

УДК 691.73:620.193.2

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.010721.36.780

АНАЛІЗ ВПЛИВУ РІЗНИХ СЕРЕДОВИЩ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ МІДНИХ СПЛАВІВ

КИМСТАЧ Т. В.^{1*}, *ст. виклад.*,
УЗЛОВ К. І.², *докт. техн. наук, проф.*,
РЕП'ЯХ С. І.³, *докт. техн. наук, проф.*,
СОЛОНЕНКО Л. І.⁴, *канд. техн. наук, доц.*

^{1*} Кафедра термічної обробки металів ім. К. Ф. Стародубова, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38 (097) 567-85-61, e-mail: 1375tatjana@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-8993-201X

² Кафедра матеріалознавства ім. Ю. М. Тарана-Жовніра, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, 49600, Дніпро, Україна, тел. + 38 (067) 950-14-08, e-mail: konst.uzlov@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-0744-9890

³ Кафедра ливарного виробництва, Національна металургійна академія України, пр. Гагаріна, 4, 49600, Дніпро, Україна, тел. +38 (050) 592-70-95, e-mail: 123rs@ua.fm, ORCID ID: 0000-0003-0203-4135

⁴ Кафедра технології та управління ливарними процесами, Державний університет «Одеська політехніка», пр. Шевченка, 1, 65044, Одеса, Україна, тел. + 38 (093) 123-81-40, e-mail: solonenkoli14@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-2092-8044

Анотація. *Мета роботи* – встановлення взаємозв'язку корозійних пошкоджень із хімічним складом, а також зовнішніми чинниками, що впливають на корозію міді і мідних сплавів у різних умовах експлуатації. **Методика.** Об'єкт аналізу – актуальна нормативно-технічна база даних щодо складів стандартних та перспективних сплавів на основі міді для експлуатації в умовах агресивних середовищ (атмосфери, газів, розчинів солей і лугів, водних середовищ). Застосовано метод зіставного аналізу з метою обґрунтування перспективи використання спеціальних бронз для виготовлення корозійностійких деталей машин і механізмів. **Результати та їх обговорення.** Проаналізовано поведінку мідних сплавів у різних умовах експлуатації і розглянуто фактори, що викликають їх руйнування. Показано взаємозв'язок корозійних пошкоджень із хімічним складом, а також зовнішніми чинниками, що викликають корозію. Наведено відомості про швидкість корозії мідних сплавів у різних середовищах. Розглянуто питання раціонального використання мідних сплавів стосовно до своєрідних умов роботи деталей і споруд. Наведено актуальну інформацію щодо проблеми підвищення надійності та довговічності роботи виробів із мідних сплавів, одним із методів вирішення якої бачиться цілеспрямований вибір матеріалу для їх виготовлення залежно від умов експлуатації. **Практична значимість.** За результатами досліджень у роботі обґрунтовано ефективні галузі використання технічної міді, латуней, олов'яних, крем'янистих, алюмінієвих, нікелевих бронз із точки зору особливостей їх опору корозійним пошкодженням. **Висновки.** Встановлено, що мідні сплави характеризуються високою корозійною стійкістю в різних середовищах. У морських і океанських середовищах корозійна стійкість алюмінієвих бронз перевершує в ряді випадків стійкість усіх інших мідних сплавів. Зазначено, що найбільшу корозійну стійкість серед мідних сплавів мають алюмінієві бронзи і мідно-нікелеві сплави.

Ключові слова: *мідні сплави; хімічні елементи; корозійна й ерозійна стійкість; патина; атмосферна корозія; корозія в газах; розчини солей і лугів; морська вода*

ANALYSIS OF DIFFERENT ENVIRONMENTS INFLUENCE ON COPPER ALLOYS CORROSION RESISTANCE

KIMSTACH T.V.^{1*}, *Ass. Prof.*,
UZLOV K.I.², *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,
REPIAKH S.I.³, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,
SOLODENKO L.I.⁴, *Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.*

^{1*} Department of Heat Treatment of Metals named after K.F.Starodubov, National Metallurgical Academy of Ukraine, 4, Haharina Ave., 49600, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (097) 567-85-61, e-mail: 1375tatjana@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-8993-201X

² Department of Material Science named after Yu.M.Taran-Zhovnir, National Metallurgical Academy of Ukraine, 4, Haharina Ave., 49600, Dnipro, Ukraine, tel. + 38 (067) 950-14-08, e-mail: konst.uzlov@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-0744-9890

³ Department of Foundry Processing, National Metallurgical Academy of Ukraine, 4, Haharina Ave., 49600, Dnipro, Ukraine, tel. + 38 (050) 592-70-95, e-mail: 123rs@ua.fm, ORCID ID: 0000-0003-0203-4135

⁴ Department of Foundry Processing Technologies and Management, Odessa Polytechnic State University, 1, Shevchenko Ave., 65044, Odessa, Ukraine, tel. + 38 (093) 123-81-40, e-mail: solonenkoli14@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-2092-8044

Abstract. Purpose of this work was to establish relationship between corrosion damages depending on chemical composition, as well as external factors affecting copper and copper alloys in different operating conditions corrosion. **Methodology.** Object of analysis was actual normative and technical database on standard and prospective copper-based alloys compositions for operation in aggressive environments (atmosphere, gases, salts and alkalis solutions, aqueous mediums). Comparative analysis method in order to substantiate the prospects of special bronzes implementation for manufacture of machines and mechanisms corrosion-resistant parts has been used. **Results and discussion.** Copper alloys behavior in different operating conditions has been analyzed and factors causing their destruction have been considered. Corrosion damaging relationships with chemical composition, as well as external factors affecting corrosion have been demonstrated. Information on copper alloys corrosion rate in different environments has been given. Issues of copper alloys rational uses in relation to parts and constructions peculiar working conditions have been presented. Relevant information on copper alloys products problem of reliability and durability increasing, one of which solving methods is purposeful choice of material for their manufacturing depending on operating conditions, has been given. **Practical value.** According to research results, effective practical using of technical copper, bronzes, tin, silicon, aluminum, nickel bronzes have been substantiated in terms of their resistance to corrosion damages features. **Conclusions.** It has been established that copper alloys are characterized by high corrosion resistance in different environments. In marine and ocean environments aluminum bronzes corrosion resistance exceeds in some cases all other copper alloys resistance. It has been concluded that aluminum bronzes and copper-nickel alloys have the highest corrosion resistance among copper alloys.

Keywords: *copper alloys; chemical elements; corrosion and erosion resistance; patina; atmospheric corrosion; corrosion in gases; salts and alkalis solutions; marine water*

Вступ. Вирішення проблеми корозії – один із сучасних напрямків підвищення надійності і довговічності як самих металевих виробів, так і вузлів, агрегатів, механізмів, машин і засобів, у яких їх використовують. До числа корозійностійких матеріалів, що використовуються в різних галузях промисловості, відносять сплави на основі міді, зокрема, бронзи. Це пояснюється поєднанням у цих сплавах високої корозійної стійкості в різних хімічно агресивних середовищах із високими ливарними властивостями, здатністю до пластичної деформації, гарною механічною оброблюваністю лезовим інструментом, доступністю, підвищеними триботехнічними властивостями, надійністю, високою електро- і теплопровідністю тощо.

У зв'язку з цим певний науковий і практичний інтерес становить визначення базових положень, які забезпечують бронзам потрібний рівень корозійної стійкості в середовищах різних складів (у різних умовах експлуатації).

Мета роботи:

- аналіз рівнів корозійної стійкості мідних сплавів у різних середовищах;
- виявлення причин корозійного руйнування виробів зі сплавів на основі міді;

– надання рекомендацій, щодо раціонального використання деталей з мідних сплавів.

Методика. Об'єкт аналізу – актуальна нормативно-технічна база даних щодо складів стандартних та перспективних сплавів на основі міді для експлуатації в умовах середовищ різних складів. З метою обґрунтування перспективи використання спеціальних бронз для виготовлення корозійностійких деталей машин і механізмів у роботі застосовували метод зіставного аналізу.

Результати досліджень та їх обговорення. Найбільш поширений вид руйнування металів і сплавів – атмосферна корозія.

Чиста мідь стійка проти атмосферної корозії завдяки утворенню на її поверхні захисної плівки – патини, що складається в основному із сірчаномідної солі ($\text{CuSO}_4 \cdot 3(\text{OH})_2$). Тому її використовують для виготовлення покрівлі, водоводів, статуй, будівельної фурнітури, електричних дротів тощо [1–3].

Швидкість корозійного руйнування міді залежить від хімічної активності і вмісту домішок, які становлять невід'ємну частину природного повітря. За даними [4], в сільській місцевості швидкість корозійного

руйнування міді дорівнює 0,0003...0,0007 мм/рік, у морській атмосфері – 0,0004...0,0020 мм/рік і в міській (промисловій) – 0,0009...0,0038 мм/рік.

Більшість мідних сплавів мають вищу корозійну стійкість порівняно з чистою міддю. Це зумовлено наявністю у сплавах металів, які здатні утворювати на поверхні виробу з міді стійкі захисні плівки.

Порівняно з чистою міддю, в атмосферних умовах латуні зазвичай більш стійкі в корозійному відношенні. Швидкість корозії латуні в атмосферних умовах становить 0,0001...0,004 мм/рік [5]. Додаткове легування Al, Sn, Si або Ni підвищує корозійну стійкість мідних сплавів до атмосферної корозії.

Для латуней найбільш характерні два види руйнування – корозійне розтріскування і знецинкування. Схильність латуней до цих видів руйнування збільшується з підвищенням у них вмісту цинку.

Корозійному розтріскуванню сприяє підвищена вологість і присутність у повітрі аміаку та його похідних (аміни, сірчаноамонієва сіль тощо). Найменш схильні до розтріскування α -латуні (однофазні сплави) із масовою часткою вмісту цинку менше 20 % [4].

Корозійному розтріскуванню латуні частіше піддаються в сільській місцевості, що зумовлено присутністю в її атмосфері аміаку або його солей, які утворюються під час гниття залишків органічного (тваринного) походження. У міських умовах найбільш шкідливі забруднення для латуні продукти згоряння палива і вихлопні гази двигунів внутрішнього згоряння [5].

У морських атмосферах латуні з високим вмістом цинку (морська латунь, манганова латунь, мунц-метал) мають відносно низьку швидкість корозії, проте відносні втрати міцності у них набагато вищі, ніж в інших сплавів цієї групи. За експозиції в морських середовищах ці сплави зазнають знецинкування. До знецинкування в морських атмосферах схильні латуні, що містять понад 15 % Zn. У разі однофазних латуней схильність до цього виду виборчої корозії можна

регулювати, вводячи як стабілізуювальні добавки 0,04 % сурми, 0,02...0,06 % миш'яку або 0,2 % фосфору, які гальмують процес виділення цинку зі сплаву.

За вмісту миш'яку вище 0,1 % по границях зерен латуні утворюються прошарки крихкої хімічної сполуки Cu_3As . Слід зазначити, що сурма і фосфор погано розчиняються в α -латуні і можуть утворювати крихкі сполуки, які знижують пластичність латуні. Введення миш'яку в β -латуні і ($\alpha + \beta$) не попереджає знецинкування [1; 4]. Так, наявність 0,19 % As в мунц-металі (59...63 % Cu, 0,03 % Pb, 0,07 % Fe, Zn – залишок) не запобігає втраті міцності внаслідок знецинкування [6].

Підвищення стійкості латуней до знецинкування може бути також досягнуте додаванням у сплав 2,0...2,5 % Al або Sn, які знижують інтенсивність процесу знецинкування не тільки в морській, а і в промисловій атмосфері [5; 7].

Бронзи мають приблизно однакову корозійну стійкість із латунями, але залежно від легуючих елементів характеризуються різноманітністю рівнів електричних, механічних, антифрикційних, технологічних властивостей.

Швидкість корозії олов'яних бронз з вмістом Sn до 8 % у повітрі сільської місцевості дорівнює 0,00015 ... 0,0008 мм/рік, в морській атмосфері – 0,0001...0,0002 мм/рік, міській атмосфері промислових районів – 0,0015 ... 0,0018 мм/рік [8–10].

На відміну від олов'яних бронз, алюмінієві бронзи мають більш високу стійкість до атмосферної корозії. Так, швидкість корозії бронзи БрА7 в промисловій атмосфері становить 4,4 мкм/рік, в морській – 3,6 мкм/рік і в атмосфері сільської місцевості – 2,1 мкм/рік [11; 12]. Додавання в алюмінієві бронзи Ni або Mn дещо підвищує їх корозійну стійкість.

Крем'яністі бронзи краще чинять опір корозійному розтріскуванню в забруднених атмосферах, ніж чиста мідь та латунь [7; 13]. Високу корозійну стійкість у природних

умовах мають також мідно-нікелеві сплави, до числа яких належить мельхіор, нейзильбер та куніаль.

У хімічній і нафтовій промисловості мідні сплави застосовують для виготовлення запірної арматури та деталей апаратури, що працює в газових середовищах різного складу, а також у контакті з розчинами кислот і лугів.

Деталі з мідних сплавів широко використовують і для роботи в умовах водяної пари. За відсутності забруднень як суха, так і волога водяна пара мало впливає на корозію міді і мідних сплавів.

За наявності в паровому конденсаті кисню, двовуглекислого газу або аміаку, а також за високої швидкості руху пари корозія латуней різко зростає. Волога насичена пара за великих швидкостей (близько 1000 м/с) викликає на поверхні латуні «ударну» корозію [5]. За даними [8], корозійна стійкість латуні Л90 у разі дії вологої водяної пари за 100 °С становить 0,48 г/(м² · доба); латуні ЛМц58-2 в сухій парі за 250 °С – 0,70 г/(м² · доба); латуней ЛЦ16К4 і ЛЦ40С – 0,312 г/(м² · год.) і 0,02 г/(м² · год.) відповідно.

Корозія олов'яних бронз у сухій та вологій парі становить близько 0,0025 мм/рік. За наявності забруднень у парі або високої швидкості її руху корозія зростає і досягає 0,9 мм/рік. У перегрітій до 250 °С водяній парі олов'яні бронзи стійкі тільки до тиску 2МПа [8; 11].

Алюмінієві бронзи за корозійною стійкістю у водяній парі перевершують латуні й олов'яні бронзи. Нікель і манган підвищують корозійну стійкість алюмінієвих бронз.

Мідно-нікелеві сплави також мають високу корозійну стійкість у водяній парі. За даними [8], наприклад, швидкість корозії бронзи МНЖМц30-1-1 у середовищі водяної пари становить близько 0,0025 мм/рік.

Сухий та вологий кисень за нормальної температури не являє собою хімічно агресивне середовище для мідних сплавів. Завдяки цьому бронзи широко застосовуються, наприклад, як матеріал арматури для кисню та стисненого повітря.

У галогенах і безводному фтористому водні мідні сплави характеризуються високою корозійною стійкістю. В той же час вологий фтористий водень викликає посилену корозію мідних сплавів, особливо за присутності кисню. Проте мідні сплави широко застосовують у роботах із фтористим воднем.

У вологих атмосферах, що містять SO₂, і в електролітах, насичених цим газом, бронзи кородують дуже сильно з утворенням іноді вельми глибоких пітингів. За даними [11], глибина корозійного ураження у таких випадках може іноді досягти за рік 2,5 мм.

Посилена корозія латуні починається вже за вологості трохи вище 70 % і за невеликого вмісту SO₂ в повітрі (0,1 %).

Мідні сплави погано опираються корозії вже за незначної вологості в сірководні. Процес корозії у таких випадках прискорюється з температурою. Наприклад, швидкість корозії мідних сплавів у вологому сірководні за 100 °С складає: латунь (60 % Cu + 40 % Zn) – 50...80 мк/рік; морська латунь (70 % Cu + 29 % Zn + 1 % Sn + 0,05 % As) – 50...80 мк/рік; томпак (85 % Cu + 15 % Zn), олов'яна бронза (92 % Cu + 8 % Sn) і мідь – 1 200...1 600 мк/рік [13].

Сухий аміак і окис вуглецю за кімнатної температури не реагують із міддю і її сплавами. Однак у разі наявності в атмосфері пари води сухий аміак викликає сильну корозію мідних сплавів.

Вугільний ангідрид дуже слабо діє на мідні сплави. У сухому газі корозія взагалі не спостерігається; у вологому вона настільки незначна, що її можна не враховувати, якщо тільки немає особливих вимог до поверхні металу.

У неокиснювальних соляній і сірчаній (розведених) кислотах за відсутності кисню мідь стійка до корозії, а за його присутності піддається корозії з кисневою деполаризацією. При цьому в розчині H₂SO₄ в результаті анодного процесу утворюються катіони Cu²⁺, а в соляній кислоті – комплексні аніони [CuCl₄]²⁻. Тому швидкість корозії в аерованому розчині HCl більша, ніж у розчині H₂SO₄. Соляна кислота, що має

питому вагу 1,12, розчиняє мідь під час кип'ятіння [5; 14].

В окиснювальних азотній і концентрованій сірчаній кислотах мідь легко розчиняється з відновленням розведеної азотної кислоти до оксиду азоту (II) і концентрованої – до оксиду азоту (IV), а сірчаної кислоти – до діоксиду сірки. З лугами, за винятком аміаку, в разі відсутності кисню мідь реагує слабо. Розплавлені солі, водні розчини лугів і аміаку за присутності кисню руйнують мідь.

Латуні зазвичай більш корозійностійкі порівняно з чистою міддю. Особливо чітко ця різниця спостерігається в розчинах, що містять хлористі сполуки.

Мінеральні кислоти (азотна і соляна) діють на латунь дуже сильно. Сірчана кислота діє значно повільніше, проте за присутності окисних солей швидкість корозії латуні може збільшитися в кілька разів.

Результати дослідження корозійної стійкості відпалених латуней марок ЛО70-1, ЛО62-1, Л68 і ЛН65-5 у середовищах, що містять соляну кислоту і сірководень за температур 30, 50, 70 і 90 °С, показали, що латуні марок Л68, ЛО62-1 і ЛО70-1 мають в цих середовищах приблизно однакову корозійну стійкість. Найбільша швидкість корозії спостерігалася у нікелевої латуні [5].

Дослідження опору латуней розглянутих марок корозійному руйнуванню в середовищах, що містять як соляну кислоту, так і сірководень (насичений розчин), показують, що додавання сірководню до солянокислих середовищ погіршує корозійні властивості латуней. Найкращу корозійну стійкість у середовищах, що містять соляну кислоту і сірководень, показала латунь марки ЛО70-1, швидкість корозії якої не перевищує 0,8 мм/рік [5].

За даними [8], корозійна стійкість латуней різних марок за дії 10 % розчину сірчаної кислоти складає:

- Л63 – 1,46 г / (м² · доба);
- ЛМц58-2 – 1,59 г / (м² · доба);
- ЛЖМц59-1-1 – 1,77 г / (м² · доба);
- ЛО70-1 – 1,65 г / (м² · доба);
- ЛО62-1 – 1,51 г / (м² · доба);
- ЛС59-1 – 1,42 г / (м² · доба).

Наведені дані свідчать, що найбільшу стійкість до корозії в H₂SO₄ має свинцева латунь марки ЛС59-1.

Корозійна стійкість латуней ЛМц58-2 і ЛЖМц59-1-1 в 2 % розчині лугу вища, ніж у розчині сірчаної кислоти, і становить 0,55 г / (м² · доба) та 0,58 г / (м² · доба) відповідно.

Олов'яні бронзи характеризуються невисокою корозійною стійкістю і в мінеральних кислотах, зокрема, в соляній та азотній. Сірчана кислота в цьому відношенні менш хімічно активна. Швидкість корозії у фосфорній і оцтовій кислотах за кімнатної температури і залежно від ступеню аерації складає 0,026...0,6 мм/рік.

У лугах за кімнатної температури олов'яні бронзи кородують зі швидкістю 0,21 мм/рік, у розчинах аміаку – зі швидкістю 1,27...2,54 мм/рік [11]. Хімічна стійкість алюмінієвих бронз в органічних кислотах, розбавлених HCl, дещо вища, ніж олов'яних [15]. У розчинах солей, їдких лугів і виннокам'яної солі більш стійкими виступають однофазні алюмінієві бронзи зі знизеним умістом алюмінію. Концентровані мінеральні кислоти значно активніше посилюють корозію цих сплавів.

Найбільш поширений легуючий компонент, що значно підвищує корозійну стійкість бронзи, – це алюміній. У разі додавання алюмінію в мідь знижуються її електропровідність і теплопровідність, але при цьому помітно зростають жаростійкість та ударна в'язкість алюмінієвих бронз, підвищуються її ливарні та технологічні властивості тощо.

Дослідженнями [16] впливу легування міді алюмінієм на корозію таких бронз (мас. частка Al 3, 5, 10, 15 %) у хлоридному розчині встановлено, що, у зв'язку із формуванням пасивного шару CuCl, чиста мідь і окремо α-фаза Cu – Al-сплавів формує відносно товсту плівку CuCl, яка близько активно-пасивних потенціалів перетворюється на CuO або на Cu(OH)₂. Однак сплав із великим умістом алюмінію Cu – 10 % Al пасивується до Al(OH)₃, що перешкоджає перетворенню товстого шару

CuCl на CuO або Cu(OH)₂. При анодному потенціалі формується фаза Cu₂(OH)₃Cl на погіршеній пасивній плівці Al(OH)₃.

Корозію та електрохімічну поведінку алюмінієвих бронз в хлоридних і лужних розчинах вивчали у працях [17–19]. У [17] зазначено, що для двофазного сплаву БрАМц9-2 характерне селективне розчинення алюмінію, яке відбувається як за рахунок вибіркового розчинення менш стійкої β-фази (структурно-вибіркоче розчинення), так і внаслідок вторинного селективного розчинення, зумовленого зворотним осадженням міді. Однофазний же сплав (БрАМц7-2) розчиняється рівномірно. У праці [19] зазначають селективний

характер розчинення α-алюмінієвої бронзи в лужному електроліті, а також аналізують закономірності утворення складної пасивної плівки на поверхні Cu – Al-сплаву.

Дані щодо корозії різних бронз у сірчанокислотних середовищах, наведені в таблиці 1 [5].

Згідно з даними таблиці, за температури 20 °С найкращу корозійну стійкість у разі зміни концентрації водного розчину сірчаної кислоти має алюмінієва бронза. З підвищенням температури і концентрації водного розчину сірчаної кислоти корозійна стійкість алюмінієвої бронзи різко знижується.

Таблиця 1

Корозія бронз у сірчаній кислоті різної концентрації та температури [5]

Концентрація сірчаної кислоти, %	Температура кислоти, °С	Втрата ваги бронзами, г/м ² ·годину			
		алюмінієва	манганова	олов'яна	фосфориста
10	20	0,002	0,09	0,01	0,16
10	40	4,38	2,87	0,95	0,95
10	60	4,63	3,85	0,98	1,15
25	20	0,003	0,10	1,04	0,10
25	40	4,60	3,37	2,92	0,46
25	60	4,61	3,36	2,98	0,60
40	20	0,003	0,12	0,002	0,10
40	40	–	1,43	1,27	1,87
40	60	2,18	1,14	1,31	1,25

У зв'язку із широким застосуванням сплавів на основі міді для виготовлення виробів і деталей, що працюють у морській воді (гребні гвинти, конденсатори, контрольні прилади, запірні арматура, елементи такелажу та ін.) безсумнівний інтерес становить вивчення корозійної стійкості вказаних сплавів за взаємодії саме з цим середовищем.

За даними [20], швидкість корозії міді при експозиції складає 10...50 мкм/рік. Мідь, розкиснена фосфором, і технічно чиста мідь кородують у морській воді практично з однаковою швидкістю.

Швидкість корозії червоної латуні (томпак), як і у випадку міді, складає 10...50 мкм/рік, але цей сплав має більш високу міцність, ніж мідь.

Уведенням в адміралтейську і алюмінієву латуні невеликої кількості миш'яку, сурми або фосфору можна повністю пригнітити знецинкування. Найбільшою корозійною стійкістю в морській воді характеризується алюмінієва латунь, швидкість корозії якої не перевищує 20 мкм/рік [6].

Результати випробувань [21] корозійної та ерозійної стійкості зразків деяких латуней, які проводили протягом 60 днів у морській воді за швидкості її руху від 0 до 8,2 м/с, наведені в таблиці 2.

З аналізу даних таблиці 2 випливає, що добавки Al та Ni до латуней підвищують їх ерозійну стійкість, у той час як збільшення вмісту Zn ерозійну стійкість латуней знижує.

Результати випробування за EES зразків деяких латуней [21]

Вміст елементів, мас. частка, %						Швидкість корозії, г/(м ² ·годину)
Cu	Zn	Fe	Al	Mn	Ni	
53	Решта	0,7	0,7	0,7	–	1,58
52	44	0,3	–	0,7	2,0	1,61
58	36	0,6	1,1	0,4	3,0	1,16
58	34	0,8	1,6	0,5	5,2	0,88
58	36	0,8	1,0	1,8	3,3	0,58
62	32	0,8	3,2	0,35	3,2	0,25

Латуні з високим умістом Zn і деякі марки алюмінієвих латуней схильні до корозійного розтріскування під напругою. До корозійного розтріскування схильні, наприклад, і гребні гвинти з манганової латуні з високим рівнем залишкових напруг.

Більшість описаних у літературі випадків руйнування мідних сплавів внаслідок корозії під напругою характеризується присутністю в навколишньому середовищі аміаку чи його сполук (аміни, азотна кислота). Аміак часто міститься і в морській воді, забрудненій промисловими відходами. Тому литі деталі та інші вироби з мідних сплавів із високим рівнем залишкових напружень не слід використовувати в такому середовищі.

Результати дослідження корозійної стійкості деяких бронз, отримані при 16-річній експозиції в Тихому океані поблизу Панамського каналу, виконаного авторами праці [22], свідчать про хорошу стійкість алюмінієвої бронзи (1,27 мкм/рік) в морській воді. При цьому швидкості корозії крем'янистої і фосфористої бронз практично однакові і складають ~ 5 мкм/рік. Максимальна глибина пітингу на поверхні досліджуваних бронз – від 0,9 до 1,5 мм.

Зведені дані щодо корозійної стійкості крем'янистої бронзи на різних глибинах моря показали, що швидкість корозії у морській воді становить від 10 до 50 мкм/рік. Дані для 5 і 7 % алюмінієвої бронзи показали, що швидкості корозії 5 % сплаву не перевищують 20 мкм/рік. В той же час 7 % сплав на малій глибині від поверхні моря кородує зі швидкістю, що досягає 74 мкм/рік, а на глибині 1 830 м швидкість корозії знижується до 36 мкм/рік. При цьому, зразки 7 % алюмінієвої бронзи

зазнали деяке знеалюмініювання [20]. Корозія зразків 5 % алюмінієвої бронзи була рівномірною по всіх їх поверхнях.

Алюмінієві бронзи не схильні до корозійного розтріскування, що підтверджується досвідом експлуатації виробів із них. Істотним фактором, який визначає корозійну стійкість алюмінієвих бронз, постає їх структура. Сплави, що містять менше 8,5 % Al, складаються тільки з α -фази і мають високу корозійну стійкість. Більший вміст алюмінію викликає утворення двофазної ($\alpha + \gamma_2$) структури і дещо знижує корозійну стійкість.

Алюмінієві бронзи, що містять 9...10 % Al та додатково леговані нікелем і залізом (по 4...6 %), мають структуру, яка складається з дрібнодисперсних виділень γ -фази, вкраплених в основну α -фазу, а в деяких випадках присутня також β -фаза. Такі сплави мають дещо меншу корозійну стійкість за низьких швидкостей руху морської води і велику стійкість за її високих швидкостей порівняно з однофазними α -бронзами.

Корозійна стійкість алюмінієвих бронз у морських і океанських середовищах перевершує в низці випадків стійкість усіх інших мідних сплавів. У гарячій або киплячій морській воді стійкість алюмінієвих бронз, як правило, змінюється незначно. За даними [8], корозійна стійкість деяких ливарних бронз у морській воді складає: БрА10ЖЗМц2 – 1,0 г/(м² · доба), БрА10Ж4Н4Л – 0,18 г/(м² · доба), БрА9Ж4 – 0,25 г/(м² · доба). Ведення в мідь 2 % Be (берилієва бронза) дещо знижує швидкість її корозії в морській воді.

З усіх сплавів на основі міді найширше застосування в конструкціях, пов'язаних із

зануренням у морську воду, знаходять мідно-нікелеві сплави. Їх також широко застосовують як конструкційні матеріали для теплообмінників, підігрівачів, установок опріснення морської води. Швидкості корозії таких сплавів не перевищують 33 мкм/рік на початку експозиції і 20 мкм/рік після витримки протягом декількох років.

Мідно-нікелеві сплави мають високу корозійну стійкість, яка підвищується зі збільшенням у них вмісту нікелю. Про це свідчить, наприклад, залежність корозійної стійкості (втрата у вазі) мідно-нікелевих сплавів у морській воді залежно від умісту в сплаві нікелю, показана на рисунку [5].

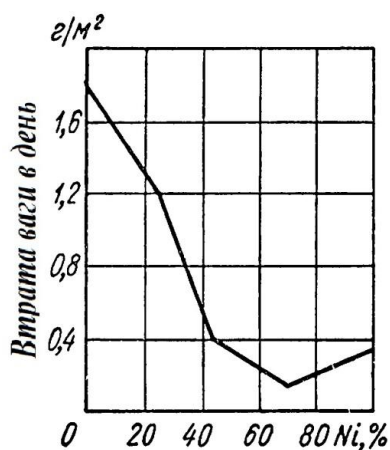


Рис. Залежність корозійної стійкості мідно-нікелевих сплавів у морській воді від вмісту в сплаві нікелю [5]

У хімічній промисловості знаходять застосування мідно-нікелеві сплави, що містять 10, 30 і 63...70 % Ni, а також інші метали, зокрема залізо і манган. За даними [23], найменш схильні до корозії сплави Cu(90) – Ni(10) і Cu(70) – Ni(30). Зокрема, за швидкостей руху морської води 1,5...4 м/с, що відповідає умовам роботи бронзових деталей в насосах і теплообмінниках, сплави Cu(70) – Ni(30) і Cu(90) – Ni(10) піддаються лише незначній корозії в зонах із турбулентним режимом руху. Протикорозійні властивості цих сплавів можуть бути поліпшені введенням в їх склад 1...3 % Fe. Присутність в сплаві

Cu(70) – Ni(30) більше 1 %Fe збільшує ймовірність утворення на поверхні таких деталей пітингу. Досить ефективним захистом від корозії бачиться введення до складу сплаву Cu(70) – Ni(30) алюмінію.

Практична значимість. Наведено актуальну інформацію щодо проблеми корозійної стійкості міді й мідних сплавів. Установлено: мідь і сплави на її основі мають досить високу корозійну стійкість, що пояснює їх широке застосування в хімічній, нафтовій промисловості, суднобудуванні тощо.

Показано взаємозв'язок корозійних пошкоджень із хімічним та фазовим складом, а також зовнішніми чинниками, що викликають корозію міді і сплавів у різних умовах їх експлуатації. Надано рекомендації щодо використання технічної міді, латуней, олов'яних, крем'янистих, алюмінієвих, нікелевих бронз із точки зору особливостей їх опору корозійним пошкодженням.

Висновки. За результатами аналізу встановлено, що завдяки сукупності високої корозійної стійкості, конструкційної міцності та експлуатаційної надійності, найширше застосування в промисловості знайшли алюмінієві бронзи. Ці сплави найчастіше застосовують в обладнанні, де, завдяки стійкості до корозії, вони мають перевагу порівняно, наприклад, з олов'яними і крем'янистими бронзами.

Істотним фактором, що визначає корозійну стійкість алюмінієвих бронз, постає їх структура. При цьому сплави, які складаються тільки з α -фази, мають більш високу корозійну стійкість порівняно з двофазними сплавами.

Із викладеного випливає, що подальші розроблення нових марок корозійностійких бронз потрібно вести на основі бінарного сплаву Cu – Al, який треба легувати елементами, котрі б дозволили за позитивних та негативних температур навколишнього середовища підвищити їх механічні властивості без зміни або без суттєвої зміни їх однофазної структури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Лучкин Р. С. Коррозия и защита металлических материалов (структурные и химические факторы) : электр. учеб. пособ. Тольятти : ТГУ, 2017. 269 с.
2. Aziz P. M., Goddard H. P. Mechanism which Non-Ferrous Metals Corrode. *Coirocion*. 1959. Vol. 15, № 10. Pp. 429–533.
3. Identification of Corrosion Products on Copper and Copper Alloys. *Report of NECE Technical Committee T–3B. Corrosion*. 1958. Vol. 15, № 4. Pp. 199–201.
4. Сокол И. Я., Ульянин Е. А., Фельдгандлер Э. Г. и др. Структура и коррозия металлов и сплавов : атлас. справ. Москва : Metallurgiya, 1989. 400 с.
5. Шрейбер Г. К., Перлин С. М., Шибряев Б. Ф. Конструкционные материалы в нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности. Москва : Машиностроение, 1969. 396 с.
6. Шумахер М. М. Морская коррозия : справ. изд.; пер. с англ. Москва : Metallurgiya, 1983. 352 с.
7. Mendoza A. R., Corvo F., Gomez A., Gomez J. *Corros. Sci.* 2004. Vol. 46. Pp. 1189–1200.
8. Арзамасов Б. Н., Брострем В. А., Буше Н. А. и др. Конструкционные материалы : справ. под общ. ред. Б. Н. Арзамасова. Москва : Машиностроение, 1990. 688 с.
9. Михайлов А. А. Атмосферная коррозия меди и медных сплавов. *Коррозия : материалы, защита*. 2008. № 3. С. 1–17.
10. Morcillo M., Almeida E., Marrocos M., Resales B. *Corrosion*. 2001. Vol. 57. № 11. Pp. 967–980.
11. Муравьева И. В. Коррозионно-электрохимическое поведение Cu-, Al-, Sn-сплавов и определение их склонности к селективной коррозии : дисс. ... канд. техн. наук : 05.17.14. Москва, 2000. 108 с.
12. Казакевич А. В. Металлические коррозионно-стойкие конструкционные материалы. Москва : МИСиС, 1990. 52 с.
13. Розенфельд И. Л. Атмосферная коррозия металлов. Москва : Изд-во Акад. Наук СССР, 1960. 372 с.
14. Коррозия меди и её сплавов. URL : <https://stalcu.ru/med/korroziya-medi-v-vode.html> (дата звернення : 26.04.2021).
15. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. Москва : Metallurgiya, 1993. 413 с.
16. Chun Y. G., Pyun S. I., Kim C. H. *Materials Letters*. 1994. Vol. 20. Pp. 265–270.
17. Червяков В. Н., Харьков Л. В., Пчельников А. П., Лосев В. И. Коррозия алюминиевых бронз в хлоридных растворах. *Защита металлов*. 1990. № 6, т. 26. С. 913–920.
18. Keir D. S., Pryor M. J. *J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology*. 1980. Vol. 127, № 10. Pp. 2138–2144.
19. Elsayed A. Asholer, Badr G. *Ateya Electrochemica Acta*. 1997. Vol. 42, № 2. Pp. 243–250.
20. Reinhart F. M. Corrosion of Materials in Hydrospace. Part IV. Copper and Copper Alloys. *Naval Civil Eng. Lab, Technical Note*. 1958. № 961.
21. Соколов Н. Н., Лазаренко С. П., Журавлев В. И. Гребные винты из алюминиевой бронзы. Ленинград : Судостроение, 1971. 288 с.
22. Hummer C. W., Southwell C. R., Alexander A. L. Corrosion of Metals in Tropical Environments-Copper and Wrought Copper Alloys. *Materials Protection*. 1968. Vol. 7, № 1. Pp. 41–47.
23. Акользин А. П., Жуков А. П. Кислородная коррозия оборудования химических производств. Москва : Химия, 1985. 240 с.

REFERENCES

1. Luchkin R.S. *Korroziya i zashchita metallicheskih materialov (strukturnye i himicheskie faktory) : elektronnoe uchebnoe posobie* [Corrosion and protection of metallic materials (structural and chemical factors) : an electronic tutorial]. Tolyatti : TGU Publ., 2017, 269 p. (in Russian).
2. Aziz P.M. and Goddard H.P. Mechanism which Non-Ferrous Metals Corrode. *Coirocion*. 1959, vol. 15, no. 10, pp. 429–533.
3. Identification of Corrosion Products on Copper and Copper Alloys. *Report of NECE Technical Committee T–3B. Corrosion*. 1958, vol. 15, no. 4, pp. 199–201.
4. Sokol I.Ya., Ul'yanin Ye.A. and Fel'dgandler E.G. and oth. *Struktura i korroziya metallov i splavov : Atlas* [The structure and corrosion of metals and alloys : Atlas]. Moscow : Metallurgiya Publ., 1989, 400 p. (in Russian).
5. Shrejber G.K., Perlin S.M. and Shibryaev B.F. *Konstrukcionnye materialy v neftyanoj, neftekhimicheskij i gazovoj promyshlennosti* [Materials of construction in the oil, petrochemical and gas industries]. Moscow : Mechanical Engineering, 1969, 396 p. (in Russian).
6. Shumaher M.M. *Morskaya korroziya : sprav. izd.; per. s angl.* [Seawater Corrosion : reference edition; translated from English]. Moscow : Metallurgiya Publ., 1983, 352 p. (in Russian).
7. Mendoza A.R., Corvo F., Gomez A. and Gomez J. *Corros. Sci.* 2004, vol. 46, pp. 1189–1200.

8. Arzamasov B.N., Brostrem V.A., Bushe N.A. and oth. *Konstrukcionnye materialy : spravochnik* [Structural materials : reference book]. General ed. by B.N. Arzamasova. Moscow : Mechanical Engineering, 1990, 688 p. (in Russian).
9. Mihajlov A.A. *Atmosfernaya korroziya medi i mednyh splavov* [Atmospheric corrosion of copper and copper alloys]. *Korroziya : materialy, zashchita* [Corrosion : Materials, Protection.]. 2008, no 3, pp. 1–17. (in Russian).
10. Morcillo M., Almeida E., Marrocos M. and Resales B. Corrosion. 2001, vol. 57, no. 11, pp. 967–980.
11. Murav`eva I.V. *Korrozionno-elektrohimicheskoe povedenie Cu-, Al-, Sn-splavov i opredelenie ih sklonnosti k selektivnoj korrozii : Diss ... kand. tehn. nauk* [Corrosion-electrochemical behavior of Cu-, Al-, Sn-alloys and determination of their tendency to selective corrosion : Diss. Cand. Tech. Sc. : 05.17.14]. Moscow, 2000, 108 p. (in Russian).
12. Kazakevich A.B. *Metallicheskie korroziionno-stojkie konstrukcionnye materialy`* [Metallic corrosion-resistant construction materials]. Moscow : MISiS Publ., 1990, 52 p. (in Russian).
13. Rozenfel'd I.L. *Atmosfernaya korroziya metallov* [Atmospheric corrosion of metals]. Moscow : Publishing House USSR Academy of Sciences, 1960, 372 p. (in Russian).
14. *Korroziya medi i eyo splavov* [Corrosion of copper and its alloys]. URL: <https://stalcu.ru/med/korroziya-medi-v-vode.html>. (available from : 26.04.2021). (in Russian).
15. Tomashov N.D. and Chernova G.P. *Teoriya korrozii i korroziionnostojkie konstrukcionnye splavy`* [Corrosion theory and corrosion-resistant structural alloys]. Moscow : Metallurgiya Publ., 1993, 413 p. (in Russian).
16. Chun Ya.G., Pyun S.I. and Kim C.H. Materials Letters. 1994, vol. 20, pp. 265–270.
17. Chervyakov V.N., Har`kova L.V., Pchel'nikov A.P. and Losev V.I. *Korroziya alyuminievyh bronz v hloridnyh rastvorah.* [Corrosion of aluminum bronzes in chloride solutions]. *Zashchita metallov* [Protection of metals]. 1990, no. 6, vol. 26, pp. 913–920. (in Russian).
18. Keir D.S. and Pryor M.J.J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and Technology. 1980, vol. 127, no. 10, pp. 2138–2144.
19. Elsayed A. Asholer and Badr G. Ateya Electrochimica Acta. 1997, vol. 42, no. 2, pp. 243–250.
20. Reinhart F.M. Corrosion of Materials in Hydrospace. Part IV. Copper and Copper Alloys. Naval Civil Eng. Lab, Technical Note. 1958, no. 961.
21. Sokolov N.N., Lazarenko S.P. and Zhuravlev V.I. *Grebnye vinty iz alyuminievoj bronzy* [Aluminum bronze propellers]. Leningrad : Shipbuilding Publ., 1971, 288 p. (in Russian).
22. Hummer C.W., Southwell C.R. and Alexander A.L. Corrosion of Metals in Tropical Environnients-Copper and Wrought Copper Alloys. Materials Protection. 1968, vol. 7, no. 1, pp. 41–47.
23. Akol`zin A.P. and Zhukov A.P. *Kislородnaya korroziya oborudovaniya himicheskikh proizvodstv* [Oxygen corrosion of chemical production equipment]. Moscow : Chemistry Publ., 1985, 240 p. (in Russian).

Надійшла до редакції 14.05.2021.