

# МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС КОРРОЗИИ



С 22 по 27 сентября 2002 года проходил 15-й Международный Конгресс Коррозии (ICC) в Гранаде (Испания). Конгресс был организован Испанским Советом Научных Исследований (CSIC), Национальным Центром металлургических исследований (CENIM) под эгидой Министерства Науки и Техники Испании, а также Испанским Обществом Промышленной Химии. ICC был основан в 1961 году и каждые три года на него съезжаются ученые и инженеры всего мира с целью обмена новейшей информацией и идеями, обсуждения полученных результатов и стимулирования на международном уровне исследований в области коррозии. Существующий президент Совета - Проф. Доктор Дитер Ландолт (Швейцария).

Целью 15-го ICC было представление современного состояния исследований в области коррозии, а также текущих тенденций в исследовании коррозии и новых технологий защиты от нее. На конгрессе было представлено свыше 200 докладов и 100 стендовых презентаций из 70 стран, в том числе Бразилии, Японии, ЮАР, Ирана, Кувейта, Мексики, Южной Кореи, Нидерландов, Польши, России, Великобритании, США. Доклады были посвящены фундаментальным аспектам коррозии, атмосферной коррозии, коррозии под напряжением, водородной коррозии, ингибированию коррозии, катодной защите от коррозии, коррозионному сопротивлению новых материалов: биоматериалов, композитов, аморфных сплавов. Были представлены новые методы исследования коррозии, коррозии и защиты в нефтяной и газовой промышленности, противокоррозионной защиты трубопроводов и резервуаров.

Конгресс открыл нынешний президент Международного Совета Коррозии Дитер Ландолт, который подчеркнул важность проблемы коррозии и разработки методов антикоррозионной защиты, а также пожелал всем участникам плодотворной творческой работы. Были представлены следующие пленарные лекции: "Electrochemo-mechanical properties of passive metal surfaces" Prof. Dr. Masahiro Seo (Japan), "Weather influence of corrosion of reinforcements" Prof. Dr. Carmen Andrade (Spain), "Control of microbiologically influenced corrosion in oil and gas field operation" Prof. Dr. Hartley Downs (USA), "Corrosion - protective quality of organic coatings and interfacial conditions as the metal surface and the adjacent coating layer" Prof. Dr. Werner Funke (Germany), "Passivity and dynamic systems" Prof. Dr. Carlos V.D'Alkaine (Brazil).

В рамках конгресса проходила выставка ведущих фирм и компаний, занимающихся разработками в области антикоррозионной защиты материалов, нефте- и трубопроводов, таких как Asociacion Technica Espa-ola de Galvanizacion (ATEG) (Spain), CORMET Ltd. (Finland), CORTEC CORPORATION (USA), GT CORPORATION (Russia), NANOFILM TECHNOLOGIE GmbH (Germany).

ICC получил два формальных приглашения для следующего Международного конгресса Коррозии: от Китайского Общества Коррозии и Защиты, представленной Профессором Ke Wei, и от Ассоциации Коррозии Сингапур, представленной доктором Дэниелом Блэквудом. Приглашения были подробно рассмотрены на встрече членов Совета в Гранаде. 16-й Международный Конгресс Коррозии будет проходить в Китае (Beijing, China) в 2005 году. Более подробную информацию можно узнать по адресу в Internet [www.icc-net.org](http://www.icc-net.org).



**Ольга Черняева**

Институт Физической Химии  
Польской Академии Наук  
e-mail: [olgacher@ichf.edu.pl](mailto:olgacher@ichf.edu.pl)

*Исследовано влияние различных веществ в 0.01N раствор NaOH, а также бомбардировки ионами бора поверхности дуралюмина на коррозию и проникновение водорода. Установлено, что добавление  $H_3BO_3$ , EDTA,  $KMnO_4$ ,  $As_2O_3$  и ионная бомбардировка поверхности снижает скорость коррозии алюминия и дуралюмина, в то время как добавление NaOH ее усиливает. Влияние этих добавок на проникновение водорода носит комплексный характер и зависит от вида материала, поляризации и способа добавления этих веществ в основной раствор. При этом не наблюдается явной зависимости между коррозионным током и током проникновения водорода при добавлении ингибиторов, что свидетельствует о разных механизмах влияния этих веществ на выделение водорода и на его проникновение в металл.*

## ВЛИЯНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДОРОДА АЛЮМИНИЕМ

**О.Черняева**

Институт Физической Химии  
Польской Академии Наук,  
Варшава, ПОЛЬША

**А.Эчарри**

Университет Хаена,  
Линарес, ИСПАНИЯ

### 1. Введение

При рассмотрении вопроса ингибирования коррозии под напряжением алюминия и его сплавов следует принимать во внимание следующие процессы: коррозия ме-

талла (активное растворение) и водородная хрупкость. Применяемые ингибиторы должны тормозить одновременно эти два процесса.

Поскольку в процессе коррозии выделяется водород, необходимо также ингибировать выделение водорода. В измерениях скорости выделения водорода [1] было изучено комплексное влияние некоторых веществ (глюконовой кислоты, лимонной кислоты, EDTA) на скорость коррозии алюминия в щелочных растворах. Однако ингибирование выделения водорода не означает уменьшения водорода в металле. Изменение pH раствора и электродного потенциала, присутствие тяжело убираемой оксидной и (или) гидроксидной пленки, формирующейся на поверхности алюминия [2], и модифицирование этих пленок при ингибировании могут влиять на процессы проникновения водорода. Поэтому необходимо одновременно изучить эффекты влияния ингибиторов на коррозию и проникновение водорода.

Количество водорода, абсорбированного металлом и проходящего через него, а также воздействие модифицированной среды или поверхностных процессов на поглощение водорода, можно получить из результатов измерений проникновения водорода [3]. Влияние добавок некоторых веществ в раствор КОН на проникновение водорода через алюминий было изучено в [4].

*Цель этой работы* - проверка влияния веществ, хорошо известных в качестве ингибиторов коррозии алюминиевых сплавов в щелочных растворах, и стимуляторов водорода на скорость проникновения водорода и возможности их использования в качестве ингибиторов коррозии под напряжением.

## 2. Методика

Материалы: использовались образцы (мембраны толщиной 0.1мм) вырезанные из листа 99.95 алюминия и дуралюмина (Al-4.5%, Cu-1.5%, Mn-0.6%, Mg), а также дуралюмина, с одной стороны покрытого ионами бора (доза радиации -  $24 \cdot 10^{14}$  ион/см<sup>2</sup>). В таблице 1 представлены состав и pH исследуемых электролитов. В качестве добавок в чистый 0.01N раствор NaOH выбраны вещества хорошо известные как ингибиторы коррозии [1, 5] или стимуляторы проникновения водорода [6].

Таблица 1

Химический состав и pH исследуемых растворов

Состав электролита	pH раствора
0.1N NaOH	13
0.01N NaOH	11.5
0.01N NaOH+10мг As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [5]	12.3
0.01N NaOH+10 ммоль KMnO <sub>4</sub> [5]	11.6
0.01N NaOH+2%Н <sub>3</sub> ВО <sub>3</sub> [5]	6.8
0.01N NaOH + 2ммоль/100млEDTA [1]	6.3

*Электрохимические измерения.* После установки микроячейки на поверхности (0.06 см<sup>2</sup>) исследуемой мембраны (с целью снятия оксидной пленки поверхность была протерта ватным тампоном, смоченным раствором 0.5N NaOH до получения блестящей поверхности, затем высушена свежим тампоном, промыта дистиллированной водой) она сразу же была наполнена исследуемым раствором. Все вышперечисленные операции выполнялись без соприкосновения с воздухом. После установления стационарного потенциала разомкнутой цепи (E<sub>ОСР</sub>) были зарегистрированы кривые поляризации от - 2000mV до +1000mV (vs. Hg/HgO электрода) со скоростью 1mV/с. Плотность коррозионного тока (i<sub>corr</sub>)

## ИЗ МАТЕРИАЛОВ МЕЖДУНАРОДНОГО КОНГРЕССА КОРРОЗИИ

основного раствора, рассчитанная из экспериментальных кривых поляризации, сравнивалась с плотностью коррозионного тока раствора с добавками. Выделение водорода в виде газа наблюдалось при погружении алюминия в изучаемые растворы.

*Скорость проникновения* водорода измеряли электрохимическим методом [3]. Мембрана из исследуемого металла была помещена между 2-мя электрохимическими ячейками. Во входной ячейке на расстоянии не менее 1мм от поверхности мембраны были расположены капилляр Луггина для измерения потенциала, соединенный с Hg/HgO электродом сравнения, и стеклянный микроэлектрод для измерения pH раствора приэлектродного слоя (Рис.1). Выходная поверхность мембраны была сначала подготовлена как для электрохимических измерений, а затем гальваностатически палладирована. После палладирования в выходную ячейку заливали 0.01N раствор NaOH и включали анодную поляризацию +150 mV. По достижении постоянного значения фонового тока на выходе во входную ячейку заливали исследуемый раствор. Во входной ячейке измеряли потенциал разомкнутой цепи и pH раствора у поверхности мембраны, в выходной ячейке регистрировали ток проникновения водорода до достижения им постоянного значения. Затем на входе включали катодную поляризацию 40mA/cm<sup>2</sup> и на выходе регистрировали получаемое изменение тока проникновения водорода.

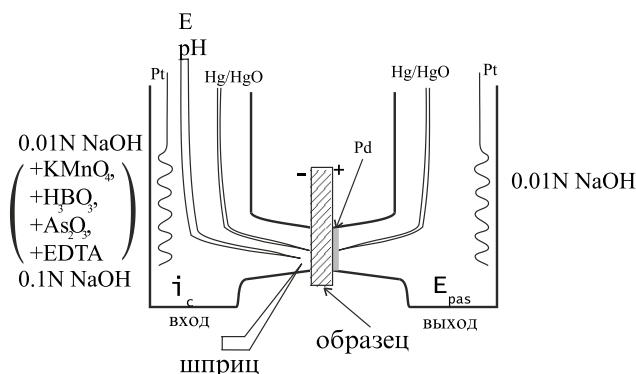


Рисунок 1. Схема двойной ячейки для измерения скорости проникновения водорода

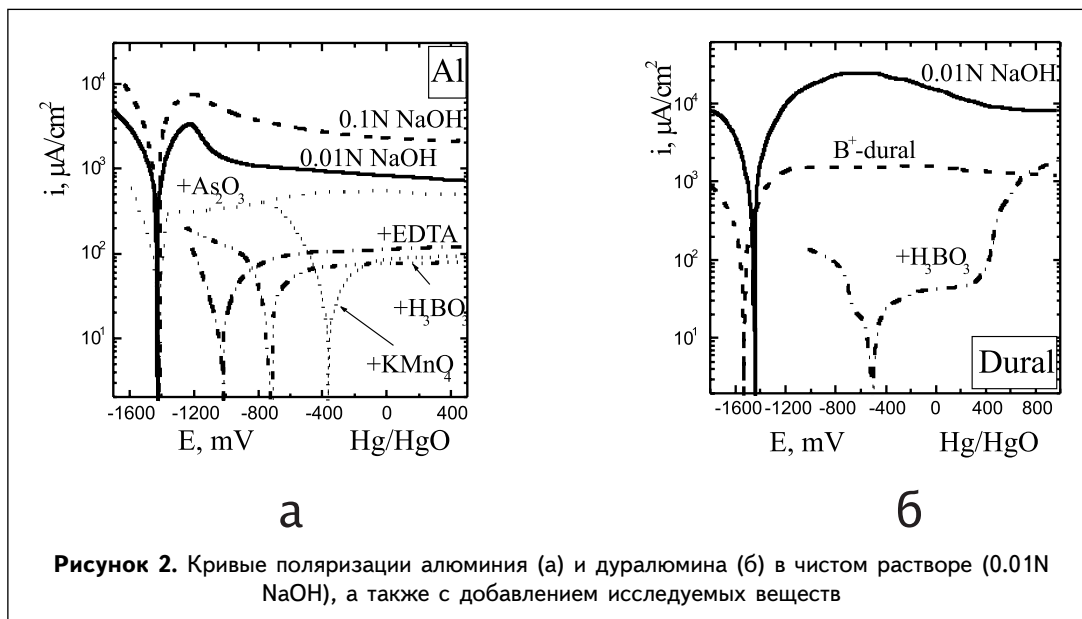
В некоторых случаях на входе впрыскивали в основной раствор исследуемые добавки в условиях разомкнутой цепи и на выходе регистрировали получаемый ток проникновения (Рис.1).

## 3. Результаты эксперимента и их анализ

Электрохимические измерения. На рис.2а видно, что добавление NaOH увеличивает анодный ток алюминия по сравнению с чистым 0.01N раствором NaOH, в то время как остальные добавки его понижают. Добавление EDTA, H<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> и KMnO<sub>4</sub> сдвигает коррозионный потенциал алюминия в анодную сторону. В случае дуралюмина добавление H<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> и имплантация В<sup>+</sup> ионов понижает анодный ток (рис.2б). Значения коррозионного тока, рассчитанные для алюминия и дуралюмина в исследуемых растворах, представлены в таблицах 2 и 3 соответственно. Исследуемые вещества (кроме NaOH) и имплантация В<sup>+</sup> ионов ингибируют коррозию.

Согласно данным, представленным в [1], наблюдается снижение выделения водорода при добавлении ис-

## ИЗ МАТЕРИАЛОВ МЕЖДУНАРОДНОГО КОНГРЕССА КОРРОЗИИ

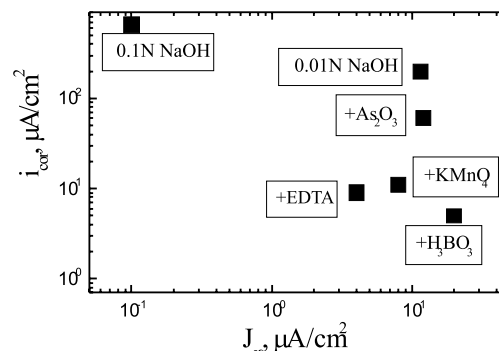


следуемых веществ в основной раствор, кроме добавления NaOH, который усиливал коррозию алюминия, а также увеличивал выделение водорода.

**Проникновение водорода в коррозионных условиях.** В таблице 2 представлены значения стационарного тока проникновения водорода ( $J_{\infty}$ ) в чистом растворе, а также в растворе с ингибиторами, зарегистрированные при стационарном потенциале разомкнутой цепи для алюминия. Значения стационарного потенциала и pH раствора также представлены в таблице 2. Как следует из таблицы, добавление EDTA понижает скорость проникновения водорода по сравнению с чистым раствором 0.01N NaOH. Присутствие  $KMnO_4$  и  $As_2O_3$  в основном растворе, так же, как и их впрыскивание, практически не изменяет скорости проникновения водорода. Впрыскивание  $H_3BO_3$  дает слабый эффект ингибирования проникновения водорода, однако, присутствие  $H_3BO_3$  в основном растворе увеличивает поглощение водорода. Добавление  $H_3BO_3$  и имплантация  $B^+$  ионов уменьшают скорость проникновения для дуралюмина (Таблица 3). При увеличении концентрации раствора NaOH до 0.1N на-

блюдается резкое понижение проникновения водорода (Таблица 2).

Скорость проникновения водорода через некоторые материалы, подверженные действию различных сред, является следствием протекания двух процессов: выделения водорода и его проникновения внутрь металла. Так как выделение водорода является результатом коррозионной реакции, ингибирован-



ние процесса коррозии алюминиевых сплавов должно снижать количество водорода, поглощенного металлом.

Как видно из таблицы 3, в случае дуралюмина действительно снижение скорости коррозии сопровождается уменьшением количества абсорбированного водорода в коррозионных условиях.

Коррозионный и стационарный токи проникновения водорода для алюминия в исследуемых растворах иллюстрирует рис.3. Вопреки ожиданиям, видна грубая зависимость между увеличением коррозионного тока и уменьшением поглощения водорода. Поэтому некоторые поверхностные процессы могут управлять добавлением изучаемых ве-

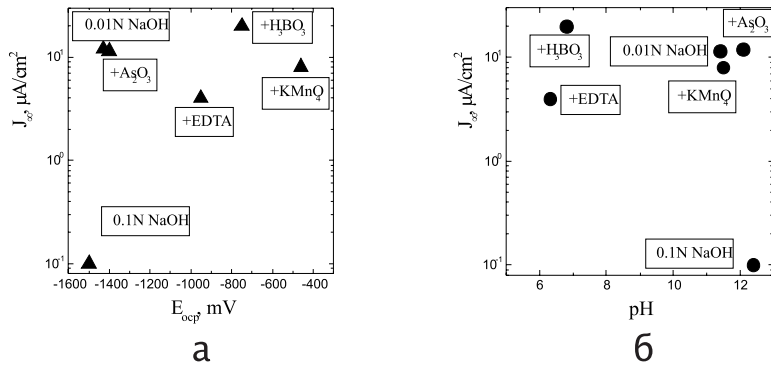
**Таблица 2**  
Стационарные значения pH приэлектродного слоя и потенциала разомкнутой цепи ( $E_{OCP}$ ), коррозионного тока ( $i_{corr}$ ) и тока проникновения водорода ( $J_{\infty}$ ) в коррозионных условиях для алюминия

Состав раствора	pH приэлектродного слоя	$E_{OCP}$ mV Hg/HgO	$i_{corr}$ $\mu A/cm^2$	$J_{\infty}$ $\mu A/cm^2$	$J_{\infty}$ при впрыскивании $\mu A/cm^2$
0.01N NaOH	11.4	-1400	200	11.4	11.4
0.1N NaOH	12.4	-1500	670	0.1	0
0.01N NaOH + $As_2O_3$	12.1	-1430	60	12.8	8
0.01N NaOH + $KMnO_4$	11.5	-860	11	8.0	10
0.01N NaOH + $H_3BO_3$	6.8	-700	5	22.0	10
0.01N NaOH + EDTA	6.3	-900	9	4.0	2

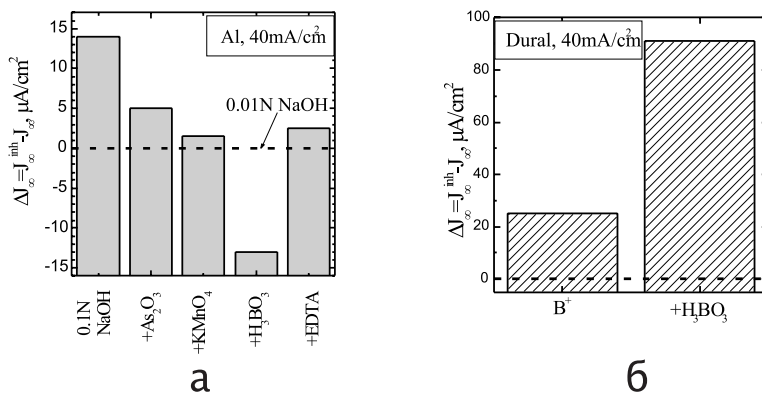
**Таблица 3**  
Значения коррозионного тока ( $i_{corr}$ ) и тока проникновения водорода ( $J_{\infty}$ ) для дуралюмина

Раствор и поверхностная обработка	$(i_{corr}) \mu A/cm^2$	$(J_{\infty}) \mu A/cm^2$
0.01N NaOH	140	10
0.01N NaOH + $H_3BO_3$	5	5
0.01N NaOH // $B^+$	40	6

## ИЗ МАТЕРИАЛОВ МЕЖДУНАРОДНОГО КОНГРЕССА КОРРОЗИИ



**Рисунок 4.** Зависимость стационарного тока проникновения водорода ( $J_{\infty}$ )  
а - от потенциала разомкнутой цепи ( $E_{\text{ocp}}$ )  
б - от pH раствора приэлектродного слоя  
для алюминия в изучаемых растворах в коррозионных условиях



**Рисунок 5.** Разница между проникновением водорода в растворе с добавлением изучаемых веществ ( $J_{\infty}^{\text{inh}}$ ) и в основном 0.01N растворе NaOH ( $J_{\infty}$ ) при катодной поляризации  
а - алюминий, б - дуралюмин

ществ, влияющих на абсорбцию водорода на алюминии.

Поглощение водорода может быть усилено снижением pH раствора приэлектродного слоя и смещением стационарного потенциала в катодную сторону. На рис.4 значения тока проникновения водорода, зарегистрированные в коррозионных условиях, построены в зависимости от стационарных значений pH раствора приэлектродного слоя и потенциала разомкнутой цепи. Снова вопреки ожиданиям проникновение водорода увеличивается при смещении  $E_{\text{ocp}}$  в анодную сторону (рис.4а). Зависимости между pH приэлектродного слоя и поглощением водорода не наблюдалось (рис.4б).

*Проникновение водорода при катодной поляризации.* Влияние катодной поляризации на проникновение водорода через алюминий и дуралюмин в исследуемых

растворах представлено на рис.5. В случае алюминия (рис.5а) NaOH и As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> усиливают абсорбцию водорода при включении катодной поляризации, KMnO<sub>4</sub> и EDTA только слегка усиливают поглощение водорода, в то время как добавление H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ингибирует проникновение водорода в алюминий. Из сравнения значений в таблице 2 и на рис.5а видно, что исследуемые вещества по-разному влияют на проникновение водорода через алюминий в коррозионных условиях и при катодной поляризации.

В случае дуралюмина при добавлении H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, а также имплантации ионов бора, видна значительная разница в проникновении водорода - ингибирование вхождения водорода в коррозионных условиях (таблица 3) и его усиление при катодной поляризации (рис.5б).

Наблюдаемое в представленных исследованиях влияние поляризации, вида материала и метода добавления веществ в раствор на проникновение водорода (поглощение водорода) наводит на мысль, что поверхностные процессы, включая образование, трансформацию и растворение поверхностных пленок, управляют водородом в алюминии и его сплавах. Но для более глубокого понимания процессов вхождения водорода в алюминий должны быть выполнены дальнейшие исследования. Очевидно, чтобы выбрать ингибиторы коррозии под напряжением необходимо проверить их влияние на коррозию алюминия и абсорбцию водорода.

#### 4. Выводы

1. Все изучаемые вещества, а также имплантация B<sup>+</sup> ионов замедляют коррозию алюминия и дуралюмина в 0.01N растворе NaOH. Повышение концентрации щелочного раствора NaOH до 0.1N ускоряет коррозию алюминия.

2. Влияние изучаемых веществ и поверхностной обработки алюминия и дуралюмина зависит от материала, метода добавления ингибиторов в основной раствор и от поляризации.

3. Отсутствие явной зависимости поглощения водорода от скорости коррозии показало, что имеют место различные процессы при выделении водорода в процессе коррозии и его проникновении вглубь алюминия.

4. Чтобы выбрать эффективные ингибиторы коррозии алюминиевых сплавов под напряжением, необходимо тщательно изучить их влияние на коррозию и поглощение водорода.

#### Литература

1. B. Muller. J.Chem. Education, 72, 350 (1995).
2. M.H. Gutcho, Metal Surface Treatment. Chemical and Electrochemical Surface Conversions, Noyes Data Corporation, Rark Ridge, N.J. (1982).
3. M.A. Devanathan, L. Stachurski., J.Electrochem. Soc., 111, 619 (1964).
4. A.I. Onuchukwu, S. Trasatti, Electrochimica Acta, 33 (10), 1425 (1988).
5. A. Alcybeeva, S. Levin, Inhibitory korrozii metallov. Spravochnik, (Russ.), Khimija, Leningrad (1968)
6. J. Labanowski, A. Zielinski, H.A. Jawan, Proc. 11<sup>th</sup> Biennal Europ. Conf. Fracture, Mechanisms, Mechanics Damage and Failure, Poitiers, France (1996), p.1493