

J. CZOCHRAŁSKI i S. WAJGMAN

O korozji aluminium w obecności rtęci

Sur la corrosion de l'aluminium en présence du mercure.

TREŚĆ: Zbadano działanie roztworów, zawierających jony rtęciowe, na: a) aluminium techniczne, b) aluminium rafinowane, c) duralumin, d) stop Al z 12% miedzi, e) stopy Al z 4,33%, 7,10% i 8,83% Zn . Wyniki, wyrażone ilością skorodowanego metalu (stratą ciężaru) lub objętością wydzielonego wodoru, podano na wykresach (rys. 1 do 10).

I. Wstęp.

Przedmiotem niniejszej pracy był aktywujący wpływ rtęci i jej związków na aluminium. Zjawisko to doprowadza niejednokrotnie do poważnych szkód, wywołanych np. przypadkowym zetknięciem się wyrobów aluminiowych z ośrodkiem, zawierającym drobną zawartość jonów rtęciowych¹⁾.

Już w r. 1849 *Joule*²⁾ zauważył, że amalgamowane aluminium wykazuje własności metalu mniej szlachetnego aniżeli czyste aluminium. Według *Jourdain'a*³⁾ amalgamaty aluminium ulegają w wilgotnym powietrzu szybkiemu utlenianiu, przyczem z powierzchni stopu wyrastają białe, puszyste i lekkie włoski, składające się z hydratu $Al_2O_3 \cdot 5H_2O$, w którym znajduje się około 3,5% Hg w postaci drobnych kropel⁴⁾.

¹⁾ H. Röhrig, Korr. Metallschutz, 3, 121 (1927).

²⁾ J. Joule, J. Chem. Soc., 1, 378 (1849).

³⁾ R. Jourdain, Compt rend., 150, 391 (1910).

⁴⁾ Patrz również: B. Neumann, Z. phys. Chem., 14 217 (1894); L. Kahlenberg a J. A. Montgomery, Trans. Am. Electrochem. Soc., 36, 277 (1919); R. Kremann u. R. Müller, Z Metallkunde, 12, 28 (1920); R. Müller u. F. Hölzl, Z. anorg. allgem. Chem., 121, 103 (1922); M. Centnerszwer, Z. phys. Chem., 131, 224 (1928); H. Gerding, Z. phys. Chem., 151, 190 (1930).

Nowsze badania *Dadieu*⁵⁾ oraz *Liebreicha i Wiederholta*⁶⁾ zdają się wskazywać w sposób niewątpliwy, że przyczyną zagadkowego elektrochemicznego zachowania się aluminium jest obecność cienkiej warstwy tlenkowej na powierzchni metalu. Warstwa ta jest szczelna i silnie przylega w przypadku czystego aluminium, w obecności rtęci zaś ulega zniszczeniu. Amalgamowane aluminium w szeregu napięciowym zajmuje miejsce bezpośrednio po metalach ziem alkalicznych: Ca , Mg , Al , Mn , Zn , podczas gdy czyste Al , dzięki obecności ochronnej warstwy tlenkowej, wykazuje zazwyczaj własności metalu bardziej szlachetnego, aniżeli cynk.

II. Część doświadczalna.

1. Materiały.

Do doświadczeń użyto:

a) aluminium techniczne o czystości 99,5% Al .

b) aluminium rafinowane o czystości 99,992% Al , dostarczone przez „L'Aluminium Français”,

c) duralumin o składzie: 4,07% Cu , 0,54% Mg , 0,49% Mn , 0,57% Si , 0,70% Fe , reszta Al ,

d) stop 88% Al i 12% Cu ,

e) stopy Al z cynkiem o zawartości: 4,33%, 7,10% i 8,83% Zn .

Wszystkie próbki miały kształt płytek

⁵⁾ A. Dadieu, Monatsh., 47, 497 (1926).

⁶⁾ E. Liebreich u. W. Wiederholt, Z. Elektrochem., 31, 6 (1925).

o grubości 1 mm; wyżarzono je w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny przy temperaturze 400° .

Czynnikami korodującymi były wodne roztwory tlenku lub chlorku rtęciowego, ewentualnie z dodatkiem kwasu solnego.

2. Sposób przeprowadzania doświadczeń.

Korozję badano przez określanie: a) strat ciężaru próbek, b) ilości wydzielonego wodoru. W pierwszym przypadku odtłuszczone próbki zawieszano na nitkach w 50 cm^3 roztworu, którego temperatura wahała się w granicach od 18 do 22° . Po przebywaniu próbki w ciągu kilku lub kilkunastu minut w silnie mieszanym roztworze wyjmowano ją i pozostawiano na 15 minut w powietrzu, przyczem próbka ogrzewała się, z powierzchni jej zaś wyrastały włoski Al_2O_3 . Czas przebywania próbki w powietrzu nie wpływał jednak w sposób wybitny na wyniki pomiaru. Po oczyszczeniu i wysuszeniu próbki ważono ją. Straty przeliczano na 1 cm^2 powierzchni.

Celem oznaczenia objętości wydzielonego wodoru umieszczano odtłuszczoną próbkę o wymiarach $45 \times 10 \times 1\text{ mm}$ w eudjometrze zamkniętym od dołu korkiem z przelotem i zanurzoną w szerszym naczyniu z roztworem. Próbka opierała się o korek jednym z krótszych boków. Objętości wydzielonego wodoru nie przeliczano na warunki normalne, gdyż rozbieżność wyników, wykonanych w identycznych warunkach, przekraczała $\pm 10\%$, podczas gdy maksymalne wahania ciśnienia i temperatury w czasie doświadczeń dawały różnice, sięgające zaledwie $\pm 1\%$.

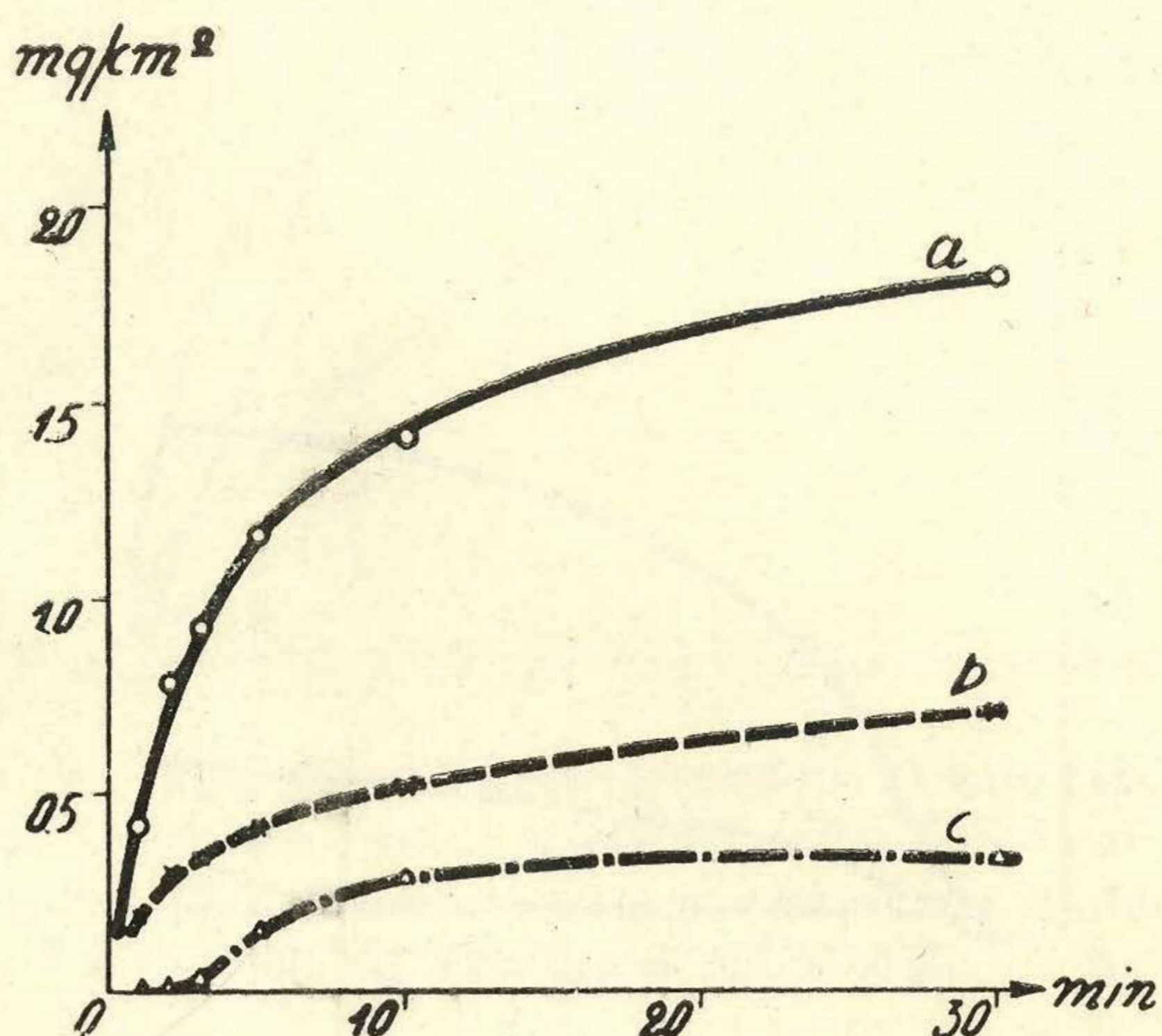
3. Wyniki.

a) *Straty ciężaru w zależności od składu próbek i stężenia roztworu.* Otrzymane wartości przedstawiono graficznie na rys. 1 do 4.

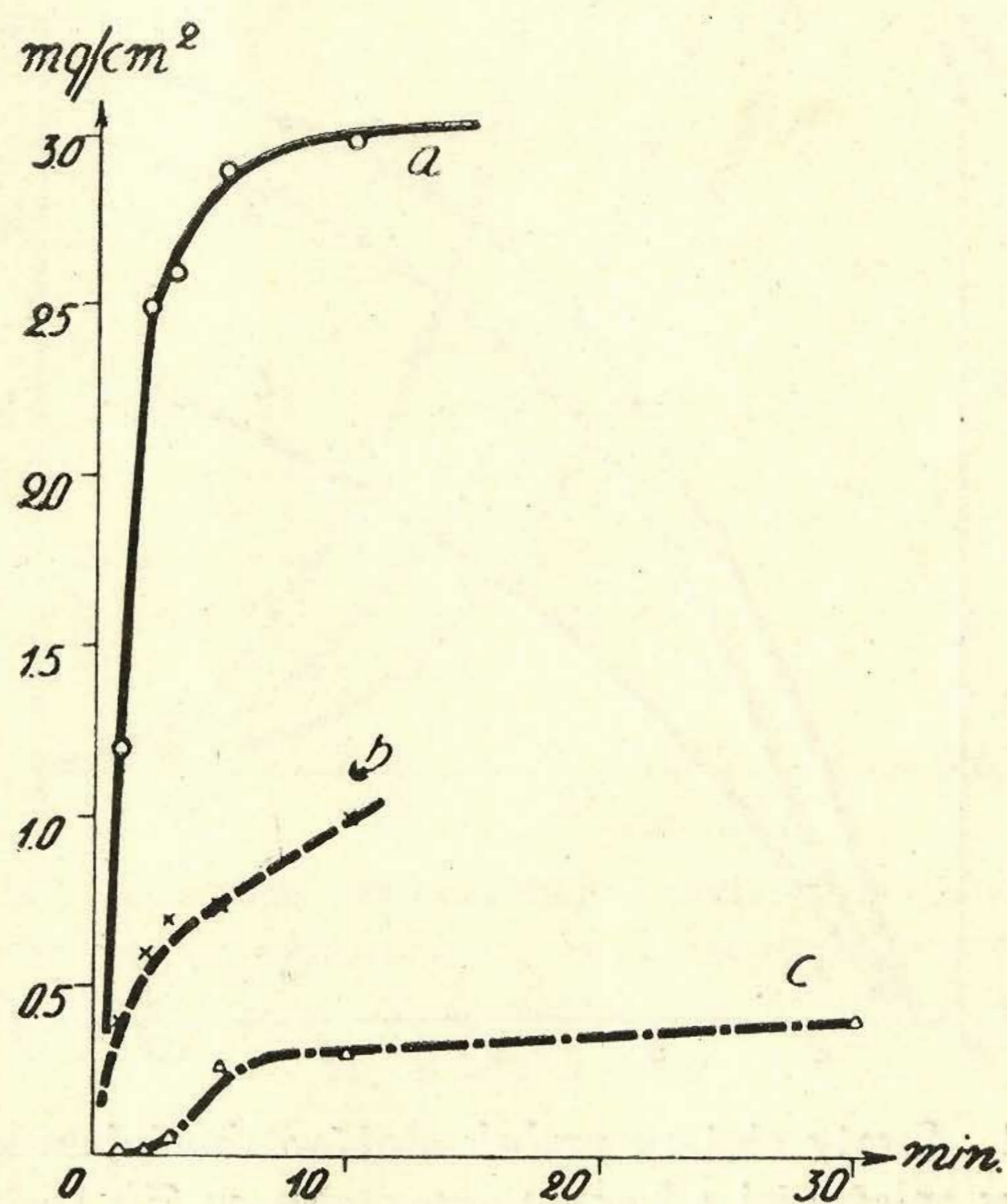
b) *Objętość wydzielonego wodoru przy korozji aluminium i jego stopów w roztworach, zawierających jony rtęciowe.* Wyniki podane są na rys. 5 do 10.

c) *Wpływ zgniotu na korozję aluminium w roztworach, zawierających jony rtęciowe.* Stwierdzono, że próbki odkształcone na zimno są znacznie mniej odporne na korodujące działanie roztworów, zawierających jony rtęciowe, aniżeli wyżarzone próbki aluminjowe. Jakościo-

wo można to wykazać w sposób następujący: płytka Al z odciskiem, wykonanym zapomocą kulki o średnicy 5 mm, podlega po zwilżeniu



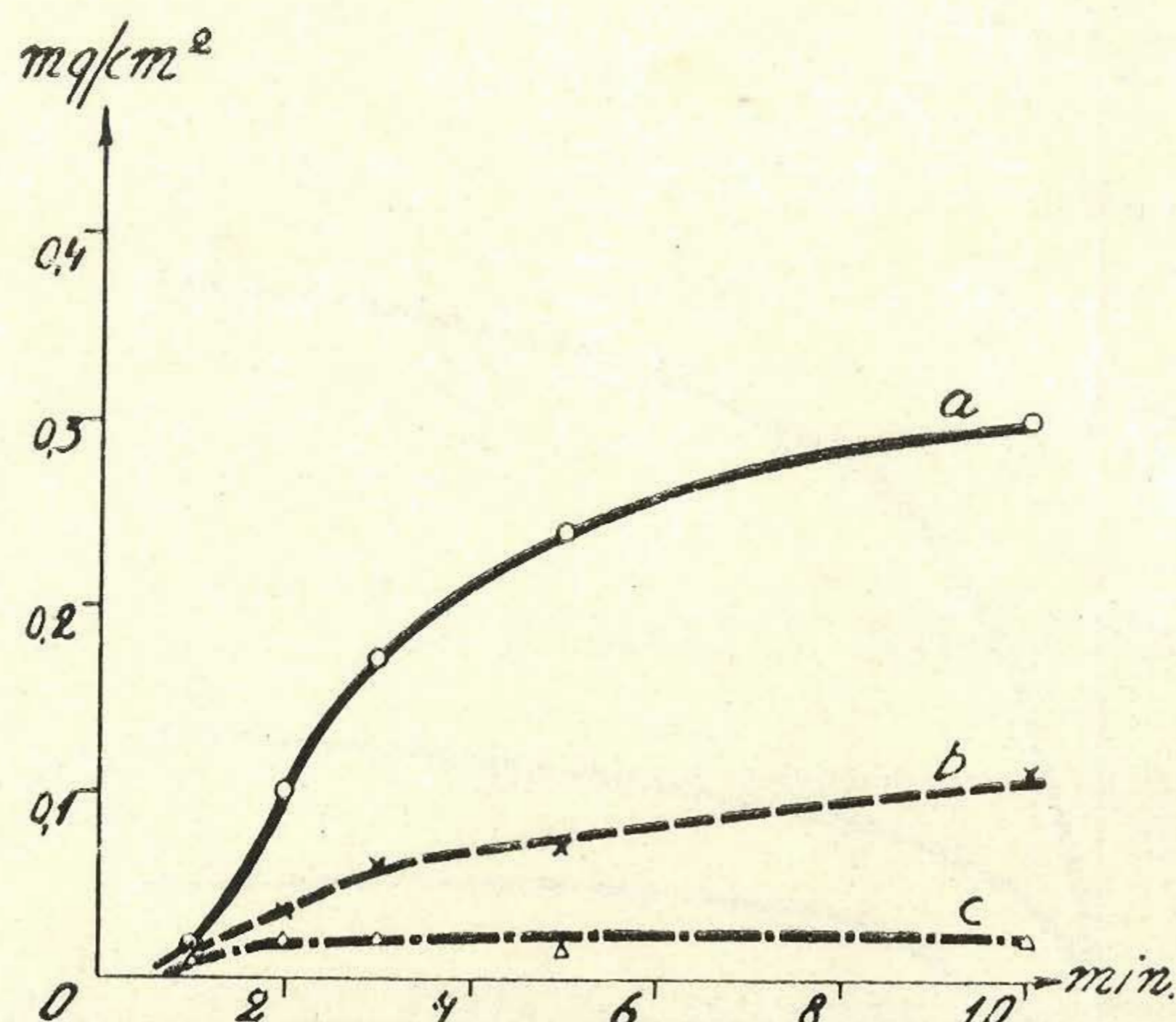
Rys. 1. Straty ciężaru próbek aluminium technicznego w mg/cm^2 w zależności od czasu (min.) zanurzenia w roztworze: a) 2% chlorku rtęciowego, b) 0,5% chlorku rtęciowego, c) nasyconym tlenku rtęciowego.



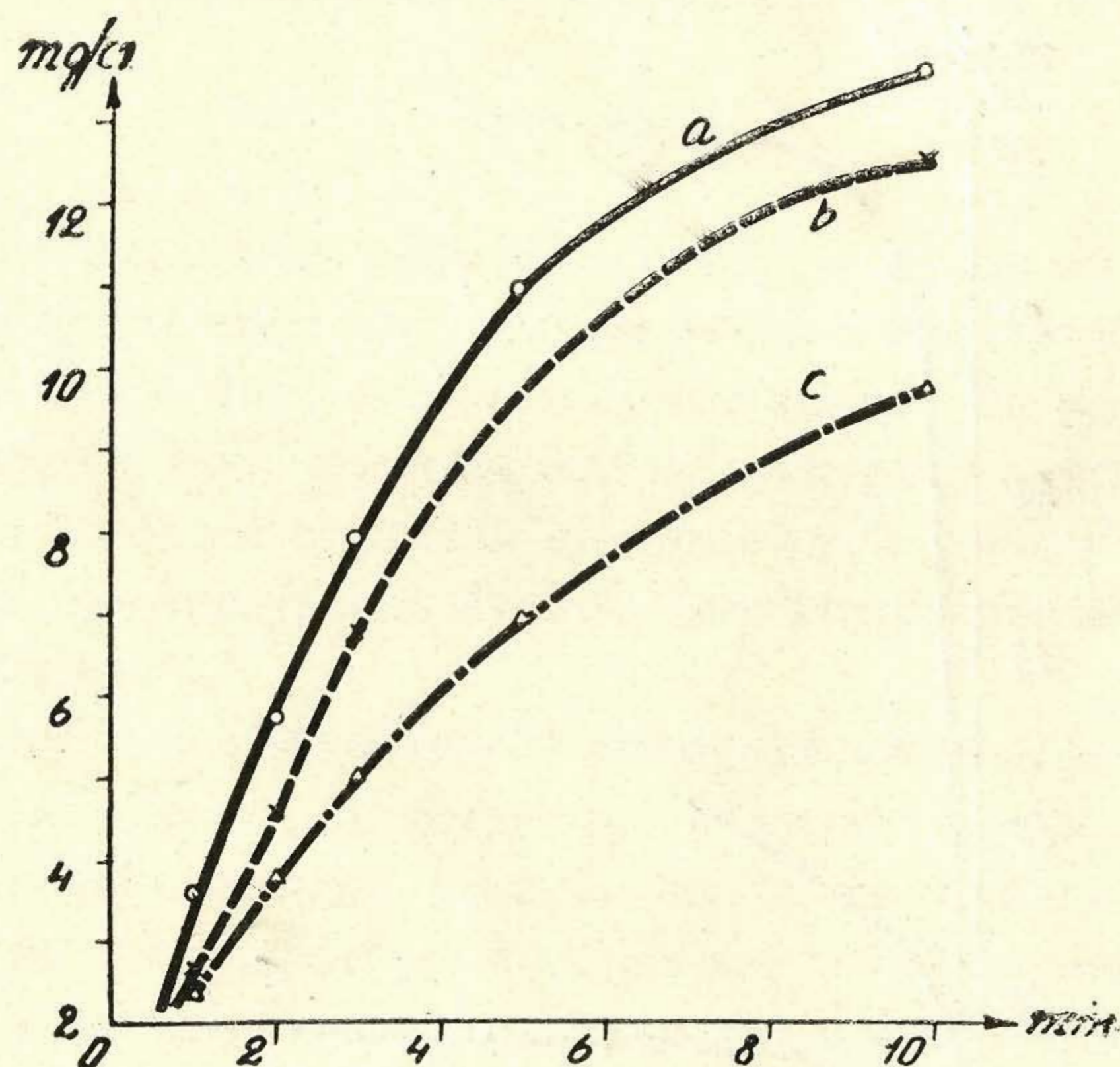
Rys. 2. Straty ciężaru próbek aluminium rafinowanego w mg/cm^2 w zależności od czasu zanurzenia w roztworze: a) 2% chlorku rtęciowego, b) 0,5% chlorku rtęciowego, c) nasyconym tlenku rtęciowego.

roztworem chlorku rtęciowego najsilniejszej korozji na krawędziach odcisku; włoski wyrastają stopniowo w coraz głębiej położonych miejscach odcisku, poczem dopiero zaczyna korodować nienaruszona powierzchnia próbki. Płytki zgięte w kształcie podkowy wykazują największą

korozję w miejscu zgięcia. Wyżarzanie próbek usuwa wpływ zgniotu w tym większym stopniu, im wyższa jest temperatura wyżarzania.



Rys. 3. Straty ciężaru próbek stopów aluminium z miedzią w zależności od czasu zanurzenia: a) duralumin w 2% roztworze chlorku rtęciowego, b) duralumin w 0,5% roztworze chlorku rtęciowego, c) stop 12% miedzi i 88% Al w 2% roztworze chlorku rtęciowego.



Rys. 4. Straty ciężaru próbek stopów aluminium z cynkiem w zależności od czasu zanurzenia w 2% roztworze chlorku rtęciowego. a) Stop o zawartości 4,33% Zn, b) stop o zawartości 7,10% Zn, c) stop o zawartości 8,83% Zn

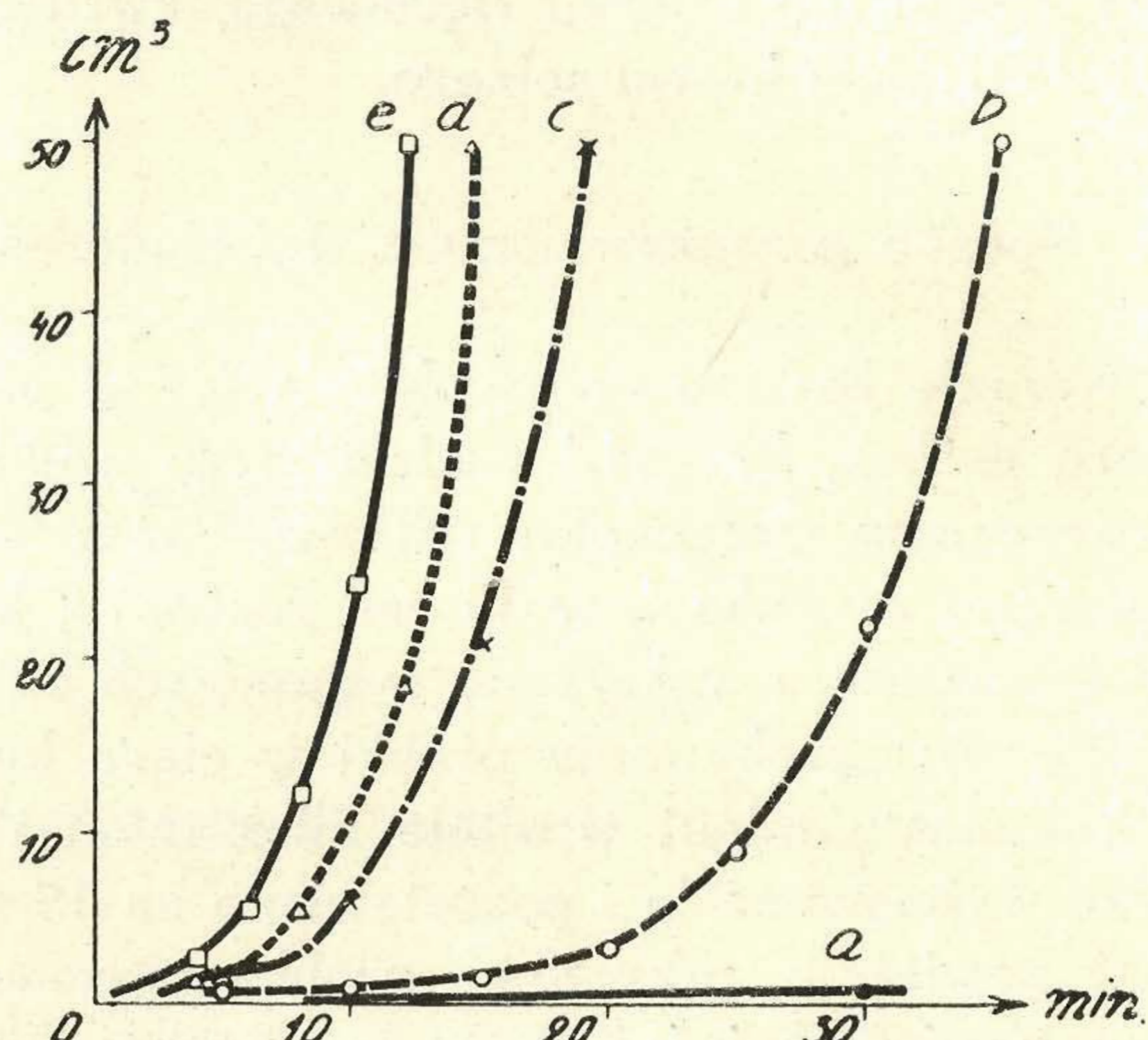
4. Wnioski.

a) Straty ciężaru próbek.

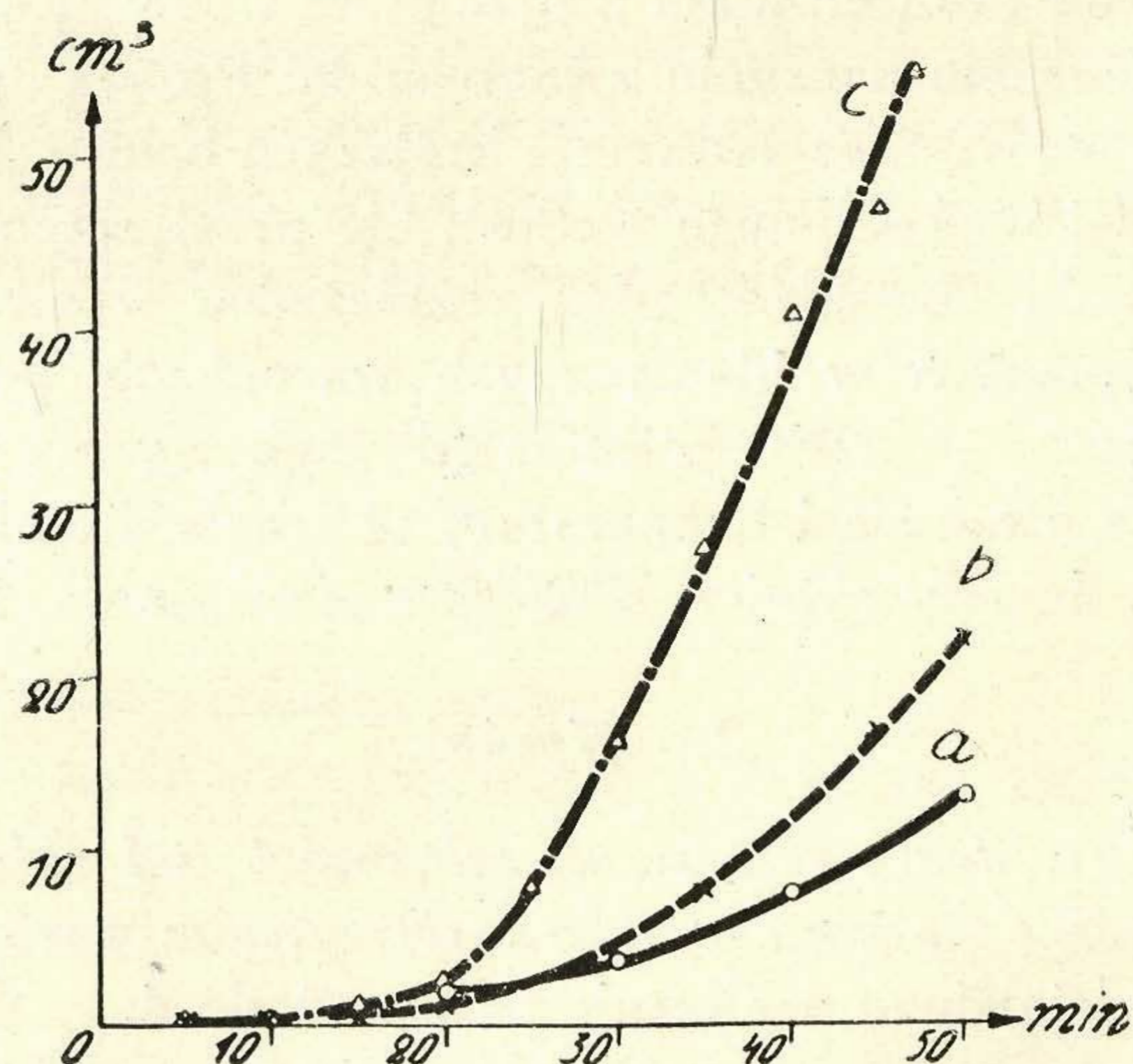
1) Krzywe przebiegu korozji próbek w zależności od czasu zanurzenia ich w roztworach, zawierających jony rtęciowe, posiadają jednaki przebieg w większości zbadanych przypad-

ków (rys. 1 do 4): początkowo wzrost szybkości korozji, a następnie jej spadek.

2) Aluminium rafinowane (99,992% Al)



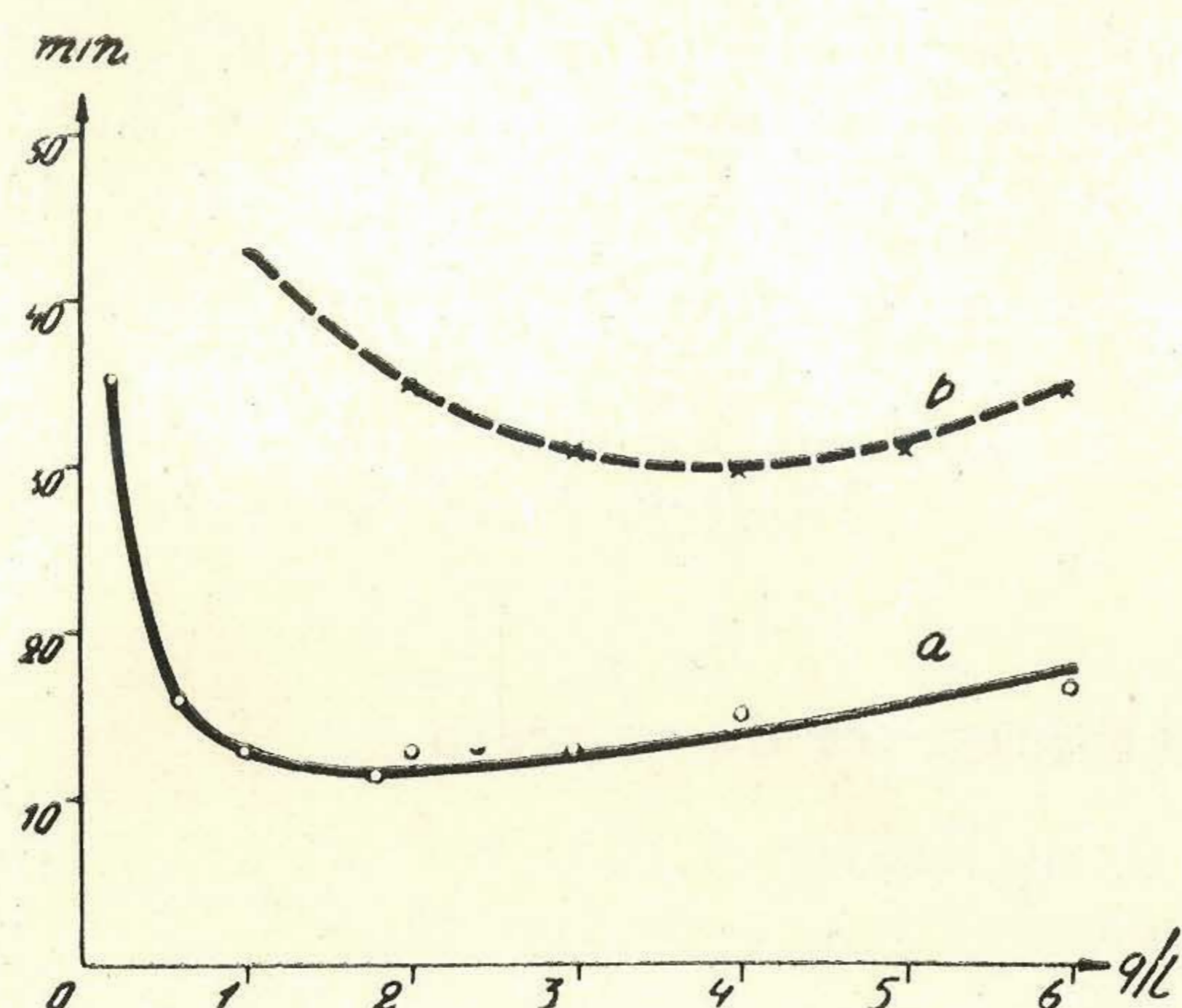
Rys. 5. Objętość wodoru (w cm^3) wydzielonego z 10 cm^2 powierzchni próbek technicznego aluminium w zależności od czasu zanurzenia (min.) i składu roztworu. a) 5% roztwór wodny kwasu solnego; b) 5% roztwór HCl z zawartością $0,2 \text{ g HgCl}_2$ w litrze; c) 5% roztwór HCl z zawartością $0,4 \text{ g HgCl}_2$ w litrze; d) 5% roztwór HCl z zawartością $0,6 \text{ g HgCl}_2$ w litrze; e) 5% roztwór HCl z zawartością $1,8 \text{ g HgCl}_2$ w litrze.



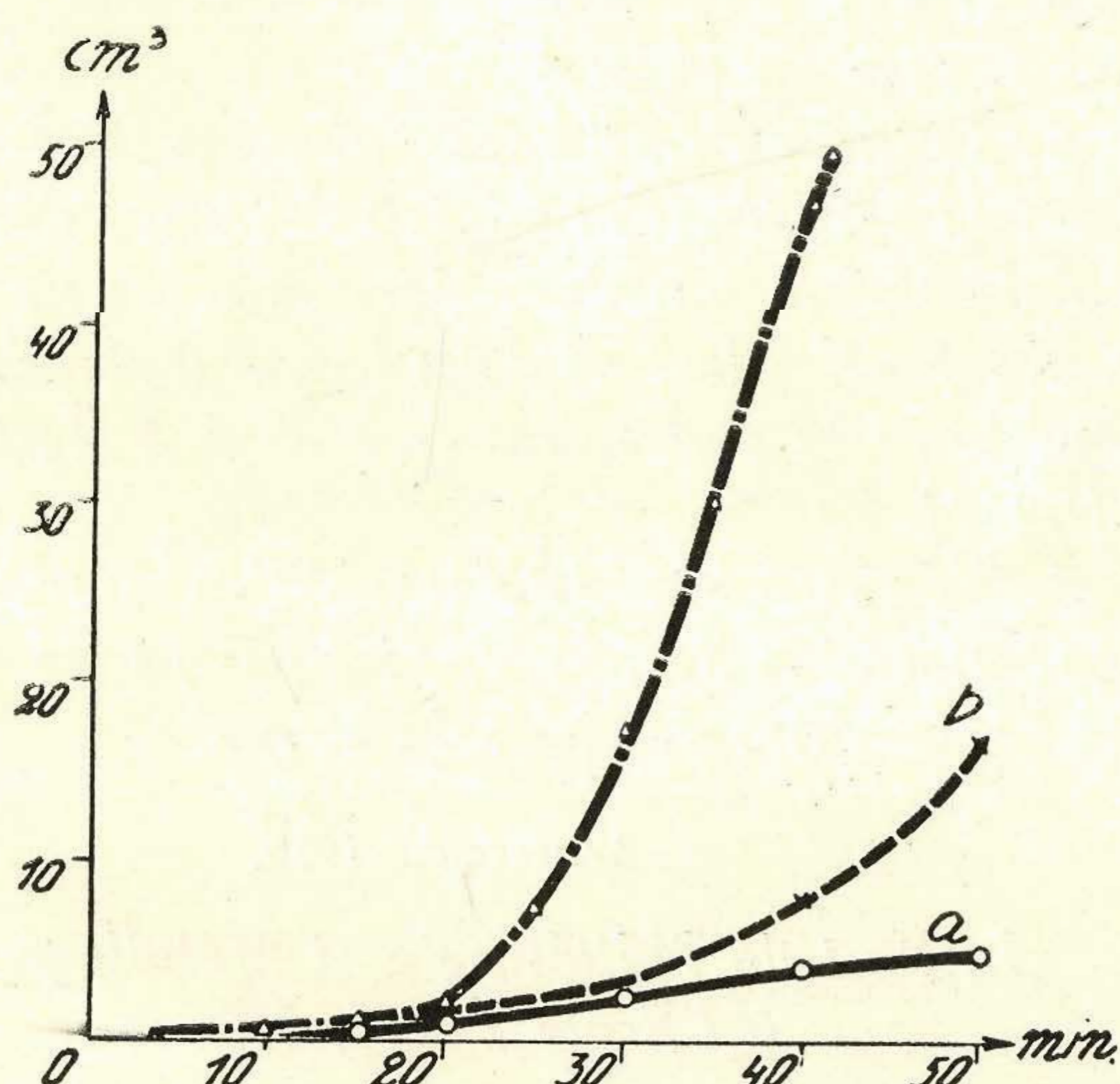
Rys. 6. Objętość wodoru wydzielonego z 10 cm^2 powierzchni próbek rafinowanego aluminium w zależności od czasu zanurzenia i składu roztworu. a) 5% roztwór HCl z zawartością $0,2 \text{ g HgCl}_2$ w litrze; b) 5% roztwór HCl z zawartością $0,6 \text{ g HgCl}_2$ w litrze; c) 5% HCl z zawartością $1,0 \text{ g HgCl}_2$ w litrze.

koroduje nieco szybciej niż aluminium techniczne (99,5% Al) (rys. 1 i 2).

3) Stopy aluminium z miedzią (rys. 3) korodują w mniejszym stopniu aniżeli alumin-



Rys. 7. Zależność między zawartością $HgCl_2$ (w gramach na litr) w 5%-owym roztworze HCl a czasem wydzielania 50 cm^3 wodoru (min., próbki o powierzchni 10 cm^2).
a) aluminium techniczne, b) aluminium rafinowane.



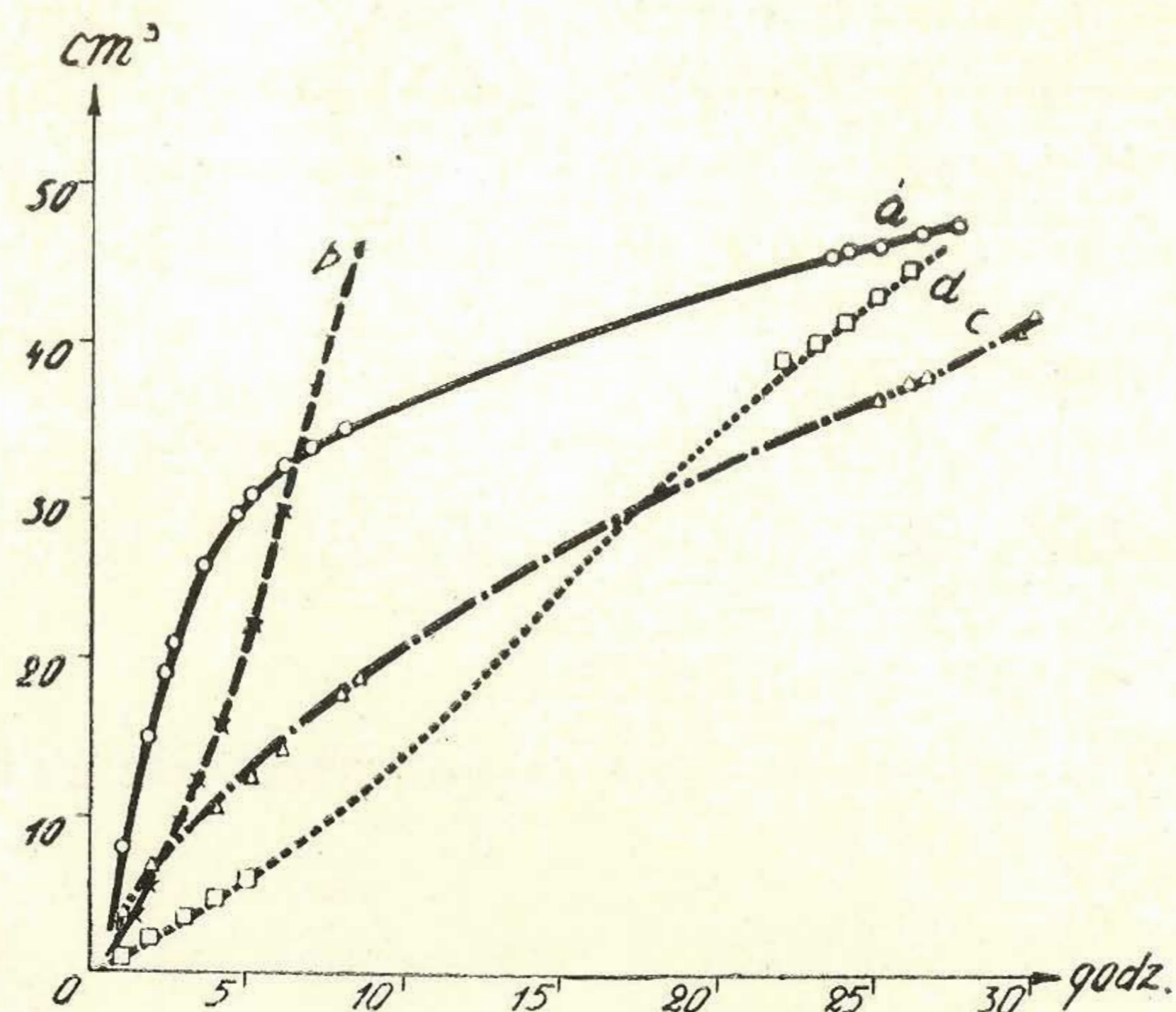
Rys. 8. Objętość wydzielonego wodoru w zależności od czasu zanurzenia próbek duraluminu w roztworze: a) 5% HCl ; b) 5% HCl z zawartością $0,4\text{ g HgCl}_2$ w litrze; c) 5% HCl z zawart. 1 g HgCl_2 w litrze.

jum. Powierzchnia próbek stopniowo wzbogaca się w miedź.

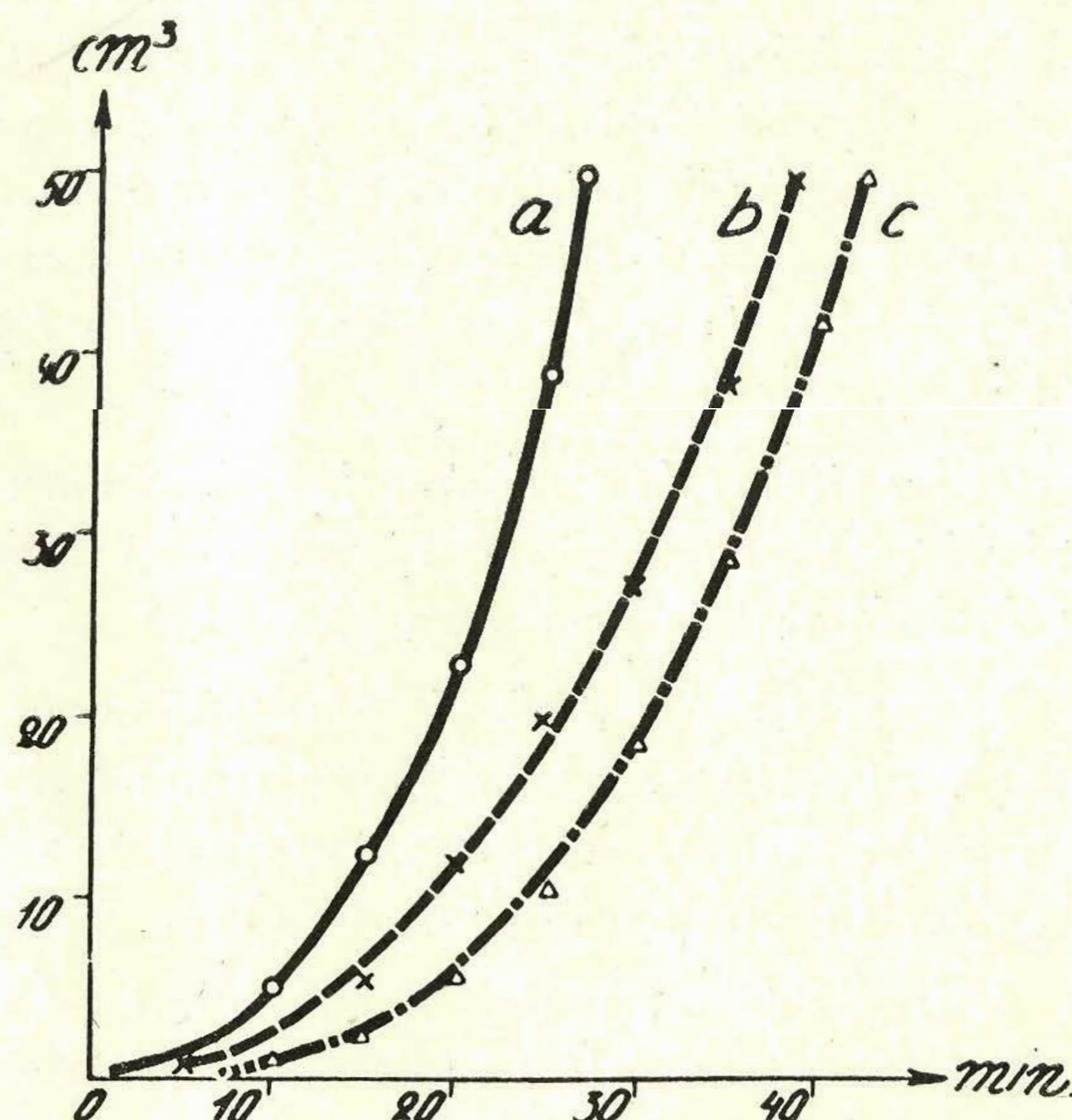
4) Stopy aluminium z cynkiem wykazują przy zawartości 4,33% Zn prawie 10-krotnie szybszą korozję aniżeli aluminium. Stopy o zawartości 7,1 oraz 8,83% Zn korodują nieco wolniej niż stop, zawierający 4,33% Zn (rys. 4).

b) Szybkość wydzielania wodoru.

1) Wszystkie zbadane stopy wykazują w 5%-owych wodnych roztworach kwasu solnego z zawartością rozmaitych ilości chlorku rtęcio-



Rys. 9. Objętość wydzielonego wodoru w zależności od czasu zanurzenia (godz.) w roztworze 2% $HgCl_2$: a) stop 12% Cu i 88% Al ; b) aluminium techniczne; c) duralumin; d) aluminium rafinowane.



Rys. 10. Objętość wydzielonego wodoru w zależności od czasu zanurzenia próbek w roztworze 2% $HgCl_2$. a) stop Al z 4,33% Zn ; b) stop Al z 7,1% Zn ; c) stop Al z 8,83% Zn .

wego podobny przebieg korozji: początkowo mniejszą szybkość wydzielania wodoru, następnie coraz większą (rys. 5, 6 i 8).

2) Przy zwiększaniu zawartości chlorku rtęciowego w 5%-owym HCl następuje początkowo wzrost, następnie lekki spadek szybkości korozji. Czas wydzielania 50 cm^3 wodoru jest najkrótszy: a) w przypadku aluminium technicznego przy stężeniu ok. 2 g HgCl_2 na litr roztworu; b) w przypadku rafinowanego aluminium przy stężeniu ok. 4 g HgCl_2 na litr (rys. 7).

3) Aluminium techniczne, aluminium rafinowane oraz stopy Al z cynkiem wydzielają w czasie korozji w 2% roztworze chlorku rtęciowego początkowo mniejsze, stopniowo zaś coraz większe ilości wodoru. Stopy z miedzią przeciwnie wykazują spadek szybkości wydzielania wodoru (rys. 9).

4) Stopy aluminium z cynkiem korodują

szybciej aniżeli aluminium, przyczem jednak wzrost zawartości Zn z 4,33% na 7,10%, względnie 8,83%, powoduje zmniejszenie szybkości korozji w 2%-owym roztworze $HgCl_2$ (rys. 10).

Warszawa, 1936,

*Instytut Metalurgji i Metaloznawstwa
Politechniki Warszawskiej.*

Sur la corrosion de l'aluminium en présence du mercure

par. J. CZOCHRALSKI et S. WAJGMAN

R é s u m é

1. On a examiné l'influence des solutions qui contiennent des ions du mercure sur: a) aluminium technique, b) aluminium raffiné, c) duralumin, d) alliage d'aluminium avec 12% de cuivre, e) alliages d'aluminium avec 4,33, 7,10 et 8,83% de zinc. On a évalué l'intensité de la corrosion soit par la perte de poids subie par l'échantillon, soit par la quantité d'hydrogène dégagé. Les résultats des essais sont représentés sur les fig. 1 à 10.

2. La vitesse de corrosion de l'aluminium raffiné (fig. 2) est un peu plus grande que dans le cas de l'aluminium technique (fig. 1).

3. Les alliages d'aluminium contenant du cuivre (fig. 3) sont plus résistants que l'aluminium technique (fig. 1). La surface des échantillons s'enrichit graduellement en cuivre.

4. L'alliage d'aluminium contenant 4,33% de zinc est à peu près 10 fois moins résistant à

la corrosion que l'aluminium. Les alliages contenant 7,10 et 8,83% de zinc sont plus résistants que l'alliage à 4,33% de zinc (fig. 4).

5. En augmentant la concentration du chlorure du mercure dans une solution à 5% d'acide chlorhydrique la vitesse de la corrosion croît d'abord, puis on observe une certaine diminution de l'attaque. Le temps de dégagement de 50 cm³ d'hydrogène est le plus court: a) dans le cas d'aluminium technique pour la concentration env. 2 g $HgCl_2$ /litre; b) dans le cas d'aluminium raffiné pour la concentration env. 4 g $HgCl_2$ /litre (fig. 7).

6. L'écrouissage des échantillons provoque une accélération de la corrosion dans les solutions contenant des ions du mercure.

Warszawa, 1936,

*Institut de Métallurgie et Métallographie
à l'Ecole Polytechnique*