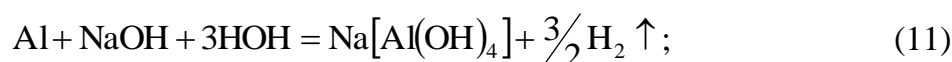
окислення Al за рахунок Ox-Red реакції окислення металу у присутності лугу через стадії утворення NaAlO_2 , його гідроліз до $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ і подальше розчинення осаду за рахунок комплексоутворення до $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$. Обидва етапи розчинення Al описуються 6-ма рівняннями реакцій:



У системі контактного витіснення (розчини з добавками Cu^{2+}) можливі наступні стадійні реакції. Спочатку руйнується первинна оксидна плівка по рівняннях (7)–(9), потім йде контактний обмін по рівнянню (10):



Оскільки явище розчинення Al_2O_3 -плівки призводить до утворення розчинних продуктів у малій кількості і не викликає ефектів гальмування процесу розчинення матеріалу, то приведену вище схему реакцій з 10-ти рівнянь можна істотно спростити і звести до елементарних рівнянь типу:



Уявлення про корозію сплавів в різних режимах можна скласти за результатами аналізу залежностей $V - \text{pH}$ для АД- 0 (рис. 1) і АМЦ (рис. 2), побудованих для 46 розчинів різної хімічної природи.

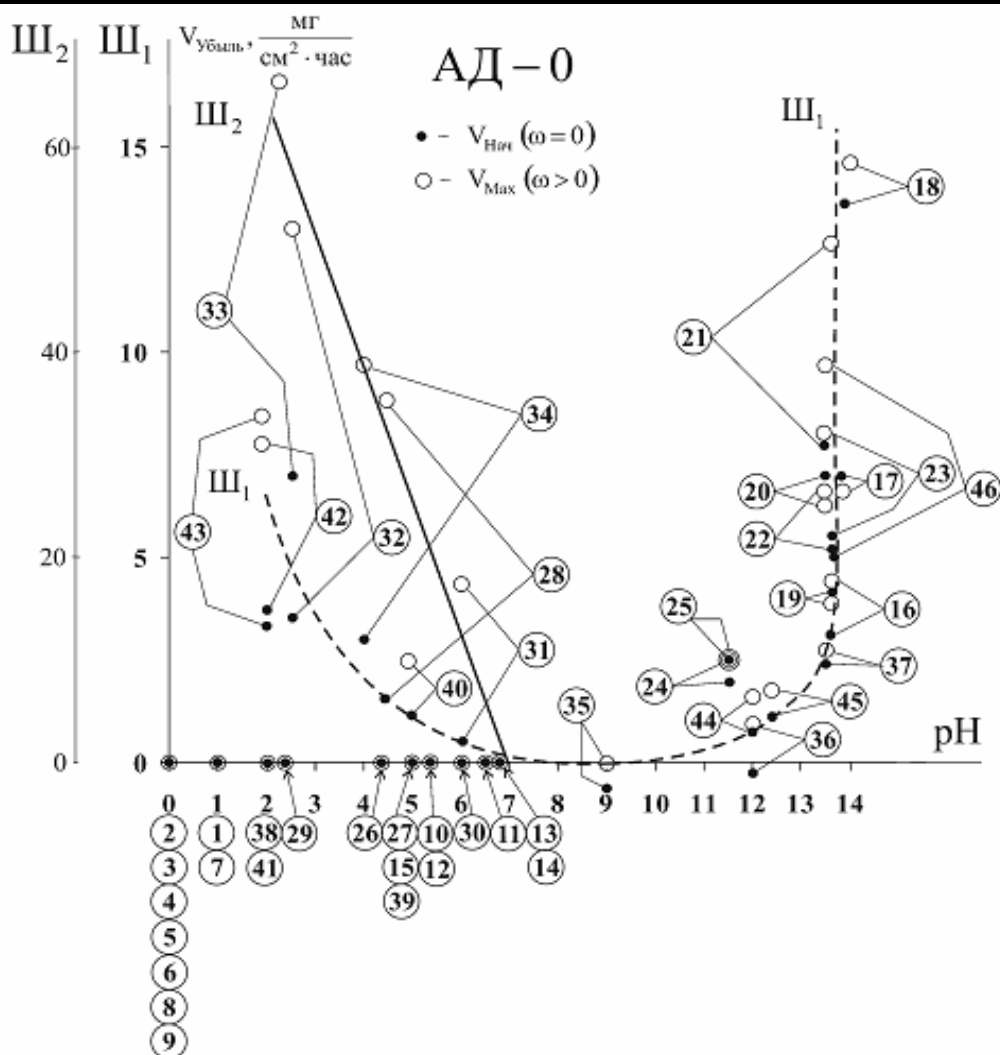


Рис. 1. Залежність V – pH для АД-0 при перемішуванні – \circ та без – \bullet для складів розчину (моль/л): 1 – $0,1 \text{ H}_2\text{SO}_4$; 2 – $1 \text{ H}_2\text{SO}_4$; 3 – $3 \text{ H}_2\text{SO}_4$; 4 – $1 \text{ H}_2\text{SO}_4, 0,05 \text{ NaCl}$; 5 – $1 \text{ H}_2\text{SO}_4, 0,5 \text{ NaCl}$; 6 – $1 \text{ H}_2\text{SO}_4, 0,5 \text{ Na}_2\text{SO}_4$; 7 – $0,1 \text{ HCl}$; 8 – 1 HCl ; 9 – 3 HCl ; 10 – $2 \text{ NaAc}, 0,341 \text{ Pb}(\text{Ac})_2$; 11 – $0,025 \text{ NaCl}, 2 \text{ NaAc}$; 12 – $0,025 \text{ NaCl}, 2 \text{ NaAc}, 0,341 \text{ Pb}(\text{Ac})_2$; 13 – $0,025 \text{ NaCl}, 0,05 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2 \text{ NaAc}$; 14 – $0,025 \text{ NaCl}, 0,005 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2 \text{ NaAc}, 0,341 \text{ Pb}(\text{Ac})_2$; 15 – $0,005 \text{ NaCl}, 0,005 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 2 \text{ NaAc}, 0,341 \text{ Pb}(\text{Ac})_2$; 16 – $0,3 \text{ NaOH}$; 17 – 1 NaOH ; 18 – 3 NaOH ; 19 – $2 \text{ NaAc}, 1 \text{ NaOH}$; 20 – $0,025 \text{ NaCl}, 1 \text{ NaOH}$; 21 – $0,025 \text{ NaCl}, 0,1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 1 \text{ NaOH}$; 22 – $1 \text{ NaOH}, 0,03 \text{ Al}_2\text{O}_3$; 23 – $1 \text{ NaOH}, 0,0072 \text{ Ta}_2\text{O}_5$; 24 – $1 \text{ NaOH}, 8,4 (\text{CH}_2\text{OH})_2$; 25 – $0,1 \text{ NaCl}, 1 \text{ NaOH}, 8,4 (\text{CH}_2\text{OH})_2$; 26 – $0,05 \text{ CuSO}_4$; 27 – $0,1 \text{ CuSO}_4$; 28 – $0,05 \text{ NaCl}, 0,05 \text{ CuSO}_4$; 29 – $0,1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0,05 \text{ CuSO}_4$; 30 – $0,05 \text{ Cu}_2\text{SO}_4, 8,4 (\text{CH}_2\text{OH})_2$; 31 – $0,05 \text{ NaCl}, 0,05 \text{ CuSO}_4, 8,4 (\text{CH}_2\text{OH})_2$; 32 – $0,05 \text{ NaCl}, 0,1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0,05 \text{ CuSO}_4$; 33 – $0,05 \text{ NaCl}, 0,1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0,05 \text{ CuSO}_4, 0,0072 \text{ Ta}_2\text{O}_5$; 34 – $0,05 \text{ NaCl}, 0,1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0,05 \text{ CuSO}_4, 8,4 (\text{CH}_2\text{OH})_2$; 35 – $0,05 \text{ CuSO}_4, 0,3 \text{ NH}_4\text{OH}$; 36 – $0,05 \text{ CuSO}_4, 0,6 \text{ NH}_4\text{OH}$; 37 – $0,3 \text{ NaOH}, 0,05 \text{ CuSO}_4, 0,6 \text{ NH}_4\text{OH}$; 38 – $0,255 \text{ H}_2\text{SO}_4, 0,05 \text{ CuSO}_4$; 39 – $0,05 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$; 40 – $0,05 \text{ NaCl}, 0,05 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$; 41 – $0,1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0,05 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$; 42 – $0,05 \text{ NaCl}, 0,1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0,05 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$; 43 – $0,05 \text{ NaCl}, 0,1 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8, 0,0072 \text{ Ta}_2\text{O}_5, 0,05 \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$; 44 – $0,3 \text{ NH}_4\text{OH}$; 45 – $0,6 \text{ NH}_4\text{OH}$; 46 – $0,3 \text{ NaOH}, 0,3 \text{ NH}_4\text{OH}$. Температура, $^\circ\text{C}$: $25 \pm 0,5$

Результати досліджень показують, що тільки у присутності активаторів і окисників взаємодії в міжфазному шарі розчинення сплавів можуть реалізуватися при $pH < 7$, в умовах перемішування швидкість розчинення обох сплавів зростає в $10 \approx 30$ разів.

Аналіз залежностей V – pH при більш високих pH показав, що ефективні інтенсифікації розчинення сплавів практично не спостерігається в області pH лужних середовищ.

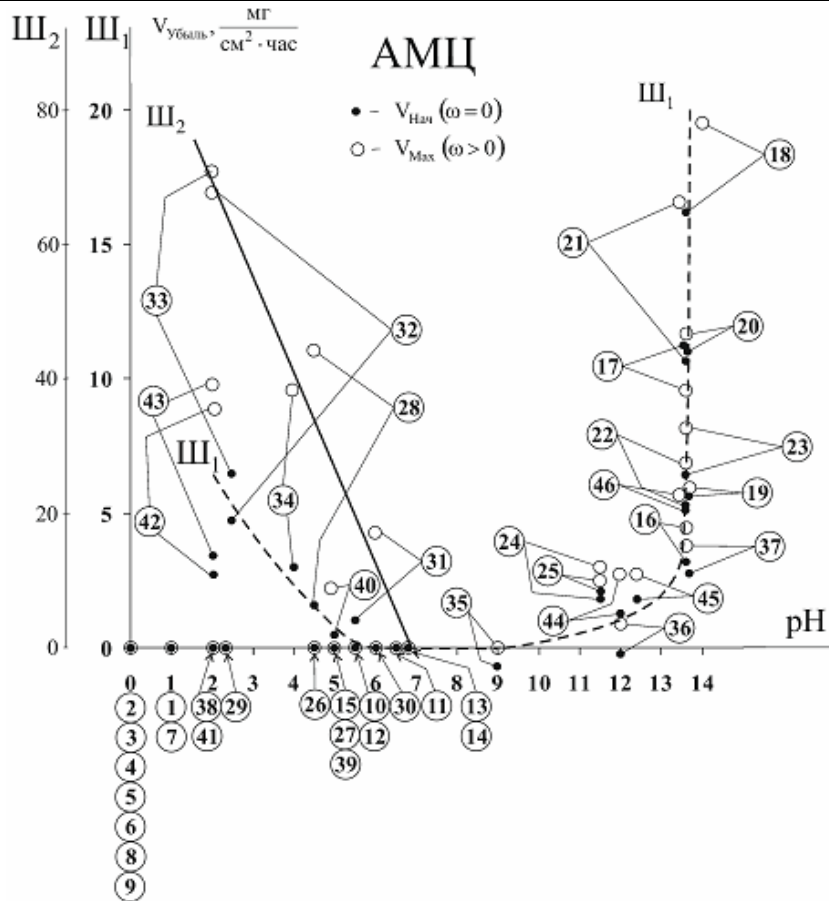
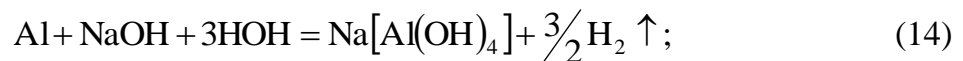
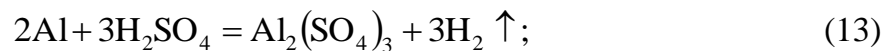


Рис. 2. Залежність V – рН для АМЦ при перемішуванні – \circ та без – \bullet . Склади розчинів наведені на рис. 1. Температура, $^{\circ}\text{C}$: $25 \pm 0,5$

Результати обробки даних для обох сплавів свідчать, що в області рН 7...14 збільшення швидкості розчинення сплавів в гідродинамічному режимі відбувається усього лише в 0,75 – 2,0 рази (для АД- 0) і в 0,70 – 2,33 рази (для АМЦ). На основі цих експериментів інтегральні реакції (13-15) в загальному вигляді можна представити наступними залежностями з відповідними видами контролю : а) розчини з рН 0...7 – дифузійний контроль ($V_{(\omega>0)} / V_{(\omega=0)} = 10...30$); б) розчини з рН 7...14 – кінетичний контроль за рахунком комплексоутворення ($V_{(\omega>0)} / V_{(\omega=0)} = 0,70...2,33$).



з яких виходить, що швидкість розчинення Алюмінію (V_{Al}) контролюється особливостями виділення осаду або газоподібних продуктів на поверхні металу. Ці реакції є безповоротними і проходять до кінця, тобто до повного вироблення реагентів або одного з реагентів. При цьому можливі ситуації в міжфазному шарі, коли продукти реакції можуть частково або повністю екранувати доставку реакційноактивних часток окисника (Ox) до поверхні Al і реакція розчинення по

рівняннях (11) або (12) різко гальмується за рахунок істотного зниження концентрації Ox в реакційній зоні.

У цих випадках можуть бути розглянуті варіанти співвідношення швидкостей доставки молекул реагента- Ox з глибини розчину до поверхні металу і відведення продуктів реакції з реакційної зони, а також варіанти фізико-хімічних або фазових перетворень продуктів у форми, які здатні різко порушити динамічну картину розчинення, тобто загальмувати або прискорити процес розчинення.

6. Встановлення кінетичних параметрів корозійно-електрохімічного розчинення сплавів алюмінію

Запропоновані механізми використані для пояснення характеру кінетичних кривих ($V_{Al} - \tau$) хімічного розчинення Al в розчинах з різними окисниками (H_3O^+ , Cu^{2+}), результати якого представлені на рис. 3 та 4. Одночасно на графіках представлені результати впливу температури і гідродинамічного режиму на специфіку процесу в міжфазному шарі.

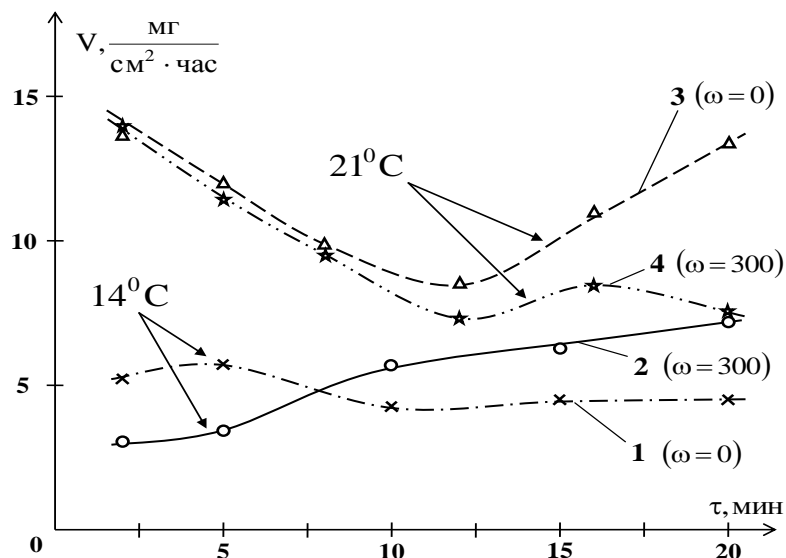
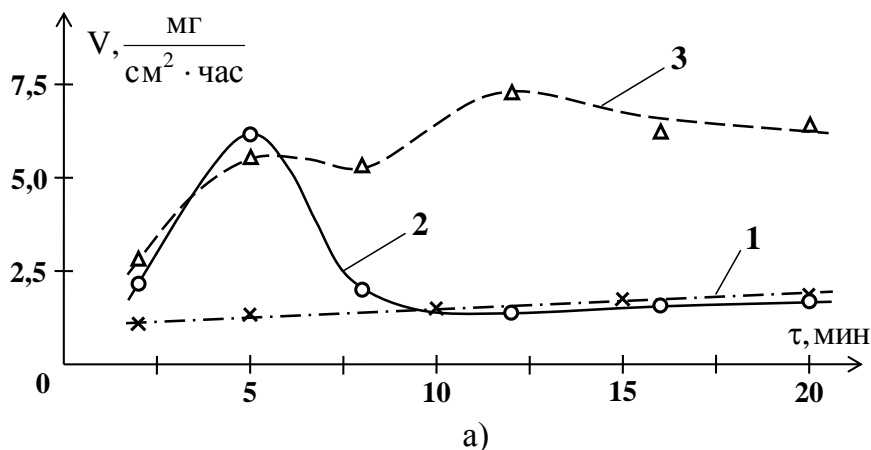


Рис. 3. Залежність швидкості розчинення алюмінію (V_{Al}) від часу дослідження (τ) при різних температурах та режимах міжфазного шару. Склад розчину (моль/л): 1,0М NaOH. Швидкість обертання ω (об/хв): $\omega = 0$ – криві 1, 3; $\omega = 300$ – криві 2, 4. Температура ($^{\circ}C$): криві 1, 2 – $14 \pm 0,2$; криві 3, 4 – $21 \pm 0,2$



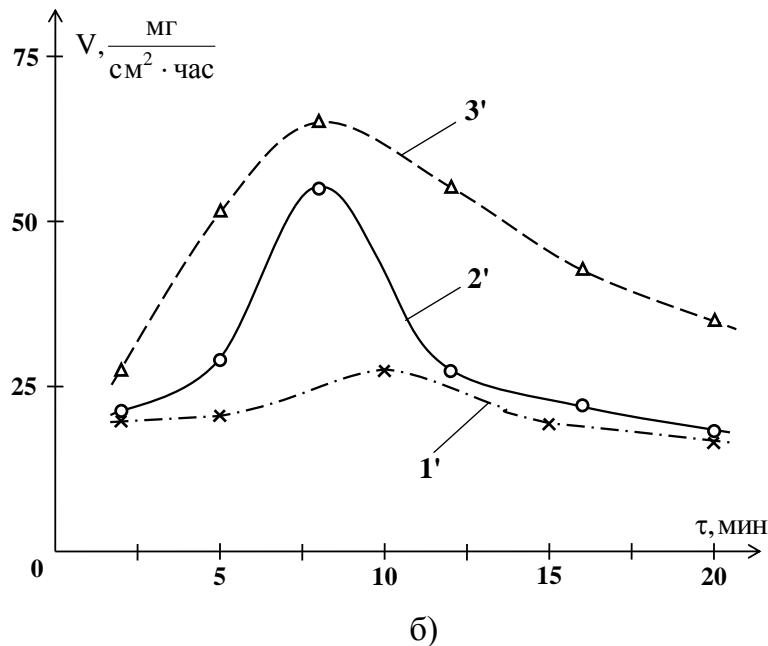


Рис. 4. Залежність швидкості розчинення алюмінію (V_{Al}) від часу дослідів (τ) при різних температурах в конвективному ($\omega = 0$) – рис. 4,а та гідродинамічному ($\omega \gg 0$) – рис. 4, б режимах. Склади розчинів (моль/л): криві 1, 2, 1', 2' – 0,05M $CuSO_4$, 0,05M $NaCl$; криві 3, 3' – 0,10M $CuSO_4$ + 0,05M $NaCl$. Режими (об/хв): криві 1, 2, 3 – $\omega = 0$ (конвективний); криві 1', 2', 3' – $\omega = 300$ (гідродинамічний). Температура ($^{\circ}C$): криві 1, 1' – $14 \pm 0,2$; криві 2, 2' – $18 \pm 0,2$; криві 3, 3' – $18 \pm 0,2$

Розглянемо по порядку вплив 1) температури, 2) часу дослідів, 3) перемішування (Al- стержень, що обертається).

1. Температура. У разі обох електролітичних систем розчинів (рис. 3, 4) вплив температури проявляється однозначно: зі збільшенням температури на $7^{\circ}C$ швидкість хімічного розчинення Al (V_{Al}) зростає приблизно в 2 рази (розчин $NaOH$) і в 10 разів (розчини $CuSO_4 + NaCl$).

2. Час дослідів. Криві $V_{Al} - \tau$ в розчинах $NaOH$ мають мінімум (виключення крива 2, рис. 1), що свідчить про те, що під час $\tau = 10 - 14$ хв процес розчинення гальмується за рахунок формування на металі нерозчинного шару осаду $Al(OH)_3 \downarrow$, який надалі розчиняється за рахунок процесу комплексоутворення, тобто утворення добре розчинного координаційної сполуки $Na[Al(OH)_4]$.

3. Перемішування. В умовах підвищеної температури і інтенсивного масо переносу в реакційну зону (гідродинамічний режим) процеси формування осаду $Al(OH)_3 \downarrow$ і його подальшого розчинення ($Na[Al(OH)_4]$) прискорюються і в результаті повторне утворення осаду $Al(OH)_3 \downarrow$ може настати раніше, ніж в неперемішуваних розчинах (криві 4 і 3, рис. 3). При нижчих температурах (криві 2 та 1, рис. 3) підйом V_{Al} спостерігається, а зниження V_{Al} після мінімуму часу – ні, що свідчить про низьку швидкість розчинення шару гідроксиду алюмінію ($Al(OH)_3$) в тетрагідроксоалюмінат натрію.

Встановлення впливу компонент середовища та інтенсивності дифузійного режиму на результати визначення швидкості проведено по даним гравіметрії

($V_{\text{кор.}}$) та результатів розрахунку кінетичних параметрів ($i_{\text{кор.}}^0, i_{\text{кор.}}$), отриманих шляхом графоаналітичної обробки результатів ДВАМ в умовах конвекції (табл. 1).

Табл. 1. Кінетичні характеристики процесу електрохімічної корозії Al-сплавів в різних розчинних, розраховані по даним ДВАМ и ГМІ методів

| № | Склад розчину, Моль/л | рН (кислотність) | Кінетичні параметри електрохімічного розчинення | | Кінетичні параметри хімічного розчинення | |
|-----|---|---------------------|---|-------------------------------------|--|---|
| | | | $i_{\text{кор.}}^0$ ($\omega=0$) | $i_{\text{кор.}}$ ($\omega=0$) | $V_{\text{кор.}}$ ($\omega=0$) | $V_{\text{кор.}}$ ($\omega=700$ об/хв) |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 1. | 3,00M HCl | -0,37 | $0,70 \cdot 10^{-3}$ | $0,20 \cdot 10^{-1}$ | 0 | 0 |
| 2. | 0,10M HCl | 1,13 | $0,14 \cdot 10^{-5}$ | $0,30 \cdot 10^{-4}$ | 0 | 0 |
| 3. | 0,10M HCl + 0,50M NaCl | 0,11 | $0,22 \cdot 10^{-5}$ | $0,70 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 0 |
| 4. | 0,10M HCl + 0,10M Na ₂ S ₂ O ₈ | 1,10 | $0,45 \cdot 10^{-3}$ | $0,16 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 0 |
| 5. | 0,10M HCl + 0,50M NaCl + + 0,10M Na ₂ S ₂ O ₈ | 0,09 | $0,41 \cdot 10^{-3}$ | $0,10 \cdot 10^{-2}$ | 0 | 0 |
| 6. | 0,10M HCl + + 8,4M (CH ₂ OH) ₂ | 0,05 | $0,16 \cdot 10^{-7}$ | $0,27 \cdot 10^{-4}$ | 0 | 0 |
| 7. | 0,10M HCl + 0,50M NaCl + + 0,10M Na ₂ S ₂ O ₈ + + 8,4M (CH ₂ OH) ₂ | 1,05 | $0,25 \cdot 10^{-4}$ | $0,55 \cdot 10^{-3}$ | 0 | 0 |
| 8. | 0,50M NaCl | 6,00 | $0,25 \cdot 10^{-5}$ | $0,76 \cdot 10^{-5}$ | 0 | 0 |
| 9. | 1,00M NaOH | 12,00 | $0,11 \cdot 10^{-2}$ | $0,35 \cdot 10^{-1}$ | 7,26 | 9,95 |
| 10. | 1,00M NaOH + 0,50M NaCl | 12,35 | $0,74 \cdot 10^{-3}$ | $0,34 \cdot 10^{-1}$ | 7,10 | 6,62 |
| 11. | 1,00M NaOH + 0,10M Na ₂ S ₂ O ₈ | 12,50 | $0,80 \cdot 10^{-3}$ | $0,50 \cdot 10^{-1}$ | 8,35 | 15,67 |
| 12. | 1,00M NaOH + 8,4M (CH ₂ OH) ₂ | 12,50 | $0,11 \cdot 10^{-2}$ | $0,55 \cdot 10^{-2}$ | 1,80 | 2,42 |
| 13. | 1,00M NaOH + 0,50M NaCl + 0,10M Na ₂ S ₂ O ₈ | 12,25 | $0,29 \cdot 10^{-3}$ | $0,15 \cdot 10^{-2}$ | 7,71 | 12,76 |
| 14. | 1,00M NaOH + 0,50M NaCl + 0,10M Na ₂ S ₂ O ₈ + 8,4M (CH ₂ OH) ₂ | 12,10 | $0,74 \cdot 10^{-3}$ | $0,83 \cdot 10^{-2}$ | 0,55 | 1,78 |

Для встановлення природи специфічного ходу залежностей $V_{\text{Al}} - \tau$ виконані дослідження характеру зміни концентрації O_x та L в різних режимах, представлені в табл. 2.

Табл. 2. Максимальні витрати Ох і L на реакцію окислення Al у водних розчинах в умовах конвективного ($\omega = 0$) і гідродинамічного ($\omega \gg 0$) режимів*. Температура 18^0C . Час досліді – 20 хв.

| Склад розчину, моль/л (М), $\text{pH}_{\text{f.a.}}$ | Вміст Ох та L в 100 cm^3 розчину (г) | Витрата Ох та L за час досліді (г) | | Відпрацювання Ох та L з об'єму розчину за час досліді (%) | |
|--|---|------------------------------------|---------------------------|---|-------------------------|
| | | $\omega = 0$ | $\omega = 300$ об/хв | $\omega = 0$ | $\omega = 300$ об/хв |
| 1,0M NaOH, $\text{pH}_{\text{f.a.}} = 12,0$ | 11,11 – Ох 4,00 – L | 0,1480 – Ох 0,1096 – L | 0,0930 – Ох 0,0688 – L | 1,32 – Ох 2,74 – L | 0,84 – Ох 1,72 – L |
| 0,05M CuSO_4 + +0,05M NaCl | 0,80 – Ох 0,2925 – L | 0,0933 – Ох – L** | 0,9644 – Ох – L** | 11,66 – Ох – L** | 120,55 – Ох – L** |
| 0,10M CuSO_4 + +0,05M NaCl | 1,60 – Ох 0,2925 – L | 0,3386 – Ох – L** | 1,9102 – Ох – L** | 21,17 – Ох – L** | 119,39 – Ох – L** |

*Розрахунки витрат Ох і L виконані по максимальних значеннях V_{Al} - зразка в умовах конвективного і гідродинамічного режимів.

**Іони Cl^- , в якості можливого L, не враховували, оскільки вони здатні проявляти тільки активуючі властивості (сприяють руйнуванню шарів нерозчинних сполук).

Встановлений факт незалежності спаду V_{Al} від міри вироблення Ох говорить про те, що швидкість контактного обміну збільшується зі збільшенням концентрації Ох в розчині, але при цьому рівень вироблення Ох практично не змінюється і знаходиться на рівні, більшому теоретично можливого (119 – 120 %). Як показано раніше [5], в розчинах CuSO_4 без добавок активаторів, розчинення АД- 0 не має місця, і тільки при додаванні Cl^- – іонів спостерігається активний процес розчинення. У зв'язку з цим в гідродинамічному режимі, мабуть, окислення металу відбувається по комбінованому механізму, в якому аніони Cl^- задіяні в активаційно-окислювальному процесі – з участю Cu^{2+} – іонів.

7. Обговорення результатів дослідження швидкості електрохімічного руйнування алюмінійвмісних конструкційних матеріалів.

У системі контактного обміну ($\text{Ox} - \text{Cu}^{2+}$ – , $\text{L} - \text{Cl}'$) в неперемішаних розчинах при 18^0C з'являється максимум, а потім – спад та наступна стабілізація ($V_{\text{Al}} - \tau$) – залежності, а з підвищенням концентрації Ох – вихід на максимум V_{Al} з попереднім плато. У перемішуваних розчинах, при обох температурах (14 та 18^0C) спостерігається max на ($V_{\text{Al}} - \tau$) – кривих (в області $\tau = 5 - 12$ хв) з подальшим плавним спадом на кінетичних залежностях. В усьому діапазоні τ (2 – 20 хв) дослідів в гідродинамічному режимі величини V_{Al} на порядок перевищують такі для випадку неперемішуваних розчинів.

Наявність максимумів на ($V_{\text{Al}} - \tau$) – кривих і подальшого спаду V_{Al} для випадку гідродинамічного режиму можна пояснити двояко:

1) на ділянках підйомів V_{Al} на поверхні Al- зразка формується спочатку

пористий, а потім - компактніший захисний шар з міді, який в інтервалі $\tau = 8 - 12$ хв. гранично екранує поверхню Al. Тому на $(V_{Al} - \tau)$ - залежностях спостерігається спад.

2) В той же час спад на кривих $V_{Al} - \tau$ (після досягнення $\max V_{Al}$) може бути викликаний тим, що різко знижується концентрація Ox (Cu^{2+}). В цьому випадку важливо знати, на скільки істотно знижується концентрація Ox в об'ємі розчину як у разі розчину NaOH, так і у випадку розчинів $CuSO_4 + NaCl$. З цієї метою проведені розрахунки по рівняннях (11) і (12), результати яких надані в табл. 2, в якій приведені витрати Ox (H_3O^+ , Cu^{2+}) і ліганда - L (OH^-) в розчинах по рівняннях (11) і (12), іншими словами - міра вироблення Ox і L з об'єму розчину впродовж дослідів.

За результатами аналізу даних табл. 2 можна зробити висновок, що при низьких виробленнях Ox і L в розчинах ($Ox - 1,32\%$, $L - 2,74\%$) спади на $(V_{Al} - \tau)$ - залежностях пов'язані з сильною пасивацією за рахунок формування в перші секунди ТРС - $Al(OH)_3 \downarrow$ і подальшого його розчинення (після досягнення \min на кривій) по механізму комплексоутворення.

У разі $Ox - Cu^{2+}$ - іонів спад V_{Al} на $(V_{Al} - \tau)$ кривих (після досягнення $\max V_{Al}$) пов'язаний з різким збільшенням концентрації Ox в розчині (119-120%), так і з достроково ефективним екрануванням поверхні Al пористою плівкою металевої міді. При підвищенні концентрації Cu^{2+} в 2 рази характер $(V_{Al} - \tau)$ - кривою дуже подібний $(V_{Al} - \tau)$ - залежності при початковій концентрації Cu^{2+} , рівної 0,05M, а вироблення Ox залишається практично на тому ж рівні, що і в розчині з меншою концентрацією $CuSO_4$ (див. табл. 2).

Можна констатувати, що у випадку розчинів, що містять Cu^{2+} , працює уявлення про екранування поверхні Al плівкою пористої металевої міді, що, зрештою, призводить до пологого спаду V_{Al} (після $\max V_{Al}$) на $(V_{Al} - \tau)$ - залежностях в розчинах з різною концентрацією Ox (Cu^{2+}) за рахунок зниження пористості контактної оболонки міді.

Якщо усе встановлене в експерименті перекласти мовою порівняння швидкостей доставки реагентів (Ox) в зону реакції (V_{Ox}) і відведення продуктів реакції з реакційної зони ($V_{прод}$), то поява в часі нових фазових утворень на межі розділу (шарів ТРС, пористих металевих шарів) спочатку сприяє реакції окислення Al, а досягши досить високих захисних властивостей - призводить до гальмування процесу хімічного розчинення металу. На основі цих уявлень можна зробити висновок, що при:

1. $V_{Ox} \approx V_{прод}$, процес окислення металу йде до повного використання реагентів і при $C(Ox) = 0$ можливий спад V_{Al} до нуля.
2. $V_{Ox} > V_{прод}$, процес розчинення гальмується утворенням в реакційній зоні шарів різної фізико-хімічної природи.
3. $V_{Ox} < V_{прод}$, процес подібний до випадку 1), проте має тенденцію до спаду на кінетичних залежностях $(V_{Al} - \tau)$.

Таким чином, експериментально встановлений досить складний характер кінетичних залежностей процесу розчинення Al-сплавів в розчинах з різними окисниками і лігандами, в умовах зміни в певних діапазонах технологічних параметрів процесу.

8. Висновки

1. Досліджено вплив складу розчинів на швидкість розчинення сплавів алюмінію та встановлено, що особливості кінетичних залежностей розчинення Al в різних середовищах залежно від часу дослідження, температури і використання гідродинамічного режиму ($V_{Al}-\tau$, $V_{Al}-t$, $V_{Al}-\omega$) пов'язані з утворенням міжфазних шарів різної фізико-хімічної природи, їх подальшим зміцненням або частковим, або повним руйнуванням. Встановлено, що ці процеси в часі можуть протікати періодично і повністю визначаються умовами гідродинамічного масопереносу як реагентів, так і продуктів в міжфазному реакційному шарі. Встановлено, що у присутності активаторів і окисників взаємодії в міжфазному шарі розчинення сплавів можуть реалізуватися при $pH < 7$, в умовах перемішування швидкість розчинення обох сплавів зростає в $10 \approx 30$ разів.

2. На основі порівняльного аналізу результатів експериментальних досліджень встановлений досить складний характер кінетичних залежностей процесу розчинення Al-сплавів в розчинах різної кислотності, з різними окисниками і лігандами, в умовах зміни в певних діапазонах технологічних параметрів процесу. При $V_{Ox} \approx V_{прод}$ та $V_{Ox} < V_{прод}$ процес окислення металу йде до повного використання реагентів і при $C(Ox) = 0$ можливий спад V_{Al} до нуля, а при $V_{Ox} > V_{прод}$, процес розчинення гальмується утворенням в реакційній зоні шарів різної фізико-хімічної природи. Результати цих досліджень можуть бути використані при оцінці експлуатаційного ресурсу аварійно-рятувального устаткування, що використовується при ліквідації наслідків надзвичайних ситуацій, технологічних апаратів проточного типу, транспортних систем для перекачування різних хімічних розчинів.

Література

1. Bobić B., Mitrovic S., Babic M., Bobić I. Corrosion of Aluminium and Zinc-Aluminium Alloys Based Metal-Matrix Composites. Tribology in industry. V. 31. № 3–4. 2009. P. 44–53.
2. Walsh F. C., Kear G., Nahlé A. H., Wharton J. A., Arenas L. F. The rotating cylinder electrode for studies of corrosion engineering and protection of metals – an illustrated review. A revised review for Corrosion Science. 2017. 84 p.
3. Калугин В. Д., Бешенцева О. А. Анализ кинетических и энергетических факторов при восстановлении металлов в гидродинамическом режиме. Укр. хім. журнал. Т. 75. № 1–2. 2009. С. 33–37.
4. Kabir K. B., Mahmud I. Study Of Erosion-Corrosion Of Stainless Steel, Brass And Aluminum By Open Circuit Potential Measurements. Journal of Chemical Engineering, IEB. V. 25. №. 1. 2010. P. 13–17.
5. Сидоренко Д. С., Тульський Г. Г., Опалева Н. С., Калугин В. Д. Корозионно-електрохімічне розчинення в водно-неводних розчинах сплавів алюмінію в гидродинамическом режиме. Вісник НТУ «ХП»: Х.: НТУ «ХП», 2014. № 28 (1071). С. 171–177.
6. Vakilabadi K. A., Khanzadi H. Investigation of Velocity Influence on Cathodic

Polarization of Aluminum Alloys in 3.5% NaCl by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *International Journal Of Maritime Technology*. V. 12. 2019. P. 25–30.

7. Study of Mass Transport Limited Corrosion with Rotating Cylinder Electrodes. *Pine Research Instrumentation*. DRA10077 (REV003). 2016. P. 1–10.

8. Revie R. W. *Uhlig's Corrosion Handbook*. New York: John Wiley Sons, Ins, 2011. 1320 p.

9. Opaleva N. S., Sidorenko D. S., Tulskiy G. G., Kalugin V. D., Tiutiunuk V. V., Borodkina A. A. Effects of Influence of Composition of Solution on Corrosion and Electrochemical Dissolution of Alloys of Aluminum and Iron in the Hydrodynamic Mode. *Modern Problems of Physical Chemistry: VI International Conference*, 9–12 September, 2013. Conferens proceeding. Donetsk, Ukraine. 2013. P. 181–182.

10. Лукашук Т. С., Ларин В. И. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия. *Вісник ХНУ імені В.Н. Каразіна*. 2009. Вип. 17 (40). С. 253–258.

V. Kalugin¹, DSc, Professor, Professor of the Department

M. Kustov², DSc, Associate Professor, Deputy Head of Department

V. Tyutyunyk³, DSc, Senior Researcher, Head of Department

M. Chirkinda⁴, PhD, Associate Professor of the Department

O. Sidorenko, PhD, Associate Professor, Associate Professor of the Department

¹*National University of Civil Defence of Ukraine, Kharkiv, Ukraine*

²*G. S. Skovoroda Kharkiv National Pedagogical University, Kharkiv, Ukraine*

CORROSION DESTRUCTION OF ALUMINUM ALLOYS WHEN USING THEM IN RESCUE EQUIPMENT

Experimental results of corrosion-electrochemical destruction of aluminum alloys (AD-0 and AMC) in solutions of different composition depending on pH, presence of oxidizer (Ox), reducing agent (Red), surfactants (surfactants), in convective and hydrodynamic modes of mass transfer of reagents and products in the interphase layer. The influence of time, ambient temperature and concentration of components on V_{kor} is established, mechanisms of corrosion-electrochemical destruction of aluminum alloys in a wide range of acidity of solutions of corrosion means (pH = 0-14) in convective and hydrodynamic modes are presented. Control of corrosion destruction of alloys in acidic solutions (pH = 0-7) is diffusive, and in the alkaline environment (pH = 7-14) - chemical nature (due to complexation). The character of kinetic dependences of the process of dissolution of Al-alloys in solutions of different acidity, with different oxidants and ligands was investigated. The effect of periodic realization of corrosion-electrochemical destruction of Al alloys in the mode of hydrodynamic mass transfer, which is accompanied by periodic changes in the concentration of Ox and other components of the solution during the process, is established. Using gravimetric studies (HMD) and dynamic voltammetry (DWAM) method, the results of which are calculated kinetic parameters of the process of corrosion-electrochemical destruction of aluminum-containing structural materials, which are well correlated in dynamics. Recommendations are given on the use of these alloys in structures and devices for various purposes in order to extend their service life.

Keywords: aluminum alloys, corrosion-electrochemical dissolution, convective and hydrodynamic modes, solutions of different composition, pH, dissolution rate, gravimetry, dynamic voltammetry, comparative analysis of kinetic parameters

References

1. Bobić, B., Mitrovic, S., Babic, M., Bobić, I. (2009). Corrosion of Aluminium and Zinc-Aluminium Alloys Based Metal-Matrix Composites. *Tribology in industry*, 31, 3–4, 44–53.

2. Walsh, F. C., Kear, G., Nahlé, A. H., Wharton, J. A., Arenas, L. F. (2017). The rotating cylinder electrode for studies of corrosion engineering and protection of metals – an illustrated review. *A revised review for Corrosion Science*, 84.

3. Kalugin, V. D., Beshentseva, O. A. (2009). Analysis of kinetic and energy factors in the recovery of metals in hydrodynamic mode. *Ukr. chemical. magazine*, 75. 1–2, 33–37.

4. Kabir, K. B., Mahmud, I. (2010). Study Of Erosion-Corrosion Of Stainless Steel, Brass And Aluminum By Open Circuit Potential Measurements. *Journal of Chemical Engineering, IEB*,. 25, 1, 13–17.

5. Sidorenko, D. S., Tulskiy, G. G., Opaleva, N. S., Kalugin, V. D. (2008). Corrosion-electrochemical dissolution in aqueous-non-aqueous solutions of aluminum alloys in hydrodynamic mode. *Bulletin of NTU "KhPI": Kh.: NTU "KhPI"*, 28 (1071), 171–177.

6. Vakilabadi, K. A., Khanzadi, H. (2019). Investigation of Velocity Influence on Cathodic Polarization of Aluminum Alloys in 3.5% NaCl by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *International Journal Of Maritime Technology*, 12, 25–30.

7. Study of Mass Transport Limited Corrosion with Rotating Cylinder Electrodes. (2016). *Pine Research Instrumentation. DRA10077*, 1–10.

8. Revie, R. W. (2011). *Uhlig's Corrosion Handbook*. New York: John Wiley Sons, Ins. 1320.

9. Opaleva, N. S., Sidorenko, D. S., Tulskiy, G. G., Kalugin, V. D., Tiutiunuk, V. V., Borodkina, A. A. (2013). Effects of Influence of Composition of Solution on Corrosion and Electrochemical Dissolution of Alloys of Aluminum and Iron in the Hydrodynamic Mode. *Modern Problems of Physical Chemistry: VI International Conference. Conferens proceeding. Donetsk, Ukraine*, 181–182.

10. Lukashuk, T. S., Larin, V. I. (2009). Corrosion behavior of aluminum and its alloys in sodium hydroxide solutions. *Bulletin of the VN KhNU Karazin*, 17 (40), 253–258.

Надійшла до редколегії: 21.02.2020

Прийнята до друку: 25.02.2020