

УДК 691.735:620.193.28

DOI: 10.30838/UJCEA.2312.241225.99.1213

ПОРІВНЯЛЬНА КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ БРОНЗ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ ХЛОРИСТОГО ЗАЛІЗА

КИМСТАЧ Т. В.^{1*}, канд. техн. наук, доц.,

БІЛИЙ О. П.², канд. техн. наук, доц.

^{1*} Кафедра матеріалознавства та термічної обробки металів, Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, 49010, Дніпро, Україна; відділ проблем деформаційно-термічної обробки конструкційних сталей, Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, пл. Академіка Стародубова, 1, 49107, Дніпро, Україна, тел. +38 (097) 567-85-61, e-mail: 1375tatjana@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-8993-201X

² Кафедра ливарного виробництва, Український державний університет науки і технологій, вул. Лазаряна, 2, 49010, Дніпро, Україна, тел. + 38 (067) 984-84-99, e-mail: baplitvo@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-1234-5404

Анотація. Корозія – проблема світового рівня, яка супроводжує будь які металеві і окремі неметалеві вироби. Мідь та її сплави – це сучасні конструкційні матеріали які також не позбавлені проблем корозії, хоча і характеризуються підвищеними антикорозійними властивостями в багатьох середовищах та умовах експлуатації виробів з них. Найбільш небезпечним, з точки зору корозії бронз, є рідкі середовища з кислотними властивостями. На сьогодні інформація про стійкість бронз в рідких середовищах з кислотними властивостями, зокрема у водному розчині хлористого заліза, має фрагментарний характер і тому потребує подальших досліджень, які дозволять розширити уявлення щодо процесів які супроводжують корозію бронз в кислотних середовищах різної природи та їх наслідків. **Мета дослідження.** Визначити придатність використання бронз в водному розчині хлористого заліза за величиною їх відносної швидкості корозії. **Результати досліджень.** Встановлено, що багатокомпонентність досліджуваних бронз, різноманітність ступені їх легування, різноманітність розчинності продуктів хімічних перетворень у воді та послідовність проходження хімічних перетворень під час електрохімічної корозії досліджуваних алюмінієвих бронз являє собою процес в результаті якого продукти хімічної взаємодії на поверхні зразків, вірогідно, розташовуються пошарово, порушуючи при цьому суцільність шарів і, відповідно, не забезпечуючи надійний захист поверхні бронз від корозії в обраному для іспитів середовищі. Всі досліджені в роботі бронзи не є корозійностійкими в 5 %-му водному розчині FeCl₃. При цьому, з числа досліджених бронз найменшу відносну швидкість корозії (1,00) має олов'яна бронза БрО6Ц6С3, найбільшу – алюмінієві бронзи, зокрема, відносна швидкість корозії бронзи БрА9Ж3Л досягає (2,26). Бронза БрА7К5О1,5Мц0,3Л до та після термічної обробки має відносну швидкість корозії від (1,61) до (1,96). В той же час, відносна швидкість корозії бронзи БрА10Ж4Н4 складає (2,09). Залежності синергетичного впливу хімічного складу бронзи БрА7К5О1,5Мц0,3Л на швидкість її корозії не виявлено. Бронзові вироби без відповідного захисту їх поверхонь недоцільно застосовувати для роботи в середовищі водних розчинів хлористого заліза в довгостроковій перспективі. У разі неможливості виконання поверхневого захисного шару для роботи в середовищі водних розчинів хлористого заліза в короткостроковій перспективі бронзові вироби доцільно виготовляти з олов'яної бронзи. **Наукова новизна** роботи полягає в подальшому розвитку уявлень щодо корозії бронз в кислотних середовищах, зокрема у водному розчині хлористого заліза. **Практичне значення.** Використання результатів роботи дозволить прийняти обґрунтоване рішення щодо можливості та доцільності використання виробів з бронзи, які будуть працювати або вже працюють в середовищі водних розчинів хлористого заліза без захисного покриття їх поверхонь. Врахування отриманої в роботі інформації дозволить розробникам нової техніки прийняти оптимальне рішення щодо використання бронзових деталей, спрогнозувати міжремонтні строки роботи вузлів та агрегатів у складі яких бронзові вироби контактують з водними розчинами хлористого заліза, що в сукупності дозволить уникнути аварійних ситуацій при використанні такої техніки.

Ключові слова: бронза; швидкість корозії; олово; алюміній; хлористе залізо

COMPARATIVE CORROSION RESISTANCE OF BRONZE IN AN AQUEOUS SOLUTION OF FERRIC CHLORIDE

KIMSTACH T.V.^{1*}, Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.,

BILYI O.P.², Cand. Sc. (Tech.), Assoc. Prof.

^{1*} Department of Material Science and Heat Treatment of Metals, Ukrainian State University of Science and Technologies, 2, Lazaryana St., Dnipro, 49010, Ukraine; Department of Problems of Deformation and Thermal Treatment of Structural Steel, Iron and Steel Institute of Z.I. Nekrasov of National Academy of Science of Ukraine, 1, Ak. Starodubov K.F. Sq., Dnipro, 49107, Ukraine, tel. +38 (097) 567-85-61, e-mail: 1375tatiana@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-8993-201X

² Department of Casting Production, Ukrainian State University of Science and Technologies, 2, Lazaryana St., 49010, Dnipro, Ukraine, tel. + 38 (067) 984-84-99, e-mail: baplitvo@gmail.com, ORCID ID: 0000-0003-1234-5404

Abstract. Corrosion is a global problem that accompanies any metal and some non-metallic products. Copper and its alloys are modern structural materials that are also not free from corrosion problems, although they are characterized by increased anti-corrosion properties in many environments and operating conditions of products made of them. The most dangerous, from the point of view of corrosion of bronzes, are liquid environments with acidic properties. Today, information on the stability of bronzes in liquid environments with acidic properties, in particular in an aqueous solution of ferric chloride, is fragmentary nature and therefore requires further research, which will allow expanding the understanding of the processes that accompany the corrosion of bronzes in acidic environments of various nature and their consequences. **Purpose of the study.** To determine the suitability of bronzes for use in an aqueous solution of ferric chloride by the magnitude of their relative corrosion rate. **Research results.** It was established that the multicomponent nature of the studied bronzes, the diversity of the degree of their alloying, the diversity of the solubility of the products of chemical transformations in water and the sequence of chemical transformations during electrochemical corrosion of the studied aluminum bronzes is a process as a result of which the products of chemical interaction on the surface of the samples are likely to be arranged in layers, thereby violating the continuity of the layers and, accordingly, not providing reliable protection of the bronze surface from corrosion in the environment selected for the tests. All bronzes studied in the work are not corrosion-resistant in a 5 % aqueous solution of FeCl₃. At the same time, among the studied bronzes, tin bronze BrO6C6S3 has the lowest relative corrosion rate (1.00), aluminum bronzes have the highest, in particular, the relative corrosion rate of bronze BrA9Zh3L reaches (2.26). Bronze BrA7K5O1.5Mts0.3L before and after heat treatment has a relative corrosion rate from (1.61) to (1.96). At the same time, the relative corrosion rate of bronze BrA10Zh4N4 is (2.09). The dependence of the synergistic effect of the chemical composition of bronze BrA7K5O1.5Mts0.3L on its corrosion rate has not been revealed. Bronze products without appropriate protection of their surfaces are inappropriate for use in the environment of aqueous solutions of ferric chloride in the long term. In the event that it is impossible to perform a surface protective layer for operation in an environment of aqueous ferric chloride solutions in the short term, it is advisable to manufacture bronze products from tin bronze. **The scientific novelty** of the work lies in the further development of ideas about the corrosion of bronzes in acidic environments, in particular in an aqueous ferric chloride solution. **Practical significance.** The use of the results of the work will allow making a reasoned decision on the possibility and expediency of using bronze products that will operate or are already operating in an environment of aqueous ferric chloride solutions without a protective coating of their surfaces. Taking into account the information obtained in the work will allow developers of new equipment to make the optimal decision regarding the use of bronze parts, to predict the terms between overhauls works components and assemblies in which bronze products come into contact with aqueous solutions of ferric chloride, which in combination will allow avoiding emergency situations when using such equipment.

Keywords: bronze; corrosion rate; tin; aluminum; ferric chloride

Вступ. Корозія – світова проблема, яка супроводжує будь де і будь які вироби з будь яких конструкційних матеріалів від бетону до металів та їх сплавів. Мідь та її сплави – одні з найпоширеніших матеріалів, які не позбавлені корозійних проблем. Мідь і бронзи використовують для виготовлення архітектурних елементів, художнього монументального лиття, прикрас, елементів побутової техніки, деталей промислового призначення, електротехніки, приладів, інструментів тощо [1–3]. Різноманітність областей застосування виробів з міді та її сплавів нерозривно пов'язана з різноманітністю умов роботи таких деталей

та, відповідно, з характером та інтенсивністю їх корозійного руйнування.

Зокрема, деталі з бронзи можуть працювати в умовах статичних та динамічних навантажень, в умовах тертя, ковзання, абразивного зносу, кавітації, ерозії, високого тиску та вакууму, контактуючи з газовим та/або рідким водним середовищем, водневий показник якого становить pH = 1...13, з органічними матеріалами природного та техногенного походження, морською та прісною водою тощо.

Найбільшою мірою вироби з міді та мідних сплавів схильні до корозії в середовищах з кислотними властивостями,

природа виникнення яких може бути як техногенною, так і природною. Найбільшими техногенними джерелами кислотних забруднень, що призводять до появи кислотних дощів та стоків, є вугільні теплові електростанції, автомобілі, промислові підприємства [4; 5]. Зокрема, кислотних властивостей звичайний дощ набуває при виділення в повітря сірководню з шлаку доменних печей в грануляційному басейні, оксиду сірки при спалюванні вугілля, під час виготовлення коксу тощо.

Води з кислотними властивостями супроводжують видобуток вугілля, руди та інших мінералів. За даними І. Монгайта зі співробітниками (1978) обсяг стічних (шахтних) вод, наприклад, при видобутку 1 т кам'яного вугілля становить від 2 до 20 м³. При цьому, виходячи з того, що деякі шахтні води мають величину $\text{pH} \leq 6,5$, то неконтрольований дренаж кислих шахтних вод (дренаж кислих порід) являє собою суттєву довгострокову небезпеку для ґрунту, людей, біосфери тощо.

Оскільки вироби з міді та її сплавів безпосередньо контактують з такими кислими середовищами забезпечуючи надійну роботу обладнання для, зокрема, проведення безперервного керованого дренажного відводу шахтних та кар'єрних вод для знесолення або їх пом'якшення содово-вапняним методом (нейтралізації), то вирішення проблеми підвищення корозійної стійкості деталей з міді та її сплавів є актуальним завданням.

Стан питання. Вироби з міді та багатьох її сплавів, що знаходяться на повітрі, від протікання на їх поверхнях активної корозії захищає патина – тонкий шар продуктів корозії міді зеленуватого кольору [6]. Сам по собі процес формування патини на поверхні міді та її сплавів природним шляхом досить тривалий. Тому, для захисту таких виробів патинування здійснюють штучним шляхом. Зокрема, з цією метою на поверхні бронзових виробів створюють шар штучної сульфатної патини, наприклад, шляхом занурення бронзового виробу у водний розчин CuSO_4 на 500 годин [7].

За даними [7] внутрішній шар такої штучної патини, що контактує безпосередньо з бронзовим виробом, складається із щільного шару куприту (Cu_2O) на поверхні якого розташовано шар кристалів брошантиту – $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$. Витримка бронзи з такою штучною патиною в імітованому кислотному дощі з величиною водневого показника $\text{pH} = 3,1$ свідчить про те, що з часом відбувається деградація патини і, відповідно, її захисна ефективність знижується.

Захисні властивості штучної патини за умов імітованого кислотного дощу у Гонконгу було досліджено авторами роботи [8] на бронзі UNS C90300 ($\text{Cu} - 88 \%$, $\text{Sn} - 8 \%$, $\text{Zn} - 4 \%$, $\text{Ni} - 1 \%$). Встановлено, що природний шар патини, що виник на бронзі, в основному, складається з куприту і не забезпечує бронзі високий корозійний захист. При цьому співвідношення Sn і Zn у продуктах корозії (у природній патині) менше, ніж у самій бронзі. У той же час, штучна патина на поверхні бронзи, навіть через 30 днів випробувань, забезпечує бронзі високу стійкість проти корозії.

Для виробів з олов'яної бронзи, що знаходяться на відкритому повітрі, схильних до впливу кислотних дощів, але не мають ніякого зовнішнього механічного впливу, ефективним захистом є обробка її поверхні інгібіторами корозії, зокрема, 1-Н бензімідазолом [9]. Для захисту від корозії в рідких кислих середовищах деталі чистої міді також попередньо обробляють інгібіторами. Як такі інгібітори, наприклад, використовують 5-бензиліден-2,4-діоксотетрагідро-1,3-тіазол і (БДТ) або 5-(4'-ізопропілбензиліден)-2,4-діоксотетрагідро-1,3-тіазол (ІПБДТ) [10].

Описані вище способи підвищення корозійної стійкості міді та бронз здебільшого придатні для виготовлення деталей з олов'яних бронз архітектурного або художнього призначення. Деталі технічного призначення, в основному, виготовляють із алюмінієвих бронз, які виявляють високі корозійні властивості навіть у ряді середовищ із кислотними

властивостями [11], про що свідчить аналіз даних таблиці 1.

За даними J. Sullivan та L. Wong L. (1985), наявність в алюмінієвій бронзі такого плівкоутворювального компонента, як алюміній, сприяє формуванню на поверхні бронзи двох шарів плівкових оксидів. При цьому зовнішній шар

переважно складається з оксиду міді (Cu_2O), внутрішній – з оксиду алюмінію (Al_2O_3). На думку J. Sullivan та L. Wong L. (1985), саме цей захисний шар на поверхні алюмінієвої бронзи і сприяє її стійкості проти корозії у багатьох середовищах, оскільки він не дозволяє кисню вільно проникати до поверхні бронзи.

Таблиця 1

Хімічна стійкість мідних сплавів [12]

Речовина, яка розчинена у воді	Масовий вміст у розчині, %	t, °C	Марка мідних сплавів за класифікацією ASTM (позначення в Україні)		
			C93200 (БрО7ЦЗС7Н1)	C95400 (БрА11Ж4Н1,5Мц)	C86300 (БрА6Ц19Ж3Мц3)
HCl	5	20	–	0	–
HF	5	20	0	0	–
HNO ₃	5	20	–	–	–
H ₂ SO ₄	5	20	0	+	–
H ₃ PO ₄	5	20	0	0	–
CH ₃ COOH	5	20	–	0	–
CH ₂ O ₂	5	20	–	+	–
H ₃ BO ₃	5	20	–	+	–
C ₆ H ₈ O ₇	5	20	–	+	–
NH ₃	10	20	–	–	–
NaNO ₃	5	20	0	+	0
KNO ₃	5	20	0	+	0
NH ₄ NO ₃			–	–	–
CaCl ₂			+	+	+
MgCl ₂			+	+	+
MgSO ₄			+	+	+
NaCl			+	+	+
NaNO ₃			+	+	+
ZnCl ₂			–	0	–
ZnSO ₄			0	0	0
Вода			+	+	0
Вода морська			0	+	–

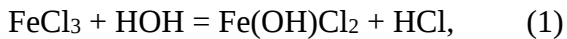
Примітка: **+** – сплав стійкий до корозії; **0** – стійкість сплаву до корозії залежить від конструкції виробу, вмісту кисню у воді, температури тощо; **–** – сплав не стійкий до корозії

В роботі [13] наведено результати визначення швидкості корозії однофазної алюмінієвої бронзи БрА8 у водних розчинах H₂SO₄, HCl, NaCl та NaOH різної концентрації. Встановлено, що досліджувана алюмінієва бронза найбільш схильна до корозії в середовищах з кислотними властивостями, ніж у морській воді та середовищах з лужними властивостями, що, на думку Н. Bohni (2000), в середовищах з кислотними властивостями обумовлено сильним агресивним впливом сульфідних та хлоридних іонів на руйнування пасивної плівки. Швидкість корозії алюмінієвої бронзи дещо знижується у часі, але

залишається незмінною для всіх використаних в роботі концентрацій NaCl (в морській воді) і NaOH (в лужних середовищах), тоді як у кислих середовищах (HCl, H₂SO₄) вона неухильно зростає. При цьому швидкість корозії алюмінієвої бронзи зростає зі збільшенням концентрації хімічних реагентів у середовищі з кислотними властивостями, але знижується в морській воді та середовищі з лужними властивостями [13].

З даних роботи [14] відомо, що литі бронзи не стійкі до корозії у водних розчинах FeCl₃ і FeSO₄. Така висока хімічна активність, зокрема водного розчину FeCl₃, пов'язана: по-перше, з дисоціацією хлористого заліза яка

супроводжується виникненням у воді сірчаної кислоти за реакцією:



що надає кислотного характеру розчину хлористого заліза у воді; по-друге, за даними [15], з високою окислювальною здатністю іонів Fe^{3+} завдяки чому швидкість корозії бронзи буде тим вище, чим більше концентрація у воді FeCl_3 – іона-окислювача Fe^{3+} .

Термодинамічна нестійкість у певному середовищі за певних умов експлуатації, що викликає спонтанний перехід матеріалу виробу до більш стійкого окисленого (іонного) стану з відповідним зменшенням термодинамічного потенціалу системи є головною причиною будь якої електрохімічної корозії виробів з металів і сплавів.

Принципову можливість протікання такого спонтанного хімічного процесу визначають знаком зміни термодинамічного (ізобарно-ізотермічного) потенціалу (енергії Гіббса – ΔG) – характеристичної функції стану системи, зменшення якої в зворотному процесі за сталих значень тиску P і температури T дорівнює максимальній корисній роботі. Будь які спонтанні процеси супроводжуються зменшенням ізобарно-ізотермічного потенціалу. Виходячи з цього, за даних умов процес корозії є можливим, якщо $\Delta G < 0$, і неможливим, якщо $\Delta G > 0$. При $\Delta G = 0$ система перебуває в рівновазі [16].

Різниця в хімічному та фазовому складі бронз за інших рівних умов, також певним чином впливає на їх ізобарно-ізотермічний потенціал і, відповідно, на стійкість до корозії (див. табл. 1) навіть у такому агресивному середовищі як водний розчин FeCl_3 . Тим не менше на сьогодні відомості щодо швидкості корозії більшості бронз у водному розчині FeCl_3 відсутні. Відсутність таких даних унеможливорює проведення раціонального вибору бронз для виробів, що будуть працювати у такому чи подібному середовищі.

Мета дослідження. Визначити придатність використання бронз в водному розчині хлористого заліза за величиною їх відносної швидкості корозії.

Методика досліджень. Дослідження проводили на зразках бронз марок БрА10Ж4Н4, БрА9ЖЗЛ, БрО6Ц6СЗ, БрО5А1 та БрА7К2О1,5Мц0,3.

Плавку бронз проводили під шаром деревного вугілля в графітовому тиглі (металоемність тигля за міддю 15 кг) індукційної печі з використанням первинних шихтових матеріалів (Cu, Si, Al, Mn, Sn, Ni, Zn, Pb та сталі Ст3) технічної чистоти. Хімічний склад бронз визначали на прецизійному аналізаторі EXPERT 4L.

Зразки у вигляді шайб $\varnothing 40 \times 10$ мм виготовляли механічною обробкою зі злитків $\varnothing 50 \times 190$ мм які були відлиті в піщано-рідкоскляні ливарні форми. Схема вирізки зразків зі злитку представлена на рисунку 1.

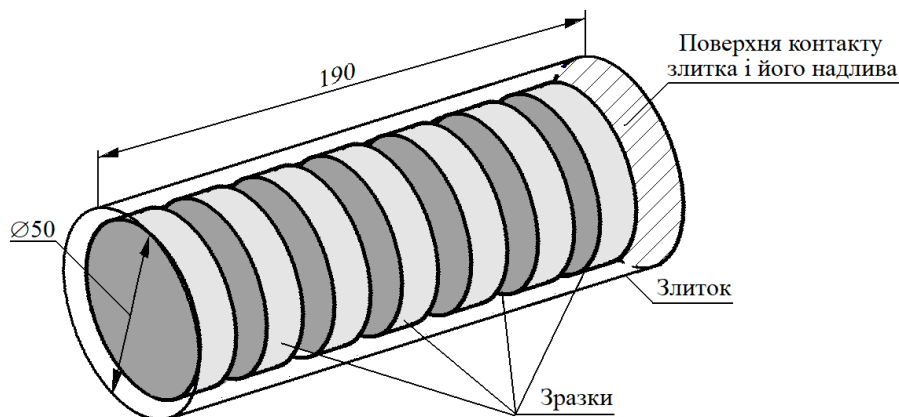


Рис. 1. Схема вирізки зразків зі злитку

Для опису комплексного впливу легуючих елементів бронзи

БрА7К2О1,5Мц0,3 до корозійної стійкості прийняли безрозмірний критерій K_R , який є співвідношенням наступного виду [17]:

$$K_R = (1 - \frac{nn}{100}) \cdot \frac{Al-Si-Mn}{(1+Sn)^2}, \quad (2)$$

де nn , Al , Si , Sn , Mn – масовий вміст небажаних домішок, алюмінію, кремнію, олова та марганцю у бронзі відповідно, %; 100 – балансова константа.

В дослідженнях використовували литі та литі термічно оброблені зразки бронзи БрА7К2О1,5Мц0,3 з величиною $K_R = 0,34$; 0,57 і 0,77. Термообробку зразків бронзи БрА7К2О1,5Мц0,3 проводили в лабораторній муфельній печі опору за режимом:

- нагрівання до 760 ± 10 °С, ізотермічна витримка за цієї температури протягом 40 хвилин, загартування у воді з температурою 20 °С;

- старіння при 300 ± 5 °С впродовж 60 хвилин з послідовним охолодженням на повітрі.

Розміри зразків виміряли штангенциркулем з точністю 0,01 мм. Масу зразків виміряли зважуванням на аналітичних вагах при кімнатній температурі та на електронних вагах з точністю 0,1 г. Температуру розчину виміряли спиртовим термометром типу ТТЖ. Величину водневого показника розчину визначали за кольоровою шкалою на універсальному лакмусовому папері.

Щільність зразків розраховували за результатами їх гідростатичного зважування в дистильованій воді при 20 °С, використовуючи формулу, $г/см^3$:

$$\rho = \frac{m_{п}}{(m_{п} - m_{в})}, \quad (3)$$

де $m_{п}$, $m_{в}$ – маса зразка на повітрі та дистильованій воді відповідно, г.

Для досліджень корозійної стійкості в якості середовища з кислотними властивостями було обрано 5 % водний розчин $FeCl_3$. Під час іспитів зразки бронз занурювали в 5 % водний розчин $FeCl_3$ на 1 добу (24 години). Після витримки у розчині зразки витягали з розчину, промивали в проточній прісній воді і ультразвуковим очищенням з поверхні зразків видаляли залишки продуктів хімічних реакцій. Очищені зразки висушували на повітрі за 100...110 °С впродовж 6 годин і повторно зважували.

Швидкість корозії зразків розраховували за формулою:

$$W = \Delta m / (S \cdot \rho), \quad (4)$$

де Δm – зміна маси бронзового зразка за добу, г; S – площа поверхні зразка, $см^2$; ρ – щільність зразка, $г/см^3$.

Термодинамічне моделювання проводили з метою визначення величини змін енергії Гіббса в інтервалі температур 0...200 °С з використанням програми HSC Chemistry 5.1.

Результати досліджень. Результати визначення хімічного складу досліджуваних бронз та розрахунку величини K_R , приведено в таблиці 2. Результати розрахунку щільності зразків досліджуваних бронз за формулою (3) приведено в таблиці 3. Вигляд очищених поверхонь зразків бронз після їх знаходження в 5 % водному розчині $FeCl_3$ при 20 °С впродовж доби (24 годин) представлено на рисунку 2.

Таблиця 2

Хімічний склад досліджуваних бронз та величини K_R для бронз БрА7К2О1,5Мц0,3

Марка бронзи	Масовий вміст хімічних елементів у бронзах, %										K_R
	Cu	Al	Si	Mn	Sn	Fe	Ni	Zn	Pb	nn	
БрА10Ж4Н4	81,683	10,05				3,98	3,95			0,337	
БрА9Ж3Л	87,506	9,12				3,07				0,304	
БрО6Ц6С3	84,555				5,97			6,05	3	0,425	
БрО5А	93,588	0,96			5,14					0,312	
БрА7К2О1,5Мц0,3	88,600	7,42	1,67	0,400	1,64					0,270	0,77
	89,500	6,40	1,62	0,382	1,76					0,338	0,57
	88,520	6,21	2,48	0,211	2,19					0,390	0,34

Таблиця 3

Щільність зразків досліджуваних бронз

Марка бронзи	БрА10Ж4Н4	БрА9Ж3Л	БрО6Ц6С3	БрО5А	БрА7К2О1,5Мц0,3					
K_R	–	–	–	–	0,34	0,57	0,77	0,34	0,57	0,77
Термічна обробка	–	–	–	–	–			Т/О		
Щільність, г/см ³	7,30	7,50	8,75	8,81	7,68	7,72	7,70	7,68	7,72	7,70

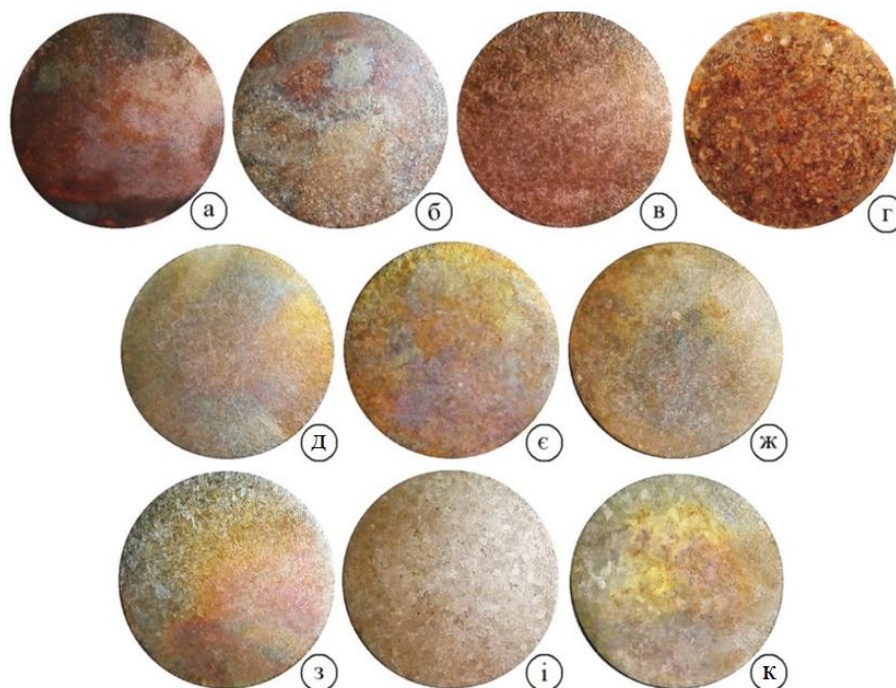


Рис. 2. Вигляд очищених зразків після їх знаходження в 5 % водному розчині $FeCl_3$ при 20 °C впродовж доби (24 годин): БрА10Ж4Н4 (а), БрА9Ж3Л (б), БрО6Ц6С3 (в), БрО5А (г), БрА7К2О1,5Мц0,3 з $K_R = 0,34$ (д), БрА7К2О1,5Мц0,3 з $K_R = 0,57$ (е), БрА7К2О1,5Мц0,3 з $K_R = 0,77$ (ж), БрА7К2О1,5Мц0,3 з $K_R = 0,34$ і т/о (з), БрА7К2О1,5Мц0,3 з $K_R = 0,57$ і т/о (і), БрА7К2О1,5Мц0,3 з $K_R = 0,77$ і т/о (к)

За результатом візуального огляду досліджуваних зразків бронз встановлено, що на їх поверхні в першу годину іспитів в невеликій кількості виникали газові бульбашки і за 24 години іспитів на поверхні зразків з'явився світло-жовтий в'язкий за консистенцією шар продуктів хімічної реакції між компонентами бронз та хлорним залізом. На повітрі, після завершення витримки зразків у розчині цей шар з часом набував світло коричневого кольору. Оскільки хімічна корозія є наслідком прямої хімічної взаємодії між бронзою та середовищем яке її оточує, то при цьому електричний струм не утворюється і продукти корозії більшою частиною

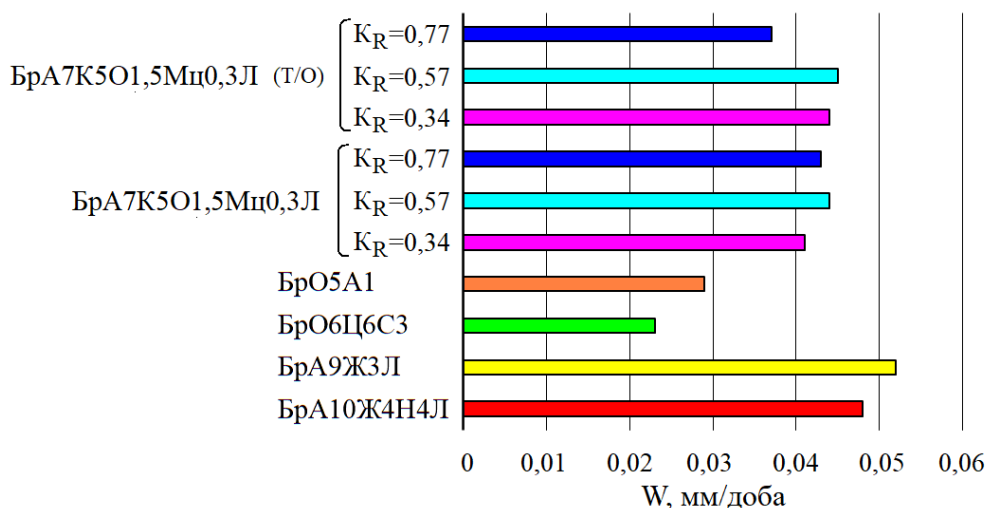
залишаються на поверхні бронзи, які і було виявлено по завершенню іспитів зразків досліджуваних бронз.

Після видалення шару продуктів реакції з поверхонь, досліджувані зразки бронз сушили, зважували та, відповідно до прийнятої методики, розраховували добову швидкість їх корозії (товщину шару бронз яку вони втратили за добу) при їх знаходженні в 5 % водному розчині $FeCl_3$ при 20 °C. Результати розрахунків швидкості корозії бронз приведено в таблиці 4, а гістограма результатів розрахунку представлена на рисунку 3.

Таблиця 4

Добова швидкість непов'язаної корозії бронз в 5% водному розчині FeCl₃

Швидкість корозії бронзи (W), мм/доба									
БрА10Ж4Н4Л	БрА9Ж3Л	БрО6Ц6С3	БрО5А	БрА7К5О1,5Мц0,3Л					
				до т/о			після т/о		
				K _R = 0,34	K _R = 0,57	K _R = 0,77	K _R = 0,34	K _R = 0,57	K _R = 0,77
0,048	0,052	0,023	0,029	0,041	0,044	0,043	0,044	0,045	0,037

Рис. 3. Гістограма швидкості корозії зразків бронз при їх знаходженні в 5 % стоячому водному розчині FeCl₃ за 20 °C впродовж доби

Таблиця 5

Відносна швидкість корозії бронз

Бронза	БрА10Ж4Н4	БрА9Ж3Л	БрО6Ц6С3	БрО5А	БрА7К5О1,5Мц0,3Л					
					до т/о			після т/о		
					K _R = 0,34	K _R = 0,57	K _R = 0,77	K _R = 0,34	K _R = 0,57	K _R = 0,77
W _B	2,09	2,26	1,00	1,26	1,78	1,91	1,87	1,91	1,96	1,61

Відносна (відносно бронзи БрО6Ц6С3) швидкість корозії досліджуваних бронз (W_B) приведена в таблиці 5.

З аналізу отриманих результатів витікає, що всі досліджені бронзи не є корозійно-стійкими в середовищі з кислотними (рН = 2) властивостями в якості якого був прийнятий 5 % водний розчин хлористого заліза. При цьому, з числа досліджених бронз найменшу швидкість корозії має олов'яна бронза БрО6Ц6С3, найбільшу – БрА9Ж3Л. Залежності швидкості корозії від

величини критерію K_R та термічної обробки БрА7К5О1,5Мц0,3Л не встановлено.

Виходячи з результатів проведених досліджень припустили, що з точки зору швидкості корозії бронз в 5 % водному розчині FeCl₃ вирішальним є вміст олова та алюмінію. Виходячи з цього побудували залежність між величиною відносною швидкістю корозії бронз W_B та співвідношенням масового вмісту олова до алюмінію в досліджуваних термічно не оброблених бронзах, яке має вигляд:

$$S_A = (1 + S_n) / (1 + Al), \quad (5)$$

де S_n , Al – масовий вміст олова та алюмінію в бронзі відповідно, %.

Результати розрахунку величин співвідношення S_A за формулою (5) та

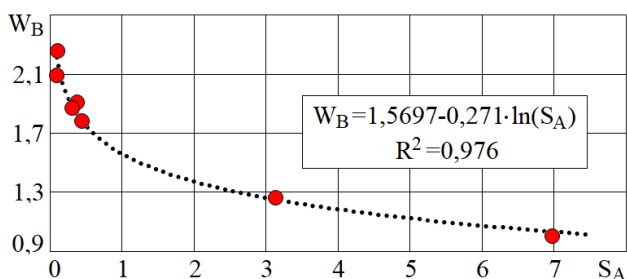
відповідні величини W_B для досліджуваних бронх приведено в таблиці 6.

Таблиця 6

Величини співвідношення S_A та величини W_B

Бронза	БрА10Ж4Н4	БрА9Ж3Л	БрО6Ц6С3	БрО5А	БрА7К5О1,5Мц0,3Л		
					$K_R = 0,34$	$K_R = 0,57$	$K_R = 0,77$
W_B	2,09	2,26	1,00	1,26	1,78	1,91	1,87
S_A	0,09	0,10	6,97	3,13	0,44	0,37	0,31

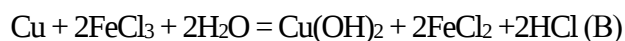
Залежність відносної швидкості корозії від величини співвідношення S_A для досліджуваних бронх за даними таблиці 6 представлена на рисунку 4.

Рис. 4. Залежність відносної швидкості корозії від величини співвідношення S_A

З аналізу ходу залежності на рисунку 4 витікає, що кислотостійкість бронз зростає з підвищенням в них вмісту олова та зменшення вмісту алюмінію. При цьому, екстраполяція залежності на рисунку 4 в бік підвищення величини S_A свідчить, що навіть при відсутності алюмінію в складі бронзи і підвищенню вмісту олова в ній до 10 % за

масою швидкість корозії бронзи в 5 % водному розчині $FeCl_3$ зменшиться незначно.

Вірогідно, що шар продуктів корозії на поверхні бронзових зразків є сумішшю неорганічних сполук, що побічно підтверджують результати виконаного термодинамічного моделювання. Тобто, оскільки основним хімічним елементом бронз є мідь, то термодинамічне моделювання проводили для наступних хімічних реакцій:



Результати термодинамічного моделювання за реакціями (A)...(D) приведено в таблиці 7 та представлено на рисунку 5.

Таблиця 7

Величини ΔG для хімічних реакцій (A)...(D) за результатами термодинамічного моделювання

t, °C	ΔG , Дж/моль			
	Реакція А	Реакція В	Реакція С	Реакція D
0	151,028	-9,05	-108,32	-65,99
50	145,433	-20,142	-105,053	-47,359
100	141,201	-30,587	-100,056	-28,799
150	138,044	-40,464	-93,521	-10,281
200	135,802	-49,837	-85,602	8,21

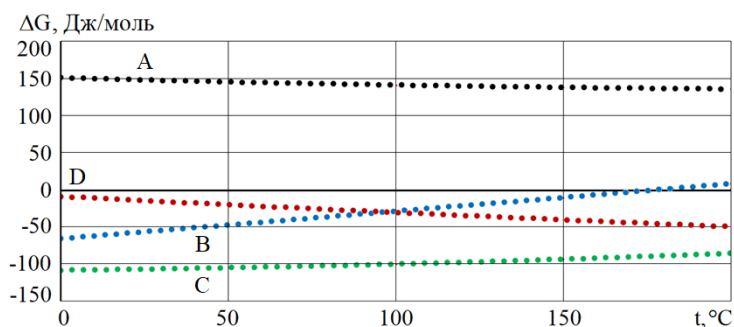
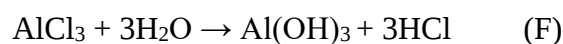
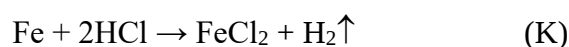
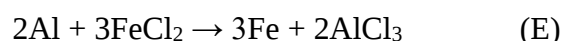


Рис. 5. Залежності зміни енергії Гіббса від температури для реакцій A, B, C, D

З аналізу даних таблиці 7 та ходу залежностей на рисунку 5 витікає, що за умов проведення корозійних іспитів проходження реакції (A) неможливе оскільки енергія Гіббса в усьому обраному діапазоні змін температур (від 0 до 200 °C) має надатну величину.

З числа реакцій (B), (C) і (D) найбільш вірогідним є проходження реакції (C) оскільки з цих трьох реакцій реакція (C) має найменшу від'ємну величину ΔG . Для бронз у складі яких присутній алюміній з виникненням за реакцією (C) двохлористого

заліза FeCl_2 при наявності води також можливе проходження наступних хімічних реакцій:



Результати термодинамічного моделювання за реакціями (E)...(M) приведено в таблиці 8 та представлено на рисунку 6.

Таблиця 8

Величини ΔG для хімічних реакцій (E)...(M) за результатами термодинамічного моделювання

t, °C	ΔG , Дж/моль			
	Реакція E	Реакція F	Реакція K	Реакція M
0	-357,2	-109,9	-115,1	-922,3
50	-350,6	-107,3	-149,8	-883,0
120	-346,0	-104,5	-97,1	-844,1
160	-339,1	-102,7	-91,3	-818,5
200	-335,6	-100,3	-85,6	-793,1

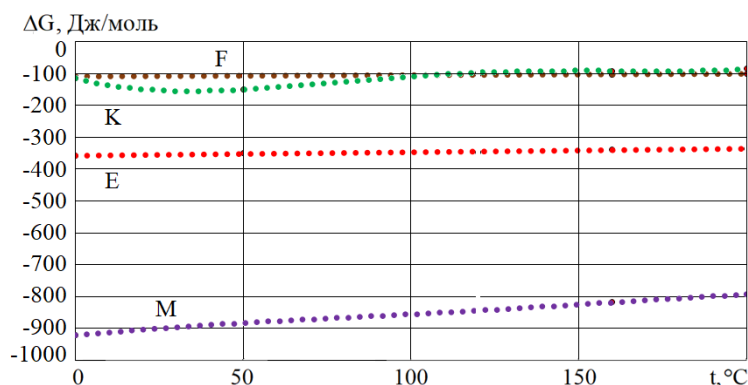
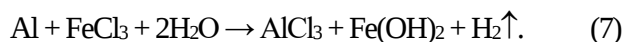


Рис. 6. Залежності зміни енергії Гіббса від температури для реакцій E, F, K, M

З аналізу даних таблиць 7 та 8, результатів візуального оцінювання

проходження процесу корозії зразків витікає, що найбільш ймовірними продуктами корозії досліджуваних бронз є

суміш $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 , AlCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ та HCl . При цьому хлориди алюмінію (III) та заліза (II) у воді можуть гідролізуватися з виникненням кристалогідратів $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ відповідно. Алюміній на поверхні бронзи також може реагувати з хлоридом міді (II) та хлоридом заліза (III) за реакціями:



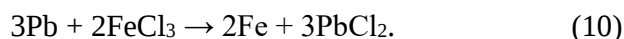
В цілому, перелічені вище можливі хімічні реакції дозволяють припустити реалізацію електрохімічної корозії алюмінієвих бронз за наступним механізмом. Мідь з бронзи реагує з хлористим залізом за реакцією (C) з виникненням двохлористої міді. В той же час, одним з продуктів хімічних реакцій (B) і (F) є соляна кислота. Вірогідно, що водний розчин соляної кислоти з двохлористою міддю буде взаємодіяти з міддю бронзи. В процесі проходження цієї хімічної реакції концентрація іонів виникаючої двовалентної міді в шарі продуктів реакції, що контактує з поверхнею бронзи, зменшується, а, відповідно, концентрація іонів, що містять одновалентну мідь, в ньому збільшується. При цьому, в міру зменшення концентрації іонів двовалентної міді швидкість розчинення міді в бронзі буде сповільнюватися, але тільки в тому випадку, якщо до фронту проходження даних перетворень не буде надходити кисень. При проникненні з водного розчину кисню до поверхні бронзи концентрація іонів двовалентної міді знову буде зростати і розчинення міді в бронзі триватиме.

Якщо хімічна корозія алюмінієвої бронзи триває за цим механізмом, то швидкість зростання маси продуктів корозії алюмінієвих бронз повинна безперервно підвищуватися в часі у разі наявності контакту водного розчину хлористого заліза з повітрям. В разі відсутності такого контакту з повітрям швидкість зростання маси продуктів корозії алюмінієвих бронз повинна підвищуватися на початку контакту бронзи з водним розчином хлористого заліза, а через деякий час знизитись

практично до нуля. Тобто, в останньому випадку, хімічна корозія бронзи в водному розчині хлористого заліза повинна зупинитись.

З викладеного витікає, що шар продуктів реакції на поверхні алюмінієвих бронз формується за результатом проходження численних хімічних реакцій та виникнення різноманітних за фізичними властивостями та об'ємом речовин. В свою чергу, такий циклічно-послідовний характер формування шарів продуктів хімічних взаємодій, вочевидь, не сприяє його суцільності та, відповідно, захисту поверхні бронз від контакту з водним розчином хлористого заліза та розчиненого в ньому кисню.

Відповідно до хімічного складу використаної в дослідженнях олов'яної бронзи під час корозії на її поверхні виникає шар продуктів хімічної взаємодії у складі якого не тільки $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, але і з'єднання її легуючих компонентів з хлором, що можуть виникати за наступними хімічними реакціями:



На відміну від алюмінієвих бронз виникнення продуктів хімічної взаємодії легуючих компонентів олов'яної бронзи з розчином хлористого заліза не супроводжується появою значної кількості соляної кислоти. Вірогідно, що ця особливість формування шару продуктів хімічних реакцій на поверхні олов'яної бронзи надає йому більшої щільності ніж шару на алюмінієвих бронзах, що і зменшує швидкість її корозії.

Висновки

З результатів проведених досліджень витікає, що:

1 – результатом різноманітності і ступеню легування досліджуваних бронз, різниці в розчинності продуктів хімічних перетворень у воді, послідовності і численності хімічних перетворень під час корозії досліджуваних бронз в обраному для

іспитів середовищі, є порушення суцільності захисного шару на бронзах, що, відповідно, не забезпечує надійного захисту бронз від корозії;

2 – всі досліджені бронзи не є корозійно-стійкими в 5 %-му водному розчині FeCl₃;

3 – кислотостійкість бронз зростає з підвищенням в них вмісту олова та зменшення вмісту алюмінію;

4 – з числа досліджених бронз найменшу відносну швидкість корозії $W_B=1,00$ має олов'яна бронза БрО6Ц6С3, найбільшу – алюмінієві бронзи, зокрема, у бронзи БрА9Ж3Л $W_B = 2,26$;

5 – бронза БрА7К5О1,5Мц0,3Л до та після термічної обробки має відносну

швидкість корозії від 1,61 до 1,96, в той же час, відносна швидкість корозії стандартизованої в багатьох країнах світу морської бронзи БрА10Ж4Н4 складає 2,09;

6 – бронзові вироби без відповідного захисту їх поверхонь недоцільно застосовувати для роботи в середовищі водних розчинів хлористого заліза в довгостроковій перспективі;

7 – в разі неможливості виконання поверхневого захисного шару для роботи в середовищі водних розчинів хлористого заліза в короткостроковій перспективі бронзові вироби доцільно виготовляти з олов'яної бронзи яка не містить алюмінію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Copper and copper alloys ed. by D. J. R, ASM International. Handbook Committee. Materials Park, OH : ASM International, 2001. 652 p.
2. Copper & copper alloys : Composition and properties. Potters Bar : Copper Development Association, 1986.
3. Official Site of Copper Development Association, Inc. (USA). *Official Site of Copper Development Association, Inc. (USA)*. URL: <http://www.copper.org> (date of access: 01.05.2025).
4. Gorham E. Acid deposition and its ecological effects: a brief history of research. *Environmental Science & Policy*. 1998. Vol. 1, № 3. Pp. 153–166. URL: [https://doi.org/10.1016/s1462-9011\(98\)00025-2](https://doi.org/10.1016/s1462-9011(98)00025-2)
5. Sedyaw P. et al. A review on acid rain it's causes, effects and management measures. *INTERNATIONAL JOURNAL OF CREATIVE RESEARCH THOUGHTS – IJCRT (IJCRT)*. 2024. Vol. 12, № 4. Pp. 959–968. URL: https://www.researchgate.net/publication/380355523_A_REVIEW_ON_ACID_RAIN_IT'S_CAUSES_EFFECT_S_AND_MANAGEMENT_MEASURES#fullTextFileContent
6. Hedberg Y., Wallinder I. O. Protective Green Patinas on Copper in Outdoor Constructions. *Journal of Environmental Protection*. 2011. Vol. 02, № 07. Pp. 956–959. URL: <https://doi.org/10.4236/jep.2011.27109>
7. Mao Y., Nie D., Mombello D. Chemical and electrochemical characterization of artificial sulphate patina on bronze. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed*. 2014. Vol. 29, № 3. Pp. 585–589. URL: <https://doi.org/10.1007/s11595-014-0961-0>
8. Zhou Z. et al. Corrosion evolution of UNS C90300 bronze in simulated acid rain of Hong Kong. *Surface and Interface Analysis*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1002/sia.7086>
9. Marušić K., Čurković H. O., Takenouti H. Corrosion Inhibition of Bronze and Its Patina Exposed to Acid Rain. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013. Vol. 160, № 8. Pp. 356–363. URL: <https://doi.org/10.1149/2.063308jes>
10. Vastag G. et al. New inhibitors for copper corrosion. *De Gruyter Brill*. URL: https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1351/pac200173121861/html?srsId=AfmBOoqXTLlrrUt1Xz_e8Wt3KuNhZmEuLHEcbgMRcXeempWEgf9Vrc8T (date of access: 07.05.2025).
11. Advantages of Aluminum Bronze in acidic environments. *AMPCO Academy*. URL: <https://academy.ampcometal.com/advantages-of-aluminum-bronze-in-acidic-environment> (date of access: 05.05.2025).
12. Bronze Alloy Chemical Resistance Chart – National Bronze Manufacturing. *National Bronze Manufacturing*. URL: <https://www.nationalbronze.com/News/bronze-alloy-chemical-resistance-chart/> (date of access: 11.05.2025).
13. Corrosion Behaviour of Alpha Phase Aluminium Bronze Alloy in Selected Environments. *LEJPT – Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*. URL: http://lejpt.academicdirect.org/A24/get_hm.php?htm=113_125 (date of access: 11.05.2025).
14. *Acess Benelux NL – Specialist in snelkoppelingen*. URL: https://www.aces.nl/dbdocs/file_1.pdf (date of access: 03.05.2025).
15. Єгорова Л. М. Оптимізація процесу хімічного травлення сплава БрБ2. *Вісник Харківського національного університету*. 2014. № 1136. Серія : Хімія. Вип. 24 (47). С. 112–117. URL: http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2014_2/13.pdf

16. Olasunkanmi O. L. Corrosion : Favoured, Yet Undesirable – Its Kinetics and Thermodynamics. *Corrosion [Working Title]*. 2021. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.98545>
17. Kimstach T. V., Uzlov K. I. Chemical composition influence on mechanical properties of Cu–Al–Si–Sn–Mn system bronze during its solidification in die mold. *System Technologies*. 2025. Vol. 2, № 157. Pp. 135–145. URL: <https://doi.org/10.34185/1562-9945-2-157-2025-14>

REFERENCES

1. Copper and copper alloys ed. by D. J. R, ASM International. Handbook Committee. Materials Park, OH : ASM International, 2001, 652 p.
2. Copper & copper alloys : Composition and properties. Potters Bar : Copper Development Association, 1986.
3. Official Site of Copper Development Association, Inc. (USA). Official Site of Copper Development Association, Inc. (USA). URL: <http://www.copper.org> (date of access: 01.05.2025).
4. Gorham E. Acid deposition and its ecological effects: a brief history of research. *Environmental Science & Policy*. 1998, vol. 1, no. 3, pp. 153–166. URL: [https://doi.org/10.1016/s1462-9011\(98\)00025-2](https://doi.org/10.1016/s1462-9011(98)00025-2)
5. Sedyaw P. et al. A review on acid rain it's causes, effects and management measures. *INTERNATIONAL JOURNAL OF CREATIVE RESEARCH THOUGHTS – IJCRT (IJCRT)*. 2024, vol. 12, no. 4, pp. 959–968. URL: https://www.researchgate.net/publication/380355523_A_REVIEW_ON_ACID_RAIN_IT'S_CAUSES_EFFECTS_AND_MANAGEMENT_MEASURES#fullTextFileContent
6. Hedberg Y. and Wallinder I.O. Protective Green Patinas on Copper in Outdoor Constructions. *Journal of Environmental Protection*. 2011, vol. 02, no. 07, pp. 956–959. URL: <https://doi.org/10.4236/jep.2011.27109>
7. Mao Y., Nie D. and Mombello D. Chemical and electrochemical characterization of artificial sulphate patina on bronze. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2014, vol. 29, no. 3, pp. 585–589. URL: <https://doi.org/10.1007/s11595-014-0961-0>
8. Zhou Z. et al. Corrosion evolution of UNS C90300 bronze in simulated acid rain of Hong Kong. *Surface and Interface Analysis*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1002/sia.7086>
9. Marušić K., Čurković H. O. and Takenouti H. Corrosion Inhibition of Bronze and Its Patina Exposed to Acid Rain. *Journal of The Electrochemical Society*. 2013, vol. 160, no. 8, pp. 356–363. URL: <https://doi.org/10.1149/2.063308jes>
10. Vastag G. et al. New inhibitors for copper corrosion. De Gruyter Brill. URL: https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1351/pac200173121861/html?srsltid=AfmBOoqXTLIrrUt1Xz_e8Wt3KuNhZmEuLHEcbgMRcXeem_pWEgf9Vrc8T (date of access: 07.05.2025).
11. Advantages of Aluminum Bronze in acidic environments. AMPCO Academy. URL: <https://academy.ampcometal.com/advantages-of-aluminum-bronze-in-acidic-environment> (date of access: 05.05.2025).
12. Bronze Alloy Chemical Resistance Chart – National Bronze Manufacturing. National Bronze Manufacturing. URL: <https://www.nationalbronze.com/News/bronze-alloy-chemical-resistance-chart/> (date of access: 11.05.2025).
13. Corrosion Behaviour of Alpha Phase Aluminium Bronze Alloy in Selected Environments. LEJPT – Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies. URL: http://lejpt.academicdirect.org/A24/get_hm.php?htm=113_125 (date of access: 11.05.2025).
14. Acess Benelux NL – Specialist in snelkoppelingen. URL: https://www.aces.nl/dbdocs/file_1.pdf (date of access: 03.05.2025).
15. Yehorova L.M. *Optymizatsiia protsesu khimichnoho travlennia splava BrB2* [Optimization of the chemical etching process of BrB2 alloy.]. *Visnyk Kharkivskoho natsionalnoho universytetu. Serii : Khimiia* [Bulletin of Kharkiv National University. Series : Chemistry]. 2014, no. 1136, vol. 24 (47), pp. 112–117. URL: http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2014_2/13.pdf (in Ukrainian).
16. Olasunkanmi O.L. Corrosion : Favoured, Yet Undesirable – Its Kinetics and Thermodynamics. *Corrosion [Working Title]*. 2021. URL: <https://doi.org/10.5772/intechopen.98545>
17. Kimstach T.V. and Uzlov K.I. Chemical composition influence on mechanical properties of Cu–Al–Si–Sn–Mn system bronze during its solidification in die mold. *System Technologies*. 2025, vol. 2, no. 157, pp. 135–145. URL: <https://doi.org/10.34185/1562-9945-2-157-2025-14>

Надійшла до редакції: 12.08.2025.