

И. И. ЗАБОЛОТНЫЙ

Кандидат химических наук, доцент

К ВОПРОСУ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Возрастающее производство и применение алюминия и его сплавов обусловило обширные и различные методы их коррозионных исследований. Среди работ, посвященных изучению общих коррозионных свойств алюминия, заслуживают особого внимания исследования советских ученых, в частности Н. А. Изгарышева и В. М. Иорданского (5), изучивших влияние анионов на скорость протекания коррозии алюминия в кислотных средах; В. М. Иофа и Ю. П. Арносона (2), выяснивших действие различных поверхностно-активных веществ на коррозию алюминия в соляной кислоте; И. Д. Нефедовой и А. И. Красицькикова (9), изучивших коррозию алюминия в азотной кислоте. В этих работах, а также в исследованиях Центнершвера (11) была установлена коррозионная пассивность алюминия. Это свойство алюминия и его сплавов обстоятельно изучено в ряде работ Акимова и его учеников (6). Как следует из этих работ, пассивность алюминия и его сплавов обусловлена образованием на их поверхности пленки из окиси алюминия. Причем в исследованиях Томашева и Тюкиной (6) доказано, что непосредственно прилегающая к алюминию пленка окиси — сплошная, а не контактируемая с ним — пористая. Таким образом, начальное коррозионное разрушение алюминия существенно зависит от предварительного состояния названной пленки.

Несмотря на то, что в упомянутых работах достаточно исчерпывающе выяснены вопросы коррозионных свойств алюминия и его сплавов, проблема равномерности протравливания алюминиевой поверхности до сих пор мало исследована. Вообще говоря, конечное состояние протравленной металлической поверхности прежде всего зависит от свойств коррозионной среды содержащихся в металле примесей и от условий коррозионного процесса. При правильном учете этих факторов нами (3) достигалось сравнительно равномерное протравливание цинковой поверхности. В данном случае вследствие относительно хорошего взаимодействия окисных соединений цинка с кислотами влияние индукционного периода коррозии на равномерность протравливания было не существенным. Надо полагать, что особенность состояния окисной пленки на алюминии (6) и, возможно, различная степень ее кристаллического образования могут усложнить протравливание алюминиевой поверхности. В связи с этим обстоятельством в данной работе ставилась задача проследить равномерность протравливания металлических поверхностей при коррозии в соляной кислоте и щелочи алюминия и его сплавов с кремнием и цинком. Положительное решение этой задачи в изучении следствий кислотной коррозии имеет, по нашему мнению, не только теоретическое, но и практическое значение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения опытов применялся технический листовой алюминий марки АВ-1, содержащий 0,1% примесей, дуралюмин (4,3% Cu, 0,7% Mg, 0,6% Mn), силумин марки АЛ-2 и цинк, содержащий 1,02% примесей. Плавка сплавов (Al—Si и Al—Zn) производилась в фарфоровых тиглях под слоем шлака. Перемешивание сплавов в процессе плавки производилось при помощи графитового стержня. Тщательно перемешанный сплав выливался в специально изготовленную формочку из листового железа для того, чтобы отлить пластинки требуемой формы. Из полученных пластинок изготавливались образцы размером $10 \times 12 \pm 0,5$ мм. Все образцы обрабатывались напильником до образования взаимно параллельных сторон. Причем одна сторона пластинки шлифовалась и полировалась до зеркального состояния, а остальные стороны покрывались сплошным слоем изолирующего материала: при кислотной коррозии — шеллаком, а при щелочной — парафином.

Прокорродировавшие образцы алюминиево-цинковых сплавов тщательно очищались от изолирующего материала, а затем запаивались в стеклянной ампуле. Заключенные в ампуле образцы в течение 48 часов подвергались отжигу в муфельной печи при 360° .

В качестве травильных растворов применялись водные растворы нормальных концентраций соляной кислоты и едкого натра.

Травление подготовленных образцов проводилось в ранее принятом нами коррозионном сосуде (4) при температуре водяного нормостатирования, равной $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Окончание травления образцов определялось образованием 50 мл водорода в бюретке коррозионного сосуда.

Скорость коррозии вычислялась по данным образованного объема водорода и результатам взвешиваний образца. При извлечении образца из коррозионного сосуда наблюдали за состоянием продуктов коррозии на его поверхности.

Равномерность протравливания поверхности образца определялась визуально, а также при помощи специально сконструированного нами прибора, позволяющего производить измерения с точностью ± 2 микрона.

КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ И ДУРАЛЮМИНА

Поверхность каждого активного металла является относительно неоднородной, вследствие образованных на ней окисных соединений. Физико-химические свойства этих соединений, как сказано выше, определяют характер начальной коррозии металлов. Это подтверждается различием времени индукционного периода коррозии цинка и алюминия. Обычно при травлении цинка в 4-N соляной кислоте этот период равен одной минуте, а у алюминия превышает пять минут. В частности, в течение первой минуты с начала погружения образца в 4-N соляную кислоту образовалось 0,5 мл водорода, второй — 0,7 мл, третьей — 2,3 мл, четвертой — 3,5 мл, пятой — 4,5 мл и, наконец, после шестой минуты происходило относительно равномерное образование объема водорода за одинаковые промежутки времени. Время инкубационного периода коррозии алюминия находится в обратной зависимости от концентрации соляной кислоты, но с большим снижением времени этого периода по сравнению с увеличением ее концентрации, в частности в 6-N соляной кислоте инкубационный период равен двум, а в 2-N соляной кислоте —

50 минутам. Столь значительное уменьшение времени индукционного периода в 6-N соляной кислоте объясняется возросшей интенсивностью взаимодействия кислоты с окисной пленкой и увеличившимся при этом механическим ее разрушением в процессе отрыва у пор пленки пузырьков водорода. В общем, начальное коррозионное разрушение алюминиевой поверхности является чрезвычайно сложным вследствие одновременного в различной степени выраженного взаимодействия алюминия и его окиси с кислотой разной концентрации. Если согласиться с мнением Мюллера (13), что поверхность пор одного квадратного сантиметра пленки достигает 10^{-3} см², то вообще становится мало вероятным коррозионное разрушение алюминиевой поверхности в слабых растворах соляной кислоты. Нам кажется, что эти мельчайшие поры с первого же момента травления закупаются очень мелкими пузырьками водорода и, следовательно, время индукционного периода будет определяться относительно медленным протеканием реакции между окисью алюминия и кислотой. Состояние пассивной пленки на поверхности алюминия, как отмечает Центнер (12), существенно зависит от условий ее образования, с чем, несомненно, связано ее строение, и поэтому мнение Мюллера является условным. Доводы Мюллера полностью опровергаются исследованием Томашева и Тюкиной (6), которые установили, что пористость анодной окисной пленки, получаемой в строго контролируемых условиях, зависит от условий анодирования.

О влиянии окисной пленки на равномерность протравливания алюминиевой поверхности пока нет экспериментальных данных. Согласно теории электрохимической коррозии (1), пленка окиси алюминия представляет собой катодные участки на травящейся алюминиевой поверхности, но вследствие химической устойчивости этой пленки травимая поверхность должна протравливаться неравномерно. Однако вопреки этому вполне правильному заключению, по нашим наблюдениям, алюминиевая поверхность протравливается более равномерно, чем цинковая. Значит, равномерность протравливания алюминиевой поверхности обусловлена рядом весьма сложных явлений, которые сопровождают электрохимическую коррозию.

Процесс коррозии алюминия как в кислой, так и щелочной средах сопровождается равномерным выделением мелких пузырьков водорода. Это явление лишней раз подтверждает ранее изложенные нами соображения, что в условиях водородной деполяризации между равномерностью протравливания металлической поверхности и степенью дисперсности выделяющихся при коррозии металла пузырьков водорода имеется прямая связь. Возникает вопрос, какие причины обуславливают выделение мелких пузырьков водорода при травлении алюминиевой поверхности. Нам кажется, что различная степень протравливания отдельных участков травящейся алюминиевой поверхности и, в частности, предпочтительное приливание пузырьков водорода у алюминия по сравнению с его окисью является основной причиной диспертирования пузырьков водорода. Иначе говоря, образуемые во все увеличивающемся количестве пор пленки пузырьки водорода разобцены ею и поэтому не способны к взаимному слиянию для образования крупных пузырьков, которые обычно образуются при травлении цинка в аналогичных условиях. Эти данные, пожалуй, приемлемы для объяснения травления алюминия при индукционном периоде — до полного растворения окисной пленки. При более глубоком протравливании образца мы не замечали существенного изменения равномерности протравливания алюминиевой поверхности, что, повиди-

тому, является следствием малого перенапряжения водорода (0,57) на алюминии.

Итак, равномерность протравливания алюминиевой поверхности является следствием ряда процессов, сопровождающих коррозию алюминия в условиях действующих микроэлементов. Это положение получило свое подтверждение при коррозии алюминия в 4-N растворе соляной кислоты, содержащем 0,1% хлористого никеля. В данном случае в присутствии никеля, являющегося катодной составляющей микроэлемента, скорость коррозии увеличилась в два раза, но равномерность протравливания поверхности алюминия не изменилась. Если катодная составляющая, выделяемая из раствора (никель), не изменяет равномерности протравливания алюминиевой поверхности, то возникает вопрос о влиянии никеля, входящего в сплав алюминия, на равномерность протравливания поверхности алюминия. Это подтверждается исследованием коррозии дуралюмина в аналогичных с алюминием условиях. Коррозия дуралюмина также сопровождалась выделением мелких пузырьков водорода и равномерным протравливанием поверхности, но с той разницей, что эта поверхность была темсерой, в то время как алюминиевая протравленная поверхность — блестящей явственно выраженной кристаллическостью. Следовательно, несмотря на различие электрохимических свойств катодной составляющей и условий ее образования при электрохимической коррозии, равномерность протравливания поверхности не нарушается. Дальнейшему объяснению совокупности рассматриваемых явлений могут послужить данные коррозии алюминиевых сплавов, содержащие существенно различные по своим электрохимическим характеристикам компоненты кремний и цинк.

КОРРОЗИЯ СИЛУМИНОВ

Относительно коррозии алюминиевых сплавов, содержащих кремний, пока нет вполне определенного мнения даже у одних и тех же авторов. В частности, И. Я. Клинов в своей монографии (7) отмечает, что силумины, относящиеся к многофазным сплавам, обладают высокими антикоррозионными свойствами вследствие небольшой электродвижущей силы в гальванической паре, а также склонности кремния, как и алюминия, покрываться защитной пленкой. В одной из своих ранних работ (8) он считает, что кремний, выделяющийся в свободной форме в сплаве алюминия, отрицательно сказывается на противокоррозионных свойствах алюминия. Эти противоречивые мнения частично обусловили необходимость нашего исследования коррозии силуминов, содержащих различное количество кремния в кислотной и щелочной средах. Из данных таблицы 1 следует, что коррозия исследуемых сплавов в соляной кислоте протекает более интенсивно, чем в щелочи. При этом наблюдается противоположное влияние кремния при коррозии силуминов в кислоте и щелочи. Вместе с тем мы не наблюдали четко выраженного индукционного периода при коррозии силуминов в щелочи, возможно, вследствие малого различия в химическом взаимодействии алюминия и его окиси в щелочи.

Несмотря на существенное различие интенсивности коррозии силуминов в соляной кислоте и щелочи, обусловленное разным действием микроэлементов, коррозионный процесс сопровождался относительно одинаковым выделением мелких пузырьков водорода. В связи с этим общая протравленная поверхность в кислоте и щелочи была равномерной, но

с повсеместно распределенными очажками, которые отвечали местам распределения кремния в сплаве. Весовые потери образцов и объем водорода, полученного при коррозии исследуемых силуминов в соляной кислоте, позволили вычислить толщину окисной пленки. По данным этих вычислений можно было заключить, что по мере увеличения содержания кремния в силумине толщина окисной пленки увеличивается.

Таблица 1

Скорость коррозии силуминов в 6-N растворах соляной кислоты и едкого натра при 25°C

Процентное содержание кремния в силумине	Скорость коррозии			
	в 6-N HCl		в 6-N NaOH	
	в $г/см^{-2} \text{ мин}^{-1}$	в $см^3см^{-2} \text{ мин}^{-1}$	в $г/см^{-2} \text{ мин}^{-1}$	в $см^3см^{-2} \text{ мин}^{-1}$
13	0,0383	41	0,00044	0,6
6,5	0,0177	19	0,00090	1,1
3,25	0,0075	10,4	0,00097	1,3
1,625	0,0021	3,2	0,00122	1,8

КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВО-ЦИНКОВЫХ СПЛАВОВ

Обособленное распределение структурных составляющих в силуминах и существенное различие электрохимических характеристик их компонентов существенно сказывается, как сказано выше, на конечном состоянии протравленной поверхности. В алюминиево-цинковых сплавах в отличие от силуминов на базе каждого компонента образуется однофазный сплав типа твердого раствора, и поэтому состояние микроэлементов при коррозионном процессе должно существенно изменяться. При этом уместно упомянуть, что о коррозии алюминиево-цинковых сплавов в литературе нет обстоятельных сведений. Утверждение Центнершвера (12) о том, что цинк не увеличивает скорость коррозии алюминия в слабых растворах серной и соляной кислот, не может распространяться на явления коррозии алюминиево-цинковых сплавов различных концентрационных соотношений компонентов и с разной их, как известно, способностью к самопассивированию. Наряду с этим близкие значения электродных потенциалов цинка и алюминия и структурное состояние этих металлов в сплаве усложняет анализ действия микроэлементов при коррозионном процессе (1).

Некоторым выяснением сложности коррозии алюминиево-цинковых сплавов, как нам кажется, являются приведенные в таблице 2 данные скорости их коррозии в 2-N соляной кислоте и 6-N едком натре. Скорость коррозии этих сплавов постепенно изменяется с изменением их состава, и на всем диапазоне концентраций компонентов не наблюдается резких колебаний скорости коррозии, как это имеет место при коррозии сплавов с существенно отличными электрохимическими характеристиками компонентов (10). Из таблицы 2 прежде всего видно различное изменение скорости коррозии исследуемых сплавов в кислоте и щелочи. Причем по мере увеличения содержания алюминия в сплаве скорость их кор-

розии уменьшается в соляной кислоте и увеличивается в щелочи. Это явление свидетельствует о малой роли микроэлементов в образуемых фазах алюминиево-цинковых сплавов при происходящей коррозии по сравнению с проявляемыми индивидуальными свойствами цинка и алюминия. Иначе говоря, металл-растворитель в алюминиево-цинковых сплавах определяет интенсивность их коррозии, что подтверждается образующим при коррозионном процессе объемом водорода.

Таблица 2

Скорость коррозии алюминиево-цинковых сплавов
в соляной кислоте и едком натре при 25°C

Состав алюминиево- цинковых сплавов	Скорость коррозии							
	в 2-N соляной кислоте				в 6-N едком натре			
	в $г/см^{-2} \text{ мин}^{-1}$		в $мл \text{ ст}^{-2} \text{ мин}^{-1}$		в $г/см^{-2} \text{ мин}^{-1}$		в $мл \text{ ст}^{-2} \text{ мин}^{-1}$	
	Литых	Отожженных при 360° после литья	Литых	Отожженных при 360° после литья	Литых	Отожженных при 360° после литья	Литых	Отожженных при 360° после литья
10% Al + 90% Zn	0,0063		2,5		0,00002			
	0,0054	0,0060	0,62	1,02	0,00004	0,00005	0,06	0,07
30% Al + 70% Zn	0,0042	0,0046	1,03	1,70	0,00012	0,00022	0,19	0,27
50% Al + 50% Zn	0,0026	0,0036	1,20	2,16	0,00019	0,00030	0,27	0,43
70% Al + 30% Zn	0,0022	0,0030	2,37	3,30	0,00042	0,00048	0,61	0,66
90% Al + 10% Zn	0,0014	0,0021	4,80	5,00	0,00050	0,00054	0,71	0,80
	0,001		1,46		0,00037		0,46	

Несмотря на различие фазового состояния сплавов и электрохимического состояния их компонентов, коррозия алюминиево-цинковых сплавов, как и силуминов, сопровождалась выделением мелких пузырьков водорода. Это явление дополнительно подтверждает особенные свойства алюминия при коррозии в условиях водородной деполяризации. В связи с этим обстоятельством мы наблюдали равномерное протравливание алюминиево-цинковых сплавов.

К ВОПРОСУ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЛИШЕ

На основании полученных результатов исследования коррозии алюминия и его сплавов, а также наблюдаемых при этом явлений представляется возможным высказать ряд соображений о применении некоторых алюминиевых сплавов для изготовления клише.

Как известно, при ныне практикуемых операциях травления цинкового клише применяются раздельно или в смеси азотная и соляная кислоты, концентрации которых различны. Так, например, затравка клише производится в 5—7% азотной кислоте, чтобы протравленная поверхность была блестящей и рельефно отличной относительно печатающих элемен-

тов, глубокое травление осуществляется в соляной кислоте или в смеси 18—20% концентрации азотной или соляной кислот. При травлении алюминиевой поверхности нет необходимости применять азотную кислоту, так как протравленная алюминиевая поверхность в соляной кислоте является достаточно светлой для того, чтобы различить на ней распределение протравленных участков.

В ряде случаев тиражеустойчивость печатной формы определяется физико-химическими свойствами цинка, из которого изготовлено клише. Клише из алюминиевого сплава имеет большую тиражеустойчивость вследствие того, что ряд этих сплавов со структурой твердого раствора в 2—3 раза тверже цинка.

Как следует из таблицы 2, значительно меньшая скорость кислотной коррозии алюминия по сравнению с цинком может явиться существенным препятствием к применению алюминия для изготовления клише. Однако, если учесть, что удельный вес алюминия меньше цинка в 2,5 раза, а также возможность увеличения скорости кислотной коррозии алюминия в присутствии добавок, то можно достигнуть скорости коррозии алюминия, которая необходима при травлении клише. Следует отметить, что в технике приготовления сплавов на основе алюминия не ставилась задача изготовления коррозионно-неустойчивых сплавов. Таким образом, положительное решение этой задачи, безусловно, позволит применять алюминиевые сплавы для изготовления клише.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что коррозия алюминия и его сплавов (силуминов и алюминиево-цинковых) в соляной кислоте или щелочи сопровождается образованием мелких пузырьков водорода и, в свою очередь, равномерным протравливанием корродирующей поверхности.

2. Образование мелких пузырьков водорода при коррозии алюминия и алюминиевых сплавов в условиях водородной деполяризации рассматривается как следствие:

а) различной смачиваемости алюминия и его окисной пленки при индукционном периоде коррозии;

б) относительно малого перенапряжения водорода на алюминий.

3. Более равномерное протравливание алюминиевой поверхности в соляной кислоте, чем цинковой, а также большая твердость алюминиевых сплавов по сравнению с цинком является несомненным основанием для изысканий коррозионно-неустойчивых алюминиевых сплавов для изготовления клише.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов Г. В. — Теория и методы исследования коррозии металлов. Изд. АН СССР (1945).
2. Аронсон Ю. П. и Иофа В. М. — Коррозия и борьба с ней, VI, № 2 (1940). Аронсон Ю. П. и Берман Л. М. — Коррозия и борьба с ней, VI, № 4 (1940).
3. Заболотный И. И. — Материалы научной сессии Украинского полиграфического института им. Ивана Федорова, сб. 10, Областное книжно-журнальное издательство. Львов (1952).
4. Заболотный И. И. — Материалы научной сессии Украинского полиграфического института им. Ивана Федорова, в. 9, «Вільна Україна» (1950).

5. Изгарышев Н. А. и Иорданский В. М. — ЖРФХО, 60, 113 (1928).
 6. Исследования по коррозии металлов. Труды института физической химии, II. Изд. АН СССР (1951).
 7. Клинов И. Я. — Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. Госхимиздат (1950).
 8. Клинов И. Я. — Коррозия и борьба с ней, т. III, № 4 (1937).
 9. Нефедова И. Д. и Красильщиков А. И. — Труды второй конференции по коррозии металлов. Изд. АН СССР (1940).
 10. Скорчелетти В. В. — Химическая стойкость сплавов. Сб. статей «Борьба с коррозией — борьба за металл», М.—Л. (1935).
 11. Centnerzwer M. — Zeit. f. phys. Chemie, 122, 455 (1926).
 12. Centnerzwer M. — Zeit. f. phys. Chemie, 131, 214 (1928).
 13. Müller N. I. — Zeit. f. Elektroch., 42, 171 (1936).
-