

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ
СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ**

Минск 2023

УДК 620.193:628.483

Ингибиторная защита от коррозии магнийсодержащих сплавов алюминия : монография / И. И. Курило [и др.] ; под науч. ред. А. Р. Цыганова. – Минск : БГТУ, 2023. – 246 с. – ISBN 978-985-897-136-6.

В монографии рассмотрены классификация, области применения, а также современные представления о механизмах коррозии и способах защиты от коррозии сплавов алюминия. Приведены результаты исследований микроструктуры, элементного и фазового составов легированного магнием и кремнием сплава алюминия АД31 (AA6063). Детально проанализированы отдельные стадии электродных реакций, протекающих при коррозии этого сплава в неингибированных и ингибированных хлоридсодержащих коррозионных средах, установлены закономерности влияния компонентов коррозионной среды на состав, структуру и морфологию формируемых поверхностных защитных пленок. Значительное внимание уделено вопросам совершенствования составов растворимых ингибиторов коррозии магнийсодержащих сплавов алюминия на основе оксоанионов переходных металлов, таких как ванадатов, перманганатов, молибдатов, являющихся эффективной альтернативой экологически опасным ингибиторам на основе соединений хрома (VI).

Монография представляет интерес для специалистов в области химических технологий и материаловедения, а также преподавателей, аспирантов и студентов высших учебных заведений.

Табл. – 25. Ил. – 116. Библиогр. – 316.

Рассмотрена и рекомендована к изданию редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета.

А в т о р ы :

И. И. Курило, Д. С. Харитонов, А. А. Касач, А. Р. Цыганов

П о д н а у ч н о й р е д а к ц и е й

А. Р. Цыганова

Р е ц е н з е н т ы :

Паньков В. В. доктор химических наук, профессор, профессор кафедры физической химии Белорусского государственного университета;

Томсон А. Э. кандидат химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Института природопользования НАН Беларуси

ISBN 978-985-897-136-6 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ.....	8
1.1. Общая характеристика алюминия и его сплавов.....	8
1.2. Классификация и области применения сплавов алюминия.....	9
1.3. Механизмы коррозии алюминия и его сплавов	12
1.3.1. Питтинговая коррозия	15
1.3.2. Межкристаллитная коррозия.....	23
1.4. Схемы антикоррозионной защиты сплавов алюминия	25
1.4.1. Ингибиторы коррозии сплавов алюминия на основе соединений хрома (III, VI)	26
1.4.2. Ингибиторы коррозии сплавов алюминия на основе солей редкоземельных металлов	29
1.4.3. Ингибиторы коррозии сплавов алюминия на основе оксоанионов.....	32
2. МИКРОСТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ АДЗ1	41
2.1. Фазовый состав сплава алюминия АДЗ1	41
2.2. Микроструктура и элементный состав сплава алюминия АДЗ1	45
2.3. Локальные исследования электрохимических свойств сплава.....	54
3. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ АДЗ1 В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ.....	68
3.1. Микроскопические исследования процесса коррозии сплава АДЗ1 в хлоридсодержащих средах.....	68
3.2. Электрохимические исследования коррозии сплава АДЗ1 в хлоридсодержащих средах.....	78
3.3. Механизм коррозии сплава АДЗ1 в нейтральных хлоридсодержащих средах	85

4. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАВАНАДАТА НАТРИЯ	89
4.1. Ионные равновесия в водных растворах ванадатов	89
4.2. Микроскопические исследования процесса коррозии сплава АД31 в нейтральной хлоридсодержащей среде в присутствии метаванадата натрия.....	97
4.3. Весовые показатели коррозии сплава АД31 в хлоридсодержащих средах в присутствии метаванадата натрия.....	98
4.4. Электрохимическая коррозия сплава АД31 в нейтральных хлоридсодержащих средах в присутствии метаванадата натрия.....	100
4.5. Установление валентных форм, фазового и ионного состава соединений ванадия методами <i>in situ</i> и <i>ex situ</i> конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния в процессе ингибирования коррозии сплава АД31 в содержащих NaVO_3 нейтральных хлоридсодержащих средах	107
4.5.1. <i>In situ</i> КСКР-анализ соединений ванадия в процессе ингибирования коррозии сплава АД31 в содержащих NaVO_3 нейтральных хлоридсодержащих средах	111
4.5.2. <i>Ex situ</i> КСКР-анализ состава ванадийсодержащих частиц в процессе ингибирования коррозии сплава АД31 в содержащих NaVO_3 нейтральных хлоридсодержащих средах.....	119
4.6. Установление химического состояния ванадия методом РФЭС в процессе ингибирования коррозии сплава АД31 в содержащих NaVO_3 нейтральных хлоридсодержащих средах	121
4.7. Механизм ингибирования ванадатом натрия коррозии сплава АД31 в нейтральных хлоридсодержащих средах	124
5. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ВАНАДАТОВ НАТРИЯ	130
5.1. Коррозионное поведение сплава АД31 в кислых хлоридсодержащих средах в присутствии метаванадата натрия	130

5.2. Коррозионное поведение сплава АД31 в кислых хлоридсодержащих средах в присутствии смеси метаванадата натрия и нитрата церия (III)	140
5.3. Коррозионное поведение сплава АД31 в щелочных хлоридсодержащих средах в присутствии ортованадата натрия.....	146
6. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ.....	161
6.1. Ионные равновесия в водных растворах перманганата	161
6.2. Кинетика коррозионного поведения сплава алюминия АД31 в кислой среде в присутствии перманганата калия	168
6.3. Особенности образования марганецсодержащих конверсионных покрытий на сплаве алюминия АД31	181
7. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДАТОВ.....	194
7.1. Ионные равновесия в водных растворах молибдатов	194
7.2. Показатели коррозии сплава АД31 в хлоридсодержащих средах в присутствии молибдата аммония.....	201
7.3. Коррозионное поведение сплава АД31 в присутствии молибдата натрия.....	205
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	217
ЛИТЕРАТУРА.....	218

ВВЕДЕНИЕ

Металлические конструкционные материалы в настоящее время широко применяются во всех значимых отраслях человеческой деятельности. При этом с развитием технологий постоянно возрастают и требования к функциональным свойствам, надежности и долговечности таких материалов. Алюминий и алюминиевые сплавы занимают второе место по общемировому объему производства и потребления, уступая только материалам на основе железа. В Республике Беларусь основными потребителями алюминия и его сплавов являются ведущие предприятия машиностроительных и приборостроительных отраслей: ОАО «МАЗ», ОАО «МТЗ», ОАО «Амкодор», ЗАО «Атлант», СЗАО «БЕЛДЖИ», ОАО «Управляющая компания холдинга «Белкоммунмаш», ОАО «Минский завод гражданской авиации № 407», ОАО «558 Авиационный ремонтный завод» и др.

Одной из главных проблем производства и использования металлических конструкционных материалов является их подверженность коррозионному разрушению. По различным данным годовые потери металла от коррозии в мире составляют около 30% от его производства и оцениваются суммой порядка 2,5 трлн долл. США и достигают в некоторых странах 3–5% ВВП [1]. Правильный выбор и применение доступных методов антикоррозионной защиты позволяют снизить расходы, связанные с коррозией на 15–35% [1], а также повысить безопасность и надежность эксплуатации металлоконструкций, что особенно важно в таких отраслях промышленности, как транспортная и химическая.

В мировой практике для антикоррозионной защиты сплавов алюминия на протяжении десятилетий применялись схемы, основанные на использовании в качестве ингибиторов, пигментов и конверсионных покрытий соединений хрома Cr(VI). Главным недостатком соединений Cr(VI) является высокая токсичность, мутагенность и канцерогенность. Все это привело к тому, что применение соединений шестивалентного хрома в авиа- и автомобильной промышленности в Европейском Союзе (ЕС) было сначала существенно ограничено (директива ЕС №2000/53/ЕС), а затем полностью запрещено и в ЕС (директива ЕС №2002/525/ЕС), и в США [2]. В дальнейшем запрет затронул и производство изделий электроники (директива ЕС №2011/65/ЕС).

Одними из важнейших направлений национальной стратегии устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2030 г. являются [3]: экологизация производства; последовательный переход на международные стандарты технологий и производимой продукции; создание условий, обеспечивающих здоровье населения в процессе трудовой деятельности; повышение эффективности и безопасности применения химикатов в промышленности, сельском хозяйстве и быту, предупреждение химического загрязнения и предотвращение его негативного влияния на здоровье человека и окружающую среду. Существенным фактором также является увеличение удельного веса экспортоориентированных производств в целях развития экспорта в дальнее зарубежье, что требует соблюдения международного экологического законодательства. Все это делает проблему экологически безопасной антикоррозионной защиты сплавов алюминия особенно актуальной и обуславливает необходимость разработки и внедрения отечественных ингибиторов коррозии сплавов алюминия. Перспективным направлением в данной области является использование оксоанионов переходных металлов $Me^{n+}O_4^{n-8}$, имеющих сходное с хроматами строение, однако значительно меньшую токсичность (ванадаты, молибдаты, перманганаты). В литературе широко описано применение данного типа ингибиторов для сплавов Al–Cu. При этом для других групп алюминиевых сплавов, например систем Al–Mg–Si, данные об эффективности ингибирования оксоанионами переходных металлов, а также зависимости кинетики и механизмов коррозии от микроструктуры сплавов и природы ингибитора носят фрагментарный характер. В настоящее время на предприятиях Республики Беларусь для изготовления радиаторов, теплообменников, элементов кондиционирования воздуха, строительных и бытовых изделий широкое применение получил легированный магнием и кремнием алюминевый сплав АД31. Поэтому разработка способов его эффективной защиты от коррозии, безусловно, является актуальной задачей.

В монографии представлены основные результаты исследований, полученные научными группами кафедры физической, коллоидной и аналитической химии и кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета в сотрудничестве с зарубежными партнерами. Монография представляет интерес для специалистов в области химических технологий и материаловедения, а также преподавателей, аспирантов и студентов высших учебных заведений.

1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

1.1. Общая характеристика алюминия и его сплавов

Алюминий – 13-й элемент периодической системы элементов Д. И. Менделеева, относится к *p*-элементам и имеет атомную массу 26,98153 а. е. м. Содержание алюминия в земной коре достигает 8% [4–6].

Простое вещество алюминий (99,65–99,99%) представляет собой легкий металл серебристо-белого цвета с удельным весом 2,698 кг/м³ и температурой плавления 933,5 К. Чистый алюминий обладает хорошей тепло- и электропроводностью, хорошо прокатывается и штампуется в горячем и холодном состояниях, хорошо сваривается, однако плохо поддается пайке и литью, удовлетворительно обрабатывается резанием. Механическая прочность чистого алюминия невысока (150–250 МПа) и в значительной степени зависит от вида термической обработки [4, 6–8]. По сравнению с чистым алюминием сплавы на его основе имеют значительно более высокую прочность и меньшую пластичность [4].

Алюминий является амфотерным элементом и способен образовывать как анионные, так и катионные комплексы. В большинстве соединений атомы алюминия находятся в состоянии sp^3 - и реже sp^3d^2 -гибридизации [5, 6].

Для алюминия наиболее характерна степень окисления +3, однако известны соединения, в которых он проявляет степень окисления +1 – это галогениды AlF и AlCl, оксид Al₂O, существующие при высоких температурах [5].

Коммерческий чистый алюминий обладает малой прочностью и достаточно высокой пластичностью, что существенно ограничивает его применение в промышленности [9]. Для изменения основных промышленно важных свойств алюминий подвергается легированию другими металлами и кремнием [10]. Введение легирующих добавок позволяет значительно повысить прочностные и эксплуатационные

характеристики алюминия, но часто оказывает негативное влияние на электропроводность и коррозионную стойкость металла [9, 11]. В большинстве промышленно используемых алюминиевых сплавов суммарное количество легирующих добавок не превышает 10 мас. %.

1.2. Классификация и области применения сплавов алюминия

Все сплавы алюминия подразделяются на две категории: деформируемые, изделия из которых получают обработкой заготовок давлением (прессование, экструзия, прокатка и др.), и литейные, изделия из которых получают заливкой расплавленного металла в пресс-формы с последующим контролируемым охлаждением [11].

Номенклатура и состав всех типов выпускаемых сплавов алюминия регламентируется международными и региональными нормативными документами, при этом наиболее широко используются классификации Международной Организации Стандартов ISO, американского национального института стандартов ANSI и отечественной системы государственных стандартов ГОСТ [12–15]. По классификации ANSI в зависимости от основного легирующего элемента все сплавы алюминия разделены на 9 групп, в которых номер каждого сплава выражается в виде AXXX, где А – порядковый номер группы; XXX – номер сплава в группе [15].

Классификация деформируемых и литейных сплавов алюминия в зависимости от природы основного легирующего элемента представлена в табл. 1.1 [11, 13, 15].

Таблица 1.1

Классификация сплавов алюминия по системе ANSI в зависимости от природы основного легирующего элемента

Группа сплавов	Основной легирующий элемент	
	деформируемые сплавы	литейные сплавы
1XXX	Алюминий технической чистоты	Чистый алюминий
2XXX	Медь	Медь
3XXX	Марганец	Кремний, медь и/или магний
4XXX	Кремний	Кремний
5XXX	Магний	Магний
6XXX	Магний и кремний	Не используется
7XXX	Цинк	Цинк
8XXX	Другие элементы	Олово
9XXX	Не используется	Другие элементы

Кроме перечисленных основных легирующих компонентов, в составе алюминиевых сплавов всегда присутствуют некоторые количества других легирующих добавок, вводимых для придания необходимых эксплуатационных свойств (кремний, медь, титан, цинк, другие металлы) или находящихся в нем ввиду особенностей технологии изготовления (сера, железо). Обозначение и элементный состав основных марок алюминия и его сплавов представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Обозначение и состав основных марок сплавов алюминия

Марка сплава		Состав сплава, мас. %								
ГОСТ [13]	ANSI [15]	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
АД 000	AA1080	0,15	0,15	0,03	0,02	0,02	–	0,06	0,02	99,8
Д16	AA2024	0,50	0,50	3,80– 4,90	0,30– 0,90	1,20– 1,80	0,10	0,25	0,15	Бал.
АМц	AA3003	0,60	0,70	0,05– 0,20	1,00– 1,50	–	–	0,10	–	Бал.
АК4,5	AA4041	4,50– 6,00	0,80	0,30	0,05	0,05	–	0,10	0,20	Бал.
АМг1	AA5005	0,30	0,70	0,20	0,20	0,50– 1,10	0,10	0,25	–	Бал.
АД31	AA6063	0,20– 0,60	0,50	0,10	0,10	0,45– 0,90	0,10	0,20	0,15	Бал.
В95	AA7075	0,40	0,50	1,20– 2,00	0,30	2,10– 2,90	0,18– 0,28	5,10– 6,10	0,20	Бал.

Основные области применения сплавов алюминия определяются набором физико-механических и коррозионных характеристик каждой из групп. Наиболее распространены в промышленности и в то же время подвержены коррозионному воздействию деформируемые сплавы алюминия.

Сплавы первой группы (1XXX) содержат 99,000–99,999 мас. % Al и отличаются высокой коррозионной стойкостью, электро- и теплопроводностью, хорошей формемкостью, но малой прочностью; не подвергаются термической обработке. Они применяются при изготовлении конденсаторов, пищевой упаковки, элементов радиаторов и теплообменников, печатных форм, электрических проводов, а также для декоративных целей. В химической промышленности сплавы AA1001–AA1003 (алюминий 99,8 и 99,9% чистоты) используются

для хранения различных химически агрессивных веществ, но из-за их низкой механической прочности они, как правило, применяются в виде лакирующих покрытий для более прочных металлов [7, 10, 11]. При промышленном использовании данные сплавы часто подвергаются электрохимическому оксидированию.

Сплавы алюминия, легированные медью (группа 2XXX), имеют высокое соотношение прочность / масса и хорошо подвергаются термической обработке, однако высокое содержание меди значительно снижает их коррозионную стойкость. Сплавы данной группы в основном применяются в авиационной промышленности. Наиболее используемый сплав – AA2024 (D16) идет для изготовления элементов фюзеляжа, крыльев и внутренней отделки самолетов [9–11]. Однако из-за склонности к усталостному растрескиванию данные сплавы в настоящее время заменяются сплавами, легированными литием [10].

Сплавы алюминия с марганцем (содержание Mn до 1,5%) обладают высокой формовкостью и коррозионной стойкостью, умеренной прочностью, не подвергаются термической обработке. Легирование марганцем увеличивает прочностные характеристики алюминия на 15–20% [11]. Высокая коррозионная стойкость сплавов Al–Mn объясняется малым различием электрохимических потенциалов алюминиевой матрицы и интерметаллических фаз $Al_6(Mn, Fe)$ и $Al_{12}(Mn, Fe)_3Si$, присутствующих в их структуре [10]. Сплавы этой группы применяются в архитектуре и строительстве в качестве кровельных материалов, элементов радиаторов отопления и водостоков, а также в пищевой промышленности [10, 11]. Данные сплавы подвержены коррозии под напряжением [16].

Сплавы алюминия с кремнием (AA4XXX) обладают пониженной температурой плавления, высокой хрупкостью, не подвергаются термической обработке. Высокая хрупкость, обусловленная содержанием значительных количеств кремния, ограничивает широкое применение этих сплавов. Обычно их используют как сварочные электроды и присадки при пайке различных деталей [11], а благодаря насыщенному серому цвету анодно-оксидной пленки их также применяют в декоративных целях [10, 16].

Сплавы пятой группы (Al–Mg) содержат до 6 мас. % Mg, имеют достаточно высокую коррозионную стойкость и прочность, не подвергаются термической обработке. Такие сплавы используются для

изготовления корпусов кораблей и других деталей, контактирующих с морской водой, сварных резервуаров для химических веществ, элементов строительных конструкций [10, 11].

Сплавы группы 6XXX (Al–Mg–Si) обладают средней прочностью, хорошей формуемостью, свариваемостью, достаточной коррозионной устойчивостью, подвергаются термической обработке. Мольное соотношение магний / кремний в составе сплавов шестой группы всегда пропорционально 2 : 1, что необходимо для формирования силицида магния Mg_2Si в структуре сплава. Данные сплавы в основном применяются в авиастроении, строительной и тяжелой промышленности [10, 11].

Термически обрабатываемые сплавы седьмой группы не содержат меди в качестве легирующей добавки, обладают крайне высокой прочностью и средней коррозионной стойкостью, устойчивы к усталостным повреждениям. Сплавы Al–Zn применяются в авиакосмической отрасли и активно внедряются в качестве замены сплавов Al–Cu [10, 11].

В восьмую группу входят сплавы алюминия с другими легирующими добавками (сплавы с литием, железом, молибденом и др.). Наиболее популярны сплавы с оловом (автомобильная промышленность), железом (атомная, пищевая промышленность), никелем (сплавы с повышенной электропроводимостью), литием, кальцием и другими металлами [7, 10, 11, 16].

1.3. Механизмы коррозии алюминия и его сплавов

Алюминий является достаточно активным металлом; стандартный электродный потенциал для реакции $Al^{3+} + 3e^- = Al^0$ составляет $-1,662$ В [17]. Однако в атмосферных условиях и среде многих органических кислот чистый алюминий обладает хорошей коррозионной стойкостью, что обусловлено быстрым образованием на поверхности металла сплошной тонкой (5–20 нм) и плотной оксидной пленки Al_2O_3 [7, 9]. Состав оксидной пленки зависит от температуры обработки алюминия. При комнатной температуре оксидная пленка существует в виде гидраргиллита состава $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, а при температурах выше $75^\circ C$ – в виде бемита $Al_2O_3 \cdot H_2O$ [18]. Оксидная пленка на поверхности алюминия достаточно устойчива в области значений pH 4,0–8,5 и защищает поверхность металла от коррозии

путем снижения скорости его растворения и хорошей изоляции поверхности. Это предотвращает диффузию электронов к поверхности раздела фаз оксид – электролит, где может протекать катодная реакция восстановления кислорода (РВК), водорода или воды [7, 9]. Однако из-за амфотерной природы алюминия в кислых и щелочных средах оксидная пленка быстро разрушается с образованием ионов Al^{3+} , AlO_2^- , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, что значительно увеличивает скорость коррозии алюминия в этих средах [19, 20].

Более подробную информацию о термодинамической устойчивости алюминия в водных растворах дает диаграмма Пурбе, приведенная на рисунке.

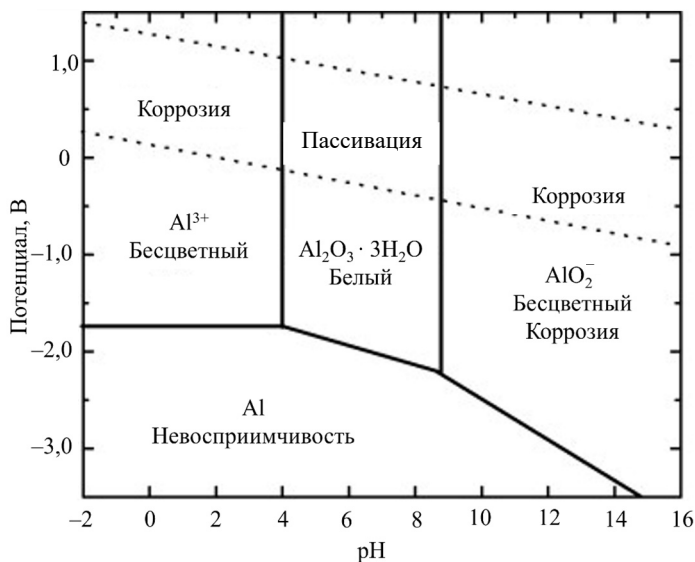


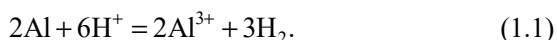
Диаграмма Пурбе для алюминия (пунктиром выделена область термодинамической устойчивости воды) [16, 18]

Диаграмма показывает, что pH раствора оказывает значительное влияние на устойчивость алюминия к окислению и возможность образования пассивирующей оксидной пленки на поверхности корродирующего металла в водной среде.

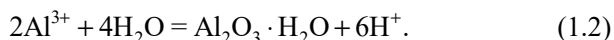
На диаграмме Пурбе присутствуют области термодинамической устойчивости растворимых форм соединений алюминия в водных

растворах, в которых возможна коррозия алюминия с образованием ионов Al^{3+} при низких (≤ 4) и AlO_2^- при высоких (≥ 9) значениях pH. В области значений pH 4–9 наблюдается пассивация алюминия, а при значительном смещении электродного потенциала металла в электроотрицательную область алюминий невосприимчив к коррозии.

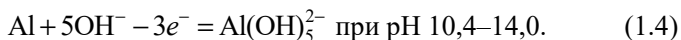
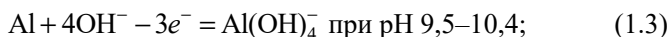
Растворение чистого алюминия в кислых растворах протекает по суммарной реакции:



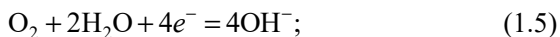
Переход из области растворения в пассивную область в диапазоне pH 4–9 сопровождается образованием оксида алюминия по реакции



В щелочной среде склонность к коррозии по мере увеличения pH возрастает, что связано с растворением защитной оксидной пленки, а затем и самого металла с образованием алюминат-ионов различного состава [7, 16]:



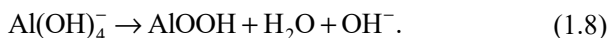
При этом протекает катодный процесс восстановления кислорода и/или воды по следующим реакциям [20, 21]:



Скорость коррозии Al в щелочных растворах описывается, согласно данным А. Я. Шаталова [7], уравнением

$$K_m = \text{const} \cdot a_{\text{OH}^-}^n, \quad n = 0,63. \quad (1.7)$$

В процессе коррозии концентрация алюминат-ионов в приэлектродном слое возрастает, а гидроксид-ионов – уменьшается, что расширяет область термодинамической устойчивости малорастворимых оксигидроксидов алюминия в щелочной среде:



Интенсивное перемешивание коррозионной среды приводит к быстрому исчезновению градиента концентраций ионов OH^-

и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ на границе раздела металл – электролит и значительному возрастанию анодных токов [21].

Таким образом, в процессе окисления алюминия и его сплавов в воде на поверхности металла образуются многослойные пленки, состоящие в основном из гидроксида $\text{Al}(\text{OH})_3$ и оксигидроксида AlOOH , структура которых существенно зависит от температуры раствора.

Коррозионноактивные анионы, например Cl^- и SO_4^{2-} , увеличивают электропроводность раствора, а также способствуют быстрому разрушению защитной оксидной пленки и появлению питтинговой коррозии, которая со временем переходит в межкристаллитную коррозию [22, 23].

В зависимости от фазового состава, условий эксплуатации и характера испытываемых механических нагрузок сплавы алюминия подвергаются различным видам коррозионного разрушения, основными из которых являются сплошная, щелевая, питтинговая и межкристаллитная коррозия, а также коррозионное растрескивание и усталость.

В общем случае сплошная коррозия алюминия протекает самопроизвольно только в сильнощелочных и кислых средах. Также ее появление возможно в растворах с высоким содержанием хлорид-ионов при высокой анодной поляризации. Однако в ряде случаев (концентрированные растворы азотной и серной кислот, присутствие ингибиторов) поверхность алюминия пассивируется, что делает возможным его ограниченное применение в таких средах [7, 18]. Для сплавов алюминия сплошная коррозия не характерна.

1.3.1. Питтинговая коррозия

Питтинговая коррозия является наиболее распространенным видом коррозии сплавов алюминия. Для чистого алюминия питтинговая коррозия преобладает в области значений pH, близких к нейтральным, поскольку в кислых и щелочных средах алюминий больше подвержен сплошной коррозии из-за неустойчивости защитной оксидной пленки [22–25]. Наиболее вероятными местами возникновения очагов питтинговой коррозии являются микротрещины, дислокации и другие дефекты защитной оксидной пленки и поверхности сплавов.

В ходе исследований питтинговой коррозии были предложены многочисленные механизмы данного процесса, которые можно

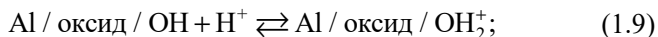
условно разделить на три группы в зависимости от лимитирующей стадии [22–33]:

- 1) диффузия ионов через оксидную пленку;
- 2) адсорбция ионов на поверхности оксидной пленки, приводящая к ее постепенному разрушению;
- 3) циклическое разрушение и последующее формирование оксидной пленки.

Все предложенные механизмы питтингообразования рассматривают хлорид-ионы (в ряде работ сульфат-ионы [29, 34]) в качестве активаторов процесса формирования очагов локальной коррозии. Первым этапом питтинговой коррозии сплавов алюминия в хлоридсодержащих средах предложено рассматривать адсорбцию хлорид-ионов на поверхности оксидной пленки, что было подтверждено исследованиями З. Смяловской [31]. По мнению большинства авторов, процесс питтинговой коррозии алюминия является автокаталитическим [35].

Важный параметр для изучения механизма питтинговой коррозии алюминия и его сплавов – рН нулевого заряда поверхности (изоэлектрическая точка), при котором поверхность металла является электронейтральной и не несет электрического заряда. По данным исследований [24, 25] для алюминия изоэлектрическая точка в водных растворах находится в диапазоне рН 9,0–9,5. При меньших значениях рН поверхность алюминия имеет положительный заряд, что обеспечивает возможность электростатического притяжения анионов, в том числе Cl^- , к поверхности металла [24].

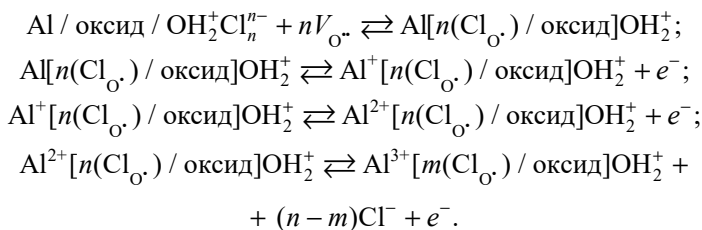
В работах Маккаферти предложено два шестистадийных механизма процесса питтингообразования на поверхности алюминия в нейтральных средах [25, 26, 30]. На первой стадии процесса питтингообразования происходит пассивация поверхности металла по схеме (1.2), что вызывает снижение значений рН в приэлектродной области по причине образования и накопления ионов H^+ [11, 36, 37]. Это, в свою очередь, приводит к диффузии анионов, например OH^- и Cl^- , из раствора к поверхности металла. Меньший ионный радиус и большая подвижность хлорид-ионов обуславливают их накопление в приэлектродной области и адсорбцию на поверхности оксидной пленки по следующим схемам:



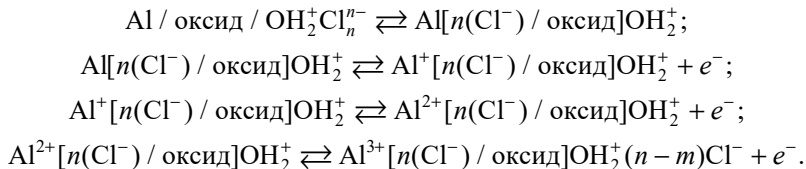


Процесс дальнейшего развития питтинга по механизму Маккафферти на поверхности алюминия описывается последовательными стадиями диффузии хлорид-ионов через оксидную пленку к поверхности металла через кислородные вакансии (механизм I) или через дефекты оксидной пленки при ее локальном растворении (механизм II), а также локального растворения металлического алюминия на границе металл / оксид [25, 26, 30]:

Механизм I



Механизм II



Группой М. С. Ребула по результатам анализа различных моделей развития питтинговой коррозии алюминия был предложен десятистадийный электрохимический механизм, включающий следующие стадии [28]:

- адсорбция хлорид-ионов в местах дефектов поверхности оксидной пленки на поверхности алюминия;
- восстановление кислорода на катодных участках, приводящее к изменению емкости двойного электрического слоя вблизи этих участков;
- разрушение оксидной пленки в местах ее микродефектов;
- быстрое окисление металлического алюминия в области пробы оксидной пленки с образованием хорошо растворимых хлоридных комплексов;
- растворение хлоридных комплексов и репассивация области питтинга.

В результате данных стадий происходит формирование большего числа микроочагов питтинговой коррозии ($\approx 10^6/\text{см}^2$);

– катодный процесс ограничивает коррозионное окисление алюминия несколькими областями, в которых концентрация хлорид-ионов оказывается достаточной для образования стабильного хлоридно-гидроксохлоридного слоя в глубине очага коррозии. Данный слой должен образовываться быстрее, чем происходит его растворение, что требует достаточно большой по площади катодной области для каждого активного очага коррозии;

– гидролиз растворимых хлоридов / гидроксохлоридов алюминия, который приводит к локальному подкислению (до $\text{pH} \approx 3$) коррозионной среды в области активного питтингообразования;

– диффузия ионов Al^{3+} и гидроксида алюминия из области подкисленного раствора внутри области питтинга в объем раствора;

– коррозия алюминия в глубине питтинга в полученном подкисленном ($\text{pH} \approx 3$) растворе с образованием пузырьков газообразного водорода H_2 , что снижает скорость диффузии ионов Cl^- и подавляет подкисление в области питтинга;

– репассивация области питтинга и прекращение коррозионного разрушения металла. В случае, когда плотность тока коррозии в области питтинга составляет менее 10^{-2} А/см^2 , происходит растворение хлоридно-гидроксохлоридного слоя, на месте которого в глубине питтинга повторно формируется пассивный оксидный слой.

В исследованиях по определению влияния структуры оксидной пленки на питтинговую коррозию Макдональдом была предложена модель точечных дефектов (МТД) [27, 38]. МТД рассматривает роль движущихся заряженных точечных дефектов в процессе переноса заряда через оксидную пленку [27, 39].

Первоначально в МТД пассивная пленка на поверхности металла рассматривалась как монослойный оксид алюминия, в структуре которого присутствуют катионные и анионные (кислородные) вакансии (дефекты), образующиеся на поверхности раздела фаз металл / оксидная пленка и оксидная пленка / раствор. Хлорид-ионы могут встраиваться в защитную пленку на поверхности алюминия, занимая анионные вакансии (дефекты) в ее структуре, что приводит к снижению их количества и увеличению удельного количества катионных вакансий. По мнению автора, в дальнейшем протекает накопление катионных вакансий на поверхности

металла, что вызывает разрушение защитной пленки. Поскольку первоначально предложенная МТД не описывала процессы в реальных системах с достаточной точностью, данная модель была значительно усложнена [27]. В дальнейшем пассивная пленка на поверхности металла в МТД рассматривалась как двухслойная структура: внутренний барьерный дефектный оксидный или гидридный слой, сформированный на поверхности металла, и внешний слой, образованный в результате взаимодействия катионов металла с окружающей средой или раствором (вода, CO_3^{2-} , HS^-). Междоузельные атомы также рассматривались в качестве дефектов пассивной пленки.

Традиционно при анализе процесса питтингообразования коррозионную активность анионов в растворе принято рассматривать в контексте изменения их радиуса: ионы меньшего радиуса обладают большей подвижностью в растворе и, как следствие, являются более сильными депассиваторами. Это справедливо для анионов одной природы, например в ряду галогенид-анионов Cl^- , Br^- , I^- , однако не объясняет специфические свойства аниона F^- [40–42].

В ряде работ [42–47] высказано предположение, что относительная коррозионная активность анионов в растворе в большей мере обусловлена не их размером и относительной подвижностью, а лиотропной природой. По воздействию на структуру воды в растворе анионы можно расположить в лиотропный ряд (ряд Гофмейстера):



Ионы, находящиеся в лиотропном ряду левее хлорид-ионов Cl^- , относятся к космотропам, а правее (включая Cl^-) – к хаотропам. Космотропы – это ионы малого радиуса или многозарядные ионы с относительно высокой поверхностной плотностью заряда, которые создают значительное электрическое поле на коротких расстояниях и, как следствие, вступают в более сильное взаимодействие с молекулами воды, чем молекулы воды друг с другом. Хаотропы, в свою очередь, имеют больший размер и создают меньшее электрическое поле, слабо взаимодействуя с окружающими их молекулами воды [42, 44].

Исследования характера влияния лиотропной активности анионов CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , F^- , CH_3COO^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , SCN^- при концентрации в растворе 0,01 моль/дм³ на электрохимическую коррозию предварительно анодированного сплава АА2017

показали [42], что коррозионная активность анионов определяется их лиотропной активностью, т. е. склонностью к потере гидратной оболочки. В процессе коррозии анионы диффундируют к анодным участкам поверхности и адсорбируются на них. Для протекания процесса локальной коррозии необходима диффузия анионов к поверхности металла через сформированную оксидную пленку, при этом строение гидратной оболочки анионов внутри пассивного слоя и на границе электрод – электролит значительно отличается. В случае космотропных анионов создаваемое электрохимическим процессом электрическое поле недостаточно для компенсации их дегидратации. Такие анионы преимущественно адсорбируются на внешнем слое оксидного покрытия, тем самым тормозя развитие локальных питтинговых очагов. Хаотропные анионы из-за их высокой склонности к дегидратации в водном растворе напротив быстро теряют гидратную оболочку и диффундируют к поверхности металла, тем самым активируя процесс коррозии [42]. Модель подтверждается результатами экспериментов, в которых космотропные сульфат-ионы были преимущественно адсорбированы на поверхности оксидной пленки, а хаотропные хлорид-, нитрат- и перхлорат-ионы встроены в структуру оксидной пленки [24, 26, 30, 41, 48]. Данная модель также не противоречит представлениям классической теории, поскольку среди хаотропов хлорид-ион имеет самый малый радиус и наибольшую подвижность в растворе.

Коррозионная стойкость сплавов алюминия к питтинговой коррозии также существенно зависит от состава сплава. Согласно данным Портера и Хаддена [18], с повышением степени чистоты алюминия наблюдается увеличение стойкости к питтинговой коррозии, однако образующиеся на поверхности высокочистых сплавов очаги локальной коррозии имеют в большинстве случаев большую, по сравнению с высоколегированными сплавами, глубину коррозионных повреждений. Для алюминия высокой чистоты локализация питтинговых очагов определяется ориентацией кристаллографических плоскостей [7].

Немаловажное значение в развитии локальных видов коррозии играет микроструктура алюминиевых сплавов, определяемая рядом факторов, среди которых основными являются количество и природа легирующих добавок, технология производства и вид термической обработки сплава. Наибольшее влияние на коррозионные свойства

сплавов оказывают состав и распределение микро- и наночастиц, образующихся при взаимодействии легирующих добавок с матрицей сплава. Электрохимические свойства таких частиц определяются свойствами основных легирующих компонентов в их составе и обычно значительно отличаются от характеристик алюминиевой матрицы, что существенно повышает вероятность локальной коррозии сплава.

Наиболее полное описание электрохимического поведения интерметаллических частиц (ИМЧ) в алюминиевых сплавах представлено в работах групп Бирбилиса и Букхайта [49–51].

В работе [49] авторы синтезировали образцы интерметаллических фаз, наиболее часто встречающихся в структуре сплавов алюминия, и исследовали их электрохимическое поведение. Коррозионные потенциалы таких ИМЧ представлены в табл. 1.3. Данные табл. 1.3 показывают, что коррозионные потенциалы ИМЧ значительно отличаются как между собой, так и по отношению к чистому алюминию, что связано с различной природой образующих их металлов и является основной причиной высокой склонности сплавов алюминия к локальным видам коррозии.

Таблица 1.3

Коррозионные потенциалы интерметаллических частиц, присутствующих в сплавах алюминия [49]

Частица	Фаза	Коррозионный потенциал, мВ (относительно насыщенного каломельного электрода)			Поведение
		0,01 М NaCl, рН 6	0,1 М NaCl, рН 6	0,6 М NaCl, рН 6	
Al ₃ Fe	β	-493	-539	-566	Катодное
Al ₂ Cu	θ	-592	-665	-695	Катодное
Al ₃ Zr	β	-752	-776	-801	Катодное
Al ₆ Mn	–	-839	-779	-913	Анодное
Al ₃ Ti	β	-620	-603	-799	Катодное
Al ₃₂ Zn ₄₉	T'	-1009	-1004	-1063	Анодное
Mg ₂ Al ₃	β	-1124	-1013	-1162	Анодное
MgZn ₂	М, η	-1001	-1029	-1095	Анодное
Mg ₂ Si	В	-1355	-1538	-1536	Анодное
Al ₇ Cu ₂ Fe	–	-549	-551	-654	Катодное
Mg(AlCu)	–	-898	-943	-936	Анодное
Al ₂ CuMg	S	-956	-883	-1061	Анодное
Al ₂₀ Cu ₂ Mn ₃	–	-550	-565	-617	Катодное
Al ₁₂ Mn ₃ Si	–	-890	-810	-858	Анодное
Al (99,(9)%)	–	-679	-823	-849	–

Из анализа представленных данных следует, что частицы, содержащие Cu, Fe и Ti (Al_3Fe , Al_7Cu_2Fe , Al_2Cu , Al_3Ti), имеют более высокий (благородный) потенциал, чем алюминиевая матрица, а интерметаллиды, имеющие в своем составе Mg или Zn, обычно являются более электроотрицательными по отношению к алюминиевой матрице.

По электрохимическому поведению ИМЧ в сплавах алюминия можно разделить на следующие группы [49]:

1) катодные частицы с высокой электрохимической активностью. К ним относятся Al_2Cu и Al_7Cu_2Fe , имеющие потенциал коррозии более электроположительный, чем потенциал коррозии сплава ($E_{корр} > E_{корр \text{ сплава}}$). Это создает большие катодные токи и приводит к появлению периферийных питтингов;

2) катодные частицы с низкой электрохимической активностью. К таким частицам можно отнести Al_3Zr . Данные частицы также имеют более электроположительный, чем у сплава, коррозионный потенциал ($E_{корр} > E_{корр \text{ сплава}}$), однако они не создают большие катодные токи и имеют слишком малые размеры для влияния на кинетику коррозионного процесса. В общем случае наличие таких частиц в сплаве не приводит к возникновению питтинговой коррозии;

3) анодные частицы с высокой скоростью саморастворения, например $MgZn_2$. Коррозионный потенциал таких частиц более электроотрицательный, чем у самого сплава ($E_{корр} < E_{корр \text{ сплава}}$), что делает их подверженными анодному растворению с высокой скоростью;

4) анодные частицы с благородным компонентом, например Mg_2Si или Al_2CuMg . Частичное растворение самой частицы может приводить к изменению ее полярности. В структуре сплава такие частицы могут или растворяться сами, или вызывать периферийную питтинговую коррозию [52, 53].

Присутствие анодных частиц с низкой скоростью саморастворения не характерно для сплавов алюминия. При некоторых условиях, например высоких катодных поляризациях, к ним могут быть отнесены частицы Mg_2Al_3 .

Исследования влияния pH на электрохимическое поведение ИМЧ [50] показали, что катодная активность железосодержащих частиц значительно усиливается при подщелачивании раствора. Для активных при pH 6 частиц Mg_2Si при pH 12,5 наблюдается смешанное активно-пассивное поведение.

Температура также может оказывать значительное влияние на электрохимическое поведение ИМЧ [51]. Например, при температуре 0°C наблюдается пассивация частиц $MgZn_2$ и Al_2CuMg , вызванная торможением растворения магния при таких низких температурах. Для железосодержащих интерметаллидов температура не оказывает значимого влияния на их электрохимические свойства.

Наличие катодных и анодных ИМЧ в структуре сплавов алюминия приводит к развитию двух характерных типов питтинговой коррозии [7, 36, 54–56]. В первом случае вокруг практически неповрежденной интерметаллической частицы или группы частиц протекает активное растворение алюминиевой матрицы с образованием сферических питтингов в виде кольцевых повреждений. Этот тип развития локальной коррозии характерен для катодных ИМЧ. Второй тип развития питтингов на поверхности сплава включает селективное или полное растворение активных (анодных) интерметаллидов. Питтинги такого типа обычно имеют большую глубину и могут включать остатки исходной частицы. При этом для некоторых частиц, например Mg_2Si , может наблюдаться изменение электрохимического поведения: селективное растворение магния из анодной частицы приводит к накоплению в ней кремния, имеющего катодный потенциал по сравнению с потенциалом алюминия, что вызывает постепенное изменение характера частицы с анодного на катодный [52].

1.3.2. Межкристаллитная коррозия

Межкристаллитная коррозия (МКК) представляет собой локальный вид коррозии, при которой межзеренная граница сплава является анодной по отношению к объему кристаллитов сплава [7, 57]. Основной причиной появления МКК выступает анодное растворение [57]: 1) областей с пониженным содержанием легирующих добавок; 2) интерметаллических частиц и 3) участков поверхности, содержащих легирующие либо примесные элементы в чистом виде. Скорость и глубина МКК определяются рядом факторов, среди которых основными являются соотношение площадей катодных и анодных участков, скорость диффузионных процессов в области анодных участков, состав и pH коррозионной среды.

Как правило, МКК характерна для сплавов алюминия второй (Al–Cu), пятой (Al–Mg) и седьмой (Al–Zn) групп [57]. Склонность к межкристаллитной коррозии сплавов алюминия возрастает

пропорционально содержанию катодных элементов: железа, кремния и меди. Для сплавов шестой шруппы (Al–Mg–Si) развитие МКК возможно в агрессивных кислых средах, однако при соблюдении правильных условий изготовления и термической обработки сплава удастся практически полностью исключить возможность появления МКК [58].

Впервые механизм МКК был предложен Г. В. Акимовым для алюминиевых сплавов системы Al–Cu [7]. Для сплавов алюминия с медью по границам зерен выделяется θ -фаза Al_2Cu , а приграничная зона обедняется медью. В результате образуется трехэлектродная система, в которой значения электродного потенциала понижаются в ряду: θ -фаза – твердый раствор меди в алюминии – зоны сплава, обедненные медью.

Для сплавов Al–Mg наблюдается обратное явление, поскольку анодные частицы состава Mg_2Al_3 , расположенные по границам зерен, подвержены коррозии в большей степени, чем матричный твердый раствор [7, 57].

В работах [59, 60] появление МКК в сплавах Al–Mg–Si отмечено в кислых хлоридсодержащих средах, однако в нейтральных солевых растворах коррозия носила питтинговый характер [59]. Предложенный механизм МКК включает в себя селективное растворение магнийсодержащих ИМЧ и развитие питтинговой коррозии на первой стадии процесса, которая при достижении достаточно низких значений pH в области питтинга начинает распространяться по границам зерен, трансформируется в МКК. В работе [61] показано, что вид термической обработки оказывает значительное влияние на стойкость сплавов шестой группы к МКК. Установлено, что медленное охлаждение после экструзии повышает, в то время как последующее искусственное старение значительно снижает восприимчивость к МКК. Быстрое охлаждение после экструзии в воде позволяет получать сплавы шестой группы, невосприимчивые к МКК.

Развитие МКК сплавов Al–Zn связано с наличием в них анодных магнийсодержащих ИМЧ, а также накоплением атомов Mg и Zn по границам зерен сплава [62]. Механизм развития МКК в медьсодержащих сплавах седьмой группы аналогичен механизму в сплавах Al–Cu [57].

В работах [63] установлено, что развитие МКК в сплавах AA2124, AA3003, AA3105, AA4045, AA4147 и AA6013 протекает

по двум механизмам. Первая форма МКК обусловлена образованием коррозионноактивных зон на высокоугловых границах перекристаллизованных зерен сплава, возможной причиной формирования которых является локальное скопление вакансий. Второй вид – фазовая межкристаллитная коррозия, которая обусловлена распадом твердого раствора при закалке с образованием вторичных включений.

1.4. Схемы антикоррозионной защиты сплавов алюминия

Для защиты сплавов алюминия от коррозии применяются неорганические и органические покрытия, ингибиторы и пигменты. На практике, как правило, используются комбинированные методы, в которых одновременно реализовано несколько видов защиты. Это позволяет обеспечить длительную и надежную антикоррозионную защиту, а в некоторых случаях – возможность «самовосстановления» поврежденных участков поверхности.

В авиакосмической и химической промышленности с учетом жестких условий эксплуатации сплавов традиционно применяются многослойные, многокомпонентные системы, состоящие из лакировочного слоя, химически или электрохимически осаждаемого конверсионного покрытия (КП), праймера / грунтовки и внешнего лакокрасочного покрытия (ЛКП) [64–66].

Поскольку коррозионная стойкость чистого ($\geq 99,9\%$) алюминия значительно выше, чем у его сплавов, их поверхность часто лакируют тонким слоем алюминия. Назначение лакировочного слоя заключается в создании более химически и электрохимически однородной поверхности, что снижает подверженность лакированного сплава к локальным видам коррозии. Лакировочный слой также предотвращает возможное развитие гальванической коррозии металлической основы, поскольку чистый алюминий является электрохимически более активным, чем его сплавы [9, 67].

Конверсионные покрытия используются в качестве подготовительного слоя для последующего нанесения лакокрасочных покрытий. Основными функциями конверсионных покрытий являются улучшение адгезии внешнего ЛКП к поверхности защищаемого металла и увеличение коррозионной стойкости металлической подложки [8]. Покрытия, сформированные химическим методом,

достаточно пластичны, удовлетворяют условию сплошности, но обладают малой твердостью и, как правило, имеют на своей поверхности небольшие трещины шириной 3–5 мкм [7]. В реальных условиях эксплуатации без дополнительного нанесения ЛКП такие покрытия не могут обеспечить одновременно длительную и надежную антикоррозионную защиту, однако предложены конверсионные покрытия, обладающие так называемым эффектом «самовосстановления», что позволяет значительно повысить коррозионную стойкость защищаемой металлической подложки [9, 68–71].

Праймер выполняет роль физического барьера, экранирующего поверхность металла, а также может содержать в своем составе ингибиторы и антикоррозионные пигменты. В последнее время распространение получили системы, в которых растворимыми ингибиторами наполняют матрицы-наноконтейнеры, затем данные наноконтейнеры вводятся в структуру праймеров, осаждаемых химическим или золь-гель методами [9, 72, 73].

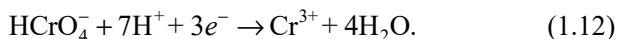
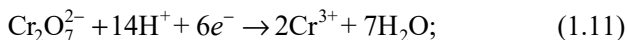
Внешний лакокрасочный слой предназначен для защиты всей системы от взаимодействия с коррозионноактивной средой и УФ-излучением [64]. Самостоятельно ЛКП не обеспечивает достаточную антикоррозионную защиту металла. В общем случае такое покрытие имеет микропоры, участки малой плотности сшивки либо участки избыточной концентрации пигмента, что создает условия для диффузии коррозионноактивных компонентов к границе раздела покрытие – металл. В связи с этим в большинстве случаев необходимо введение в состав ЛКП неорганических или органических ингибиторов [64].

1.4.1. Ингибиторы коррозии сплавов алюминия на основе соединений хрома (III, VI)

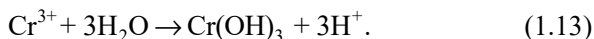
Долгое время для алюминиевых и магниевых сплавов широко применялись схемы антикоррозионной защиты, основанные на использовании соединений хрома (VI). Такие схемы включают в себя слой КП и внешний слой ЛКП на основе бисфеноловых эпоксидных смол, в которых в качестве ингибирующего пигмента содержится порядка 30 мас. % SrCrO_4 или Na_2CrO_4 . Хроматы позволяют эффективно замедлять как реакцию кислородной деполяризации, так и анодное окисление самого металла [65, 74–78].

Защитный эффект хроматов заключается в восстановлении соединений Cr(VI) до Cr(III) на поверхности металла с образованием

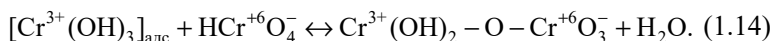
малорастворимых оксидов и гидроксидов хрома (III) – хроматного конверсионного покрытия (ХКП) [75, 79]. При повреждении защитной оксидной пленки или ЛКП на поверхности металла протекают следующие процессы



Локальное увеличение содержания ионов хрома (III) и величины pH из-за участия в данном процессе ионов водорода приводит к гидролизу соединений Cr(III) с образованием Cr(OH)₃ [75, 80]:



Процесс завершается образованием на поверхности металла клиновидных октаэдрических полимерных цепей соединений Cr(III), препятствующих дальнейшему контакту поверхности с коррозионно-активной средой [75, 80]. Содержание соединений Cr(VI) в полученном конверсионном слое по различным данным составляет от 6 до 50% от общего содержания хрома [8, 81]. Свободные ионы Cr(VI) образуют со сформированным покрытием связи Cr⁺³–O–Cr⁺⁶ [80]:



Благодаря низкой прочности данной связи при повреждении конверсионного слоя возможно самовосстановление поврежденных участков за счет отщепления ионов Cr(VI) и повторного формирования покрытия по схемам (1.11)–(1.13) [9, 65, 79, 80]. Для ускорения процесса формирования покрытия в растворы вводят ионы-активаторы, например фторид-ионы F⁻ [75, 78, 79].

Основным недостатком ингибиторов и покрытий на основе соединений хрома (VI) являются их крайне высокая токсичность, мутагенные и канцерогенные свойства. По классификации международного агентства по изучению рака (МАИР) соединения Cr(VI) относятся к категории 1 – канцерогенны для человека. Директивой Европейской Комиссии (ЕУ) No 348/2013 производство и использование соединений Cr(VI) регулируется Европейским химическим агентством [79].

Соединения Cr(VI) в схемах антикоррозионной защиты в настоящее время активно заменяются более экологически безопасными ингибиторами. В литературе описаны исследования по изучению

возможности использования в качестве ингибиторов коррозии алюминия и его сплавов неорганических соединений, включающих порядка 40 элементов периодической системы [9, 64, 70, 82]. Наиболее широко изучены ингибиторы на основе солей Cr(III) [83, 84], редкоземельных металлов [70, 85–92], перманганатов [10, 93–97], молибдатов [69, 98–106], ванадатов [107–112], фосфатов [101, 113, 114], силикатов [115, 116], солей циркония [117–119]. Тем не менее доля хроматных конверсионных покрытий в военной и авиакосмической промышленности по-прежнему достаточно высока [8, 65, 79].

Для снижения негативного экологического воздействия и токсичности предложены составы ингибиторов коррозии алюминия и его сплавов, содержащие только ионы Cr(III) [120]. Аморфные защитные покрытия, содержащие $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2SiF_6 или NaF_3 , формируются при pH 4,0–5,5. Значение pH раствора регулируется щелочью до начала выпадения основных солей. Пленки желто-коричневого цвета образуются после 10 мин, фиолетового – 20 мин, синего – после 40 мин выдержки в растворе осаждения. Дополнительная обработка в растворах перманганата калия позволяет получить темно-синюю окраску покрытия. Образцы алюминия с пленками на основе соединений Cr(III) выдерживают 200 ч в камере солевого тумана без появления видимых признаков коррозии. Однако несмотря на отсутствие соединений Cr(VI) в составе ингибитора, согласно данным [83, 121], в структуре таких покрытий со временем возможно формирование значительного количества соединений Cr(VI).

В работах [83, 84] описывается способ получения ХКП на основе соединений Cr(III) на поверхности 99,99% Al и сплава AA2024, позволяющий получать покрытия, практически не содержащие соединений Cr(VI). Покрытие формируется в течение 2 мин при температуре 40°C из раствора SurTec 650 с pH 3,9, содержащего соли Cr(III) и Zr(IV). Полученное покрытие состоит из гидроксида, фторида и сульфата Cr(III), а также оксида и фторида Zr(IV). Суммарное содержание соединений Cr(VI) в полученных покрытиях по данным анализа методом РФЭС составляет не более 0,1–1,0 мас. %.

Главными недостатками ингибиторов на базе соединений Cr(III) являются их меньшая защитная способность и отсутствие способности к самовосстановлению поврежденных участков сформированного КП.

В обзоре возможных альтернатив соединениям хрома [64] Твит и Биерваген выделяют в качестве потенциальных ингибиторов коррозии авиатехнических сплавов алюминия нитрат и хлорид церия ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3), молибдат натрия (Na_2MoO_4), фосфат цинка ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), системы на основе оксидов Al_2O_3 , ZnO , SiO_2 , ZrO_2 и их комбинаций, органические ингибиторы на основе себаката натрия ($\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_8$), гидрофталата калия ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$), бензоата натрия ($\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2$) и ацетата натрия ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$). В ходе анализа результатов экспериментов авторы пришли к выводу, что ни одно из рассматриваемых соединений не может самостоятельно рассматриваться как надежная замена хроматам.

В исследовании [82] Кук и Тейлор провели анализ 27 неорганических ингибиторов, которые могут быть использованы в качестве замены хроматам. Опыты проводились на образцах сплава AA2024-T3 в 0,6 М растворах NaCl, содержащих 3,4 ммоль/дм³ потенциального ингибитора. В ходе исследования установлено, что после 10 дней выдержки в данных растворах снижение скорости коррозии зафиксировано в тех из них, которые содержат метаборат бария, хлорид церия, оксалат церия, хлорид лантана и метаванадат натрия. При значениях pH, близких к нейтральным, метаванадат натрия показал лучшие результаты, сопоставимые с соединениями хрома. В кислых средах ни один из отобранных ингибиторов не обеспечил надежной антикоррозионной защиты. Остальные анализируемые соединения, среди которых борная кислота, ацетат кобальта, карбонат и сульфат лития, фосфат калия и натрия, нитрат, нитрит, селенат, метавольфрамат и метасиликат натрия, были признаны неперспективными для применения в качестве ингибиторов коррозии сплавов алюминия.

1.4.2. Ингибиторы коррозии сплавов алюминия на основе солей редкоземельных металлов

Ингибиторы на основе солей и гидроксидов редкоземельных металлов (РМ) являются перспективным экологически безопасным вариантом замены хроматам. Соли церия, иттрия и празеодима используются как для ингибиторной защиты сплавов алюминия, так и для формирования на поверхности сплавов конверсионных пленок [85, 90–92, 122–126]. В работах [127, 128] изучено влияние добавления 1 ммоль/дм³ LaCl_3 , YCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 и CeCl_3 на коррозию

сплава AA7075 в 0,1 М NaCl. Наибольший защитный эффект достигнут в растворах, содержащих ион Ce^{3+} , благодаря формированию на поверхности сплава компактной оксидно-гидроксидной пленки соединений церия толщиной ≈ 500 нм.

Лопез-Гаррити и Франкель изучили влияние хлорида празеодима PrCl_3 в количестве 0,03–4,00 ммоль/дм³ на коррозию сплава алюминия AA2024 в 0,1 М растворе NaCl [90]. Установлено, что оптимальная концентрация ингибитора составляет 0,2 ммоль/дм³ и позволяет более чем на один порядок снизить скорость катодной реакции восстановления кислорода. Механизм защитного действия ингибитора PrCl_3 заключается в формировании нерастворимого конверсионного слоя на поверхности интерметаллических частиц в результате локального увеличения значения pH на катодных участках сплава. Полученное покрытие препятствует диффузии растворенного кислорода к поверхности металла и переносу электронов в катодном процессе восстановления кислорода. Исследование состава полученных покрытий показало, что ингибитор образует малорастворимые карбонаты $\text{PrCO}_3 \cdot \text{OH}$ в растворах, содержащих растворенный CO_2 , и гидроксид $\text{Pr}(\text{OH})_3$ – в растворах без CO_2 .

Среди ингибиторов на основе редкоземельных металлов наиболее исследованы системы, включающие соли церия и лантана. Влияние хлоридов церия и лантана на процесс коррозии сплавов AA2014 и AA6061 изучено в работах [85, 88]. Ингибиторы вводились в 3,5%-ный раствор NaCl в количестве 0,25; 0,50; 0,75 и 1 ммоль/дм³, после чего образцы выдерживались в исследуемых средах в течение 4 и 168 ч. Полученные результаты показывают, что наилучший защитный эффект обеспечивает хлорид церия при концентрации в растворе 1 ммоль/дм³. Предложенный механизм ингибирования заключается в формировании слоя оксидов и гидроксидов РМ в областях начала формирования питтинга, что приводит к их пассивации и торможению процесса коррозии. Аналогичные результаты получены для сплава AA5083 [126].

В работе [123] изучены механизмы коррозии сплава AA2024–Т3 в 0,05 М растворе NaCl в присутствии нитратов церия или лантана. Авторы предлагают механизм ингибирования, основанный на формировании малорастворимого гидроксида на поверхности S-фазы сплава, что замедляет скорость катодных и анодных процессов. Авторы [124, 125] методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ)

исследовали влияние ионов церия на кинетику восстановления кислорода в процессе коррозии сплавов AA2024–Т3 и AA3003. Показано, что ионы Ce^{3+} эффективно снижают предельную диффузионную плотность тока для процесса катодного восстановления кислорода за счет формирования малорастворимой гидроксидной пленки. Балдвин и другие установили [129], что наибольшим защитным эффектом обладают хлорид, нитрат и сульфат церия ($\approx 95\%$), в то время как фторид церия обеспечивает защитный эффект на уровне 45%.

Ионы Ce^{3+} также эффективно используются для активной антикоррозионной защиты в виде наполнителей наноконтейнеров и слоистых двойных гидроксидов (СДГ) [9, 130, 131].

Цериевые конверсионные покрытия (ЦКП) были получены на сплавах алюминия всех серий [91, 92, 126, 132, 133]. Защитный эффект цериевых покрытий в основном определяется продолжительностью формирования защитной пленки. Долгое время их основным недостатком являлась малая скорость получения и необходимость длительного выдерживания в растворе осаждения для формирования покрытия требуемой толщины [91, 134]. Оптимальным считалось время около 20 ч, однако в некоторых работах формирование покрытия проводилось в течение нескольких недель [126].

Для ускорения процесса формирования ЦКП были предложены электрохимические методы осаждения. Так, осаждение покрытий при катодной поляризации позволяет осуществлять процесс с большей скоростью при меньших температурах, обеспечивать более равномерное осаждение покрытия по поверхности. Такие покрытия также обладают большей коррозионной стойкостью [91, 135]. Впервые данным методом цериевые покрытия получены из растворов нитрата или хлорида церия в бутоксиэтаноле. Однако такие конверсионные пленки обладают малыми защитным эффектом и адгезией к поверхности металла, в связи с чем данный метод не получил распространения [91].

В работе [136] предложен метод получения ЦКП на сплаве AA2024 методом электрохимического натирания. Покрытия получали в течение 3 мин при комнатной температуре и поляризации 6–7 В из растворов состава, г/дм³: $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – 20–60; NaF – 0,1–0,3. Полученные покрытия толщиной 3–4 мкм имеют хорошую адгезию к подложке, но также и большое количество микротрещин

из-за наличия остаточных напряжений. Такие покрытия выдерживают 500 ч в камере соляного тумана.

Авторами работы [133] изучено влияние величины катодного потенциала на свойства формируемых ЦКП. Установлено, что при потенциале $-1,4$ В (НКЭ) формируются покрытия без трещин, обладающие достаточным защитным эффектом. Смещение потенциала в катодную область до значений $-1,6$ В (НКЭ) приводит к резкому снижению качества получаемых покрытий.

Основным способом получения ЦКП в настоящее время является химическое осаждение. Хинтон и другие установили, что скорость формирования гидроксида церия может быть значительно увеличена при введении в растворы осаждения ЦКП пероксида водорода, это приводит к образованию ионов церия Ce^{4+} и одновременно существованию в растворе ионных пар Ce^{3+}/Ce^{4+} [91], а сформированное ЦКП преимущественно состоит из гидратированной пленки гидроксидов церия (III, IV). Современные растворы для формирования ЦКП имеют низкие значения pH ($1,9-3,0$) и содержат примерно 3% H_2O_2 [70, 91, 137]. Осаждение покрытия протекает преимущественно на интерметаллических частицах сплавов алюминия, при этом количество осажденного церия увеличивается во времени, что свидетельствует об отсутствии самоограничения в кинетике осаждения [81, 91, 138]. Сформированное покрытие деактивирует практически все локальные катодные включения в структуре сплавов, однако катодная активность подавляется не полностью [139].

По данным исследований покрытий [89, 91, 133] в камере солевого тумана защитная способность ЦПК и ХКП сопоставима. Однако в работе Коликса [138] на основе длительного анализа значения бестокового потенциала и поляризационных кривых показано, что цериевые пленки на поверхности сплавов алюминия не могут обеспечить достаточный барьерный слой для полного подавления электрохимического процесса коррозии.

1.4.3. Ингибиторы коррозии сплавов алюминия на основе оксоанионов

Применению метабисульфита натрия $Na_2S_2O_5$ в качестве экологически безопасного ингибитора коррозии сплава АА6061 посвящена работа [140]. Исследования проводились в 0,05 М растворе

NaCl ($\text{pH} \approx 7,2$) при концентрациях ингибитора $0,005\text{--}0,1$ моль/дм³. Показано, что введение метабисульфита натрия в количестве $0,005$ моль/дм³ снижает плотность тока коррозии в 2 раза, а в количестве $0,1$ моль/дм³ – в 4 раза. Метабисульфит натрия относится к ингибиторам катодного типа и замедляет развитие питтинговой коррозии. Механизм ингибирования основан на формировании защитной пленки, содержащей соединения серы. Адсорбция ингибитора описывается изотермой Ленгмюра, механизм адсорбции – физический, обусловлен силами электростатического взаимодействия.

Одной из популярных альтернатив соединениям хрома благодаря своей экологической безопасности и малой стоимости являются силикаты [115, 116]. Ингибиторы на основе силикатов обеспечивают достаточно высокий защитный эффект как от сплошной коррозии, так и от ее локальных видов. Исследованы составы ингибиторов, содержащих $0,5\text{--}3,0$ моль/дм³ K_2SiO_3 . Показано, что эффективность ингибитора возрастает при увеличении его начальной концентрации в растворе, а защитный эффект обусловлен диффузией силикат-ионов в область дефектов оксидной пленки на поверхности сплава, что приводит к формированию пассивирующего слоя силикат – оксид алюминия.

В работах [117, 141] предложены составы ингибиторов на основе соединений циркония. Ингибитор представлен композицией, содержащей NaH_2PO_4 , K_2ZrF_6 , NaF и H_3PO_4 . Защитное действие основано на формировании конверсионного покрытия толщиной порядка $1,5$ мкм, состоящего из аморфного оксида и гидрофосфата Zr, фосфата алюминия и гексафтороалюмината натрия. Ингибитор обладает высокими защитными свойствами (защитный эффект порядка 95%) и может применяться для предварительной пассивации поверхности перед покраской.

Большое внимание в изучении ингибиторов коррозии в настоящее время уделено исследованию ингибирующего действия оксоанионов с общей формулой $\text{Me}^{n+}\text{O}_4^{n-8}$, где n – степень окисления центрального атома в ионе. Такие ионы имеют схожее с хроматами строение и близкие физико-химические свойства.

Ряд работ посвящен ингибированию коррозии сплавов алюминия перманганат-ионами [93–95, 97, 119, 142]. Мэдден и Скули рассмотрели влияние перманганат-ионов на механизмы коррозии сплава AA2024–T3 при предварительной пассивации поверхности

сплава в 0,005; 0,05 и 0,1 М растворах KMnO_4 и при непосредственном введении ингибитора в коррозионную среду, содержащую 0,05 моль/дм³ NaCl [142]. В процессе исследований установлено, что перманганат может выступать как ингибитором, так и активатором коррозии сплава AA2024–Т3. В ходе предварительной пассивации в растворах перманганата калия на поверхности S-фазы сплава и других катодных медьсодержащих ИМЧ (Al-Cu , Al-Cu-Mn-Fe-Mg , Al-Cu-Mn-Fe-Si) формируется оксидно-гидроксидный слой соединений Mn, снижающий скорость катодной реакции. Изучение его состава методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и спектроскопии комбинационного рассеяния показало, что слой преимущественно состоит из смешанных оксидов с преобладанием соединений марганца в низших степенях окисления. Однако такой эффект не наблюдался при одновременном введении в раствор перманганата калия и хлорида натрия. В данном случае, перманганат-ион как сильный окислитель увеличивал скорость катодного процесса, при этом на поверхности формируются пленки соединений Mn в более высоких степенях окисления, восстановление которых приводит к значительному усложнению кинетики протекающего катодного процесса.

Разработаны составы ингибиторов на основе перманганатов для применения как в кислых, так и в щелочных средах. Например, в работе [97] рассматривается использование в кислых средах ингибитора Sanchem 3400 на основе соединений марганца. Механизм ингибирования заключается в пассивации ИМЧ осаждением оксида Mn-Al примерного состава $\text{MnO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Процесс формирования покрытия самолимитируется стадией пассивации пленки Al(OH) оксидом MnO_2 с максимальной толщиной таких пленок порядка 50–70 нм. В работе [93] изучен ингибитор щелочной коррозии сплава AA2024 на основе KMnO_4 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. При комнатной температуре в течение 5–10 мин наблюдается пассивация ИМЧ сплава сформированным покрытием оксида марганца (IV). Увеличение температуры снижает время активации ингибитора до 2–3 мин, при этом формируются более компактные пленки.

Также предложен серноокислый электролит анодирования (18 мас. % H_2SO_4), дополнительно содержащий 0,1 моль/дм³ KMnO_4 [143]. Введение перманганат-ионов значительно изменяет морфологию полученных пленок: уменьшается их пористость,

увеличивается толщина барьерного слоя. Исследование состава пленок показало, что в них входят соединения Mn. Полученная морфология и внедрение ионов ингибитора в структуру покрытий значительно увеличивает их коррозионную стойкость.

Авторами [104–106] проведены исследования возможности применения молибдата натрия в качестве ингибитора коррозии чистого алюминия и сплава AA2024–T3. Установлено, что малые концентрации молибдат-иона не оказывают влияния на коррозионный процесс, а наилучший ингибирующий эффект обеспечивается при концентрации ингибитора 0,1 моль/дм³. Механизм ингибирования молибдатами включает две стадии, на первой из которых молибдатионы в присутствии растворенного в электролите кислорода восстанавливаются на интерметаллических частицах сплава с образованием соединений $\text{MoO} \cdot (\text{OH})_2$. Данный процесс приводит к локальному подкислению раствора в приповерхностной области, что активизирует процесс конденсации и полимеризации молибдатов с образованием полимолибдат-ионов состава $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ и $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$.

В работе Лианга и сотрудников [100] разработан раствор пассивации сплава AA8021 на основе молибдатов. Покрытие формируется при температуре 30–50°C в течение 1 мин из раствора состава, г/дм³: H_3PO_4 – 30–60; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 6–9; NaF – 2–12; FN-44 (выравнивающая добавка) – 2–8. В ходе исследований установлено, что полученное покрытие состоит из соединений состава MoO_3 , $(\text{MoO}_3)_x(\text{P}_2\text{O}_5)_y$ и $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Все образцы с конверсионными покрытиями показали улучшение коррозионной стойкости по сравнению с контрольным образцом сплава AA8021. При этом наибольшей коррозионной стойкостью обладают покрытия, сформированные при температуре 40°C.

Молибдат-ионы также исследованы в качестве добавки в электролиты анодирования [143, 144]. При низких концентрациях MoO_4^{2-} в растворе анодирования (до 0,1 моль/дм³) молибдат-ионы не оказывают заметного влияния на структуру и коррозионные свойства пассивных оксидных пленок. Увеличение концентрации молибдата в растворе приводит к некоторому изменению барьерных свойств и морфологии оксидных пленок, однако их влияние выражено в значительно меньшей степени, чем при введении перманганат-ионов.

Перспективным направлением является одновременное введение в систему нескольких ингибиторов или создание смешанных

ингибиторов коррозии. Это позволяет обеспечить более высокую степень антикоррозионной защиты или получить синергетический эффект, при котором ингибиторы взаимно усиливают защитное действие друг друга.

Так, в работе [145] предложен смешанный ингибитор на основе нанотрубок аморфного молибдата натрия-церия $\text{Na}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{MoO}_4$. Данный ингибитор одновременно содержит ионы церия и молибдат-ионы, оба из которых, как описано выше, являются эффективными ингибиторами коррозии сплавов алюминия соответственно катодного и анодного типов. Кристаллический молибдат церия имеет низкую растворимость в воде, в связи с чем в качестве ингибиторов предложено использовать аморфные нанотрубки $\text{Na}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{MoO}_4$, имеющие достаточную растворимость в воде. Полученные нанотрубки диаметром 20–100 нм экранируют поверхность локальных катодных участков сплава, формируют аморфный пассивный слой, преимущественно состоящий из оксидов молибдена. Показано, что такие нанотрубки могут быть эффективно использованы в рецептурах антикоррозионных покрытий и грунтовок.

Авторами [94] предложен метод получения смешанных Mn–Mo конверсионных покрытий на сплаве AA2024. Покрытия получены в течение 5 мин из щелочного раствора, содержащего перманганат калия, молибдат натрия, буру и нитрат лития. В состав полученных покрытий входят оксиды Mn(II, III), смешанные оксиды Mn–Mo и полимолибдаты. Образцы выдерживают 168 ч в камере солевого тумана без появления очагов коррозии.

Получение смешанных покрытий на основе смешанных соединений Ti–Zr–Mn–Mo на сплавах AA2024–T3 и AA7075–T6 описано в работе [119]. Авторами установлено, что наибольшую коррозионную стойкость обеспечили покрытия, содержащие оксиды, гидроксиды и фториды Zr, Mo и Mn. Введение соединений Ti значительно снижало скорость формирования покрытий и ухудшало их антикоррозионные свойства.

Благодаря разнообразию оптических, магнитных, люминесцентных, фотокаталитических, сегнетоэлектрических и других физических свойств соединения ванадия широко используются в электрокатализе, текстильной, лакокрасочной и химической промышленности, электронике и медицине, при изготовлении литий-ионных батарей, лазеров [146–148].

Метаванадаты и хроматы имеют близкие значения pK_a и аналогичное строение. В ряде работ отмечено, что защитное действие ванадатов по сравнению с другими оксоанионами (перманганат, молибдат) выражено в большей степени [64, 149], в связи с чем именно растворимые ванадаты, а также химические конверсионные покрытия на их основе достаточно хорошо изучены как экологически безопасная альтернатива соединениям Cr(VI) для защиты от коррозии сталей, цинка, сплавов магния [107, 110, 111, 150–155]. В случае сплавов алюминия ванадаты были детально изучены в качестве ингибиторов коррозии только для сплава AA2024–T3 [9, 64, 109, 156–166].

В серии исследований, проведенных Ианнуцци и Франкелем, показано, что метаванадат натрия в количестве 5 ммоль/дм³ эффективно ингибирует коррозию сплава AA2024–T3 в нейтральных хлоридсодержащих растворах [157–160]. Методом катодной хроноамперометрии в работе [159] установлено, что ингибирующее действие ванадата начинается сразу же после введения ингибитора в коррозионную среду. Механизм ингибирования – адсорбционный, при этом на активных катодных участках поверхности сплава AA2024 наблюдается замещение адсорбированных молекул кислорода и хлорид-ионов монованадат-ионами. Защитный эффект ванадата натрия в нейтральных хлоридсодержащих средах составляет порядка 80%.

В исследованиях методом парной ячейки установлено, что при введении в катодную область ячейки ванадата натрия в количестве 5 ммоль/дм³ наблюдалось уменьшение скорости катодного процесса восстановления кислорода на поверхности сплава AA2024–T3 примерно на 4 порядка [158]. При введении ванадата натрия в анодную часть ячейки не наблюдалось снижения тока коррозии, что свидетельствует о малой эффективности ингибирования на активных питтинговых центрах, а также о том, что ванадат натрия относится к катодному типу ингибиторов [158].

Высказано предположение, что ингибирующий эффект ванадата натрия для сплава AA2024 в значительной степени связан со взаимодействием ионов ингибитора с поверхностью ИМЧ S-фазы Al₂CuMg. Это подтверждается результатами катодных хроноамперометрических исследований на сплаве AA2024–T3 и чистой меди [159]. В последующих работах [161–163] группой под руководством Букхайта

подтверждено, что ванадат-ионы адсорбируются на поверхности медьсодержащих интерметаллических частиц Al_2CuMg и Al_2Cu , катодных по отношению к алюминиевой матрице [36, 51]. Такая специфическая адсорбция приводит к значительному снижению скорости катодного процесса на интерметаллидах и снижению бестокового потенциала ниже потенциала, при котором происходит селективное растворение магния из частиц Al_2CuMg [155, 163]. Ингибирующий эффект достигается за счет предотвращения селективного растворения Mg из состава ИМЧ, а также формирования на поверхности сплава медных кластеров, которые значительно ускоряют катодную реакцию восстановления кислорода [161, 167].

Проведен комплексный анализ влияния микроструктуры сплава AA2024–T3, температуры, pH и ионного состава растворов на эффективность ингибирования ванадат-ионами [156, 161–163]. Сравнение эффективности ингибиторной защиты различными ионными формами ванадатов показало, что наибольшей ингибирующей способностью обладают ванадаты тетраэдрической конфигурации, присутствующие в растворах с $pH \geq 4$ [161]. Показано, что эффективность ингибирования также зависит от концентрации ванадат-ионов в растворе. Наилучшую защиту обеспечивают растворы с концентрацией метаванадата натрия в диапазоне $0,001–0,03$ моль/дм³, а дальнейшее увеличение содержания ванадатов в растворе приводит к значительному снижению ингибирующих свойств [161]. Увеличение температуры коррозионной среды вызывает ускорение процесса адсорбции ванадат-ионов на поверхности сплава алюминия и в общем случае увеличивает защитный эффект ингибитора [156].

Синергетический эффект смешанного V–Mn ингибитора коррозии анодированного сплава алюминия AA2024–T3 описан в работе [168].

Предложены технологии наполнения пленок слоистых двойных гидроксидов (СДГ) ингибиторами на основе ванадатов [9, 68, 112, 169–172]. Состав СДГ в общем виде выражается формулой $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]A_{x/n}^{n-} \cdot mH_2O$, где M^{2+} и M^{3+} – катионы двух- и трехвалентных металлов, соответственно; A^{n-} – анион; x – мольное соотношение $M^{3+} / (M^{2+} + M^{3+})$, которое обычно составляет $0,22–0,33$ [173]. Для получения СДГ в основном используются катионы Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} (в качестве M^{2+}) и Al^{3+} , Ce^{3+} , Fe^{3+} (как M^{3+}), при этом

M^{2+} и M^{3+} могут быть катионами одного элемента. В качестве M^{2+} могут выступать и одновалентные катионы, например Li^+ или Na^+ [9, 68]. В системах антикоррозионной защиты в основном применяются неорганические (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) анионы [9, 170].

Одним из способов получения СДГ является наполнение пористой оксидной пленки, предварительно сформированной на поверхности алюминиевого сплава, ионами-ингибиторами, используя Al_2O_3 в качестве источника катионов Al^{3+} . В работе [174] на поверхности предварительно проанодированного сплава АА2198 получен СДГ, содержащий ионы Zn^{2+} и Al^{3+} . Процедура модификации полученных пленок ванадат-ионами позволяет в 2–3 раза увеличить их коррозионную стойкость.

Разработаны технологии получения ванадийсодержащих конверсионных покрытий (ВКП) на поверхности сплава АА2024–Т3 [108, 109, 175, 176, 177]. В работах Хамди формирование ВКП осуществляется из растворов, содержащих 10; 30 и 50 г/дм³ $NaVO_3$ в течение 10 мин. Полученные компактные ВКП обладают способностью самовосстановления. После выдержки образцов с ВКП в течение 7 дней в 3,5%-ном растворе $NaCl$ на поверхности образцов, обработанных в растворах с концентрацией $NaVO_3$ 10 г/дм³, не наблюдалось очагов локальной коррозии, а на образцах, обработанных в растворах с концентрацией $NaVO_3$ 50 г/дм³, присутствовали многочисленные очаги питтинговой коррозии и наблюдалось частичное отслаивание покрытия, что свидетельствует о негативном влиянии увеличения концентрации метаванадата натрия в исходном растворе на защитные свойства ВКП [109, 176, 178].

В работе Букхайта [108] получение ВКП на поверхности сплава АА2024–Т3 проводилось из растворов, содержащих, ммоль/дм³: $NaVO_3$ – 10–100; $K_3[Fe(CN)_6]$ – 3; NaF – 2. Покрытия получали при различных значениях рН. Антикоррозионные свойства полученных ВКП в значительной степени зависят от рН исходного раствора. По результатам опытов наибольшую эффективность показали покрытия желтого цвета, полученные из растворов с рН 1,7 при концентрации метаванадата натрия 100 ммоль/дм³. По результатам электрохимической импедансной спектроскопии данные ВКП имеют сопротивление переноса заряда, которое в 5–50 раз превышает сопротивление покрытий, полученных из растворов с другими значениями рН. Образование ВКП включает процессы

адсорбции ванадат-ионов, их гидролиза, конденсации и полимеризации с образованием гидратированных оксидов ванадия в различных степенях окисления. Покрытие является аморфным и включает примеси компонентов исходного раствора. В ходе исследований установлена важность наличия в растворе $K_3[Fe(CN)_6]$, значительно повышающего коррозионную стойкость сформированных ВКП. Электролит такого состава может быть использован для получения ВКП на оцинкованной стали, цинке и сплавах магния [110, 111, 150].

Таким образом, анализ научно-технической информации показывает, что, несмотря на широкое промышленное использование легированных магнием и кремнием сплавов алюминия, исследования эффективности ингибирования их коррозии оксоанионами переходных металлов (ванадатами, перманганатами, молибдатами), а также зависимости кинетики и механизмов коррозии от микроструктуры этих сплавов и природы ингибитора носят фрагментарный характер и требуют систематизации.

2. МИКРОСТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ АД31

Структурно-химическое состояние поверхности металлов и сплавов является одним из ключевых факторов при изучении таких вопросов, как кинетика и механизмы коррозии в хлоридсодержащих средах, выбор типа и описание механизма действия ингибитора.

Изучение микроструктуры, фазового и элементного составов поверхности сплава алюминия марки АД31 проводили с использованием рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (EDX), методов сканирующей зондовой микроскопии (атомно-силовой микроскопии (АСМ) [179–183], сканирующей электросиловой микроскопии Кельвина (SKPFM) и интермодуляционной электростатической силовой микроскопии (ImEFM), магнитно-силовой микроскопии (МСМ)) [184, 185], конфокальной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КСКР), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Номинальный состав сплава АД31 по ГОСТ 4784–97 представлен в табл. 2.1 [13].

Таблица 2.1
Номинальный элементный состав сплава АД31 по ГОСТ 4784–97

Марка сплава	Массовая доля элементов, %								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al, не менее
АД31	0,20–0,60	0,50	0,10	0,10	0,45–0,90	0,10	0,20	0,15	Баланс

2.1. Фазовый состав сплава алюминия АД31

Общий вид рентгеновской дифрактограммы образца сплава АД31 представлен на рис. 2.1. Легирующие добавки, вводимые в состав сплавов алюминия, образуют в его структуре интерметаллические фазы различного состава. Малая скорость регистрации

позволила получить дифрактограмму высокого разрешения, на которой можно выделить дифракционные пики основных интерметаллических фаз, присутствующих в структуре сплава. При анализе полученных данных было выделено 24 пика, представленных в увеличенном виде на рис. 2.2. Положение пиков и их относительная интенсивность сравнивались с эталонными значениями, представленными в базе ICDD.

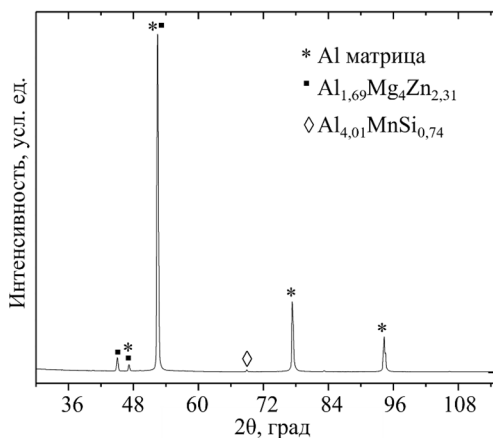


Рис. 2.1. Общий вид рентгеновской дифрактограммы сплава АД31

В общем случае для достаточно надежной идентификации фазы в сплаве необходимо совпадение относительной интенсивности и угла Брэгга для трех пиков наибольшей интенсивности. Тем не менее идентификация интерметаллических фаз в сплавах алюминия возможна не всегда. Необходимо отметить, что для большинства интерметаллических фаз, наиболее часто встречающихся в сплавах алюминия, легированных магнием и кремнием, значения углов Брэгга основных дифракционных пиков очень близки, что приводит к взаимному перекрыванию, изменению формы и относительной интенсивности некоторых из них. Исследуемый сплав получен методом экструзии, в связи с чем в его структуре также присутствуют неравноосные текстурированные зерна, ориентированные по направлению его экструзии и имеющие малую интенсивность дифракции [186–194].

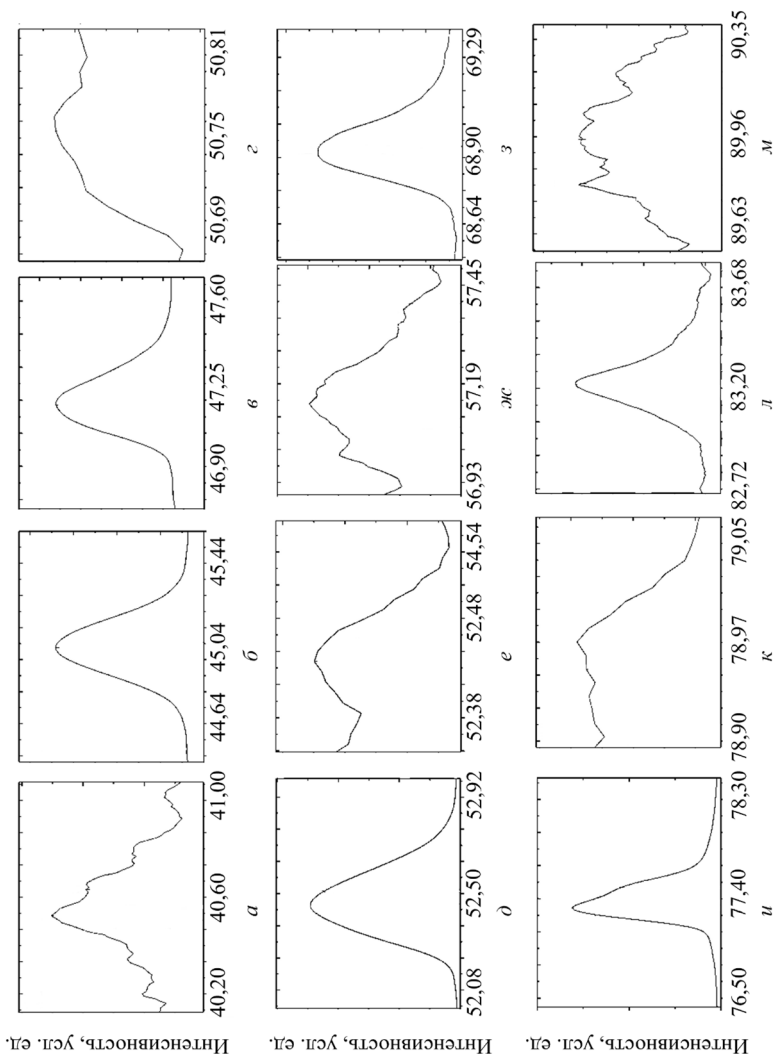


Рис. 2.2. Увеличенные фрагменты рентгеновской дифрактограммы сплава АД31

Все проиндексированные дифракционные пики и соответствующие им фазы сведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Результаты анализа рентгеновской дифрактограммы сплава АД31

Номер	Значение 2θ на дифрактограмме, град	Состав фазы	hkl	Значение 2θ в базе ICDD, град	
1	40,521	Al _{1,69} Mg ₄ Zn _{2,31}	244	40,50	
			252	40,50	
2	40,634	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	422	40,55	
3	45,019	Al (матрица)	111	44,98	
			028	45,04	
			217	45,04	
4	47,161	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	440	47,18	
5	49,164	Fe ₃ Al _{9,75}	133	49,14	
6	49,230	Al _{1,69} Mg ₄ Zn _{2,31}	412	49,25	
			420	49,25	
7	49,375	CuAl ₂	220	49,32	
8	50,754	Fe ₃ Al _{9,75}	205	50,77	
9	52,453	Al (матрица)	200	52,45	
			406	52,50	
			040	52,50	
			361	52,51	
			404	52,51	
10	54,440	Al ₅ Mn ₂ Si ₅	222	54,47	
11	57,005	Fe ₃ Al _{9,75}	315	57,07	
12	57,154	Al ₅ Mn ₂ Si ₅	204	57,09	
13	57,343	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	631	57,35	
14	57,385	Al _{1,69} Mg ₄ Zn _{2,31}	282	57,39	
			370		
15	68,926	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	800	68,94	
16	77,317	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	752	77,34	
			Al ₃ Mn ₃ Si ₄	211	77,35
			Al (матрица)	220	77,37
			Al ₂ Cu	330	77,50
17	78,955	Al ₂ Cu	411	78,89	
18	83,217	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	664	83,16	
19	89,772	Al ₃ Mn ₃ Si ₄	301	89,70	
20	89,948	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	358	89,91	
21	94,296	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	951	94,08	
			Al (матрица)	311	94,20
22	94,532	Al ₂ Cu	004	94,51	
			Al _{4,01} MnSi _{0,74}	1022	94,65
23	106,369	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	880	106,34	
24	106,802	Al _{4,01} MnSi _{0,74}	2510	106,94	

Три пика наибольшей интенсивности на дифрактограмме соответствуют алюминию, представленному в структуре сплава в виде алюминиевой матрицы. Пики меньшей интенсивности были определены как интерметаллические фазы $Al_{4,01}MnSi_{0,74}$ (11 пиков), $Al_{1,69}Mg_4Zn_{2,31}$ (10 пиков), $Fe_3Al_{9,75}$ (4 пика), $CuAl_2$ (4 пика), $Al_5Mn_2Si_5$ (2 пика), $Al_3Mn_3Si_4$ (2 пика), присутствие которых в структуре характерно для сплавов систем Al–Mg–Si [4, 56, 195].

Для сплавов алюминия, полученных в промышленных условиях, как правило, наблюдаются отклонения стехиометрии и элементного состава основных интерметаллических фаз, обусловленные прежде всего способом получения и режимами термической обработки. Таким образом, точная стехиометрия и состав фаз в изучаемом сплаве могут незначительно отличаться, а представленные в табл. 2.2 составы рассматривались в качестве приблизительных. Например, для фазы $Al_{4,01}MnSi_{0,74}$ принималось, что частица представляет собой фазу Al–Mn–Si, в состав которой могут также входить незначительные количества других легирующих элементов. Соответствующие допущения также касаются остальных установленных интерметаллических фаз.

По результатам анализа на рентгеновской дифрактограмме не выявлены пики таких интерметаллических фаз, как Mg_2Si , $MgZn_2$ и $ZnAl_2$, которые, как правило, также присутствуют в структуре сплавов Al–Mg–Si [4, 56, 195]. Тем не менее наличие этих фаз в структуре сплава установлено методами EDX и SKPFM, что будет описано далее. Полученные результаты объясняются незначительным количественным содержанием данных интерметаллических фаз в структуре сплава и малой интенсивностью их дифракционных пиков.

2.2. Микроструктура и элементный состав сплава алюминия АД31

Для определения ориентации зерен в структуре сплава получены карты дифракции отраженных электронов (ДОЭ), представленные на рис. 2.3.

Данные ДОЭ указывают на полидисперсность кристаллической структуры сплава. В плоскости x большинство зерен ориентировано в одном направлении, что, вероятно, обусловлено текстурированием сплава при экструзии. Точечные включения черного

цвета соответствуют дефектным областям поверхности или областям с углами разориентировки более 15° .

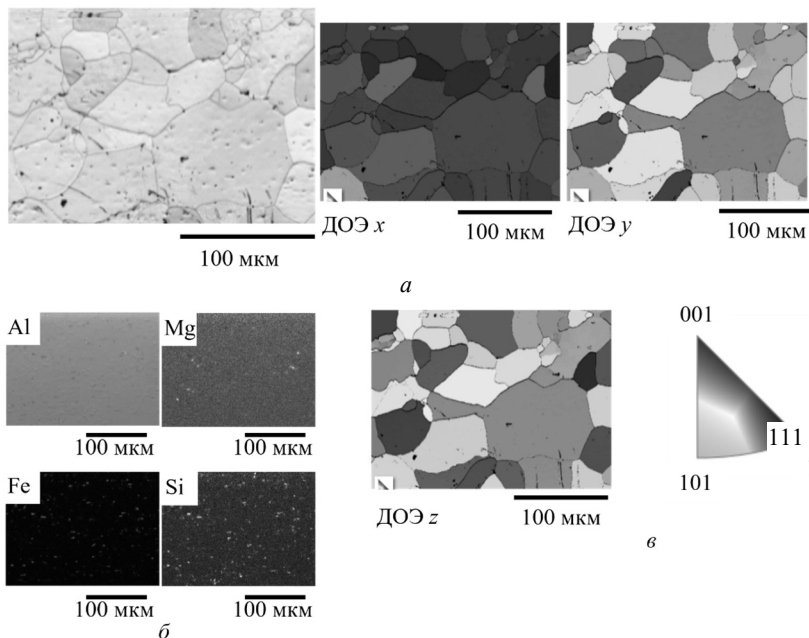
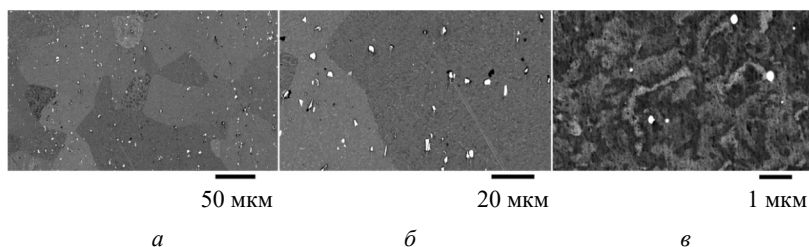


Рис. 2.3. СЭМ-изображение микроструктуры сплава АД31 (*а*), карты элементного анализа поверхности методом EDX (*б*), карты ДОЭ по плоскостям *x*, *y*, *z* (*в*)

Микрофотографии поверхности сплава АД31, полученные методом СЭМ (рис. 2.4), свидетельствуют о гетерогенности поверхности образца, которая включает большое количество ИМЧ различного размера, практически однородно распределенных по поверхности. Применение полировки с использованием ОР-S коллоидной суспензии на основе оксида кремния (IV) с размером частиц 0,04 мкм (Struers Ltd.) в течение 1 мин позволило получить высокий фазовый контраст с четкими границами зерен сплава.

Анализ изображений показывает, что микроразмерные ИМЧ присутствуют на поверхности в неповрежденном виде (рис. 2.4, *а*, *б*), в то время как большинство наноразмерных частиц были удалены с поверхности в ходе механической полировки (рис. 2.4, *в*).



Более светлые участки изображений соответствуют ИМЧ

Рис. 2.4. СЭМ-изображения OP-S отполированной поверхности сплава АД31 при различных увеличениях (а–в)

В структуре сплава можно выделить микрочастицы двух характерных форм: неправильной, близкой к овальной, и продолговатой, близкой к прямоугольной. Последними, как правило, являются ИМЧ-системы Al-Fe-Si [4, 11, 56, 195]. Анализ распределения ИМЧ по поверхности сплава показал, что микрогабаритные частицы, сформировавшиеся в ходе термической обработки сплава как внутри, так и по границам зерен, имеют размеры порядка 3–10 мкм и плотность распределения порядка нескольких десятков частиц на зерно сплава.

Для изучения структуры наноразмерных частиц и их распределения по поверхности образцы сплава подвергались электрополированию. В этом случае на поверхности удалось сохранить практически все наноразмерные ИМЧ, большинство из которых агрегированы в кластеры, что может свидетельствовать о большей когерентности ИМЧ одного типа друг к другу, чем к алюминиевой матрице. Как следует из результатов СЭМ таких образцов (рис. 2.5), ИМЧ-частицы имеют глобулярную форму и неравномерно распределены по поверхности.

Размер большинства частиц не превышает 100 нм, а их плотность распределения в одном зерне сплава достигает нескольких сотен (рис. 2.5, в).

Характерный EDX-спектр участка поверхности сплава АД31 размером 200×200 мкм представлен на рис. 2.6. Анализ подтвердил присутствие в структуре всех легирующих компонентов. Особый интерес представляет пик достаточно высокой интенсивности при энергии 2,98 эВ, который был определен как соответствующий L-линиям серебра. Серебро не является легирующим компонентом

сплава АД31 и его наличие в структуре, вероятно, объясняется частичным использованием вторичного сырья при производстве сплава. Присутствие серебра в структуре ИМЧ также было выявлено при их EDX-картографировании.

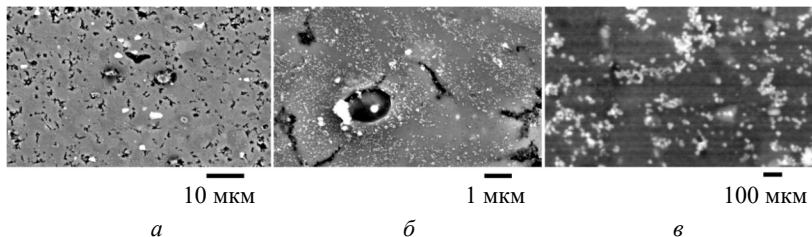


Рис. 2.5. СЭМ-изображения электрохимически отполированной поверхности сплава АД31: *a* – общий вид микроструктуры; *б* – участок поверхности с микроразмерной ИМЧ, окруженной наноразмерными частицами; *в* – увеличенное изображение, показывающее множественные наноразмерные ИМЧ

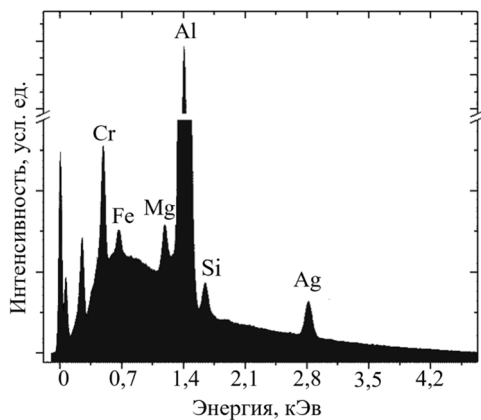


Рис. 2.6. Характерный EDX-спектр поверхности сплава АД31 (размер области снятия спектра 200×200 мкм)

Элементные карты поверхности методом EDX регистрировались с участков поверхности, содержащих как микро-, так и наноразмерные ИМЧ. Всего было изучено порядка двадцати различных областей, наиболее характерные из которых представлены на рис. 2.7–2.10.

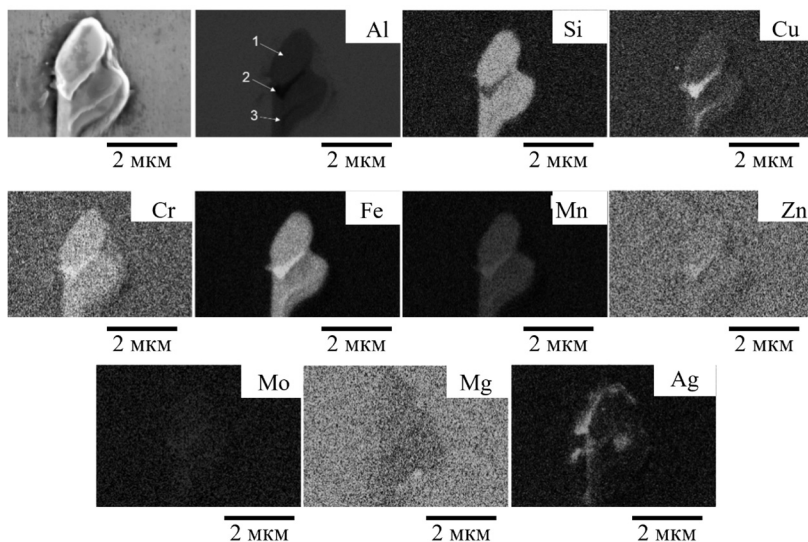


Рис. 2.7. СЭМ-изображение и EDX-карты высокого разрешения поверхности сплава АД31, показывающие распределение легирующих элементов в структуре кластера микроразмерных ИМЧ

Элементный анализ микроразмерной ИМЧ ($\approx 7 \times 2$ мкм) показал, что она состоит как минимум из двух фаз различного состава, которые обозначены на EDX-карте для алюминия (рис. 2.7). Точечный элементный анализ центра частицы представлен следующими элементами, мас. %: Al – 75; Fe – 17,5; Si – 5; Mn – 1; Cu – 1; Mg – 0,5. При некоторых условиях термообработки в сплавах алюминия может наблюдаться совместная кристаллизация интерметаллических фаз, что объясняется образованием участков с малой свободной энергией на границе раздела алюминиевая матрица – первая ИМЧ и приводит к кристаллизации последующей ИМЧ [11]. Этим, вероятно, и обусловлена структура ИМЧ в данном случае.

Фаза 1 (рис. 2.7) преимущественно состоит из Al, Si, Fe, Mn, Cr с малым содержанием Cu, Mo и Mg. Морфология и элементный состав свидетельствуют о том, что это ИМЧ-системы Al–Mn–Fe–Si с добавкой других элементов. Элементные карты большинства микроразмерных ИМЧ показали присутствие именно этих элементов в качестве основных.

Распределение элементов на участке ИМЧ, определенном как фаза 2, наоборот, показывает наибольшее содержание Cu и Fe

в этой области с малым содержанием Zn, Mn и Cr. Данная ИМЧ, вероятнее всего, представляет собой Al_2Cu . Фаза 3 имеет нитевидную форму и элементный состав, аналогичный фазе 2, с несколько более высоким содержанием Mg и Si в структуре. Неравномерное внедрение примеси Ag зафиксировано по поверхности всей ИМЧ. Проведенный анализ подтверждает высказанное ранее предположение о сложной природе механизма формирования ИМЧ в данном сплаве, что обусловлено макро- и микросегрегацией частиц металлов с низкими температурами плавления, фазовые диаграммы которых содержат две и более области смешения фаз [196].

Для установления элементного состава частиц меньшего размера (до 1 мкм) проводился EDX-анализ на электрохимически отполированных образцах (рис. 2.8).

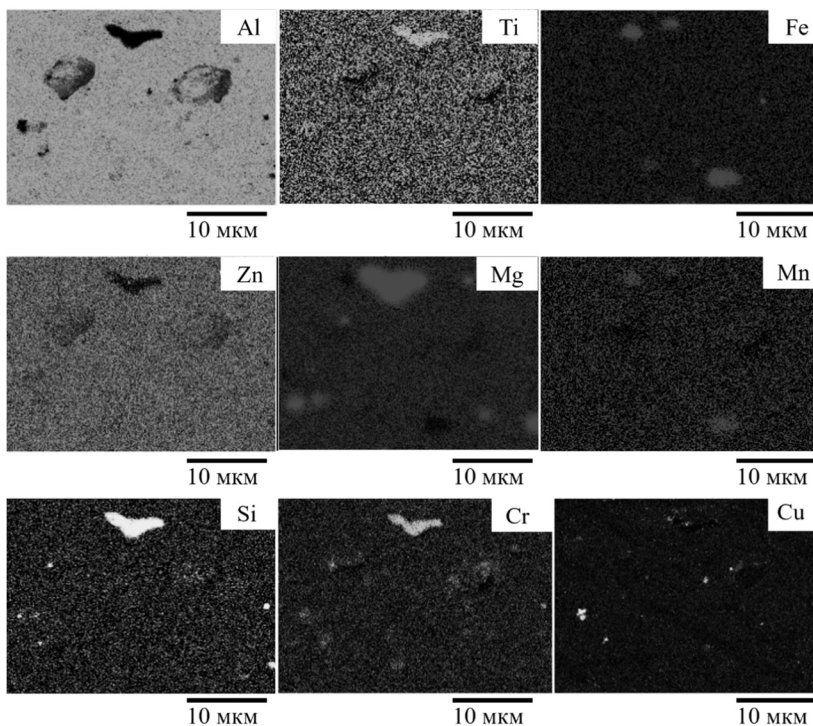


Рис. 2.8. EDX-карты, показывающие распределение легирующих элементов в структуре микроразмерных ИМЧ

В структуре сплава выявлены частицы неправильной формы, состоящие в основном из Mg, Si, Cr, Fe и Ti. Также обнаружены ИМЧ глобулярной формы, состоящие преимущественно из Fe и Mn. Частицы нанометрового размера были отнесены к типу Cu–Cr–Si. СЭМ-изображения, снятые в режиме отраженных электронов (BSE, глубина детектирования ≈ 100 нм), показали наличие в подповерхностном слое нескольких ИМЧ, преимущественно содержащих железо, которые не были обнаружены в режиме вторичных электронов (SE, глубина детектирования несколько нанометров).

Также были сняты EDX-карты участка поверхности с плотным скоплением ИМЧ (рис. 2.9). Большая частица в центре СЭМ-изображения (темный участок с высоким контрастом) состоит из Mg и Si. Наиболее вероятно, что эта частица – силицид магния Mg_2Si , представляющая собой характерный тип ИМЧ в сплавах 6-й группы [4, 11, 53, 56]. В центре данной частицы было установлено наличие второй ИМЧ глобулярной формы (светлый участок на СЭМ-изображении), элементные карты которой показывают, что это ИМЧ типа Zn–Cu–Mg.

С левой стороны ИМЧ Mg_2Si также был установлен Cu–Zn кластер. Полученные данные свидетельствуют о том, что в структуре сплава присутствуют обособленные Mg–Si ИМЧ, однако их удельное содержание и размеры достаточно малы (меньше 1 мкм), что обусловило отсутствие детектируемых дифракционных пиков этой фазы на дифрактограмме сплава.

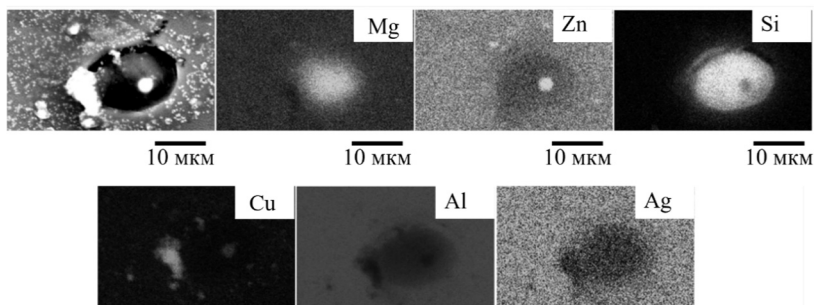


Рис. 2.9. СЭМ-изображение и EDX-карты высокого разрешения, показывающие распределение легирующих элементов в структуре микроразмерной ИМЧ

Анализ областей скопления наноразмерных ИМЧ (рис. 2.10) показал, что эти частицы в основном состоят из меди и, вероятно, представляют собой фазу Al_2Cu . Согласно полученным СЭМ-изображениям, в структуре электрополированных сплавов наноразмерные частицы Al–Cu распределены по поверхности практически равномерно. Наличие данного типа частиц в сплавах алюминия приводит к увеличению их прочности [4, 11]. Для ОР-S отполированных образцов, как отмечено выше, наблюдается механическое удаление большинства наноразмерных ИМЧ с поверхности.

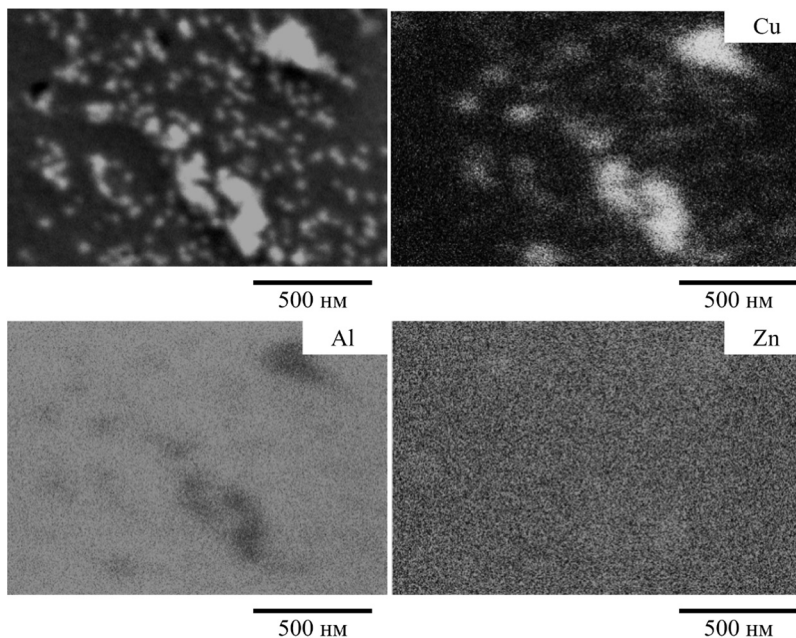


Рис. 2.10. СЭМ-изображение и EDX-карты высокого разрешения, показывающие распределение легирующих элементов в области скопления наноразмерных ИМЧ

Для изучения количественного соотношения элементов и установления более точной стехиометрии ИМЧ проводилось снятие точечных EDX-спектров по поверхности характерных ИМЧ (рис. 2.11). Результаты анализа представлены в табл. 2.3.

Анализ полученных данных показывает, что сформированные в структуре сплава интерметаллические фазы значительно отличаются как по качественному, так и по количественному составу, а распределение легирующих элементов неравномерно даже в пределах одной ИМЧ.

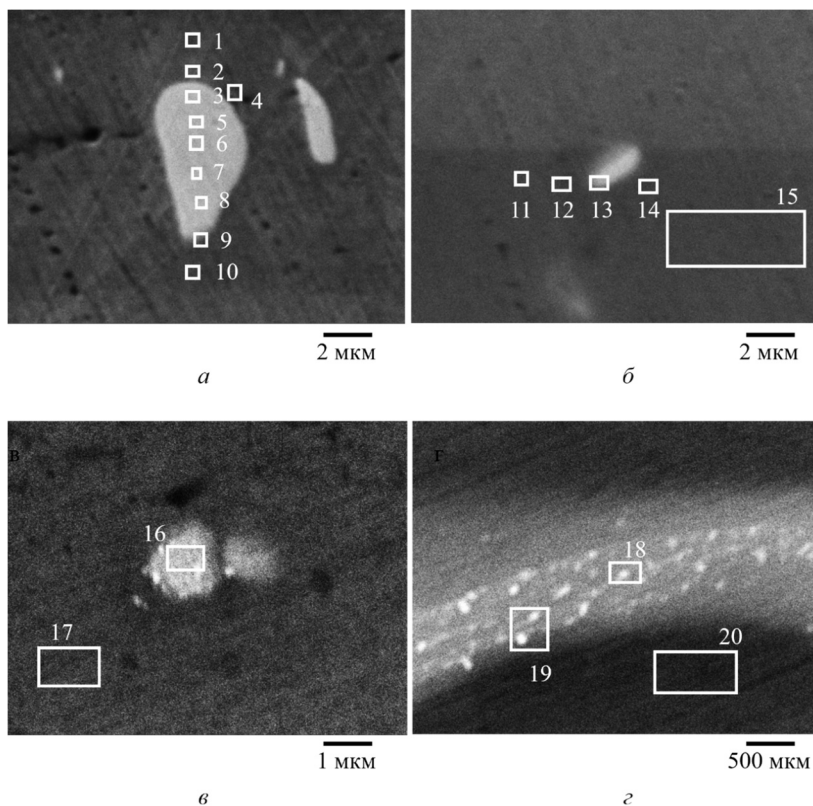


Рис. 2.11. СЭМ-изображения характерных ИМЧ в структуре поверхности сплава АД31 (цифрами обозначены участки изучения элементного состава методом EDX (табл. 2.3))

Наибольший интерес представляет распределение Mg по поверхности микрометровых ИМЧ: самое большое содержание Mg установлено на границах ИМЧ, а к центру частиц оно падает (рис. 2.11, а, б). При этом наибольшее содержание железа зафиксировано в центре ИМЧ. Такое распределение легирующих элементов по поверхности

может приводить к быстрому развитию локальной коррозии по периметру ИМЧ вследствие большей электрохимической активности граничной области.

В состав наноразмерных ИМЧ (рис. 2.11, з) входят Cu и Zn, которые не были выявлены в структуре микроразмерных ИМЧ.

Таблица 2.3

**Результаты EDX-анализа характерных ИМЧ в структуре сплава АД31.
Номер области соответствует обозначениям на рис. 2.11**

Номер области	Состав, мас. %								
	Al	Mg	Si	Fe	Mn	Cu	Zn	O	C
1	74,14	0,39	0,31	0,39	–	–	–	0,76	23,41
2	72,15	0,47	0,57	0,27	–	–	–	0,52	26,03
3	67,84	0,49	2,62	2,76	–	–	–	–	26,30
4	81,06	1,17	1,56	–	–	–	–	1,14	14,33
5	66,75	0,59	3,44	4,14	–	–	–	1,15	23,44
6	65,38	0,39	5,40	7,03	–	–	–	–	21,79
7	69,79	0,12	5,60	23,05	0,89	0,34	0,21	–	–
8	59,09	0,26	4,64	7,48	–	–	–	1,71	26,83
9	67,59	0,27	3,05	5,14	–	–	–	1,31	22,65
10	80,74	–	–	–	–	–	–	1,13	18,13
11	84,90	0,88	0,65	–	–	–	–	0,89	12,28
12	78,49	3,82	1,99	2,42	–	–	–	0,75	12,27
13	71,68	1,50	3,23	10,59	0,39	–	–	–	12,12
14	84,77	0,56	0,55	0,89	–	–	–	1,20	11,24
15	89,24	0,46	0,39	–	–	–	–	0,69	8,82
16	77,17	0,56	2,86	6,11	–	–	–	–	13,29
17	87,43	0,57	–	–	–	–	–	–	12,09
18	84,88	0,07	0,34	0,15	–	2,13	–	0,56	11,87
19	85,94	0,17	0,12	0,37	–	1,18	0,10	0,89	11,23
20	89,51	0,10	0,09	–	–	–	–	0,12	10,18

Таким образом, с использованием ряда физических методов установлен состав микро- и наноразмерных ИМЧ, присутствующих в структуре сплава АД31.

2.3. Локальные исследования электрохимических свойств сплава

Измерения градиента Вольта-потенциала или работы выхода электрона в режимах амплитудной (АМ) и частотной (FM) модуляций в последнее время широко применяется для описания вероятности

формирования на поверхности гетерогенных сплавов локальных микрогальванических элементов и, соответственно, подверженности сплавов локальным видам коррозии.

Режим АМ-SKPFM менее чувствителен к дефектам поверхности и использовался при сканировании относительно больших (50×50 мкм) участков поверхности. Измерения АМ-SKPFM проводились по двухпроходному методу (рис. 2.12, а): на первом проходе в полуконтактном режиме снималась топография поверхности, затем кантилевер поднимался на заданную величину (50 нм), после чего на втором проходе при движении кантилевера по траектории ранее измеренной топографии регистрировался Вольта-потенциал поверхности.

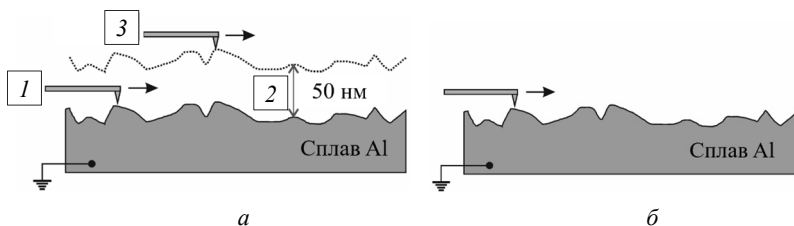


Рис. 2.12. Схемы получения карт Вольта-потенциала поверхности по двухпроходному АМ-SKPFM (а) и однопроходному FM-SKPFM (б) методам

Однопроходный FM-SKPFM-метод позволяет одновременно регистрировать топографию и Вольта-потенциал поверхности с высоким пространственным разрешением (рис. 2.12, б), однако он более чувствителен к дефектам поверхности и применялся при сканировании с высоким разрешением малых (5×5 мкм) участков.

АСМ-изображение топологии и соответствующие 2D- и 3D-карты Вольта-потенциала поверхности сплава АД31, полученные методом SKPFM, представлены на рис. 2.13. В данном случае исследуемый образец был ОР-S отполирован, что несколько увеличило микрошероховатость поверхности. Области с микрометровыми ИМЧ были приподняты над поверхностью на высоту от ≈ 300 нм до $\approx 1,2$ мкм (рис. 2.13, а).

Интерпретация данных SKPFM-измерений проводилась в соответствии с подходом, описанным в работах Франкеля и др. [197–200].

Как показано выше, для сплавов алюминия характерно гетерогенное состояние как объема, так и поверхности материала. При этом ИМЧ, отличающиеся по своему составу от алюминиевой матрицы, соответственно имеют различные электрохимические свойства [53, 55, 163, 201]. Карты Вольта-потенциала показывают различие электрохимических свойств включений и алюминиевой матрицы. При измерениях Вольта-потенциала поверхности для большинства участков с микрометровыми ИМЧ были зафиксированы меньшие значения разности потенциалов между иглой кантилевера и поверхностью, чем для алюминиевой матрицы. Металлическая платина, которой покрыта игла кантилевера, имеет высокие значения работы выхода и большую, чем изучаемый сплав алюминия, электрохимическую устойчивость. Таким образом, меньшие значения разности потенциалов свидетельствуют о больших абсолютных значениях работы выхода и, как следствие, о большей электрохимической устойчивости ИМЧ по сравнению с алюминиевой матрицей [202]. Такие ИМЧ создают на поверхности локальные катодные участки, которые при электрохимической коррозии являются активными центрами восстановления кислорода [18, 34, 56].

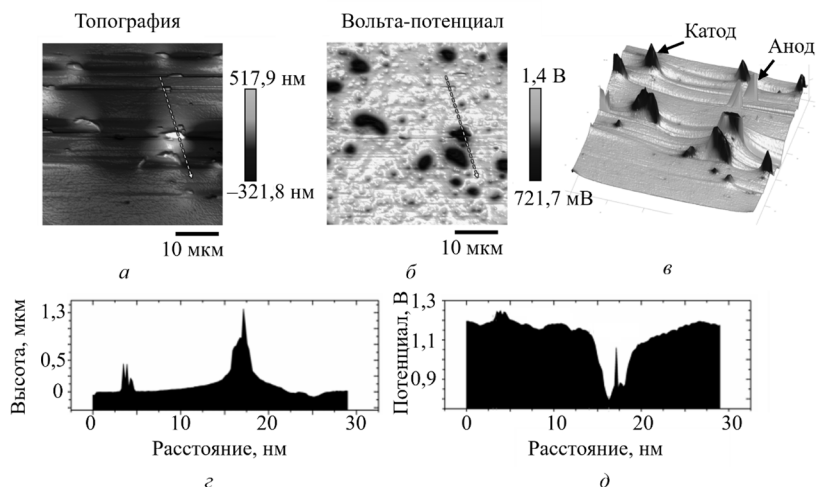


Рис. 2.13. АСМ-изображение топологии поверхности сплава АД31 (а); соответствующие 2D- и 3D-карты Вольта-потенциала поверхности (б, в); профилограммы изменения топологии (г) и Вольта-потенциала (д) по сечению, показанному на (а, б)

Участки, которым соответствуют большие, чем для матрицы сплава значения разности потенциалов, имеют меньшие абсолютные значения работы выхода и, соответственно, меньшую электрохимическую устойчивость, являясь анодными по отношению к алюминиевой матрице. Данная концепция справедлива при условии, что в ходе измерений фиксируются положительные значения разности потенциалов.

На поверхности сплава установлены как катодные, так и анодные участки с разницей значений Вольта-потенциалов до ≈ 680 мВ. Катодный характер проявляют микроразмерные ИМЧ, которые, по данным EDX-исследований, имеют высокое удельное содержание Fe и Mn. Анодный характер выявлен у ИМЧ с высоким удельным содержанием Mg. Далее в тексте работы они называются катодными и анодными ИМЧ. Полученные экспериментальные результаты согласуются с литературными данными [50, 56].

Снятие карт Вольта-потенциала для меньшей поверхности с большим разрешением (рис. 2.14) показало наличие катодных и анодных ИМЧ (рис. 2.14, б).

Профилограмма 1 отражает распределение потенциала по сечению анодной ИМЧ с размером ≈ 250 нм, градиент Вольта-потенциала которой составляет порядка 60–70 мВ относительно алюминиевой матрицы, что является достаточным для инициации процесса локального растворения данной ИМЧ. Распределение Вольта-потенциала по поверхности двух катодных ИМЧ показано на профилограммах 2 и 3 (рис. 2.14, б). Необходимо отметить, что часть катодной ИМЧ, вероятнее всего типа Al_2Cu , была удалена с поверхности в ходе механической полировки. Изменение Вольта-потенциала поверхности по длине ИМЧ составило 170–230 мВ, что свидетельствует о большей склонности к локальным коррозионным процессам алюминиевой матрицы сплава вблизи катодных участков.

Кроме того, высокие градиенты Вольта-потенциала (до ≈ 300 мВ/мкм) были зафиксированы на межфазных границах для некоторых ИМЧ обоих типов. В данном случае ширина области изменения значений Вольта-потенциала определялась как расстояние между точкой максимума Вольта-потенциала и точкой, в которой градиент потенциала достигает значений окружающей алюминиевой матрицы.

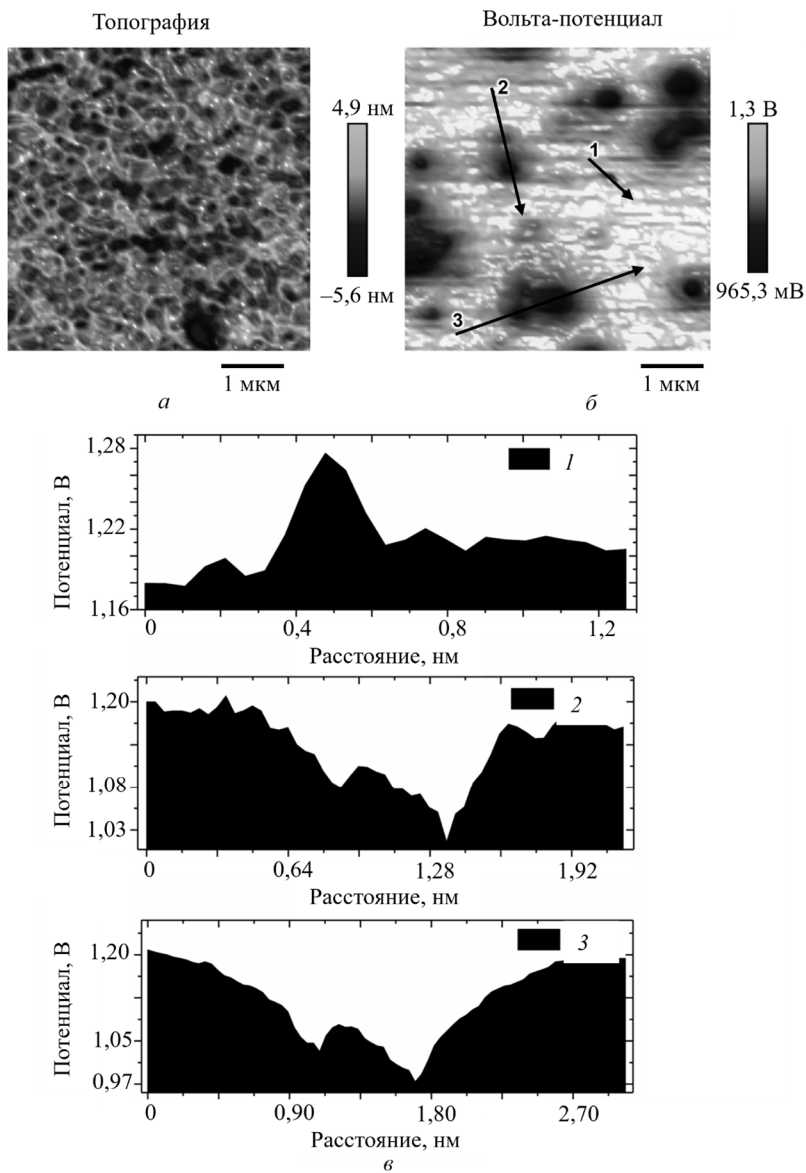


Рис. 2.14. АСМ-изображение топографии (*a*) и соответствующая карта Вольта-потенциала поверхности (*б*) наноразмерных катодных и анодных ИМЧ; профилограммы изменения Вольта-потенциала (*в*) по сечениям, показанным на (*б*)

Такая высокая неоднородность значений Вольта-потенциала на малых участках поверхности обуславливает их склонность к локальным видам коррозионного разрушения [203–205]. Установленные размеры переходной области катодных ИМЧ были больше, чем у анодных ИМЧ. Это может быть объяснено с позиции теории геометрических факторов [206, 207].

Для более детального изучения потенциала граничной области снимались карты Вольта-потенциала методом ImEFM [178], реализованным на основе мультимодального динамического метода интермодуляционной АСМ (ImAFM) [179–181]. Этот метод дает более высокое разрешение сканирования и менее подвержен влиянию топологии поверхности на результат измерений.

Колебания кантилевера в методе ImAFM одновременно возбуждаются на двух частотах, f_1 и f_2 , расположенных по обе стороны от резонансной частоты f_{res} . Возмущения кантилевера, вызванные нелинейным характером взаимодействия его иглы с поверхностью сканируемого образца, приводят к смещению (интермодуляции) рабочих частот с результирующими частотами f_{ip} , близкими к f_{res} , которые называют продуктами интермодуляции [181]. Частоты продуктов интермодуляции могут быть определены из выражения

$$f_{ip} = mf_1 + nf_2, \quad (2.1)$$

где m и n – целочисленные множители, а $|m| + |n|$ – порядок продуктов интермодуляции [182].

Отличие метода ImEFM от ImAFM заключается в том, что колебания кантилевера пьезовибратором возбуждаются с частотой f_i , близкой к f_{res} , а на иглу кантилевера одновременно подается переменное напряжение U с частотой $f_{AC} \ll f_i$. Система кантилевер – образец обладает некоторой электрической емкостью C , так что энергия такой системы может быть выражена формулой

$$E = \frac{CU^2}{2}. \quad (2.2)$$

Сила электростатического взаимодействия между иглой кантилевера и образцом в направлении оси z может быть выражена как

$$F_E = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2, \quad (2.3)$$

где z – расстояние между иглой и поверхностью образца.

Общий потенциал между иглой кантилевера и поверхностью сканируемого образца выражается следующей формулой:

$$E_t = E_{CPD} + E_{AC} \cos(f_{AC}t + \phi_E), \quad (2.4)$$

где E_{CPD} – контактная разность потенциалов между иглой и образцом; ϕ_E – условное запаздывание фазы между приложенным напряжением и сигналом усилителя.

Для кантилеверов с высокими значениями добротности Q движение иглы при частоте $f_1 \approx f_{res}$ определяется гармонической составляющей, а выражение для определения расстояния между иглой и поверхностью образца можно записать в виде

$$z(t) \approx h + A_1 \cos(f_1 t + \phi), \quad (2.5)$$

где h – исходное положение иглы; A_1 и ϕ – амплитуда и фаза колебаний, которые зависят от электростатической силы взаимодействия иглы с поверхностью.

Измерение амплитуды колебаний кантилевера A_1 и функции $z(t)$ позволяет исследовать распределение вдоль поверхности величины емкостного градиента $C' = \frac{\partial C}{\partial z}$, который представляет собой нелинейную функцию от z . Разложение полинома в окрестности точки исходного положения иглы кантилевера h имеет вид

$$C'(z) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n C'}{\partial z^n} \right|_h (z - h)^n. \quad (2.6)$$

С учетом (2.5) выражение примет вид

$$C'(t) = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{\partial^n C'}{\partial z^n} \right|_h \cos^n(f_1 t + \phi) = \sum_{n=0}^{+\infty} a_n \cos^n(kf_1 t + k\phi), \quad (2.7)$$

где a_n – линейные комбинации $C^{(n)} A_1^n / n!$.

Подстановка выражений (2.4) и (2.7) в (2.3) приводит к

$$F_E = \frac{1}{2} C'(t) [2E_{CPD} E_{AC} \cos(f_{AC}t + \phi_E)] + \\ + \frac{1}{2} C'(t) \left[\frac{E_{AC}^2}{2} \cos(2f_{AC}t + 2\phi_E) + \frac{E_{AC}^2}{2} + E_{CPD}^2 \right]. \quad (2.8)$$

Перегруппировкой переменных можно разделить электростатическую силу на составляющие компоненты при различных частотах с комплексной амплитудой \widehat{F}_{f_i} :

$$\widehat{F}_{1C} = \frac{1}{2} a_0 \left(\frac{E_{AC}^2}{2} + E_{CPD}^2 \right); \quad (2.9)$$

$$\widehat{F}_{f_1} = \frac{1}{2} a_1 \left(\frac{E_{AC}^2}{2} + E_{CPD}^2 \right); \quad (2.10)$$

$$\widehat{F}_{f_{AC}} = a_0 E_{CPD} E_{AC} e^{i\phi_{AC}}; \quad (2.11)$$

$$\widehat{F}_{2f_{AC}} = \frac{1}{4} a_0 E_{AC}^2 e^{i2\phi_{AC}}; \quad (2.12)$$

$$\widehat{F}_{f_1 \pm f_{AC}} = \frac{1}{2} a_1 E_{CPD} E_{AC} e^{\pm i\phi_{AC}} e^{i\phi_1}; \quad (2.13)$$

$$\widehat{F}_{f_1 \pm 2f_{AC}} = \frac{1}{8} a_1 E_{AC}^2 e^{\pm i2\phi_{AC}} e^{i\phi_1}. \quad (2.14)$$

В методе ImEFM теоретически с высокими соотношениями сигнал / шум возможно определить составляющие при низких частотах и частотах около резонансной частоты кантилевера. Таким образом, контактная разность потенциалов может быть определена при низких частотах из выражения

$$E_{CPD} = \frac{E_{AC}}{4} \frac{\widehat{F}_{f_{AC}}}{\widehat{F}_{2f_{AC}}} e^{i\phi_{AC}}, \quad (2.15)$$

а при высоких частотах –

$$E_{CPD} = \frac{E_{AC}}{4} \frac{\widehat{F}_{f_1 \pm f_{AC}}}{\widehat{F}_{f_1 \pm 2f_{AC}}} e^{i\phi_{AC}}. \quad (2.16)$$

Фазовый сдвиг $e^{i\phi_{AC}}$ принимает нулевые значения, если переменное напряжение синхронизировано с сигналом синхронного усилителя. На практике качество сигнала и соотношение сигнал / шум при измерениях методом ImEFM лучше при высоких частотах, поэтому анализ полученных данных проводился по выражению (2.16) аналогично методу SKPFM.

На рис. 2.15 представлена карта Вольта-потенциала поверхности размером 14×14 мкм, на которой можно выделить две большие ИМЧ размером ≈ 6 мкм и одну частицу меньшего размера (около 1,5 мкм), которая также была отсканирована с более высоким разрешением (рис. 2.15, в, з). На топографических АСМ-изображениях (рис. 2.15 а, в) отсутствует значительный контраст, поскольку разница высоты частиц по сравнению с алюминиевой матрицей составляет всего 10–20 нм для частиц размером 6 мкм и около 4 нм для частицы с размером 1,5 мкм.

Микроразмерные частицы характеризуются меньшими значениями Вольта-потенциала по сравнению с алюминиевой матрицей: среднее значение потенциала частицы составляет 352 мВ, а потенциал матрицы на достаточном удалении от частицы составлял 928 мВ, что соответствует разнице потенциалов ≈ 576 мВ. Максимальная разница в значениях потенциала по измеренной поверхности составляет до ≈ 690 мВ, что хорошо соотносится с данными SKPFM (≈ 680 мВ). Это позволяет сделать вывод о том, что данные ImEFM-измерений коррелируют с описанными выше данными SKPFM-измерений, а изученные микроразмерные ИМЧ являются катодными по отношению к матрице. Граничная область частиц, по-видимому, имеет промежуточный состав, а значение среднего потенциала данной области равнялось ≈ 689 мВ, что на ≈ 330 мВ больше, чем в центре ИМЧ, и на ≈ 290 мВ меньше, чем у алюминиевой матрицы (рис. 2.14, з). Ширина граничной области составляет порядка 100 нм. Обнаруженное различие в значениях потенциала в граничной области не является ошибкой измерения, например, эффектом конволюции (так называемый эффект «уширения профиля», при контакте иглы кантилевера с частицей на поверхности) или наложением сигналов от измерения потенциала и топографии. Внешний радиус кантилевера намного меньше размера граничной области, что минимизирует ошибку, вызванную конволюцией. Средняя арифметическая шероховатость поверхности R_a на участке сканирования 3×3 мкм составляла всего 4,4 нм, а на участке 14×14 мкм – 5,5 нм и, как было отмечено ранее, высота частицы размером 1,5 мкм над поверхностью матрицы составляла примерно 4 нм. В связи с этим наложение сигналов при измерении топографии и потенциала минимизировано.

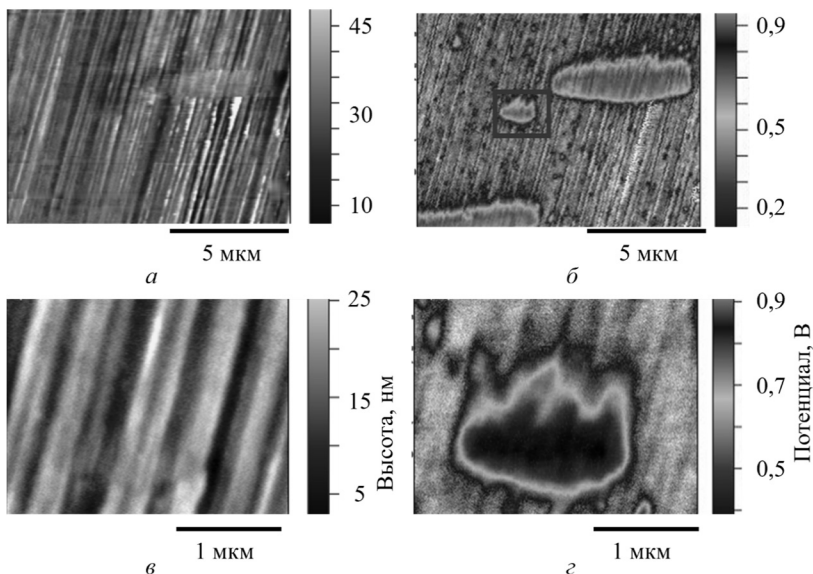


Рис. 2.15. Топографические АСМ-изображения (*а*, *в*) и соответствующие им карты Вольта-потенциала (*б*, *г*), полученные методом ImEFM (выделенная область (*б*) увеличена на (*г*) для лучшего отображения граничной области)

Характерное снижение значений Вольта-потенциала, зафиксированное по граничной области катодных ИМЧ, по всей видимости, связано с большим содержанием магния и меньшим содержанием железа по краям частицы (табл. 2.3). Магний по отношению к алюминию имеет более отрицательный стандартный потенциал, а увеличение его удельного содержания в граничной зоне ИМЧ приводит к снижению работы выхода электрона и, соответственно, локальных значений Вольта-потенциала. Ширина граничной зоны также влияет на механизм микрогальванической коррозии в сплавах алюминия: на этих участках, как правило, происходит инициация локальной коррозии, а также сконцентрированы большинство межкластерных напряжений и структурных дефектов в гетерогенных сплавах [205, 208].

Для подтверждения того, что в составе микрометровых ИМЧ содержится большое количество железа, снимались карты магнитного отклика поверхности сплава методом МСМ. Результаты представлены на рис. 2.16.

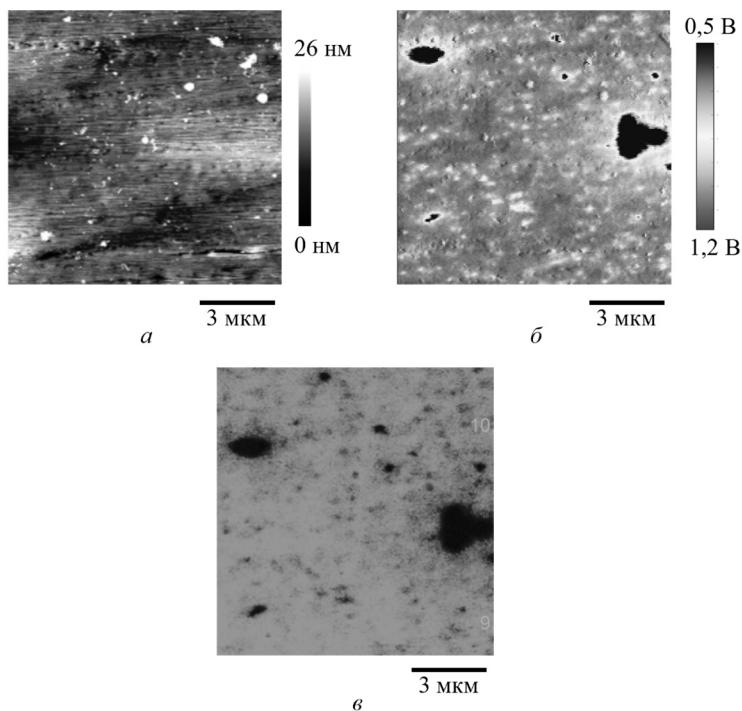


Рис. 2.16. Топографическое АСМ-изображение поверхности сплава АД31 (а); полученная методом ImEFM карта распределения Вольта-потенциала (б) и полученная методом МСМ карта распределения магнитного отклика (в)

Алюминий, хром, магний и марганец относятся к парамагнитным материалам, имеют крайне низкие значения магнитной восприимчивости и практически не взаимодействуют с намагниченной иглой кантилевера в методе МСМ. Металлическое железо относится к ферромагнетикам, что обуславливает сильное магнитное взаимодействие между железосодержащими ИМЧ и иглой кантилевера и приводит к отклонению иглы и регистрации магнитного отклика. На полученном топографическом АСМ-изображении участки макроразмерных ИМЧ не имеют ярко выраженных отличий и находятся на одном уровне с матрицей сплава (рис. 2.16, а). Анализ карты распределения Вольта-потенциала по поверхности показал (рис. 2.16, б), что на сканируемом участке присутствуют две макроразмерные анодные ИМЧ, для которых разность Вольта-потенциала матрица – ИМЧ составляет порядка

700 мВ. Кроме того, в структуре сплава присутствуют включения катодных ИМЧ размером до 1 мкм.

МСМ-карты магнитного отклика поверхности хорошо согласуются с данными методов СЭМ–EDX и SKPFM. Карта распределения магнитного отклика показывает сильное магнитное взаимодействие на участках микрометровых ИМЧ размером порядка 2–3 мкм, что свидетельствует о присутствии железа в их структуре. Также установлено наличие нескольких ИМЧ размером порядка сотен нанометров с высоким содержанием железа.

АСМ-исследования участка с макроразмерной ИМЧ характерной формы были также проведены с более высоким разрешением (рис. 2.17).

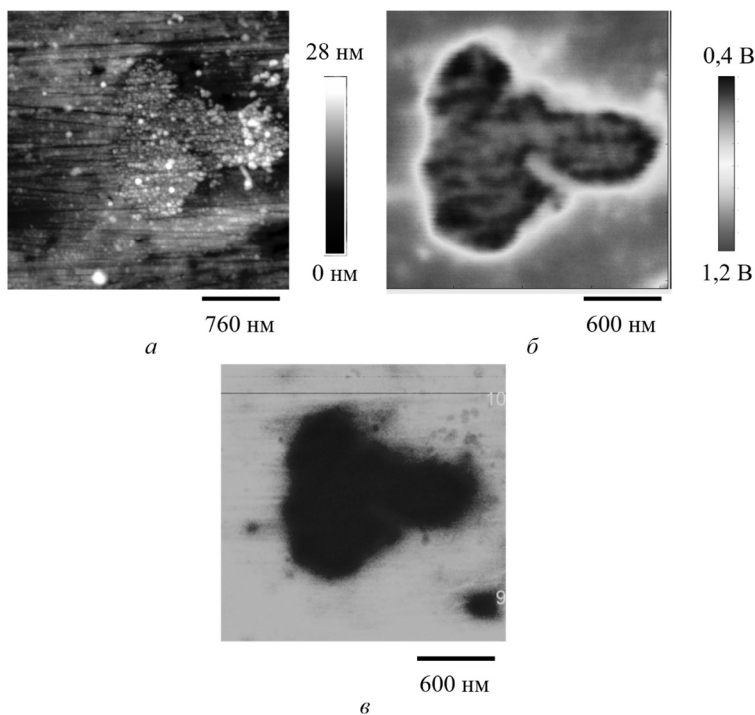


Рис. 2.17. Топографическое АСМ-изображение (а); полученная методом ImEFM карта распределения Вольта-потенциала (б) и полученная методом МСМ карта распределения магнитной силы (в)

Результаты ImEFM показывают, что значения Вольта-потенциала для одной ИМЧ изменяются в пределах 200 мВ. Это свидетельствует о неоднородности ее химического состава и хорошо согласуется с данными EDX-анализа (рис. 2.7–2.10, табл. 2.3). На картах распределения Вольта-потенциала также хорошо заметна граничная область ИМЧ. Сопоставление данных ImEFM- и МСМ-карт показывает (рис. 2.17, б, в), что меньшие разности потенциалов между поверхностью сплава и иглой кантилевера соответствуют участкам на поверхности частицы, в которых зафиксирован меньший магнитный момент иглы кантилевера. Это, в свою очередь, позволяет сделать вывод, что данные участки поверхности содержат меньшие количества железа в своей структуре, что и определяет их электрохимические свойства.

Таким образом, по результатам проведенных исследований элементного состава и распределения Вольта-потенциала по поверхности можно предположить, что коррозия исследуемого сплава алюминия будет носить локальный характер с преобладанием питтинга, развивающегося по граничной области вокруг катодных микроразмерных ИМЧ с высоким содержанием железа.

Легирующие добавки в структуре сплава АД31 образуют интерметаллические фазы состава Al–Fe–Mn–Si, Al–Mn–Si, Al–Mg–Zn, Al–Fe, Al–Cu, Mg–Si и Al–Zn различной стехиометрии. Зерна в структуре сплава преимущественно ориентированы в плоскости (001), что обусловлено его текстурированием при экструзии.

Структура сплава представляет собой выраженную гетерогенную систему, включающую алюминиевую матрицу и большое количество микро- и наноразмерных ИМЧ различной формы. По данным EDX-анализа, в структуре сплава преобладают микроразмерные ИМЧ систем Al–Fe–Mn–Si и Al–Mn–Si. Наноразмерные ИМЧ имеют состав Al_2Cu .

По отношению к алюминиевой матрице микроразмерные ИМЧ являются катодными частицами, при этом различия между значениями среднего Вольта-потенциала поверхности матрицы и ИМЧ составляют ≈ 570 мВ с максимальным обнаруженным градиентом ≈ 680 мВ, что указывает на высокую вероятность формирования между ними микрогальванических пар и склонности к развитию

очагов локальной коррозии. Методом МСМ зафиксировано высокое содержание железа в ИМЧ катодного типа. Значения Вольта-потенциала ИМЧ фазы Mg_2Si по сравнению с алюминиевой матрицей больше на 60–70 мВ, что обуславливает их анодные свойства. Впервые обнаружено существование граничной области, характерной для ИМЧ как катодного, так и анодного типов. Установлено, что геометрические размеры ИМЧ практически не оказывают влияния на ширину граничной области, которая составляет около 100 нм. Такая область характеризуется переходными значениями Вольта-потенциала и, по-видимому, может выступать в качестве области зарождения коррозионного процесса.

3. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ АД31 В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

3.1. Микроскопические исследования процесса коррозии сплава АД31 в хлоридсодержащих средах

На рис. 3.1 представлены СЭМ-микрофотографии поверхности сплава АД31 до и после коррозионных испытаний в водном растворе NaCl в течение 1 и 24 ч. На достаточном удалении от исследуемого участка поверхности сплава наносились две метки, по которым затем проводилось позиционирование образца. Исследуемый образец помещался в коррозионную среду на 1 ч, затем извлекался, промывался деионизированной водой и фотографировался, после чего снова помещался в коррозионную среду. Процедура повторялась через 23 ч.

На отполированном образце до коррозионных испытаний хорошо видны основные элементы микроструктуры и контраст межзеренных границ, детальное описание которых представлено в главе 2. В структуре отполированного образца сохранились практически все ИМЧ, хотя некоторые из них были удалены в ходе механической шлифовки либо полировки (черные участки на рис. 3.1, б). Непосредственно на поверхности ИМЧ заметны глобулярные наноразмерные области, которые, вероятнее всего, содержат продукты коррозии, образовавшиеся при хранении образца в условиях лаборатории.

Очаги коррозионного поражения в хлоридсодержащей среде наблюдаются на поверхности сплава уже через 1 ч испытаний (рис. 3.1). На поверхности образца отсутствует контраст межзеренных границ, вокруг многих частиц заметны очаги локальной коррозии. Это позволяет сделать вывод о том, что в нейтральных хлоридсодержащих средах коррозия носит как локальный (очаги питтинга), так и сплошной характер. На микрофотографиях с большим увеличением (рис. 3.1, г) заметно формирование глобулярных частиц продуктов коррозии на поверхности алюминиевой матрицы и ИМЧ.

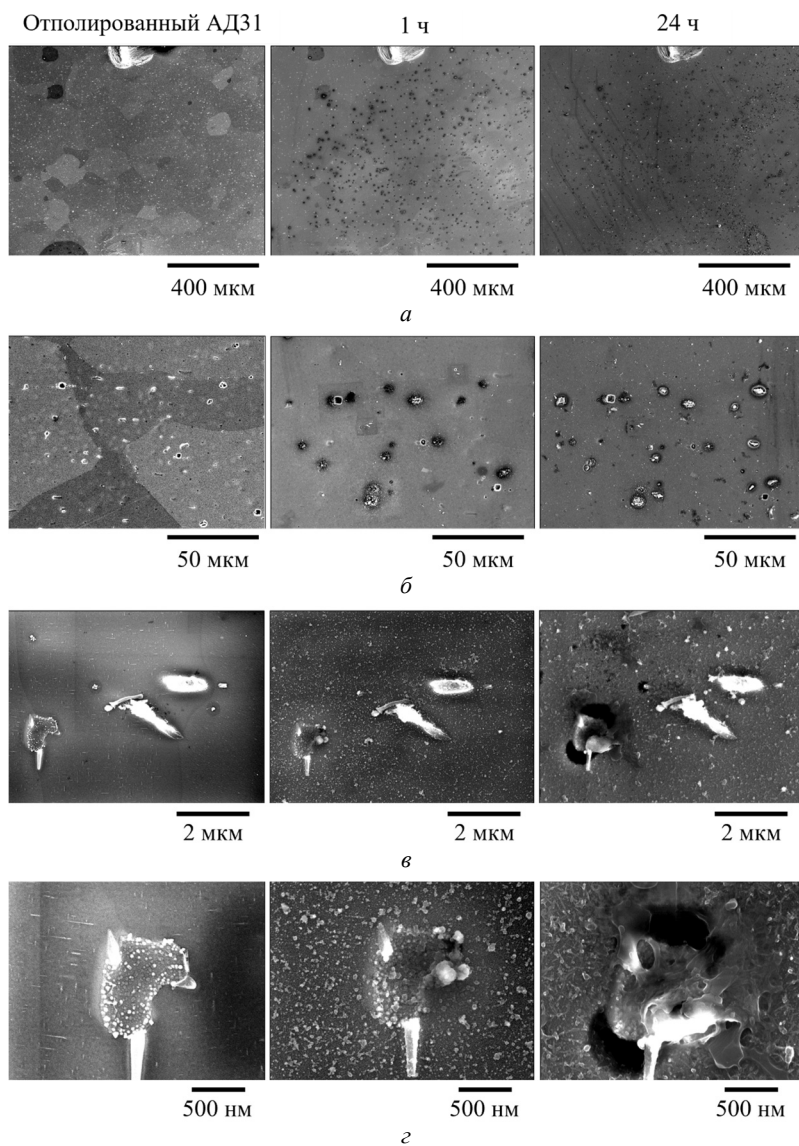


Рис. 3.1. СЭМ-изображения микроstructures сплава АД31 до (слева) и после выдерживания в 0,05 М растворе хлорида натрия в течение 1 ч (по центру) и 24 ч (справа). Режимы съемки: ETD-изображения (*a*, *б*) и TLD-изображения (*в*, *г*)

В граничной области большой ИМЧ уже через 1 ч выдерживания наблюдается глубокий очаг питтинга размером до 100 нм. Тем не менее граничная область ИМЧ меньшего размера характерной прямоугольной формы осталась практически неповрежденной.

Через 24 ч испытаний коррозионное разрушение наблюдалось по границам практически всех микроразмерных ИМЧ (рис. 3.1, б, в). Осаждение малорастворимых продуктов коррозии в значительном количестве было зафиксировано как на поверхности ИМЧ, так и на алюминиевой матрице.

Поверхность образца после коррозионных испытаний сильно неоднородна. Вокруг ИМЧ большего размера (рис. 3.1, з) сформировались два очага локальной коррозии размером порядка 500×200 нм, при этом сама ИМЧ осталась неповрежденной, а ее поверхность выступает над поверхностью матрицы. Такой характер коррозионного разрушения, как правило, наблюдается для катодных ИМЧ, что согласуется с результатами, описанными в главе 3. Коррозионное разрушение в данном случае локализуется на межфазной границе ИМЧ – алюминиевая матрица, а затем процесс протекает вглубь более электроотрицательной матрицы как фазы с меньшей коррозионной устойчивостью. Необходимо отметить, что интенсивность коррозионного разрушения зависит от характеристик непосредственно межфазной границы. Это может быть объяснено описанной выше неоднородностью состава ИМЧ и, соответственно, различием электрохимической активности ее отдельных областей. Наблюдаемый характер локальной коррозии сплава также согласуется с концепцией размерного фактора в микрогальванической коррозии, когда появление первых очагов коррозии фиксируется вокруг относительно больших по геометрическим размерам ИМЧ [37, 209].

Элементный анализ характерных участков поверхности, подвергшихся питтинговой коррозии, после 24 ч испытаний показал (рис. 3.2, таблица), что относительное содержание магния в составе микроразмерных ИМЧ уменьшается до 0,05–0,34 мас. % (рис. 3.2, а). Это свидетельствует о протекании процесса селективного растворения Mg из состава ИМЧ с образованием участков локальной коррозии [52]. В структуре меньшей микроразмерной ИМЧ (рис. 3.2, б) очаги питтинга характеризуются повышенным содержанием Mg (до 0,61 мас. %) по сравнению с центром ИМЧ, что, вероятно, и объясняет активное растворение данных участков поверхности.

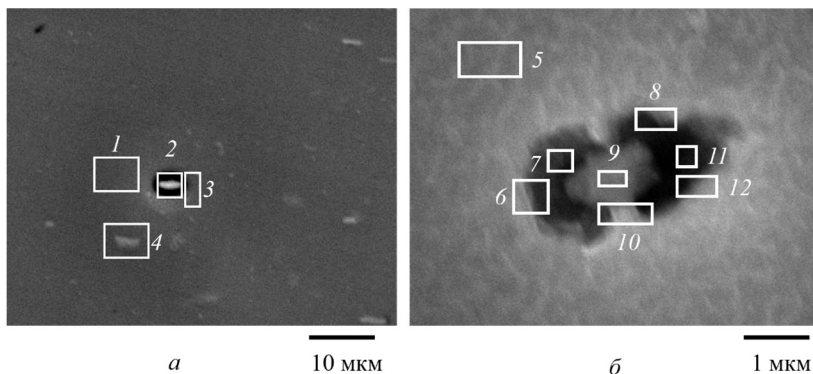


Рис. 3.2. СЭМ-изображения характерных ИМЧ в структуре поверхности сплава АД31 после 24 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворе хлорида натрия. Цифрами обозначены участки изучения элементного состава методом EDX (таблица)

На участках, содержащих одновременно активные (Mg, Zn) и пассивные (Fe, Mn, Cu, Si) легирующие добавки, может наблюдаться так называемая инверсия коррозионного поведения [53, 210]. Так, после полного селективного растворения Mg данный участок становится локальным катодом.

Результаты EDX-анализа характерных участков в структуре сплава АД31 после 24 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворе NaCl. Номер области соответствует обозначениям на рис. 3.2

Номер области	Элементный состав, мас. %								
	Al	Mg	Si	Fe	Mn	Cu	Zn	O	C
1	79,95	0,20	0,11	–	–	0,05	–	2,67	17,02
2	96,62	0,05	0,41	0,62	–	–	0,16	2,14	–
3	77,69	0,34	3,70	12,53	0,43	0,52	0,19	2,30	2,31
4	87,15	0,09	3,32	6,16	0,47	–	–	2,82	–
5	79,72	0,54	–	–	–	–	–	2,67	17,07
6	74,45	–	0,54	2,18	–	–	–	3,78	19,06
7	83,51	0,41	0,73	8,99	–	–	–	1,51	4,84
8	74,71	0,18	0,65	2,85	–	–	–	3,75	17,86
9	62,46	0,34	7,49	1,97	–	2,19	–	7,37	18,18
10	66,86	–	0,47	1,16	–	–	–	5,60	25,90
11	76,26	0,61	5,98	1,77	–	–	–	1,17	12,22
12	64,38	0,38	0,45	0,57	–	–	–	5,80	28,43

Примером такой инверсии могут служить сформировавшиеся в структуре очага коррозии «мостики», которые по данным EDX-анализа не имеют в составе Mg, а в основном состоят из Fe и Si, что делает эти участки катодными относительно алюминиевой матрицы и объясняет их сравнительно высокую коррозионную стойкость.

Изучение коррозии наноразмерных ИМЧ и оценка микрошероховатости поверхности образцов проводились методом АСМ. Топографические АСМ-изображения поверхности сплава АД31 до и после коррозионных исследований представлены на рис. 3.3.

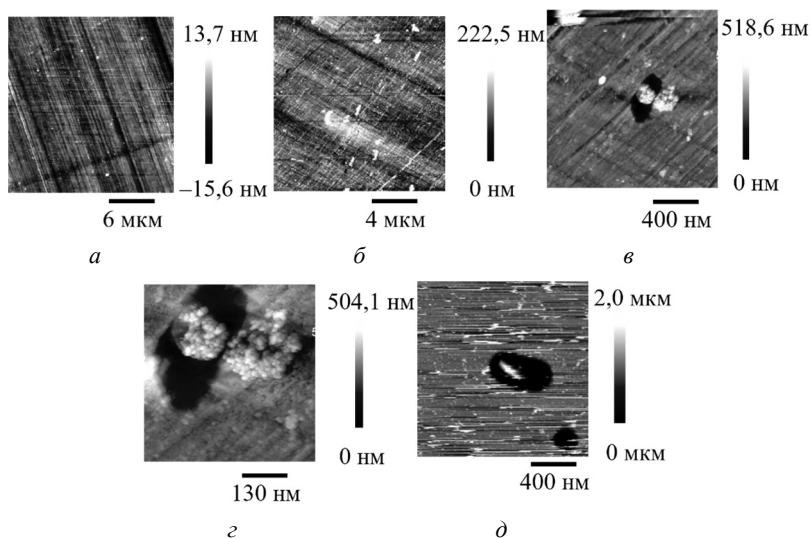


Рис. 3.3. Топографические АСМ-изображения поверхности сплава АД31.

Продолжительность коррозионных испытаний, ч:
a – 0; *б-в* – 1; *д* – 24

На предварительно отполированной поверхности образца до проведения коррозионных испытаний заметны небольшие царапины глубиной 10–30 нм, наличие которых обусловлено процессом полировки (рис. 3.3, *a*). Более светлые участки изображения могут

соответствовать Fe-содержащим интерметаллическим частицам, микротвердость которых несколько выше, а, соответственно, скорость механической полировки ниже по сравнению с алюминиевой матрицей [203]. Mg-содержащие интерметаллические частицы находятся, как правило, на одном уровне с алюминиевой матрицей, что затрудняет их идентификацию на топографических АСМ-изображениях [203, 211]. Средняя арифметическая шероховатость поверхности R_a участка размером 30×30 мкм² находилась в пределах 2,78 нм.

После выдерживания в 0,05 М растворе NaCl в течение 1 ч геометрическая неоднородность поверхности образца возрастала, что обусловлено протеканием процесса коррозии. На АСМ-изображениях (рис. 3.3, б, в) присутствуют светлые области неправильной формы, соответствующие ИМЧ и адсорбированным частицам продуктов коррозии, а средняя арифметическая шероховатость участка 20×20 мкм увеличилась и находилась в пределах 24,6 нм. На микропрофиле поверхности можно выделить несколько участков с большей шероховатостью, соответствующих областям протекания процесса локальной коррозии. Один из таких участков был отсканирован с большим разрешением (рис. 3.3, в, з). Полученные результаты хорошо согласуются с данными СЭМ-анализа и свидетельствуют о том, что наибольшие коррозионные повреждения сосредоточены вокруг интерметаллической частицы. Глубина коррозионных поражений через 1 ч составляет примерно 100–200 нм. На изображении также видна пассивация поверхности ИМЧ адсорбированными частицами продуктов коррозии.

Через 24 ч опыта получение АСМ-изображений было затруднено, что связано с существенным увеличением шероховатости поверхности на отдельных участках до нескольких микрометров. На АСМ-изображении (рис. 3.3, д) присутствуют две области локальной коррозии, обусловленные наличием катодных и анодных ИМЧ. Коррозионное разрушение меньшей по размеру, вероятно анодной частицы, произошло полностью. В центре второго питтингового поражения присутствует фрагмент катодной ИМЧ, подвергшейся коррозии в значительно меньшей степени.

Размер и форма данной частицы аналогичны описанным ранее и, вероятно, соответствуют катодной фазе Al–Fe–Mn–Si. В данном случае коррозия в основном обусловлена растворением алюминиевой матрицы вокруг частицы.

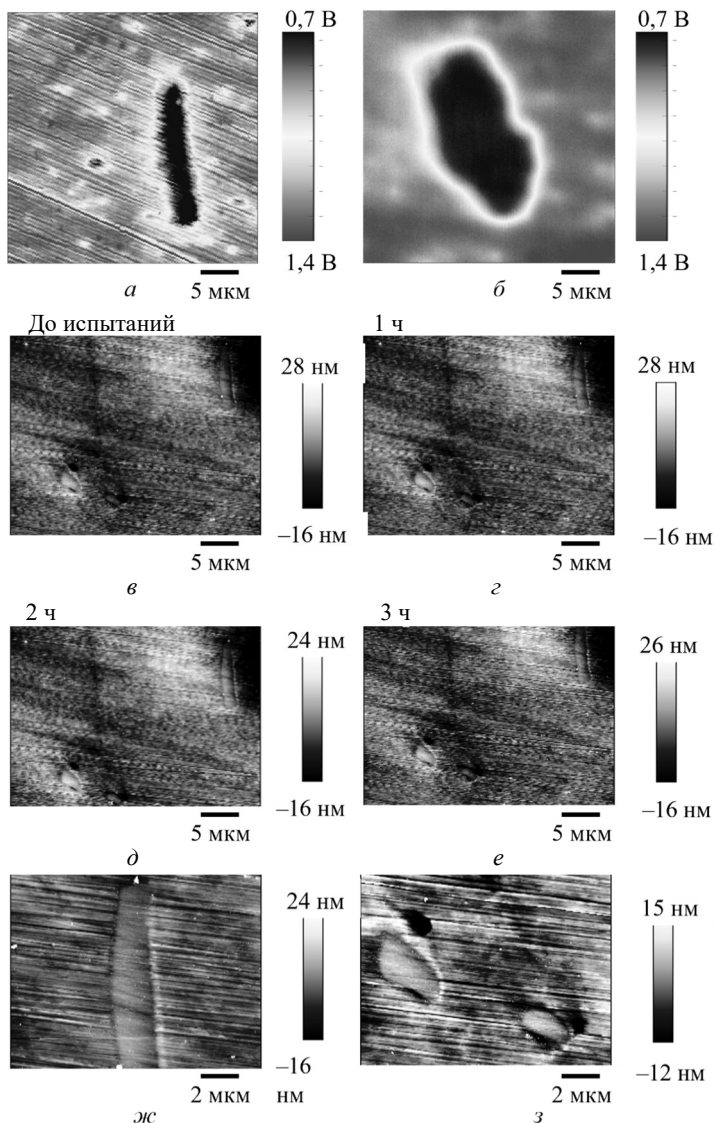


Рис. 3.4. ImEFM-карты Вольта-потенциала поверхности участков сплава АД31 с микроразмерными ИМЧ (*а, б*); *in situ* топографические АСМ-изображения поверхности сплава АД31 в процессе коррозии в 0,05 М растворе хлорида натрия в течение 3 ч (*в–е*). Изображения (*ж, з*) показывают увеличенные участки с ИМЧ 1 и 2 после 3 ч коррозионных испытаний

Разрушение непосредственно самой катодной частицы происходит преимущественно за счет локального подтравливания [50]. Через 24 ч глубина коррозионных поражений в области питтингов достигает ≈ 5 мкм. Средняя арифметическая шероховатость R_a поверхности размером 9×9 мкм без очагов локальной коррозии значительно увеличилась по сравнению с результатами, полученными через 1 ч коррозионных испытаний и составляла 175 нм.

Проведенные *ex situ* исследования дают хорошее представление о характере развития процесса коррозии сплава АД31, однако не позволяют оценить изменение топографии и электрохимических характеристик конкретного участка поверхности во времени. Для данных исследований целесообразно использовать *in situ* АСМ-метод. На рис. 3.4 и 3.5 представлены результаты *in situ* АСМ-исследований динамики развития коррозии сплава АД31 в 0,05 М растворе NaCl.

Как и ранее, на поверхности сплава выбран участок, содержащий две ИМЧ различной формы, значения Вольта-потенциала которых были изучены ImEFM-методом (рис. 3.4, а, б). Результаты указывают на катодный характер данных частиц.

Проведенные исследования показали (рис. 3.4, в–з), что после начала коррозионных испытаний на границе раздела фаз алюминиевая матрица – ИМЧ 2 начинает формироваться область локальной коррозии, при этом частица 1 подвержена коррозии в меньшей степени. В целом в данном случае необходимо отметить относительно малую скорость коррозии сплава: за 3 ч опытов практически не наблюдается увеличения очагов питтинга в пределах исследованного участка, что несколько не соответствует данным полученным другими методами. Это, вероятно, объясняется влиянием условий эксперимента, в частности геометрией использовавшейся АСМ-пробы на процессы диффузии ионов и структуру ДЭС [212].

Для ускорения процесса коррозии во втором случае образец анодно поляризовался до потенциала 0 В (рис. 3.5). В данном случае значительные коррозионные разрушения заметны уже через 10 мин после начала опытов, при этом коррозии подвергаются участки поверхности вокруг всех ИМЧ в структуре сплава. Результаты показывают, что исследованная частица представляет собой несколько микроразмерных ИМЧ.

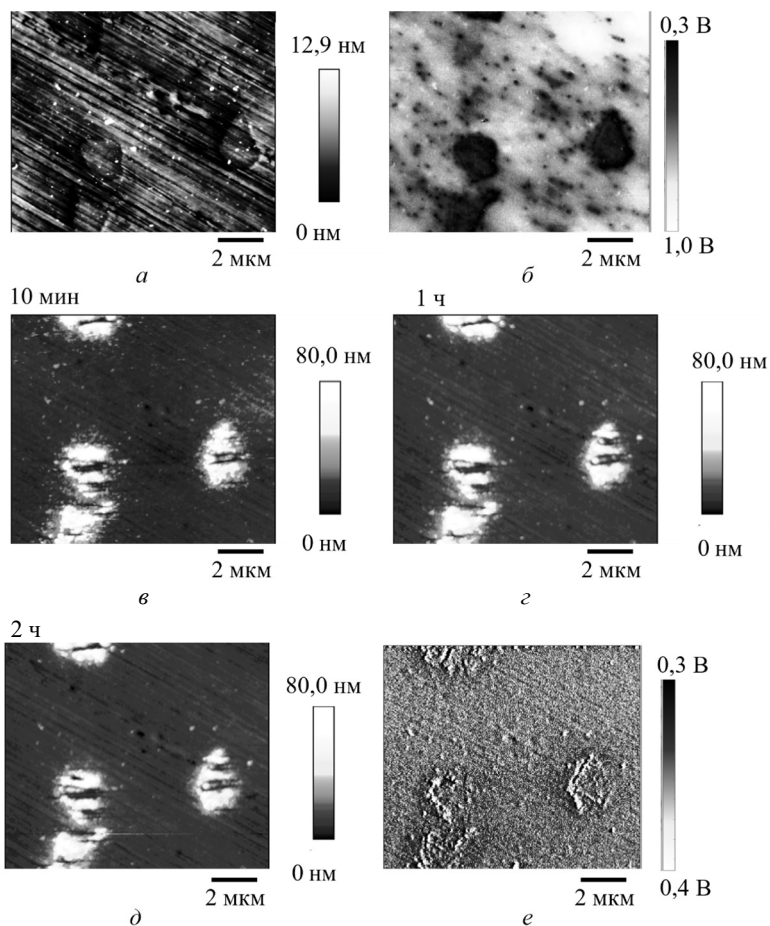


Рис. 3.5. Топологическое АСМ-изображение (а) и соответствующая ImEFM-карта Вольта-потенциала (б) участка поверхности сплава АД31 до процесса коррозии; *in situ* топографические АСМ-изображения поверхности в процессе коррозии в 0,05 М растворе хлорида натрия в течение 2 ч при приложенном внешнем потенциале 0 В (в-д) и ImEFM-карта Вольта-потенциала (е) участка поверхности сплава АД31 после коррозионных исследований

Локальное коррозионное разрушение в данном случае начинается на участках ИМЧ, имеющих, согласно карте Вольта-потенциала поверхности (рис. 3.5, б), меньшую разность в значениях Вольта-потенциала на границе раздела матрица – ИМЧ и, как показано ранее,

меньшее удельное содержание железа. Такие участки поверхности характеризуются менее выраженными катодными свойствами, что обуславливает их первичное разрушение. На границе раздела фаз матрица – ИМЧ со стороны области ИМЧ с наибольшей катодной активностью (наиболее темные участки на карте Вольта-потенциала, (рис. 3.5, б) коррозионные разрушения отсутствуют. Через 200 мин коррозионных испытаний в данных условиях скорость коррозии значительно снижается. При этом необходимо отметить, что на поверхности сплава в ходе *in situ* АСМ-измерений не наблюдается значительной адсорбции продуктов коррозии, что объясняется постоянным движением кантилевера в приэлектродной области. Это, в свою очередь, обеспечивает перемешивание электролита, уменьшает концентрацию ионов Al^{3+} в приэлектродной области и, как следствие, снижает скорость гидролиза данных ионов. После испытаний образец был промыт деионизированной водой и высушен, затем была повторно снята карта Вольта-потенциала поверхности (рис. 3.5, е). Данные показывают, что после коррозионных испытаний разность Вольта-потенциалов между алюминиевой матрицей и ИМЧ значительно уменьшается и составляет не более 100 мВ. Результаты могут свидетельствовать о пассивации поверхности сплава продуктами коррозии.

Ускоренный ресурсный тест коррозионной стойкости сплава АД31 проводился в камере соляного тумана, результаты которого представлены на рис. 3.6.

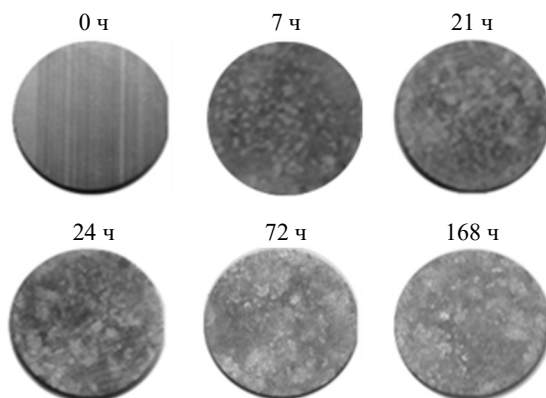


Рис. 3.6. Фотографии поверхности сплава АД31 после тестов в камере соляного тумана

Очаги белой коррозии были установлены на поверхности сплава уже через 7 ч опытов, а через 168 ч на поверхности присутствовал достаточно толстый слой белых продуктов коррозии, вероятно в виде бемита AlOOH [213].

Таким образом, результаты тестов в камере соляного тумана показали крайне низкую коррозионную стойкость сплава АД31.

3.2. Электрохимические исследования коррозии сплава АД31 в хлоридсодержащих средах

Динамика изменения во времени бестокового потенциала $E_{ст}$ сплава АД31 в 0,05 М растворе NaCl представлена на рис. 3.7. Как видно из полученных данных, в течение первых 20 мин опыта наблюдается резкий скачок потенциала в область положительных значений на 25–30 мВ, что связано с формированием на поверхности пассивной гидратированной оксидной пленки, способствующей увеличению коррозионной стойкости сплава. В последующие три часа значение $E_{ст}$ изменяется незначительно, а наблюдаемые флуктуации потенциала в диапазоне ± 10 мВ, по всей видимости, связаны с развитием начальной стадии локальной коррозии поверхности сплава.

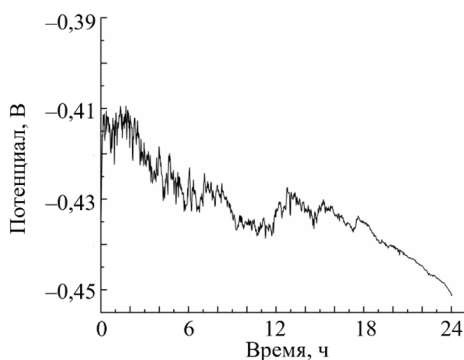


Рис. 3.7. Динамика изменения бестокового потенциала сплава АД31 в 0,05 М растворе хлорида натрия

При дальнейшем увеличении времени выдержки образцов в исследуемом электролите наблюдается общая тенденция к постепенному

смещению $E_{ст}$ в электроотрицательную область, что объясняется развитием коррозионных процессов в присутствии хлорид-ионов. За время выдержки от 7 до 18 ч можно выделить несколько участков, характеризующихся периодическим изменением $E_{ст}$. Такая динамика изменения потенциала может быть связана с наличием циклов пассивации / депассивации поверхности сплава в соответствии с известными механизмами локальной коррозии алюминия [25, 28, 214]. После 24 ч опыта значение $E_{ст}$ составляло примерно $-0,448$ В.

Квазистационарные поляризационные кривые образцов, выдержанных в 0,05 М растворах NaCl в течение 1 (кривая 1) и 24 ч (кривая 2), представлены на рис. 3.8. Катодные ветви поляризационных кривых линейны в широком интервале плотностей тока и в координатах $E-\lg i$ имеют тафельский наклон 161 и 128 мВ после 1 и 24 ч коррозии соответственно.

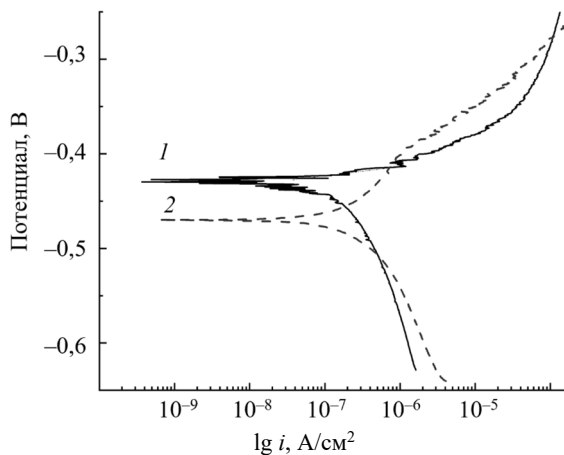


Рис. 3.8. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 после 1 (кривая 1) и 24 ч (кривая 2) коррозионных испытаний в 0,05 М растворе хлорида натрия

На анодных ветвях поляризационных кривых можно выделить два участка с различными угловыми коэффициентами: 32 и 240 мВ для кривой 1 и 102 и 53 мВ для кривой 2. Экстраполяция линейных участков анодных и катодных ПК к бестоковому потенциалу приводит к различающимся по величине токам обмена, что так же, как

и изменение углов наклона поляризационных кривых, является критерием стадийности протекающих электродных процессов [215]. Наличие излома на кривой 2 соответствует потенциалу питтингообразования $E_{\text{пит}}$, который составляет $-0,373$ В. Плотности тока коррозии, рассчитанные по алгоритму Левенберга – Марквардта, составляют $0,17$ и $0,24$ мкА/см^2 для кривых 1 и 2 соответственно.

Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса коррозии сплава АД31 от перенапряжения в $0,05$ М растворе хлорида натрия, определенная термокинетическим методом, представлена на рис. 3.9. В области перенапряжений 200 – 500 мВ значения E_a находятся в интервале 40 – 82 кДж/моль , что указывает на протекание процесса с лимитирующей электрохимической стадией [215, 216]. В области перенапряжений 500 – 650 мВ значения E_a составили 32 – 40 кДж/моль , указывая на то, что анодная реакция контролируется стадией разряда ионов.

На рис. 3.10 представлены характерные спектры электрохимической импедансной спектроскопии, полученные в ходе экспериментов. В данном случае спектры ЭИС регистрировались каждые 15 мин в течение 24 ч после погружения образца в исследуемый раствор.

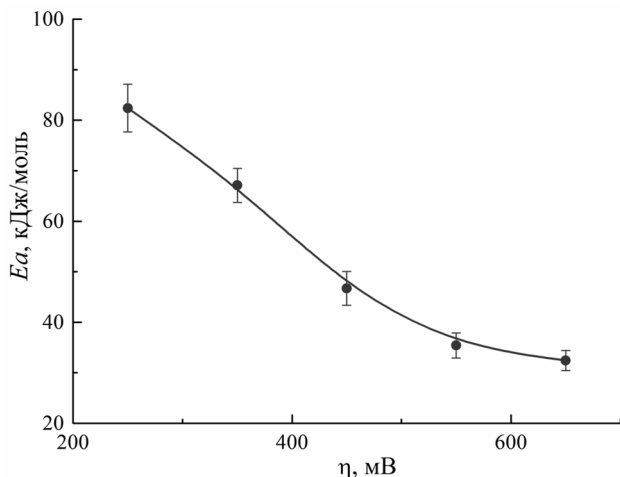


Рис. 3.9. Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса коррозии сплава АД31 от перенапряжения в $0,05$ М растворе хлорида натрия

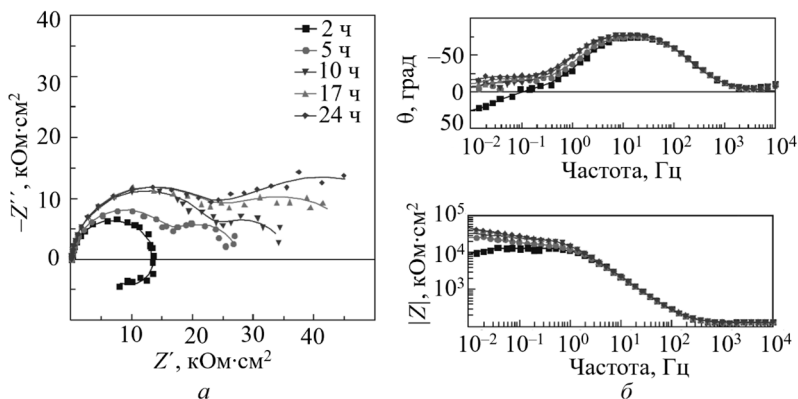


Рис. 3.10. Характерные спектры импеданса образцов сплава АД31 в виде диаграмм Найквиста (а) и Бode (б), полученные при выдерживании в 0,05 М растворе хлорида натрия в течение 24 ч (символами представлены экспериментальные данные, линиями – результаты подбора параметров эквивалентной схемы)

На спектрах импеданса, представленных в виде диаграмм Найквиста, полученных по истечении первых двух часов после погружения образцов в 0,05 М растворы хлорида натрия (рис. 3.10 а), можно выделить два характерных участка: емкостную полуокружность в области высоких и средних частот и зону индуктивности в области низких частот. Наличие емкостной полуокружности характерно для электрохимических процессов с лимитирующей стадией переноса заряда и объясняется электрическими свойствами поверхности сплава и гидратированной оксидной пленки, которая адсорбирована на ней [217]. Индукционная область спектров свидетельствует о протекании процесса активного растворения поверхности сплава в областях локальных микродефектов оксидной пленки. Появление индукционной петли объясняется релаксацией фарадеевского процесса анодного растворения алюминия и наличием двух неравновесных стадий в механизме адсорбции интермедиатов, образующихся в процессе коррозии. Ионы $\text{Al}_{\text{адс}}^+$, $\text{Al}_{\text{адс}}^{3+}$, $\text{Mg}_{\text{адс}}^{2+}$ и продукты их частичного гидролиза преимущественно накапливаются в области локальных анодных участков на поверхности сплава, вызывая увеличение индуктивности на границе электрод – электролит. Наличие шумов в области средних и низких частот представленных

спектров, наблюдаемое в первые часы опыта, объясняется протеканием двух параллельных процессов: коррозии сплава и адсорбции образующихся малорастворимых продуктов на поверхности электрода. Высказанное предположение согласуется с динамикой изменения бестокового потенциала (рис. 3.10).

С увеличением времени выдержки образцов до 180 мин на диаграммах Найквиста постепенно исчезает индукционная петля в области низких частот и появляется область второй емкостной полуокружности. Такой характер изменения спектров объясняется накоплением большого числа локальных микродефектов поверхности сплава, обусловленных коррозионными процессами, сопровождающимися адсорбцией малорастворимых продуктов на поверхности электрода. Время релаксации для таких пленок достаточно высоко, что смещает область индуктивности в область более низких частот, находящихся за пределами измеряемого диапазона, и приводит к преобладанию процессов формирования пористой оксидно-гидроксидной пленки над индукционными процессами в отклике импеданса.

Дальнейшее увеличение времени выдержки в исследуемом растворе не приводит к значительному изменению характера спектров, а на диаграммах Найквиста постепенно возрастают радиусы обеих полуокружностей, что объясняется увеличением площади экранирования поверхности электрода адсорбционной пленкой продуктов коррозии и ее утолщением.

На диаграммах Боде в течение 24 ч опыта наблюдается постепенное увеличение модуля общего сопротивления от $1 \cdot 10^4$ до $4 \cdot 10^4$ Ом·см², что также объясняется частичным экранированием поверхности электрода адсорбированными продуктами коррозии.

Для интерпретации полученных спектров импеданса использовали эквивалентную схему $[R(Q[R(RQ)])]$, описывающую системы с двумя временными константами. Динамика изменения ее параметров в ходе опытов представлена на рис. 3.11.

Для расчета параметров индуктивной петли спектров импеданса обычно применяются эквивалентные схемы с элементом индуктивности L . Однако данный подход не позволяет достоверно описывать строение двойного электрического слоя (ДЭС) реальных электрохимических систем. Для использования элемента индуктивности необходимо наличие в системе магнитного накопителя энергии, что невозможно в случае адсорбционных слоев, формируемых

в растворах электролитов. Для более правильной оценки спектров импеданса, содержащих индуктивные участки, предложен метод отрицательных емкостей [218–220]. Применение одинаковой эквивалентной схемы для всех полученных спектров также позволяет провести сопоставление значений ее элементов в процессе коррозии, что не всегда допустимо при использовании различных эквивалентных схем [56]. В предложенной эквивалентной схеме R_s соответствует сопротивлению коррозионной среды, контур R_1Q_1 описывает параметры адсорбционной пленки продуктов коррозии на поверхности электрода в области высоких частот импеданса, а контур R_2Q_2 – фарадеевский процесс на поверхности электрода в области малых частот импеданса и включает емкость двойного электрического слоя Q_2 и сопротивление переноса заряда R_2 .

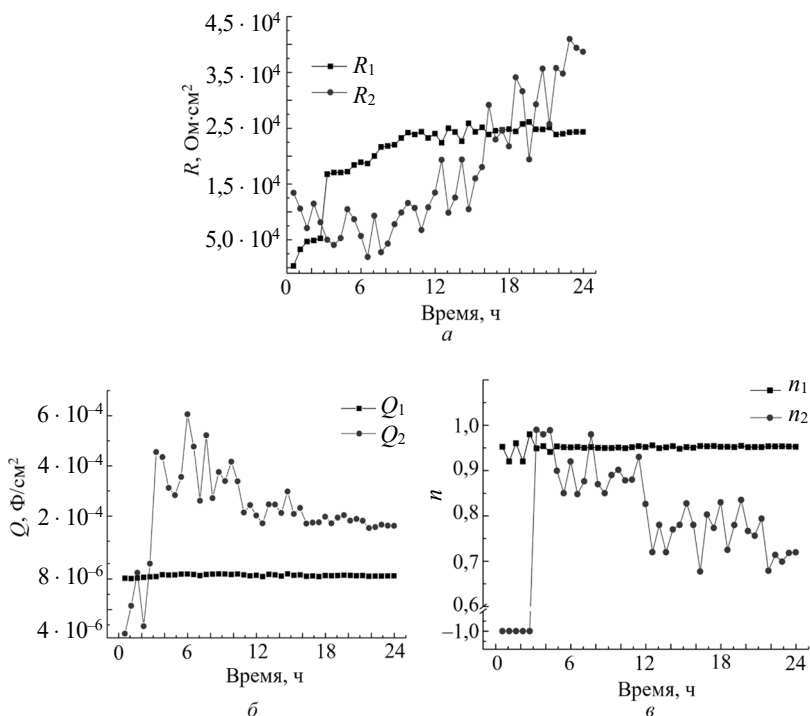


Рис. 3.11. Динамика изменения параметров эквивалентной схемы импеданса во времени при выдерживании сплава АД31 в хлоридсодержащей среде

Для подбора параметров полученных спектров импеданса вместо элемента конденсатора C использовался элемент постоянной фазы Q , описывающий неидеальное емкостное поведение системы, обусловленное значительной микрошероховатостью поверхности [95, 221]. Импеданс элемента постоянной фазы выражается формулой [221]:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}, \quad (3.1)$$

где Y – константа элемента постоянной фазы; n – математический фактор, полученный в ходе подбора параметров схемы.

Значение фактора n ($-1 \leq n \leq 1$) определяет степень гетерогенности поверхности и/или поверхностной пленки. При описании индуктивных процессов значение $n \approx -1$, что соответствует наличию в схеме катушки индуктивности. В случае $n = 0$ элемент постоянной фазы описывает идеальный резистор, при $n \approx 0,5$ – диффузионный элемент Варбурга, а при $n = 1$ – идеальный конденсатор.

Наибольшее влияние на значение сопротивления R_e оказывает проводимость коррозионной среды. В течение опытов значение R_e менялось существенно в диапазоне 124–127 Ом·см² (не показано).

В первые 3 ч опыта сопротивление оксидной пленки R_1 возрастало от 300 Ом·см² до $\approx 1,6$ кОм·см², что связано с процессами пассивации поверхности сплава. В дальнейшем наблюдалась практически линейная зависимость изменения R_1 во времени со стабилизацией на уровне 2,4 кОм·см² после 22 ч опыта (рис. 3.11, а). Значения константы Y элемента постоянной фазы Q_1 в течение 24 ч постепенно уменьшались от 8,6 до 8,3 мкФ/см², а значение n_1 после некоторых колебаний в первые часы опыта установилось на отметке $\approx 0,95$ (рис. 3.11, б, в).

Изменения параметров R_2 и Q_2 электрохимического процесса на поверхности электрода носили скачкообразный характер. Значения сопротивления переноса заряда R_2 в первые 8 ч опыта немонотонно уменьшались, а затем монотонно возросли, а для параметра емкости Y элемента постоянной фазы Q_2 наблюдалось обратное поведение (рис. 3.11). Значительное увеличение параметра емкости Y элемента постоянной фазы Q_1 и одновременное снижение R_2 в процессе опыта свидетельствуют о малой коррозионной устойчивости сплава в хлоридсодержащих средах.

Характер изменения значений R_2 и Q_2 может свидетельствовать о питтинговых пробоях при контакте поверхности сплава с коррозионной средой, которые при малом размере блокируются образующимися продуктами коррозии. Протекающие при этом процессы периодической активации – пассивации коррозии приводят к значительным скачкообразным колебаниям значений R_2 и Q_2 . В течение первых 3 ч исследований значение n_2 составляло -1 , а затем также немонотонно изменялось с общей тенденцией к постепенному снижению от 1 до $\approx 0,7$ (рис. 3.11), что указывает на постепенное появление диффузионных ограничений в процессе коррозии сплава АД31, вызванных формированием адсорбированной пленки продуктов коррозии и увеличением глубины локальных питтинговых поражений.

3.3. Механизм коррозии сплава АД31 в нейтральных хлоридсодержащих средах

На основании описанных выше исследований был предложен механизм коррозии сплава АД31 в нейтральных хлоридсодержащих средах, схематически представленный на рис. 3.12.

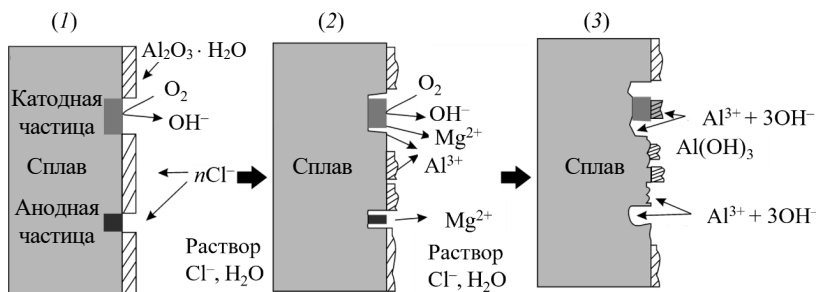
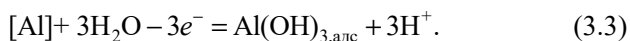


Рис. 3.12. Схематическое изображение развития процесса коррозии сплава АД31 в нейтральной хлоридсодержащей среде

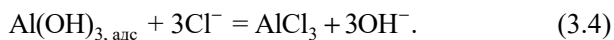
В начальный момент времени на поверхности сплава присутствует естественная оксидная пленка, защищающая поверхность металла от коррозии. Процесс коррозии начинается с образования участков, на которых отсутствует оксидная пленка или локализованы ее дефекты. Согласно данным [28], для алюминия и его сплавов

изоэлектрическая точка находится в диапазоне pH 9,0–9,5. Это означает, что при меньших значениях pH поверхность сплава будет иметь положительный заряд. Это позволяет анионам Cl⁻ адсорбироваться на дефектах поверхностной оксидной пленки, способствуя ее постепенному разрушению. Для сплавов алюминия данный процесс наиболее быстро протекает на поверхности ИМЧ [28].

На катодных железосодержащих интерметаллических частицах сплава начинается процесс восстановления кислорода по реакции (1.5). Это вызывает увеличение значения pH в прикатодных областях коррозионной среды. Локальное подщелачивание инициирует процесс растворения оксидной пленки, а затем непосредственно и алюминиевой матрицы по следующим реакциям:



Подкисление раствора вблизи анодных областей (3.3) приводит к увеличению скорости локального растворения металла. В чистом растворителе (воде) процесс быстро подавляется за счет адсорбции малорастворимых продуктов коррозии, экранирующих поверхность сплава [37]. Необходимо отметить, что расчет процессов коррозии методом конечных элементов показывает, что концентрация таких соединений, как Al(OH)₂Cl в приэлектродном слое достаточно мала, поэтому кинетика данного процесса определяется скоростью формирования гидроксида Al(OH)₃ [222]. Присутствующие в исследуемом электролите хлорид-ионы в приэлектродной области взаимодействуют с продуктами коррозии, образуя хорошо растворимые соединения алюминия:



Коррозионное разрушение сплава также протекает за счет процесса селективного растворения магния как активного компонента анодных ИМЧ по реакции



вызывая их постепенное разрушение с образованием растворимых хлоридов.

Гидролиз катиона Mg²⁺ возможен только в сильнощелочных (pH 8–11) хлоридсодержащих средах [223], поэтому в ходе

растворения ИМЧ практически не образуются малорастворимые продукты коррозии, способные адсорбироваться на поверхности сплава.

В результате протекания процесса (3.6) в частицах происходит увеличение удельного содержания Fe и Si, имеющих более положительный потенциал по сравнению с чистым алюминием, что в конечном итоге приводит к возрастанию скорости растворения алюминиевой матрицы в периферийной зоне поврежденной частицы.

Увеличение площади и глубины коррозионного разрушения вокруг катодных ИМЧ снижает площадь контакта частицы с алюминиевой матрицей, в результате чего возможен отрыв ИМЧ от поверхности сплава и образование глубоких очагов питтинговой коррозии.

Коррозия сплава АД31 в нейтральных 0,05 М растворах NaCl протекает преимущественно в виде питтинга, локализующегося по межфазной границе алюминиевая матрица – ИМЧ. Данными СЭМ и АСМ подтверждено зарождение периферийного питтинга вокруг ИМЧ, механизм развития которого обусловлен растворением алюминиевой матрицы при сохранении коррозионной устойчивости самой частицы. Элементный анализ подтвердил высокое относительное содержание катодных легирующих компонентов (железа и кремния) и уменьшение относительного содержания анодного компонента (магния) в области локализации коррозионного процесса, что подтверждает катодный характер электрохимического поведения ИМЧ. Установленная глубина коррозионных поражений в области питтингов достигает ≈ 5 мкм после 24 ч коррозионных испытаний.

Методом *in situ* АСМ показаны стадии инициации и последующего развития процесса локальной коррозии сплава в 0,05 М растворах хлорида натрия. Методом ImEFM показано, что после 24 ч коррозионных испытаний разность Вольта-потенциалов между алюминиевой матрицей и ИМЧ в структуре сплава значительно уменьшается и составляет не более 100 мВ (≈ 680 мВ до испытаний), что может быть следствием пассивации поверхности сплава образующимися продуктами коррозии.

Установлено, что в ходе 24 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворе хлорида натрия наблюдается постепенное смещение значений бестокового потенциала сплава АД31 в электроотрицательную область от $-0,427$ В до $-0,448$ В. По данным поляризационных испытаний установлен двухстадийный механизм анодного электродного

процесса. Рассчитанные максимальные плотности токов коррозии составляют 0,17 и 0,24 мкА/см² через 1 и 24 ч коррозионных испытаний соответственно. Показано, что в области перенапряжений 200–500 мВ значения эффективной энергии активации E_a анодного процесса находятся в интервале 40–82 кДж/моль, что указывает на протекание процесса с лимитирующей электрохимической стадией, а в области перенапряжений 500–650 мВ процесс протекает в переходной области ($E_a = 32–40$ кДж/моль).

Методом ЭИС продемонстрировано, что в первые три часа коррозионных исследований наблюдается индукционный характер релаксации фарадеевского процесса анодного растворения сплава, обусловленный наличием двух неравновесных стадий в механизме адсорбции, образующихся в процессе коррозии интермедиатов $Al_{адс}^+$, $Al_{адс}^{3+}$, $Mg_{адс}^{2+}$. Увеличение продолжительности коррозионных испытаний вызывает переход к емкостной временной константе, что обусловлено образованием на поверхности сплава пассивной пленки продуктов коррозии. Значения параметров ДЭС на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит, рассчитанные с использованием эквивалентной схемы $[R(Q[R(RQ)])]$, свидетельствуют о постепенном увеличении общего сопротивления поверхности сплава и появлении диффузионных ограничений в процессе коррозии, вызванных адсорбцией продуктов коррозии на поверхности сплава.

Механизм коррозии сплава АД31 в нейтральных 0,05 М растворах NaCl, включает: локальное подщелачивание коррозионной среды в области, прилегающей к катодным ИМЧ в структуре сплава, что инициирует процесс растворения оксидной пленки на поверхности алюминия; последующее окисление алюминиевой матрицы в периферийной области катодных ИМЧ, обусловленное различием их электрохимических свойств; селективное растворение магния из анодных ИМЧ, что приводит к их постепенному разрушению.

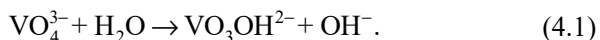
4. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАВАНАДАТА НАТРИЯ

4.1. Ионные равновесия в водных растворах ванадатов

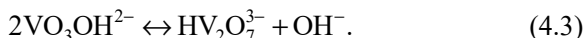
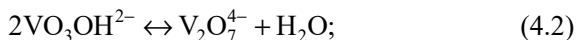
Ионные формы соединений ванадия в зависимости от их концентрации и pH в водных растворах характеризуются многообразием. В литературе [157, 161] показано, что ингибирующее действие ванадатов в водных растворах во многом определяется ионным составом электролитов. Для изучения механизма коррозии и защитного действия ванадата натрия проводилось более детальное изучение как ионного состава, так и взаимных превращений соединений ванадия в исследуемых средах. Для определения ионных форм ванадия (V) в исследуемых растворах на основе термодинамических расчетов в ПО Medusa были построены фазовые, фракционные и *E*-pH диаграммы, представленные на рис. 4.1–4.3.

На рис. 4.1 приведена равновесная диаграмма зависимости ионных форм соединений ванадия в водных растворах от концентрации и pH. Указанные в литературе точные значения pH взаимных переходов ионных форм ванадия несколько различаются [161, 224, 225]. Согласно Ларссону [226], до сих пор имеются разногласия в точных значениях pK_a и преобладающих формах ванадийсодержащих частиц в водных растворах, состав которых сильно зависит от pH и ионной силы раствора. Полученные данные показывают, что координационная химия оксоанионов ванадия (V) в водных растворах достаточно сложна. Она включает несколько реакций протонирования – депротонирования и полимеризации с образованием олигомеров различной молекулярной массы в зависимости от pH и концентрации.

Согласно диаграмме в щелочных средах (pH 8,7–14,0) доминирующей формой является монованадат-ион (в дальнейшем обозначаемый V_1) VO_3OH^{2-} , который имеет тетраэдрическое строение и образуется в результате гидратации ортованадат-иона VO_4^{3-} по схеме



В щелочных растворах с достаточно высокой концентрацией ванадат-ионов возможна конденсация двух монованадат-ионов, приводящая к образованию линейных диванадатов (пированадатов, V_2) по следующим схемам [225–228]:



Пированадаты присутствуют в растворах с $pH > 9$, а при снижении pH до 7,2 происходит их постепенное протонирование с образованием $H_2V_2O_7^{2-}$ [227]. Известно, что моно- и диванадаты не имеют окраски в водных растворах [161].

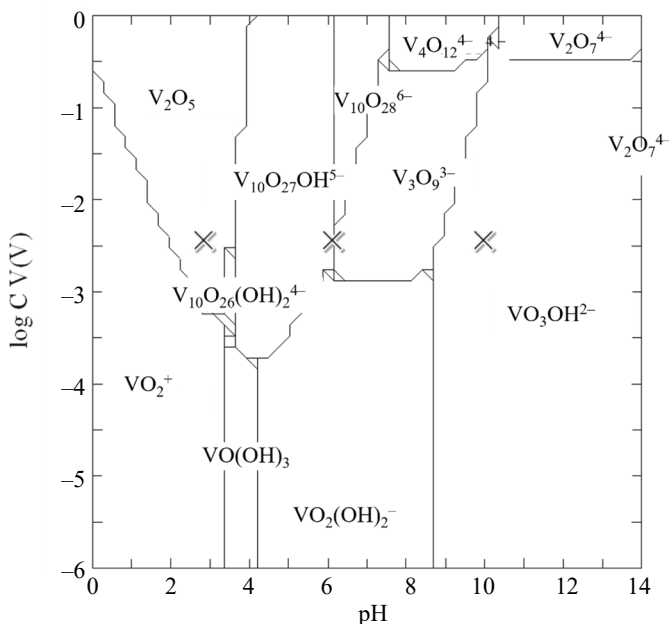


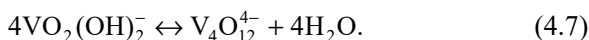
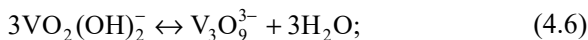
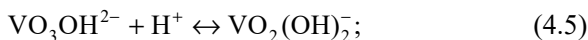
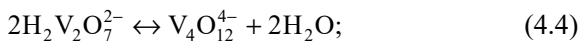
Рис. 4.1. Равновесная диаграмма для соединений V(V) в водных растворах как функция от концентрации и pH раствора.

Символы (x) на диаграмме соответствуют значениям pH и концентрации ванадат-ионов в исследуемых растворах

В нейтральных и слабокислых средах ионный состав растворов, содержащих соединения ванадия, более сложен. В диапазоне

pH 4–8 в растворах возможно одновременное присутствие моно- (V_1), ди- (V_2), три- (V_3), тетра- (V_4), пента- (V_5) и декаванадат-ионов (V_{10}).

Олигомеры большей молекулярной массы образуются в результате координации ионов V_1 и V_2 с формированием циклических структур [225, 227, 228]. В диапазоне pH 5–9 конденсация моно- и диванадатов приводит к образованию циклических три- и тетраванадатов $V_4O_{12}^{4-}$ по следующим схемам [225, 227]:



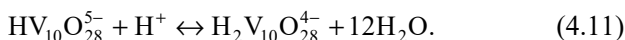
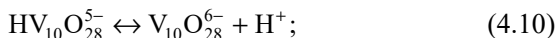
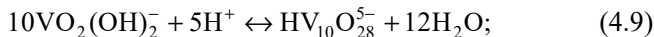
Образование пентаванадат-иона $V_5O_{15}^{5-}$ возможно в диапазоне pH 5–9 по схеме [227]



Ванадаты V_1 – V_5 имеют тетраэдрическое строение [228].

В кислых средах ванадий преимущественно образует декаванадат-ионы (V_{10}) и катион VO_2^+ . При pH менее 3 в растворах возможно образование оксида V_2O_5 . Декаванадат-ионы имеют октаэдрическую конфигурацию, оранжевую окраску и устойчивы в диапазоне pH от 2 до 7.

Механизм образования декаванадатов до сих пор полностью не ясен. Один из предложенных механизмов включает образование промежуточных гексаванадат-ионов $V_6O_{18}^{6-}$, существование которых экспериментально не подтверждено [226, 229]. По всей видимости, процесс протекает по следующим схемам:



Фазовые диаграммы позволяют количественно оценить содержание компонентов в зависимости от pH растворов. Представленные на рис. 4.2 диаграммы построены для 0,003 М растворов $NaVO_3$ с учетом присутствия в растворе ионов Cl^- в количестве 0,05 моль/дм³ и Al^{3+} (как продукта коррозии).

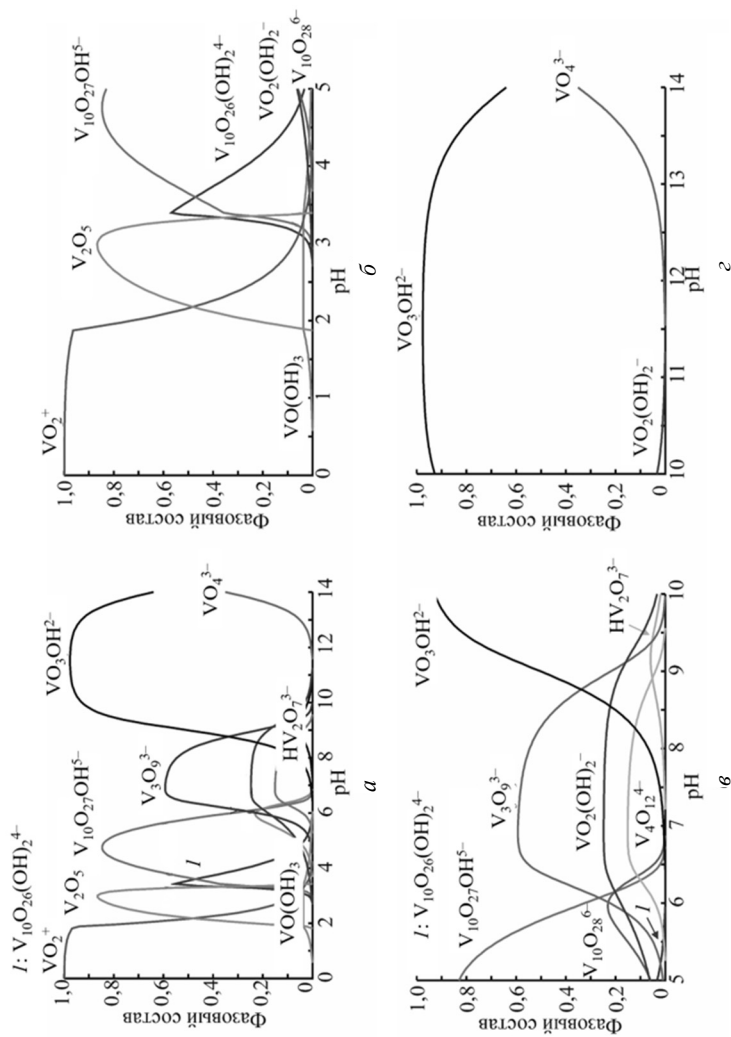


Рис. 4.2. Диаграммы ионно-молекулярного равновесия для соединений ванадия в диапазоне pH 0–14 в растворе, содержащем 0,05 моль/дм³ NaCl и 3 ммоль/дм³ NaVO₃ без учета потенциала (а) и увеличенные участки в диапазоне pH 0–5 (б), 5–10 (в) и 10–14 (г)

В ходе моделирования использовались начальные концентрации Al^{3+} в диапазоне 0,1–1000 ммоль/дм³, но во всех случаях данные ионы не вступают в химические взаимодействия с ванадийсодержащими частицами. Образование комплексов Al–V в водных растворах при близких к комнатной (≈ 20 °C) температурах термодинамически маловероятно [230, 231]. Диаграммы строились без учета электрохимических потенциалов и моделируют ионные равновесия исследуемых растворов до погружения в них образцов сплава алюминия.

Диаграммы (рис. 4.2, а, з) показывают, что в растворах ванадата натрия с pH 10 присутствуют только монованадат-ионы в виде гидрованадат-тонов VO_3OH^{2-} и $VO_2(OH)_2^-$. В растворах с pH ≈ 7 (рис. 4.2, а, в) преобладают поливанадат-ионы (V_3 и V_4), при этом также достаточно высоко содержание монованадат-ионов $VO_2(OH)_2^-$. В связи с этим необходимо отметить, что экспериментальные данные [227] не подтверждают присутствие в растворах тримеров V_3 в диапазоне близких к нейтральному значений pH. В данном случае в реальных системах более вероятно образование тетрамеров V_4 . Проведенные ЯМР-исследования, описанные ниже, также подтвердили литературные данные. Таким образом, наибольшую фракцию в растворе с близким к нейтральному pH составляют ионы $V_4O_{12}^{4-}$. В растворах с pH 3, согласно диаграмме (рис. 4.2, а, б), возможно формирование частиц V_2O_5 . Однако в ходе опытов выпадение осадков в растворах не наблюдалось, поэтому преимущественной формой существования в таких растворах принимались октаэдрически координированные декаванадат-анионы.

Рассчитанные диаграммы описывают ионно-молекулярные превращения в растворах только для соединений V^{+5} . При погружении в растворы образцов сплава АД31 на поверхности металла протекают катодные и анодные электрохимические процессы, а на границе раздела электрод (сплав алюминия) – электролит устанавливается некоторое значение стационарного электродного потенциала. Это, в свою очередь, может приводить к изменению валентных и ионных форм соединений ванадия в приэлектродной области. Поэтому также были построены E –pH и диаграммы ионно-молекулярных равновесий в растворе, учитывающие влияние установившихся бестоковых потенциалов (рис. 4.3). Полученные диаграммы показывают, что

при установившихся на границе раздела электрод – электролит значениях бестокового потенциала во всех исследуемых электролитах соединения ванадия будут самопроизвольно восстанавливаться до соединений V (III), а в растворах с pH 3 также до соединений V^{+2} .

Важно отметить, что в ходе коррозионного процесса система не находится в состоянии равновесия, но стремится к его достижению. Таким образом, представленные данные показывают возможные направления преобразований в системе для достижения в ней равновесия. Соединения V^{+2} и V^{+3} являются сильными восстановителями, поэтому устойчивы только в дэариируемых растворах в ограниченном диапазоне pH [225, 228, 232].

Результаты проведенных термодинамических расчетов хорошо соотносятся с экспериментальными данными, полученными методом ЯМР. Данный метод позволяет провести качественное и количественное описание ионного состава исследуемых растворов. ^{51}V ЯМР-спектры исследуемых растворов представлены на рис. 4.4. Расшифровка пиков проводилась путем сопоставления химических сдвигов, установленных экспериментально, с литературными данными [157, 161, 227, 228, 232, 233]. Так, в 0,003 М растворах NaVO_3 с pH 10 на ЯМР-спектрах присутствует только один пик (рис. 4.4, а), который соответствует монованадат-ионам [227, 232].

В растворах с pH ≈ 6 (рис. 4.4, б) одновременно присутствуют такие олигомеры, как моно- (V_1), ди- (V_2), тетра- (V_4) и пентаванадаты (V_5). Установленное смещение пика V_1 в растворе с pH ≈ 7 ($-544,7$ ppm) относительно раствора с pH 10 ($-541,3$ ppm) свидетельствует о том, что в близком к нейтральной среде растворе доминируют протонированные формы монованадатов.

Положение пика для V_2 указывает на существование в растворе в равновесии двух протонированных форм $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ и $\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$. Несколько более отрицательные значения химических сдвигов для форм V_4 и V_5 могут быть обусловлены переходом между циклическими и линейными формами данных ионов [227]. В растворах с pH 3 (рис. 4.4, в) на спектрах присутствуют пики, характерные для протонированных в различной степени декаванадат-анионов [157, 161, 232].

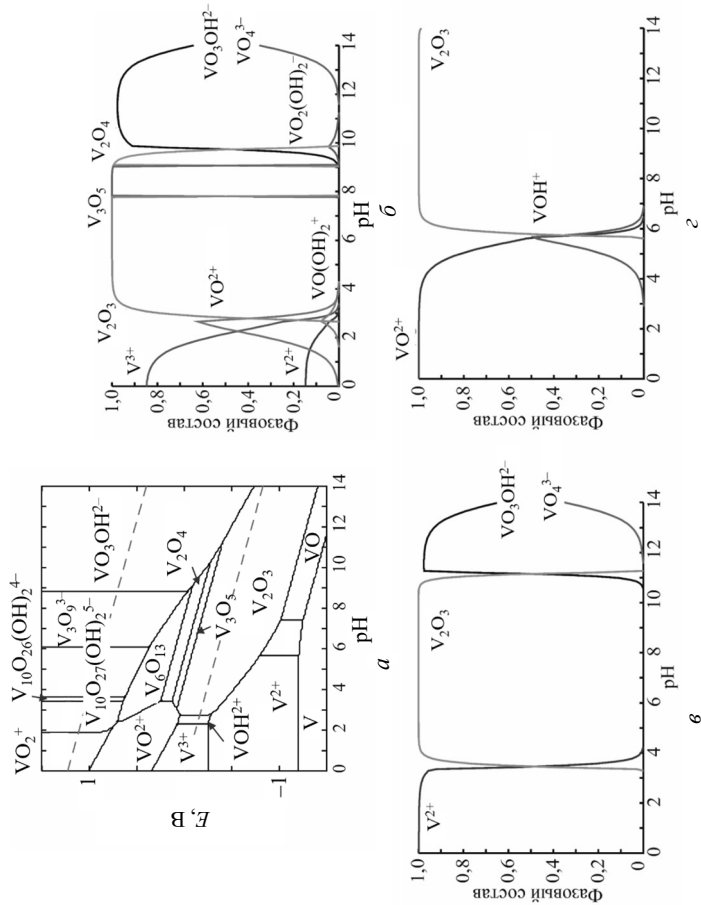


Рис. 4.3. E–pH (а) и фазовые (б–г) диаграммы для соединений ванадия в диапазоне pH 0–14 в растворах, содержащих 0,05 моль/дм³ NaCl и 3 ммоль/дм³ NaVO₃ с pH 3 (б), ≈6 (в) и 10 (г) при установившихся значениях бестоковых потенциалов. Значения бестокового потенциала, В: б – –0,210; в – –0,407; г – –0,802

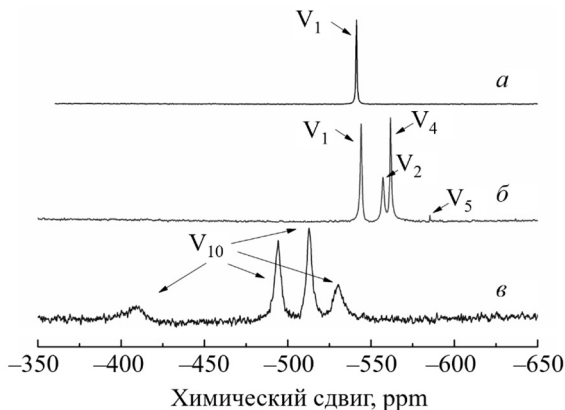


Рис. 4.4. ^{51}V ЯМР-спектры 0,003 М растворов NaVO_3 с pH 10 (а), ≈ 7 (б) и 3 (в). Спектры получены через 24 ч после приготовления растворов

Теоритически и экспериментально установленные ионные формы соединений ванадия в исследуемых растворах сведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Ионные формы соединений ванадия в 0,003 М растворе NaVO_3 в зависимости от значения pH раствора

	pH растворов		
	3	6	10
Ионные формы*	$\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{5-}$	$\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$	$\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$ $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$
	$\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$	$\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$	
	$\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$	$\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$	
	$\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-}$	$\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$	
	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$	$\text{V}(\text{OH})_3$	
	VO_2^+	$\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$	

*Полужирным шрифтом выделены ионные формы, присутствующие в растворах в малых количествах.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить ионные формы ванадатов в анализируемых растворах, что в дальнейшем будет использовано при изучении механизма ингибирования коррозии сплава АД31 растворимыми ванадатами.

4.2. Микроскопические исследования процесса коррозии сплава АД31 в нейтральной хлоридсодержащей среде в присутствии метаванадата натрия

СЭМ-микротографии поверхности сплава АД31 до и после коррозионных испытаний в 0,05 М растворе NaCl с добавлением 3 ммоль/дм³ NaVO₃ в течение 1 и 24 ч представлены на рис. 4.5.

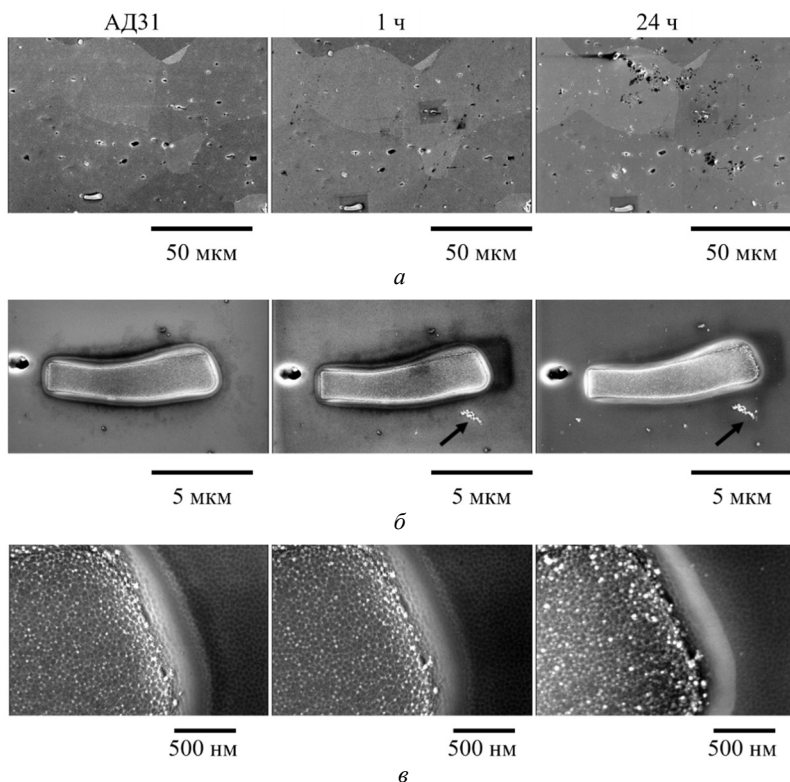


Рис. 4.5. СЭМ-изображения поверхности сплава АД31 до (слева) и после выдерживания в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавкой 3 ммоль/дм³ метаванадата натрия в течение 1 ч (по центру) и 24 ч (справа).

Режимы съемки: ETD-изображения (а) и TLD-изображения (б, в).

Размерная шкала на изображениях слева соответствует изображениям всего ряда.

Стрелка на изображениях (б) показывает область адсорбированных на поверхности сплава продуктов коррозии

Для детального изучения была выбрана ИМЧ характерной продолговатой формы размером $\approx 7,0 \times 1,5$ мкм², которая, как указано выше, представляет собой систему Al–Fe–Mn–Si и имеет катодный характер по отношению к алюминиевой матрице. Из-за достаточно большого размера и высоких значений разности Вольта-потенциала на границе ИМЧ – алюминиевая матрица данная ИМЧ в растворах хлорида натрия должна подвергаться интенсивному коррозионному разрушению по межфазной границе. На поверхности ИМЧ отполированного образца (рис. 4.5, *а*) заметно присутствие наноразмерных глобул, которые, вероятнее всего, образовались в ходе электрополирования образца и представляют собой продукты окисления электрохимически активных компонентов ИМЧ.

Коррозионное разрушение образца после выдерживания в растворе хлорида натрия с добавлением ванадат-ионов выражено в значительно меньшей степени по сравнению с образцами, выдержанными в электролите без ингибитора. Через 1 ч опыта на поверхности матрицы сплава отсутствуют выраженные изменения или адсорбированные продукты коррозии, а граница ИМЧ осталась неповрежденной. На СЭМ-изображениях поверхности даже через 24 ч опыта виден фазовый контраст, отсутствуют большие очаги локальной коррозии. На поверхности ИМЧ несколько увеличено количество адсорбированных продуктов коррозии, а на границе раздела фаз ИМЧ – матрица заметно инициирование процесса коррозии, однако ширина поражения не превышает 50 нм. После коррозионных испытаний на некоторых участках поверхности установлено формирование агломератов неправильной формы, которые, вероятнее всего, представляют собой адсорбированные продукты коррозии или продукты взаимодействия ингибитора с поверхностью сплава (показано стрелкой на рис. 4.5, *б*).

4.3. Весовые показатели коррозии сплава АД31 в хлоридсодержащих средах в присутствии метаванадата натрия

Определение весовых показателей коррозии является достаточно простым и надежным методом установления эффективности ингибитора при его практическом применении. На рис. 4.6 представлены результаты определения весовых показателей коррозии сплава АД31 в нейтральных растворах хлорида натрия без и с добавкой ингибитора ванадата натрия.

Как и ожидалось, в растворе хлорида натрия коррозия сплава протекает с относительно высокой скоростью. Через 24 ч испытанный потеря массы образцов составляла $0,55 \text{ г/м}^2$, а через 1000 ч – $3,40 \text{ г/м}^2$. В растворе хлорида натрия с ингибитором метаванадатом натрия скорость коррозии значительно снижается: потеря массы через 24 ч в среднем составила $0,04 \text{ г/м}^2$, а через 1000 ч – $1,61 \text{ г/м}^2$. В обоих случаях зависимость потери массы образцов от времени близка к линейной (рис. 4.6, *a*). Весовой показатель коррозии в изученном интервале времени изменялся немонотонно (рис. 4.6, *б*): в первые ≈ 300 ч наблюдалось постепенное снижение скорости коррозии, связанное, вероятно, с постепенным уменьшением концентрации восстановленной формы активных компонентов сплава в поверхностном слое.

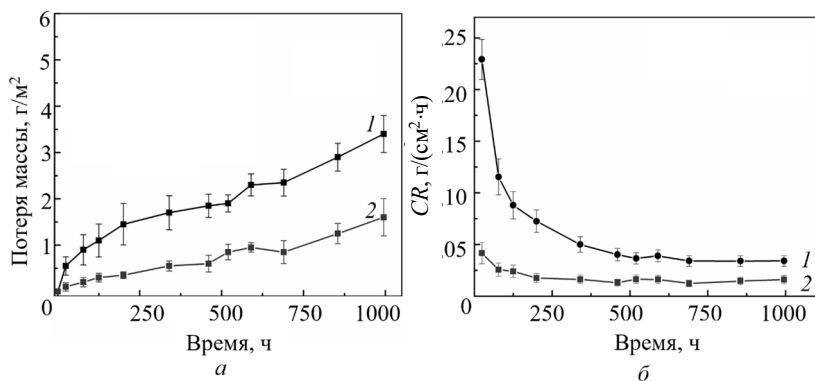


Рис. 4.6. Потеря массы (*a*) и весовые показатели коррозии (*б*) сплава АД31 в $0,05 \text{ M NaCl}$ без (кривая 1) и с добавкой $3 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ NaVO}_3$ (кривая 2)

На поверхности образцов сплава, выдержанных в растворе с добавлением ингибитора, через 24 ч опытов было установлено формирование конверсионной пленки темного цвета, которая через неделю исследований приобрела желто-зеленый окрас в области развития коррозионной атаки.

Эффективность ингибитора (защитный эффект IE) определяли по формуле

$$IE(\%) = \frac{CR_0 - CR}{CR_0} 100\% = \left(1 - \frac{CR}{CR_0}\right) 100\%, \quad (4.12)$$

где CR_0 и CR – скорость коррозии соответственно в растворах без и с добавлением ингибитора.

Через 24 ч исследований IE составил 82%, а после 1000 ч снизился до 53%, что свидетельствует о снижении защитной способности ванадат-ионов во времени (рис. 4.6, *a*). Усредненный глубинный показатель коррозии в ходе опытов не рассчитывался по причине преимущественно локального характера коррозии сплава, что подтверждено микроскопическими исследованиями (глава 3). Рассчитанные весовые показатели являются усредненной характеристикой процесса коррозии в указанном интервале времени при допущении, что наблюдается сплошная коррозия металла по поверхности. Точность весового показателя коррозии определяется продолжительностью опытов, полнотой удаления с поверхности образующихся продуктов коррозии или пленки ингибитора, а также точностью определения истинной поверхности. Локальная коррозия сплава АД31, обусловленная его гетерогенным состоянием, также вносит погрешность в рассчитанные значения потери массы и защитного эффекта. Тем не менее результаты весовых исследований подтверждают эффект ингибитора и значительное снижение скорости коррозии сплава.

4.4. Электрохимическая коррозия сплава АД31 в нейтральных хлоридсодержащих средах в присутствии метаванадата натрия

Изменение во времени бестокового потенциала $E_{ст}$ сплава АД31 в 0,05 М растворе NaCl в сравнении с раствором без ингибитора представлена на рис. 4.7. Исследования проводили на пяти образцах. Результаты измерений имели хорошую воспроизводимость.

В растворе с добавкой ингибитора $NaVO_3$ начальное значение потенциала составляло -700 ± 12 мВ. Установление бестокового потенциала происходило в течение 20–30 мин после погружения образцов сплава в раствор, при этом бестоковый потенциал постепенно смещался в электроположительную сторону и устанавливался на значении -378 ± 10 мВ. Сравнение значений бестокового потенциала в растворе без и с добавлением ингибитора показывает, что в последнем наблюдалось смещение $E_{ст}$ в электроположительную область на ≈ 45 мВ, что свидетельствует о торможении кинетики анодного процесса растворения сплава в растворе ингибитора [23, 234–236].

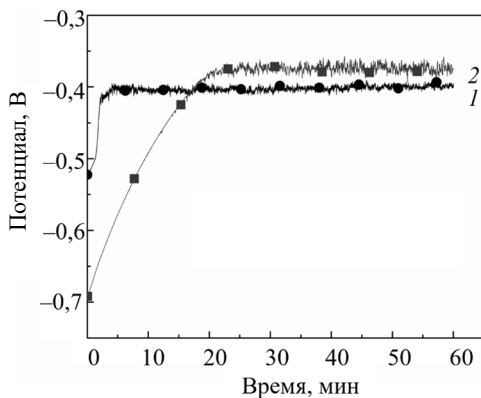


Рис. 4.7. Изменение бестокового потенциала сплава АД31 в 0,05 М растворе хлорида натрия, содержащем 3 ммоль/дм³ метаванадата натрия (2). Результаты в 0,05 М растворе без ингибитора (кривая 1) представлены для сравнения

Результаты поляризационных исследований в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора NaVO₃ представлены на рис. 4.8.

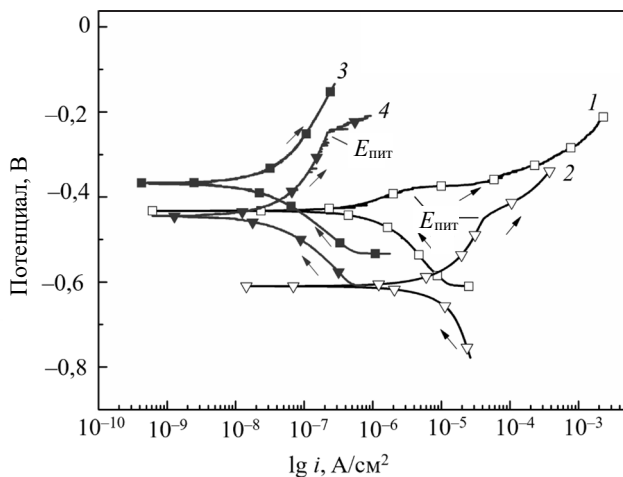


Рис. 4.8. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 в 0,05 М растворе хлорида натрия без (1, 2) и с добавкой 3 ммоль/дм³ метаванадата натрия (3, 4).

Время выдерживания в коррозионной среде, ч: 1, 3 — 1; 2, 4 — 24

В растворе хлорида натрия без ингибитора наблюдалось активное анодное растворение сплава, что подробно описано выше. В растворе, содержащем ингибитор метаванадат натрия, на поляризационных кривых наблюдалось существенное уменьшение значений максимальной плотности тока коррозии $i_{\text{корр}}$, как после 1 ч, так и после 24 ч коррозионных испытаний.

Необходимо отметить, что на анодных ветвях поляризационных кривых, снятых в ванадатсодержащих растворах через 1 ч после погружения в них образцов, в исследуемом интервале поляризаций не достигнуты значения потенциала питтингообразования $E_{\text{пит}}$. Это свидетельствует о том, что ингибитор увеличивает потенциал питтингообразования ИМЧ в структуре сплава АД31 и уменьшает возможность реализации периферийной коррозионной атаки вокруг таких ИМЧ. Аналогичные результаты получены для сплава АА2024 [163]. Характер катодных ветвей поляризационных кривых также свидетельствует об уменьшении скорости катодного процесса в присутствии ванадата натрия.

Электрохимические параметры поляризационных исследований, определенные по алгоритму Левенберга – Марквардта, представлены в табл. 4.2.

Таблица 4.2

Электрохимические параметры, полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых сплава АД31 в 0,05 М растворе хлорида натрия без и с добавкой 0,003 моль/дм³ метаванадата натрия

Время выдержки, ч	$E_{\text{корр}}$, В	$E_{\text{пит}}$, В	$i_{\text{корр}}$, А/см ²	b_a , мВ	$-b_c$, мВ	IE , %
0,05 М NaCl						
1	$-0,43 \pm 0,01$	$-0,38 \pm 0,02$	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	499	797	–
24	$-0,61 \pm 0,03$	$-0,45 \pm 0,02$	$(9,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	309	216	–
0,05 М NaCl + 0,003 М NaVO ₃						
1	$-0,36 \pm 0,01$	–	$(7,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$	230	269	95
24	$-0,41 \pm 0,02$	$-0,25 \pm 0,01$	$(6,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-8}$	288	206	99

Повышенные значения коэффициентов b_a и b_c соответственно анодной и катодной ветвей поляризационных кривых (табл. 4.1) могут быть обусловлены естественной оксидной пленкой, сформировавшейся на поверхности образцов до поляризационных исследований.

Поляризационные кривые, снятые через 24 ч испытаний в растворе с ингибитором, показали, что бестоковый потенциал образцов по сравнению с данными, полученными через 1 ч, незначительно (≈ 45 мВ) сместился в электроотрицательную область, а значения плотности тока коррозии несколько уменьшились по сравнению с результатами, полученными через 1 ч испытаний (табл. 4.1). Значения потенциала питтингообразования в растворах с добавлением ингибитора через 24 ч были на ≈ 200 мВ выше, чем в растворах без добавления ингибитора.

Защитный эффект в данном случае определялся по формуле

$$IE(\%) = \frac{i_{\text{корр}}^0 - i_{\text{корр}}}{i_{\text{корр}}^0} 100\% = \left(1 - \frac{i_{\text{корр}}}{i_{\text{корр}}^0}\right) 100\%, \quad (4.13)$$

где $i_{\text{корр}}^0$ и $i_{\text{корр}}$ – максимальная плотность тока коррозии соответственно в растворах без и с добавлением ингибитора, А/см².

Рассчитанные по формуле (4.13) значения защитного эффекта составили соответственно 97 и 99% после 1 и 24 ч коррозионных испытаний.

Определение эффективной энергии активации анодного процесса в растворе хлорида натрия с добавлением 0,003 моль/дм³ метаванадата натрия показало, что введение ингибитора значительно снижает значения E_a . В интервале поляризаций 200–650 мВ E_a составляет 17,3–26,7 кДж/моль, что характерно для процессов с лимитирующей стадией диффузии (рис. 4.9). Это показывает, что ингибитор адсорбируется на поверхности сплава, экранируя ее, а это, в свою очередь, приводит к торможению процесса коррозии.

Для определения механизма ингибирования и взаимодействия ингибитора с поверхностью металла широко применяется метод построения изотерм адсорбции [159, 188, 237, 238]. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 в 0,05 М растворе хлорида натрия с различным содержанием NaVO₃ и адсорбционная изотерма Ленгмюра, построенная на основе обработки данных этих кривых, представлены на рис. 4.10.

Результаты экспериментов хорошо описываются изотермой Ленгмюра. Линейная аппроксимация экспериментальных данных по методу наименьших квадратов показала, что полученная прямая имеет наклон 1,013, а величина $1/K$ составила 0,096. С помощью этих данных были проведены расчеты величины $\Delta G_{\text{адс}}^0$ по выражению

$$K = \frac{1}{55,5} e^{(-\Delta G_{\text{адс}}^0/RT)}, \quad (4.14)$$

где K – константа равновесия адсорбции; 55,5 – концентрация молекул растворителя (воды), моль/дм³; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Значение $\Delta G_{\text{адс}}^0$ составило $-15,78$ кДж/моль. Полученные результаты хорошо согласуются с приведенными в литературе данными [159]. Отрицательное значение $\Delta G_{\text{адс}}^0$ свидетельствует о том, что процесс адсорбции протекает самопроизвольно сразу же после погружения образца металла в растворы с ингибитором. Процессы адсорбции, для которых значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ находятся в интервале от -15 до -30 кДж/моль, имеют физическую природу. Для хемосорбции характерны значения $\Delta G_{\text{адс}}^0$ порядка -100 кДж/моль [239].

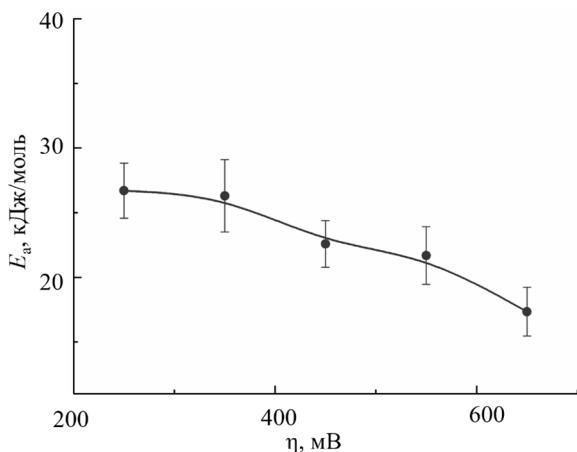


Рис. 4.9. Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса коррозии сплава АД31 от перенапряжения в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавлением 0,003 моль/дм³ NaVO₃

Таким образом, полученные результаты поляризационных измерений показывают, что NaVO₃ влияет на электрохимические процессы, протекающие при коррозии сплава в хлоридсодержащей среде. Принято считать, что по характеру защитного действия ингибитор может быть отнесен к анодному или катодному типу, если после добавления ингибитора в растворе наблюдается смещение бестокового потенциала более чем на 85 мВ по сравнению с раствором, не содержащим ингибитор [238, 240, 241].

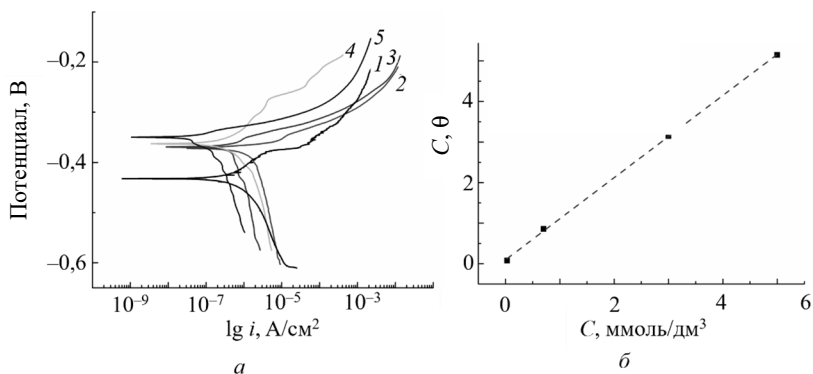


Рис. 4.10. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 в 0,05 М растворе хлорида натрия с различным содержанием NaVO_3 (а); адсорбционная изотерма Ленгмюра (б), построенная на основе анализа кривых (а). Концентрация NaVO_3 , ммоль/дм³: 1 – 0; 2 – 0,03; 3 – 0,7; 4 – 3; 5 – 5

Характер и параметры полученных поляризационных кривых (рис. 4.8, табл. 4.1) свидетельствуют о том, что для сплава АД31 ванадат действует как ингибитор смешанного типа. Адсорбированные соединения ванадия, вероятно, затрудняют протекание анодной реакции растворения металла, протекающей на активных участках микроструктуры сплава, таких как наноразмерные анодные частицы Mg_2Si и межфазные границы алюминиевая матрица – ИМЧ, а также замедляют катодный процесс восстановления кислорода на поверхности ИМЧ и пассивных участках матрицы сплава. Следовательно, ванадат-ионы не только замедляют скорость сплошной коррозии сплава, но и снижают его склонность к микрогальванической коррозии, обусловленной его гетерогенной структурой.

Спектры импеданса сплава АД31 в растворах хлорида натрия с добавлением ингибитора в виде диаграмм Найквиста и Боде представлены на рис. 4.11. В растворах с добавлением ингибитора на диаграммах Найквиста можно выделить две константы времени емкостного характера: одну в области высоких и средних, а вторую – в области низких частот (рис. 4.11, а). Сравнение диаграмм Найквиста в растворах без и с добавлением ингибитора показало, что в последних радиус спектров значительно больше. Это свидетельствует о защитном эффекте метаванадата натрия. Через 24 ч коррозионных испытаний радиус спектров возрастает, что свидетельствует об увеличении защитной способности ингибитора.

На диаграммах Бode (рис. 4.11, б) в растворах с добавлением ингибитора заметна широкая область емкостного сопротивления в диапазоне средних частот, что также является свидетельством увеличения коррозионной стойкости поверхности сплава [165]. Значения общего сопротивления поверхности в растворах с ингибитором примерно на 1,5 порядка выше, чем в растворах без добавления NaVO_3 . Увеличение общего сопротивления поверхности через 24 ч опыта связано с образованием на поверхности защитной пленки ингибитора.

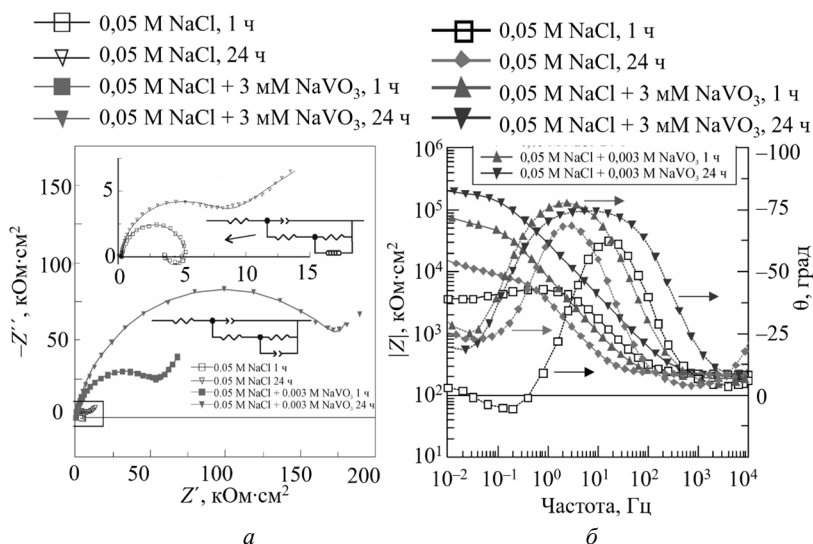


Рис. 4.11. Характерные спектры импеданса образцов сплава АД31 в виде диаграмм Наквиста (а) и Бode (б), полученные при выдерживании в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавлением 0,003 моль/дм³ метаванадата натрия в течение 1 и 24 ч. Спектры в растворах хлорида натрия без ингибитора показаны для сравнения. Символами представлены экспериментальные данные, линиями – результаты подбора параметров эквивалентных схем

Для количественного описания параметров полученных спектров использовалась эквивалентная схема с двумя константами времени, показанная на рис. 4.11, а. В данном случае контур R_1CPE_1 соответствует сопротивлению переноса заряда и элементу постоянной фазы ДЭС соответственно, а контур R_2CPE_2 описывает сопротивление и поведение элемента постоянной фазы адсорбированного на поверхности металла слоя ингибитора. Результаты подбора параметров представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Параметры элементов эквивалентных схем, описывающих спектры импеданса сплава АД31 в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавлением 0,003 моль/дм³ метаванадата натрия

Время, ч	R_s , Ом·см ²	R_1 , кОм·см ²	Y_1 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n_1	R_2 , кОм·см ²	Y_2 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ⁿ	n_2	IE, %
1	198 ± 17	66 ± 1	21 ± 8	0,94 ± 0,03	82 ± 1	510 ± 210	1,00 ± 0	99
24	230 ± 28	190 ± 10	5,5 ± 3,2	0,88 ± 0,08	160 ± 10	5,7 ± 2,1	0,98 ± 0,01	95

Анализ данных ЭИС показал, что в растворе с добавлением ингибитора наблюдается увеличение сопротивления переноса заряда, а также снижение константы элемента постоянной фазы. Результаты подтверждают адсорбцию ингибитора на поверхности изначально электрохимически активных участков поверхности сплава (катодных ИМЧ). Это приводит к образованию на поверхности защитной пленки, состоящей из ингибитора, продуктов коррозии и, возможно, продуктов их взаимодействия.

Защитный эффект на основе данных ЭИС рассчитывался по формуле [190]:

$$IE(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} 100\% = \left(1 - \frac{R_{ct}^0}{R_{ct}}\right) 100\%, \quad (4.15)$$

где R_{ct} и R_{ct}^0 – сопротивление переноса заряда соответственно в растворах с и без добавления ингибитора, Ом·см².

После 1 и 24 ч коррозионных испытаний защитный эффект ингибитора составил 99 и 95% соответственно.

4.5. Установление валентных форм, фазового и ионного состава соединений ванадия методами *in situ* и *ex situ* конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния в процессе ингибирования коррозии сплава АД31 в содержащих NaVO₃ нейтральных хлоридсодержащих средах

В научной литературе не представлено описание механизмов ингибирования коррозии магнийсодержащих сплавов алюминия ванадатами с позиции ионного и валентного состояния ингибитора при взаимодействии с поверхностью металла. Метод КСКР позволяет идентифицировать и охарактеризовать химическую природу ванадийсодержащих

частиц в водных растворах и на поверхности сплава алюминия [156, 162, 242–249]. Очевидным преимуществом данного метода является возможность получения спектров *in situ* непосредственно в коррозионной среде. Для установления механизма ингибирования коррозии сплава АД31 метаванадатом натрия методом *in situ* и *ex situ* КСКР проводились исследования по установлению валентных состояний ванадийсодержащих частиц, адсорбирующихся на поверхности сплава при его погружении в исследуемые растворы.

Точное соотношение пиков соединений ванадия на спектрах КСКР достаточно затруднительно, поскольку колебательные полосы в спектрах различных соединений ванадия располагаются в узком диапазоне рамановского сдвига, а также могут перекрываться. Идентификация пиков на полученных спектрах осуществлялась путем сравнения общего вида спектра, относительных интенсивностей и позиций пиков со спектрами, представленными в литературе (табл. 4.4), а также спектрами сравнения коммерчески доступных соединений ванадия в различных степенях окисления (с. о.) (табл. 4.4 и рис. 4.12).

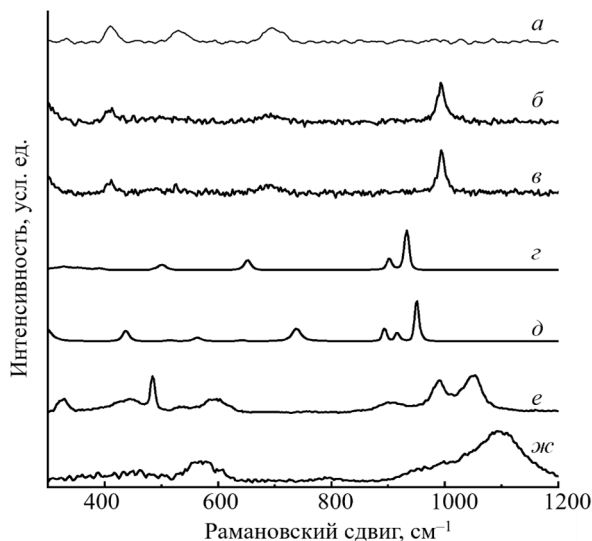


Рис. 4.12. Спектры КСКР кристаллических соединений ванадия в различных степенях окисления (указано в скобках):
 а – V_2O_3 (V^{+3}); б – V_2O_4 (V^{+4}); в – V_2O_5 (V^{+5}); г – NH_4VO_3 (V^{+5});
 д – $NaVO_3$ (V^{+5}) и растворов, содержащих ионы ванадия: е – $VO(SO_4)$ (V^{+4});
 жс – 0,05 М NaCl + 0,003 М $NaVO_3$ (V^{+5})

Таблица 4.4

**Положения основных пиков на спектрах комбинационного рассеяния
(см^{-1}) для соединений ванадия**

Формула	Агрегатное состояние*	Колебания V–O–V			Не указано**	Колебания V=O	Ссылка
		в симметричные	в асимметричные	δ			
Ванадий (III)							
V_2O_3	Тв.	–	–	–	995, 694, 530, 494, 410	–	рис. 4.12
V_2O_3	Тв.	–	–	–	589, 501, 412, 328, 295, 239, 213	–	[250]
V_2O_3	Тв.	–	–	–	595, 501, 327, 290, 234, 210	–	[251]
Ванадий (IV)							
VO_2	Тв.	–	–	–	993, 686, 410	–	рис. 4.12
VO_2	Тв.	–	–	–	612, 497, 392, 308, 221, 191, 142	–	[247]
VO^{2+}	Тв	–	–	–	650, 460, 310	1001, 972	[252]
VO^{2+}	Раств.	–	–	–	935	–	[253, 254]
VO^{2+}	Раств.	–	–	–	990, 904, 594, 537, 485, 445, 326	–	рис. 4.12
V_4O_9	Тв	1000	693	501, 258, 231	139, 119	–	[255]
Ванадий (V)							
V_2O_5	Тв.	–	–	–	994, 694, 526, 409	–	рис. 4.12
V_2O_5	Тв.	–	–	–	703, 527, 485, 405, 305, 283	997	[256]
V_2O_5	Тв.	–	–	–	920, 800, 600, 550	1028	[257]
NaVO_3	Тв.	–	–	–	950, 915, 893, 738, 563, 437, 294	–	рис. 4.12

Окончание табл. 4.4

Формула	Агрегатное состояние*	Колебания V–O–V				Колебания V=O	Ссылка
		в симметричные	в асимметричные	δ	Не указано**		
NH ₄ VO ₃	Тв.	–	–	–	932, 902, 738, 473	–	рис. 4.12
NH ₄ VO ₃	Тв.	647	496	260, 210	–	928, 898, 385	[258]
AlVO ₄	Тв.	986, 923	880, 893	414	–	1006	[259]
AlVO ₄	Тв.	–	–	–	991, 954, 926, 907, 853, 569, 406, 329,	1020	[260]
FeVO ₄	Тв.	–	–	–	969, 934, 899, 850, 738, 773, 663, 500,	–	[260]
MgV ₂ O ₆	Тв.	–	–	–	836, 730, 452, 265, 174	952	[261]
CaV ₂ O ₆	Тв.	537, 474, 359	886, 871, 750, 704	–	933	953	[262]
Mg ₃ V ₂ O ₈	Тв.	881, 861, 845, 826	517	349	273, 116	–	[263]
Mg ₄ V ₂ O ₉	Тв.	859, 823	–	337	272, 197, 142	–	[263]
Mg ₃ (VO ₄) ₂	Тв.	–	–	–	859, 834, 357, 284, 149	–	[260]
Cu ₃ (VO ₄) ₂	Тв.	–	–	–	867, 805, 368, 316	1020	[260]
NaVO ₃ (3 мМ)	Раств.	–	–	–	500–640 (ш), 900–1200 (ш)	–	рис. 4.12
(VO ₃) _n ⁿ⁻	Раств.	945	905	–	630, 540, 490, 330	–	[264]
(VO ₃) _n ⁿ⁻	Раств.	830	464	–	947, 840, 627, 475	988	[253]
V ₄ O ₁₂ ⁴⁻	Раств.	–	947	–	–	–	[242]
V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	Раств.	–	–	–	967, 835, 454	994	[253]
V ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	Раств.	–	–	–	967, 593, 315	995	[242]
HV ₁₀ O ₂₈ ⁶⁻	Раств.	–	–	–	835, 454	994	[253]

*Тв. – твердое соединение; Раств. – ионы в водном растворе.

**ш – широкий пик.

Для твердых оксидов ванадия (III, IV, V) получены спектры КР с интенсивными пиками в области 993–995, 686–694 и 410 см^{-1} (рис. 4.12, *а–в*). Для соединений ванадия в с. о. +5 (V^{+5}) характерные пики зафиксированы в позициях 932, 902, 738 и 437 см^{-1} на примере NH_4VO_3 (рис. 4.12, *з*). Для NaVO_3 (рис. 4.12, *д*) зафиксировано три интенсивных пика в диапазоне 950–893 см^{-1} и пики в 738 и 437 см^{-1} . Для кислого раствора VO_2SO_4 , в котором ванадий находится в с. о. +4 (V^{+4}), зафиксированы пики в областях рамановского сдвига 990, 904, 594, 537, 485, 445 и 326 см^{-1} (рис. 4.12, *е*). Для исследуемого раствора (0,05 М NaCl + 0,003 М NaVO_3) были зафиксированы только два широких пика в диапазоне 500–640 и 900–1200 см^{-1} (рис. 4.12, *ж*).

4.5.1. *In situ* КСКР-анализ соединений ванадия в процессе ингибирования коррозии сплава АД31 в содержащих NaVO_3 нейтральных хлоридсодержащих средах

Как следует из литературных данных, для сплава АА2024 [156, 162, 211], и подтверждается приведенными ранее в данной главе результатами для сплава АД31, эффективность ингибирования коррозии ванадатами непосредственно связана со структурой и количеством ИМЧ в структуре сплава. Соединения ванадия, вероятно, могут адсорбироваться на всей поверхности сплава, однако механизм ингибирования в основном обусловлен их взаимодействием с продуктами коррозии и поверхностью электрохимически активных участков сплава, таких как ИМЧ и межзеренные границы [37]. С учетом этого КСКР-карты поверхности снимались на участках поверхности сплава, содержащих макрометровые ИМЧ, которые по результатам SKPFM и ImEFM-измерений преимущественно имеют катодный характер. Пример такой области представлен на рис. 4.13. В данном случае образец был выдержан в 0,05 М растворе NaCl с добавлением 0,003 моль/ дм^3 NaVO_3 в течение 24 ч, после чего на поверхности заметны темно-зеленые агломераты адсорбированных ванадийсодержащих соединений (рис. 4.13).

После удаления адсорбированного слоя потоком воды на поверхности сплава заметна макрометровая ИМЧ (рис. 4.13). Это подтверждает селективность взаимодействия ванадат-ионов с поверхностью сплава и значительное влияние ее химического состава на

механизм ингибирования коррозии. Состав ИМЧ в ходе измерений методом КСКР не определялся, однако такие исследования детально описаны в главах 2, 3.

Оптические микрофотографии поверхности сплава, полученные в ходе измерений методом КСКР, особенно при *in situ* исследованиях, слегка размыты, что связано с функциональными ограничениями спектрометра. Изображения преимущественно использовались для отображения характера и расположения участков поверхности, которые были изучены в ходе анализа.

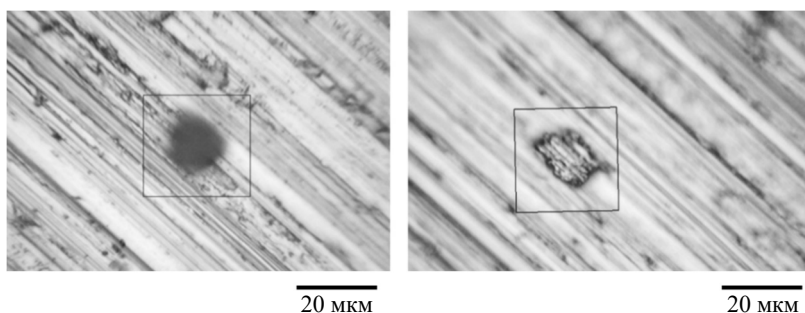


Рис. 4.13. Оптические микрофотографии участка поверхности сплава АД31 после выдерживания в растворе NaCl с добавлением ингибитора в течение 24 ч, иллюстрирующие типичные наблюдения при проведении КР-экспериментов

Для сопоставления результатов на первом этапе исследований проводился анализ поверхности образца сплава АД31, выдержанного в 0,05 М растворе NaCl без добавления ингибитора (рис. 4.14).

На поверхности образца были установлены два соединения. Спектр $\delta 1$ с пиком комбинационного рассеивания в области рамановского сдвига 782 см^{-1} был идентифицирован как сформировавшиеся на поверхности продукты коррозии в виде бемита AlOOH [265, 266]. На спектре $\delta 2$ присутствовал один интенсивный пик в области рамановского сдвига 523 см^{-1} , который, вероятно, обусловлен колебаниями связи Si–O или эвтектики Si–Al [267, 268]. На карте распределения сигнала КСКР видно (рис. 4.14, в), что данное соединение неравномерно распределено по поверхности сплава и, наиболее вероятно, представляет собой фазу в структуре катодной ИМЧ с высоким содержанием кремния.

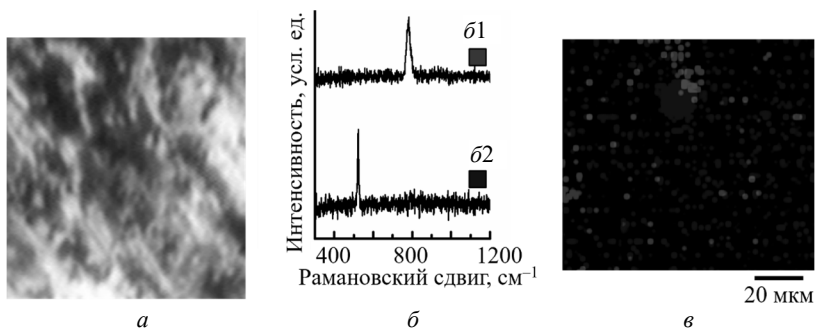


Рис. 4.14. *In situ* оптическая микрофотография поверхности сплава АД31 после 24 ч коррозионных испытаний в растворе NaCl без добавления ингибитора (а); спектры КР установленных на поверхности сплава соединений (б); карта поверхностного распределения компонентов на основе интерполяции их характерных спектров КР (в). Цвета на (в) соответствуют соединениям со спектрами КР, показанными на (б)

Результаты КСКР-измерений поверхности сплава после 1 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворе NaCl с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора NaVO_3 представлены на рис. 4.15. На поверхности сплава установлены два ванадийсодержащих соединения с характерными спектрами КР, представленными на рис 4.15, б.

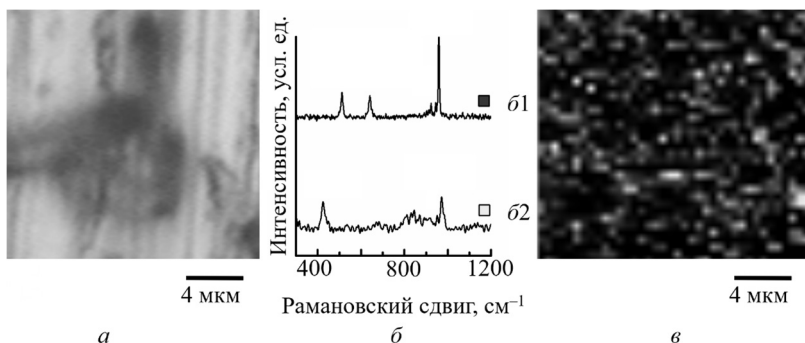


Рис. 4.15. *In situ* оптическая микрофотография поверхности сплава АД31 после 1 ч коррозионных испытаний в растворе NaCl с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора NaVO_3 (а); спектры КР установленных на поверхности сплава соединений ванадия (б); карта поверхностного распределения компонентов на основе интерполяции их характерных спектров КР (в). Цвета на (в) соответствуют соединениям со спектрами КР, показанными на (б)

На спектре б1 присутствуют несколько интенсивных пиков в области рамановского сдвига 959, 630 и 512 см^{-1} и пик меньшей интенсивности в 923 см^{-1} . Интенсивные пики в области 947–960 см^{-1} и слабый пик 630 см^{-1} описывают колебания связей V=O и V–O–V соответственно и характерны для полианионов ванадия V^{+5} , таких как $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ и $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$ [242, 243, 253]. Необходимо отметить, что ионная сила растворов оказывает влияние на положение пиков КР за счет стабилизации в растворе ионов с высокими отрицательными зарядами [245]. Таким образом, введение NaCl в растворы NaVO_3 может сместить равновесие соединений V^{5+} в сторону больших значений n в олигомерах $(\text{VO}_{3n})^{n-}$ [245], что, в свою очередь, приводит к смещению пиков на спектрах КР в область более высоких рамановских сдвигов [242]. Нестехиометрический состав и возможная структурная неупорядоченность адсорбированных соединений ванадия также может приводить к изменению положения пиков КР [255].

Спектр б2 имеет относительно невысокие значения отношения сигнал / шум с двумя интенсивными пиками в 978 и 420 см^{-1} . Подобный спектр характерен для восстановленных форм ванадийсодержащих катализаторов [246, 247, 257, 269–271], в которых наблюдается практически полное восстановление полисоединений ванадия, имеющих в структуре связи V–O–V, а возбуждение комбинационного рассеивания возможно только у терминальных двойных связей V=O [257]. Как правило, окислительно-восстановительные пары с переходом одного ($\text{V}^{+5}-\text{V}^{+4}$) и двух электронов ($\text{V}^{+5}-\text{V}^{+3}$) не дают регистрируемого КР-сигнала [257, 269]. Таким образом, наблюдаемые на спектре б2 пики наиболее вероятно соответствуют частично восстановленным соединениям V^{+5} . Определение точного состава и стехиометрии сформированных на поверхности сплава соединений ванадия достаточно затруднено [244], поэтому их состав выражался условной формулой VO_x .

Анализ КР-карты поверхности (рис. 4.15, в) показал, что восстановленные соединения ванадия неравномерно распределены по поверхности сплава. Соединение, отвечающее спектру б1, было обнаружено в области поверхности, определенной как ИМЧ (рис. 4.15, а), в то время как компонент со спектром б2 был практически равномерно распределен по поверхности образца. Это может свидетельствовать о том, что на первой стадии процесса ингибирования коррозии ванадат-ионы адсорбируются на поверхности

сплава, пассивируя ее, что подтверждается построенной изотермой Ленгмюра (рис. 4.10).

Через 6 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворе NaCl с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора NaVO₃ пленка адсорбированных ванадийсодержащих соединений имеет достаточно сложную структуру (рис. 4.16).

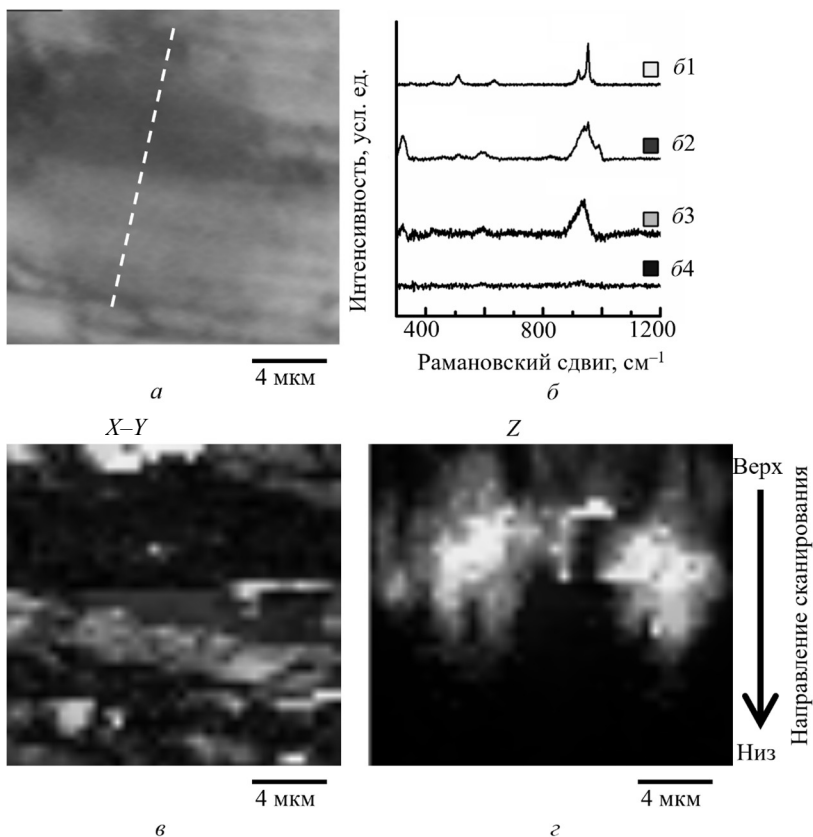


Рис. 4.16. *In situ* оптическая микрофотография поверхности сплава АД31 после 6 ч коррозионных испытаний в растворе NaCl с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора NaVO₃ (а); спектры КР установленных на поверхности сплава соединений ванадия (б); карты поверхностного (в) и вертикального (г) распределения компонентов на основе интерполяции их характерных спектров КР. Цвета на (в, г) соответствуют соединениям со спектрами КР, показанными на (б)

На оптических микрофотографиях поверхности сплава через 6 ч испытаний (рис. 4.16, *a*) установлено формирование адсорбированного слоя зелено-серого цвета. Такая окраска характерна для соединений ванадия (III, IV) и, видимо, обнаруженный агломерат соответствует продуктам восстановления ингибитора. Наиболее вероятно, что данный процесс протекает в области ИМЧ или структурного дефекта на поверхности сплава.

Полученный спектр $\delta 1$ (рис. 4.16, *б*) характеризуется пиком малой интенсивности в области рамановского сдвига 970 см^{-1} и двумя интенсивными пиками в 953 и 921 см^{-1} , а также широкими пиками с максимумом интенсивности в 633 , 510 и 243 см^{-1} . Относительная интенсивность пиков на спектре КР в области $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о вероятном присутствии смешанных соединений ванадия в анализируемой точке. Пик КР в области 970 см^{-1} соответствует растяжению связи $\text{V}=\text{O}$ и характерен для соединений ванадия V^{+4} [252]. Остальные установленные на спектре пики аналогичны пикам, полученным через 1 ч коррозионных испытаний (рис. 4.15, *б*, спектр $\delta 1$) и соответствуют соединениям V^{+5} ($\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$ и $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$) [242, 243].

Спектры КР $\delta 2$ и $\delta 3$ (рис. 4.16, *б*) подтверждают присутствие на поверхности полимеризованных соединений ванадия. Широкий пик в области $850\text{--}980 \text{ см}^{-1}$ характерен для двусосно разориентированных полимерных соединений ванадия [155, 156, 162, 248, 270, 272–274]. Плечо основного пика в области 990 см^{-1} (спектр $\delta 2$, рис. 4.16, *б*) показывает присутствие кристаллической фазы соединений ванадия на поверхности сплава [162, 244, 246, 255, 256, 260]. Этот пик в комбинации с широкими пиками в 594 , 320 и 185 см^{-1} был отнесен к кристаллическим полисоединениям ванадия V^{+4} , которые способны образовывать сшитые линейные структуры типа $(\text{V}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_n$ [255].

Остальные пики на спектрах аналогичны пикам на спектре $\delta 1$ и соответствуют соединениям V^{+5} . Отсутствие острых пиков на спектре $\delta 3$ свидетельствует о более высокой степени полимеризации соединений ванадия на данных участках поверхности по сравнению с участками, которым соответствует спектр $\delta 2$. Тем не менее точное установление степени окисления ванадия в данных полисоединениях методом КР представляется спорным [162]. Восстановление ионов V^{+5} до соединений V^{+4} приводит к образованию связей

$V^{+4}=O$, которые имеют меньшую чем связь $V^{+5}=O$ прочность. Ли и сотрудники [248] установили, что восстановление соединений ванадия V^{+5} до V^{+4} приводит к смещению на спектрах КР широкого пика наибольшей интенсивности в сторону меньших частот (рамановского сдвига). Исходя из этого можно сделать вывод, что смещение положения широкого пика КР максимальной интенсивности, отмеченное на спектре б3 (по сравнению со спектром б2), свидетельствует о большем содержании на данных участках поверхности сплава соединений в степени окисления ванадия +4 (V^{+4}).

КР-карта (рис. 4.16, в) показывает повышенное содержание восстановленных и полимеризованных форм соединений ванадия на участке поверхности, наиболее вероятно содержащем ИМЧ. Для установления механизма ингибирования были также сняты вертикальные (*z-scan*) профили КР по сечению через адсорбированные на поверхности металла ванадийсодержащие агломераты. *In situ* вертикальный профиль поверхности после 6 ч коррозионных испытаний представлен на рис. 4.16, г. Ванадийсодержащий адсорбированный слой толщиной порядка 6–8 мкм имеет слоистое строение. Полимеризованные формы V^{+4} (зеленый цвет на изображении) сконцентрированы в приэлектродном слое, в котором наблюдалось протекание процесса локальной коррозии в виде растворения металла матрицы. Верхний участок адсорбированного слоя преимущественно состоит из смеси полимеризованных соединений (красный цвет) с некоторым содержанием ионов $V_5O_{15}^{5-}$ (желтый цвет). Синий цвет соответствует поверхности сплава. Таким образом, полученные результаты показывают, что после 6 ч коррозионных испытаний на поверхности больших ИМЧ сформировался адсорбированный химически неоднородный слой ванадийсодержащих частиц, в котором преобладают полимеризованные соединения V^{+4} и V^{+5} . Присутствие полимеризованных соединений ванадия на поверхности сплава АД31 через 1 ч испытаний (рис. 4.15) не установлено.

Через 24 ч коррозионных испытаний на поверхности также был обнаружен слой ванадийсодержащих соединений темно-зеленого цвета, адсорбированный, вероятно, на поверхности ИМЧ (рис. 4.17).

Результаты КР-картографирования показали два характерных спектра в структуре адсорбированного слоя. В спектре б1, полученном на поверхности адсорбированного слоя (рис. 4.17, б), установлены

пики в области рамановского сдвига 944, 835, 695, 434 и 373 см^{-1} . Пики в 944 и 695 см^{-1} характерны для соединений V^{+5} [244, 246, 256, 270, 275], а пики 835, 434 и 373 см^{-1} – для соединений V^{+4} [244, 246, 247, 250].

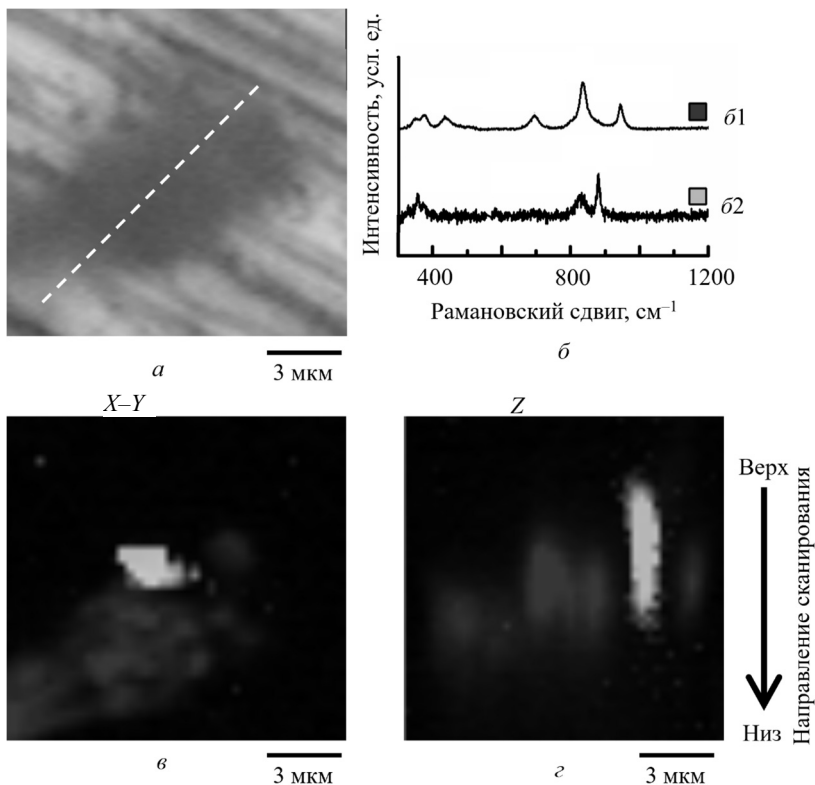


Рис. 4.17. *In situ* оптическая микрофотография поверхности сплава АД31 после 24 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворе NaCl с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора NaVO₃ (а); спектры КР установленных на поверхности сплава соединений ванадия (б); карты поверхностного (в) и вертикального (г) распределения компонентов на основе интерполяции их характерных спектров КР. Цвета на (в, г) соответствуют соединениям со спектрами КР, показанными на (б)

Таким образом, полученные результаты показывают формирование смешанных соединений $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}$ на поверхности больших

ИМЧ [244, 246, 270, 275]. Спектр б2 (рис. 4.17, б), полученный на небольшом (порядка 2 мкм) участке поверхности адсорбированных соединений ванадия (рис. 4.17, а), имеет пики в области 880 и 830 см^{-1} , характерные соответственно для симметричных и ассиметричных растягивающих колебаний полимерных тетраэдрически координированных ионов $(\text{VO}_4^{3-})_n$. Вместе с пиком в 355 см^{-1} , отвечающим симметричным δ -колебаниям иона VO_4^{3-} , характерного для полисоединений V^{+5} с Mg, эти колебания свидетельствуют об образовании на поверхности сплава в ходе коррозионных тестов соединений $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$ или $\text{Mg}_4\text{V}_2\text{O}_9$ [260, 263]. Форма пиков на спектрах, полученных через 24 ч коррозионных испытаний, также свидетельствует о формировании в адсорбированном слое кристаллической структуры [248].

Полученная КР-карта распределения компонентов по поверхности сплава показывает (рис. 4.17, в), что адсорбированный слой состоит преимущественно из смешанной фазы $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}$ с небольшим локальным внедрением соединения V–Mg. Анализ вертикального профиля поверхности (рис. 4.17, г) показал, что оба соединения распределены в пределах слоя. С увеличением толщины поверхностного ванадийсодержащего слоя наблюдалось его расслоение либо десорбция с поверхности сплава после достижения некоторой критической толщины. В таких случаях на вертикальных профилях в нижнем слое присутствовали полимерные соединения ванадия, а верхний слой состоял из смешанных фаз $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}$.

Таким образом, *in situ* исследования методом КР показали, что через 1 ч коррозионных испытаний на поверхности сплава в основном присутствуют адсорбированные соединения V^{+5} . Увеличение времени опытов приводит к постепенному восстановлению адсорбированных соединений ванадия с образованием поливанадатов $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}$ переменной валентности.

4.5.2. *Ex situ* КСКР-анализ состава ванадийсодержащих частиц в процессе ингибирования коррозии сплава АД31 в содержащих NaVO_3 нейтральных хлоридсодержащих средах

Результаты *ex situ* измерений методом КСКР, проведенных сразу же после извлечения образцов из растворов и через 24 ч их хранения на воздухе, показаны на рис. 4.18.

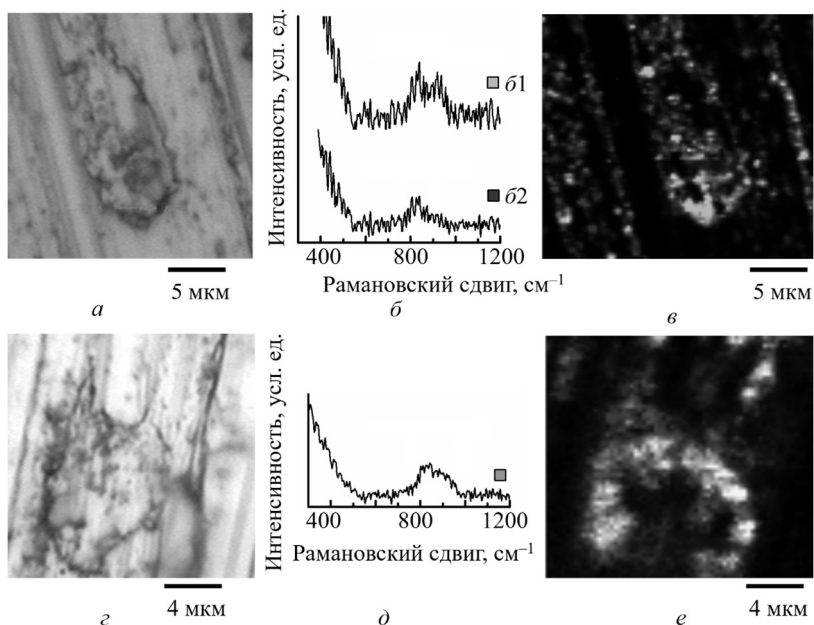


Рис. 4.18. *Ex situ* оптические микрофотографии поверхности сплава АД31 (*a*, *с*); спектры КР установленных на поверхности сплава соединений ванадия (*б*, *д*); карты поверхностного распределения компонентов на основе интерполяции их характерных спектров КР (*в*, *е*), полученные сразу же после извлечения из растворов (*а–в*) и через 24 ч выдерживания на воздухе (*с–е*). Цвета на (*в*, *е*) соответствуют соединениям со спектрами КР, показанным на (*б*, *д*).

Образцы предварительно выдерживались 24 ч в растворе NaCl с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора NaVO₃

На оптических микрофотографиях, полученных *ex situ*, отсутствуют адсорбированные ванадийсодержащие соединения темно-зеленого цвета, которые были установлены на поверхности во время *in situ* исследований (рис. 4.16 и 4.17), что свидетельствует об их удалении при промывке образцов деионизированной водой. После извлечения образцов из растворов в области макроразмерной ИМЧ были получены два спектра КР (рис. 4.18, *б*). Спектр *б1* имеет два характерных пика: широкий пик в области 840 см⁻¹, который соответствует полимеризованным формам ванадатов, и пик в области 935 см⁻¹, который идентифицирован как растягивающие колебания связи V⁺⁴=O [255]. Спектр *б2* имеет один широкий пик в 780–840 см⁻¹,

характерный для полимеризованных соединений ванадия преимущественно в степени окисления +5 (V^{+5}).

После 24 ч выдержки на воздухе на спектре присутствует только один широкий пик (рис. 4.18, *д*), соответствующий полимеризованным соединениям ванадия в степени окисления +5. Таким образом, *ex situ* измерения подтвердили, что на воздухе происходит окисление восстановленных форм соединений ванадия, адсорбированных на поверхности сплава при коррозионных тестах. Анализ КР-карт распределения ванадийсодержащих соединений по поверхности сплава показал, что данные соединения преимущественно адсорбированы на поверхности макроразмерных ИМЧ. Необходимо отметить, что адсорбированные ванадаты также обнаружены в поверхностных дефектах сплава, таких как полировальные полосы. Данные участки поверхности, как правило, являются зонами инициации коррозионного разрушения. Результаты экспериментов демонстрируют, что ванадат натрия позволяет обеспечить активную защиту сплава от коррозии за счет его адсорбции на поверхности таких областей, приводящей к их пассивации.

4.6. Установление химического состояния ванадия методом РФЭС в процессе ингибирования коррозии сплава АД31 в содержащих $NaVO_3$ нейтральных хлоридсодержащих средах

Исследования методом РФЭС проводились на образцах, выдержанных в 0,05 М NaCl с добавлением 0,003 моль/дм³ $NaVO_3$ в течение 6 ч. Для получения информации о валентных состояниях химических форм ванадия локальные РФЭС-спектры высокого разрешения были сняты в диапазоне энергий связи, соответствующих $Al2p^3$, $V2p^3$ и $O1s$. На рис. 4.19, *а, б* соответственно показаны РФЭС-спектры $V2p^3$, полученные на поверхности образца и глубине 8 нм. Спектр поверхности может быть разложен на два дублета пиков, причем ЭС основного компонента (517,2 эВ) соответствует ванадию в с. о. +5 [156, 168, 276, 277]. Пик меньшей интенсивности соответствует соединениям ванадия в с. о. +4. Относительное соотношение интенсивности пиков составляет 6,2 : 1,0.

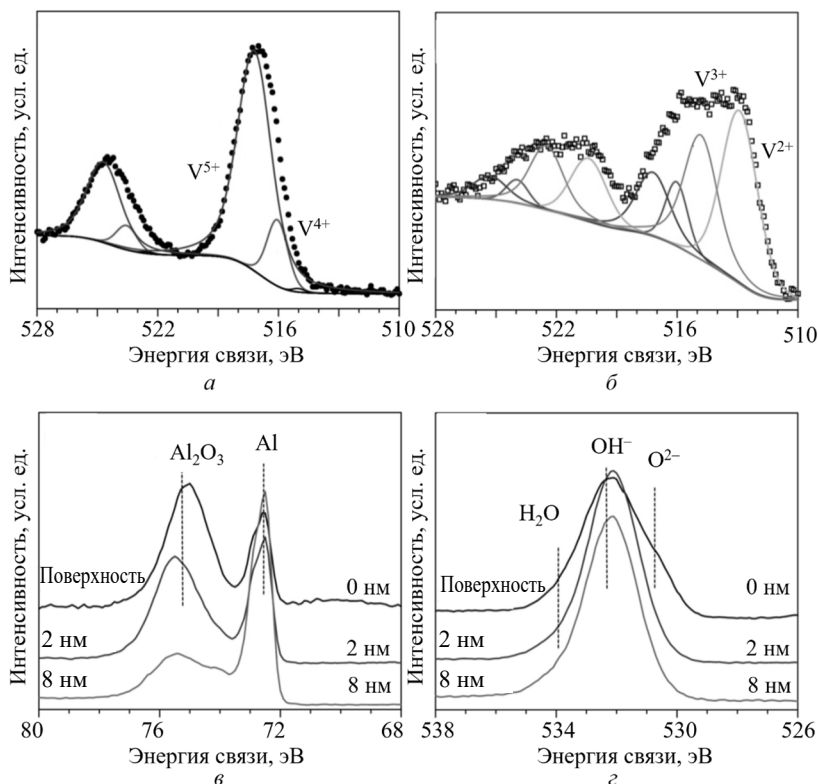


Рис. 4.19. Локальные РФЭС-спектры электронного состояния $V2p^3$ (а, б), $Al2p^3$ (в) и $O1s$ (г) поверхности сплава АД31. Образцы предварительно выдерживались 6 ч в 0,05 М растворе NaCl с добавлением 3 ммоль/дм³ ингибитора $NaVO_3$. Результаты деконволюции представлены сплошными линиями

В случае, когда РФЭС-спектры регистрировались на некоторой глубине относительно поверхности сплава, соединения ванадия в более высоких с. о. могут восстанавливаться до соединений в промежуточных с. о., что объясняется удалением атомов кислорода при травлении ионами аргона. Это затрудняет точное определение начальных валентных состояний ванадия в приповерхностных адсорбированных слоях ингибитора [246, 276]. Исходя из этого, пики соединений V^{2+} наиболее вероятно обусловлены травлением Ag^+ . Для соединений V^{3+} , к сожалению, невозможно точно установить, являются ли они продуктами восстановления соединений V^{5+} в ходе

взаимодействия с поверхностью сплава, как ожидалось из термодинамических расчетов (рис. 4.3), или же их появление обусловлено методикой получения спектра РФЭС.

Разложение спектра высокого разрешения для $Al2p^3$, представленного на рис. 4.19, в, проводилось для двух дублетов пиков, расположенных в областях, характерных для металлического алюминия (72,5 эВ) и Al_2O_3 ($75,0 \pm 0,2$ эВ). Установленные незначительные отклонения в значениях ЭС связаны с различиями проводимости и толщины оксидного слоя при изменении глубины сканирования [278, 279]. Спектры O1s показали присутствие в исследованных структурах трех различных химических форм кислорода, что характерно для тонких оксидных слоев на поверхности металлов [168, 280, 281]. Основной пик максимальной интенсивности в области СЭ 532,7 эВ соответствует кислороду гидроксогруппы OH^- , с возможным незначительным влиянием связи C–O, обусловленным контактом образца с воздухом. Данный пик, как правило, имеет сдвиг примерно +1,0 эВ относительно компонента кислорода O^{2-} в структуре оксидов [280, 282]. Последний пик, установленный при значительно более высоких СЭ порядка 534,4 эВ, соответствует кислороду хемисорбированных молекул воды [283]. Результаты деконволюции пиков на спектрах РФЭС сведены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Химический состав анализируемых поверхностных слоев (ат.%), определенный по результатам РФЭС высокого разрешения в области ЭС для фотопиков $Al2p^3$, $V2p^3$ and O1s. Образцы были предварительно выдержаны в течение 6 ч в 0,05 М растворе NaCl с добавлением 0,003 моль/дм³ $NaVO_3$

Анализируемый пик	Химическое состояние	ЭС, эВ	Глубина травления Ag^+ , нм				
			поверхность	2	4	6	8
$Al2p^3$	Al^0	72,5	7,1	16,2	31,7	39,1	42,7
	Al_2O_3	75,0	25,2	34,0	30,3	29,1	28,6
$V2p^3$	V (V)	517,2	5,2	2,2	1,6	1,3	1,1
	V (IV)	516,0	0,8	–*	–*	–*	–*
O1s	O^{2-}	531,7	31,4	30,0	21,5	18,0	15,6
	OH^-	532,7	28,1	15,0	12,3	10,6	10,5
	H_2O	534,3	2,2	2,6	2,5	1,9	1,5

* Из-за восстановления соединений ванадия в процессе травления Ag^+ точное определение ионных форм при сканировании невозможно.

Анализ показывает, что адсорбированный слой соединений ванадия состоит из частично гидратированных соединений, а количество хемисорбированной воды достаточно мало, что свидетельствует о незначительной коррозии сплава в присутствии ванадатов [168, 280].

Таким образом, проведенный РФЭС-анализ также показал присутствие на поверхности сплава АД31 адсорбированных соединений ванадия в различных валентных состояниях, что подтверждает данные КСКР-исследований.

4.7. Механизм ингибирования ванадатом натрия коррозии сплава АД31 в нейтральных хлоридсодержащих средах

На основании полученных данных предложен механизм ингибирования коррозии сплава АД31 в нейтральных хлоридсодержащих средах растворимыми ванадатами.

Механизм ингибирования коррозии оксоанионами $Me^{n+}O_4^{n-8}$ ($Me = Cr, Mo, Mn$ и V), как правило, протекает через стадию восстановления начальных ионов ингибитора на поверхности металла, что приводит к формированию защитной пленки малорастворимых оксидов и/или гидроксидов [65, 106, 142, 284, 285]. Исследования, приведенные в главе 4, показали, что метаванадат натрия относится к ингибиторам смешанного типа, т. е. ингибирует как катодный, так и анодный процесс. Анодное ингибирование заключается в увеличении значений потенциала питтингообразования за счет адсорбции соединений ванадия на поверхности сплава и, по всей видимости, не зависит от присутствия в растворе кислорода. Таким образом, механизм анодного ингибирования коррозии сплавов алюминия ванадатом натрия обладает преимуществом по сравнению с другими анодными ингибиторами, например силикатами и молибдатами, и схож с механизмом для хроматов. С другой стороны, катодное действие ингибитора заключается в подавлении реакции восстановления кислорода на поверхности катодных ИМЧ сплава. Известно, что в деаэрированных растворах ванадаты и молибдаты не обеспечивают катодного защитного действия [106, 158, 161]. Следовательно, растворенный в воде кислород оказывает ключевое воздействие на процесс катодного ингибирования. В этом случае

вероятен многостадийный механизм ингибирования, включающий окисление первоначально восстановленных соединений ванадия. Такое допущение хорошо согласуется с механизмом действия катализаторов на основе соединений ванадия V^{+5} . Их каталитическая активность основана на восстановлении молекулярного кислорода O_2 и окислительно-восстановительном переходе катализатора из состояния $+5$ в $+4$ или $+3$, а затем обратно в $+5$ в каталитическом цикле [243, 257, 259, 261, 269, 270]. Подобный механизм был предложен для описания ингибирования коррозии сплава АА2024 [156].

ЯМР-анализ 0,003 М раствора $NaVO_3$ показал присутствие в растворе только тетраэдрически координированных ионов ванадия в степени окисления $+5$. Таким образом, можно сделать вывод, что оксоанионы ванадия, имеющие тетраэдрическое строение, определяют ингибирующий эффект метаванадата натрия в нейтральных средах. Результаты КСКР- и РФЭС-анализа показывают, что в механизме ингибирования присутствует несколько стадий, а ингибирующее действие ванадата натрия в значительной степени определяется микроструктурой сплава, особенно наличием и электрохимическими свойствами макроразмерных ИМЧ. Предложенные стадии ингибирования и формирования защитных пленок схематически показаны на рис. 4.20.

При погружении в коррозионно-активную среду (0,05 М раствор $NaCl$) алюминий самопроизвольно окисляется с образованием тонкой оксидной пленки по реакции



Тем не менее наличие в структуре большого числа ИМЧ и значительного количества дефектов в оксидной пленке на границах контакта алюминиевая матрица – ИМЧ приводит к быстрому развитию локальной коррозии (рис. 4.20, *а*) [37, 223], что обуславливает описанные в главе 4 результаты коррозионных тестов.

В случае растворов, содержащих ингибитор метаванадат натрия, при погружении сплава АД31 в раствор на его поверхности происходит начальная адсорбция растворенных тетраэдрически координированных ионов V^{+5} (рис. 4.20, *б*). Это подтверждено результатами КР через 1 ч коррозионных испытаний (рис. 4.16, *в*). Изоэлектрическая точка естественной оксидной пленки Al_2O_3 на поверхности сплава соответствует значению 9,5 [25]. Это означает, что при исследуемых значениях рН раствора (≈ 6) поверхность

сплава в нем будет иметь избыточный положительный заряд, что с позиции электростатики благоприятствует адсорбции ванадат-анионов на поверхности сплава.

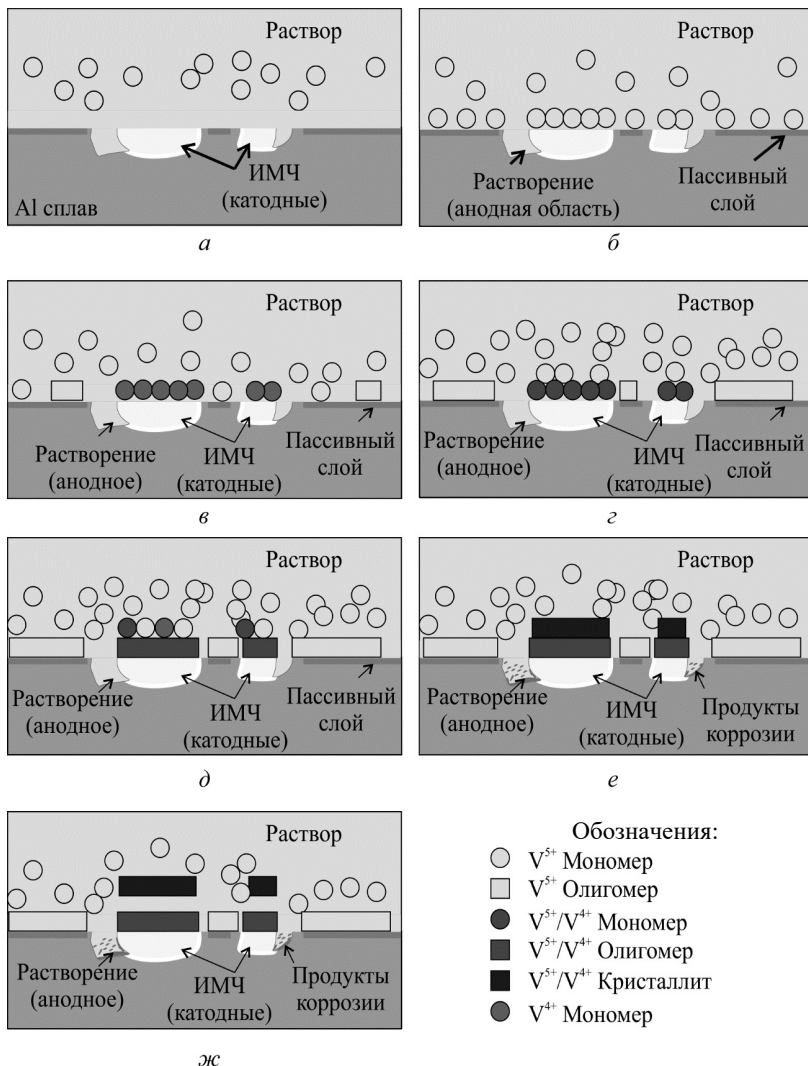
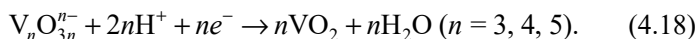
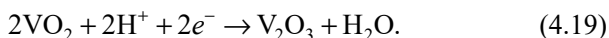


Рис. 4.20. Схематическое изображение ингибирования процесса коррозии сплава АД31 растворимыми ванадатами в нейтральной хлоридсодержащей среде

Ванадат-анионы являются достаточно сильными окислителями, поэтому на второй стадии ингибирования адсорбированные ионы V^{+5} на поверхности сплава восстанавливаются до соединений V^{+4} (рис. 4.20, *в*), особенно на участках локального подкисления раствора, по следующим реакциям:



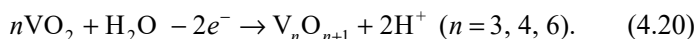
Образующиеся соединения V^{+4} в растворе могут электрохимически восстанавливаться до соединений V^{+3} :



Сплав АД31 содержит большое количество микрометровых ИМЧ катодного характера и нанометровых ИМЧ, имеющих анодный характер относительно алюминиевой матрицы (глава 2). ИМЧ катодного типа благодаря своим электрохимическим свойствам являются предпочтительными участками протекания реакций восстановления. При этом с учетом геометрического фактора в теории коррозии предпочтительно протекание реакций на поверхности ИМЧ большего размера [196]. По границам раздела фаз может наблюдаться локальное уменьшение значений pH вследствие их подверженности анодному растворению [37, 223], что приводит к образованию ионов H^+ в этом процессе. Таким образом, ИМЧ большого размера могут также быть центрами электрохимического восстановления ионов ванадия в высоких с. о. Локальная микрогальваническая коррозия по границам макроразмерных ИМЧ приводит к накоплению восстановленных форм соединений ванадия в промежуточных с. о. на поверхности и вокруг данных ИМЧ (рис. 4.20, *в*). При условии присутствия в растворах растворенного кислорода (отсутствие деаэрации), восстановленные формы соединения ванадия в с. о. +3 (V^{+3}) самопроизвольно окисляются до соединений V^{+4} , присутствие которых на поверхности установлено методами КСКР и РФЭС. Процесс также возможен по реакции конпропорционирования, протекающей по схеме $V^{+3} + V^{+5} \rightarrow V^{+4}$. В водных растворах молекулы воды вызывают структурные изменения адсорбированных соединений ванадия, что приводит к образованию гидратированных псевдооктаэдрически координированных комплексных ионов [286–288].

Адсорбированные на поверхности ИМЧ монованадаты V^{+5} были обнаружены методом КР при *in situ* анализе через 1 ч коррозионных испытаний, что свидетельствует об относительно медленной кинетике начальной стадии восстановления по реакциям (4.2)–(4.4). Тем не менее адсорбированные ионы V^{+5} обеспечивают снижение скорости коррозии уже в первые минуты опыта, вероятно, из-за их ингибирующего воздействия на активные участки поверхности, т. е. микрогальванические пары, обусловленные присутствием ИМЧ.

Результаты КР-измерений свидетельствуют о том, что в механизме ингибирования присутствует вторая стадия, которая включает окисление восстановленных форм ванадия с образованием смешанных валентных фаз. Процесс протекает параллельно с катодным восстановлением кислорода (реакция 1.5):



Несколько смешанных оксидных фаз, например V_3O_7 , V_4O_9 или V_6O_{13} , с различным соотношением форм V^{+5}/V^{+4} могут образовываться по схеме (4.5) [244, 289]. Результаты КР- и РФЭС-исследований подтвердили формирование ванадийсодержащих смешанных валентных фаз нестехиометрического состава в ходе процесса коррозии сплава АД31. Поскольку окислительно-восстановительные процессы с участием соединений ванадия протекают на поверхности сплава в области ИМЧ и границ матрица – ИМЧ, микроструктура сплава оказывает значительное влияние на процесс ингибирования.

Как показывают термодинамические расчеты (рис. 4.3), локальное подкисление из-за образования ионов H^+ на участках коррозионного разрушения приводит к полимеризации адсорбированных ванадатов и, как следствие, образованию олигомеров соединений V^{+5} $\{[VO(OH)_3(H_2O)_2]\}_n$ и V^{+4} $\{[VO(OH)_2(H_2O)_3]\}_m$ [224, 228, 232].

С увеличением степени олигомеризации наблюдается конденсация и локальное насыщение поверхности сплава соединениями ванадия. Это, в свою очередь, вызывает увеличение толщины адсорбированной пленки ванадатов и в конечном итоге образование кристаллических гидратированных соединений ванадия в различных с. о. (рис. 4.20, е). Формирование такой «слоистой» структуры было установлено при *in situ* КР сканированиях уже через 6 ч

коррозионных исследований (рис. 4.16). С увеличением толщины адсорбированной пленки наблюдалось ее разрушение предположительно по границе раздела фаз аморфного и кристаллического слоев (рис. 4.20, *д*). Данное явление подтверждается результатами КР-сканирований через 24 ч испытаний. Такие толстые пленки продуктов окисления-восстановления ингибитора за счет своей малой адсорбции к поверхности сплава не могут обеспечить длительную антикоррозионную защиту, что согласуется с результатами весовых испытаний. Таким образом, полученные результаты показывают, что наибольшее влияние на защитный эффект ингибитора оказывает его начальная адсорбция на поверхности сплава и формирование полимеризованных соединений ванадия.

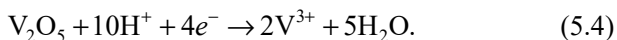
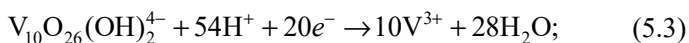
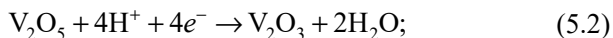
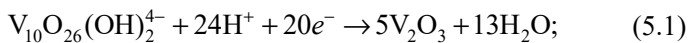
Результаты КР-картографирования показали, что формирование таких толстых ванадийсодержащих пленок происходит селективно только на поверхности макроразмерных, вероятно катодных, ИМЧ. Данные участки по своим электрохимическим свойствам представляют локальные катоды [106], ускоряя восстановление соединений ванадия. Однако необходимо отметить, что достаточно вероятным является формирование очень тонкой пленки адсорбированных соединений V^{+5} на поверхности алюминиевой матрицы сплава АД31, что подтверждается изотермой адсорбции Ленгмюра и данными КР-исследований через 1 ч коррозионных испытаний. Высокие значения защитного эффекта, полученные в ходе электрохимических исследований, также подтверждают выдвинутое предположение. Малые значения изоэлектрической точки соединений ванадия V^{+5} ($\approx 2,3$) [290] лимитируют дальнейшую адсорбцию на их поверхности, а малая каталитическая активность оксида алюминия делает маловероятным возможное восстановление адсорбированных соединений V^{+5} . Это также подчеркивает важную роль наличия и электрохимических характеристик ИМЧ в структуре сплава на эффективность ингибирования ванадатом натрия.

5. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В КИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ВАНАДАТОВ НАТРИЯ

5.1. Коррозионное поведение сплава АД31 в кислых хлоридсодержащих средах в присутствии метаванадата натрия

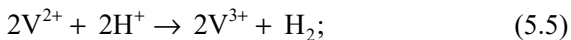
Корректировка начальных значений pH рабочих растворов до pH 3 проводилась раствором азотной кислоты HNO_3 для снижения влияния на содержание в растворе коррозионно-активных компонентов, таких как хлорид-ионы. Как показано в подразделе 4.1, в 0,05 М растворах хлорида натрия, содержащих 0,003 моль/дм³ метаванадата натрия с pH 3, преимущественной формой существования являются октаэдрически координированные декаванадат-анионы $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$, окрашивающие растворы в желто-оранжевый цвет. При pH менее 3 декаванадаты переходят в гидратированный оксид ванадия (V) $\text{VO}(\text{OH})_3$, который при дальнейшем снижении pH может переходить в безводный V_2O_5 , а также катион VO_2^+ .

При погружении в исследуемый раствор образца сплава АД31 на границе раздела фаз электрод – электролит устанавливается значение бестокового потенциала $-0,219$ В, при котором адсорбированные на поверхности ванадат-ионы могут восстанавливаться до соединений V^{3+} по следующим схемам [232]:



Кроме того, согласно фазовой диаграмме при стационарном потенциале $-0,219$ В возможно образование соединений V^{2+} , которые ввиду их высокой восстановительной активности ($E_{\text{V}^{2+}/\text{V}}^\circ = -1,186$ В)

в растворах, не содержащих комплексообразователей, неустойчивы и окисляются растворенным кислородом, ионами водорода и молекулами воды:

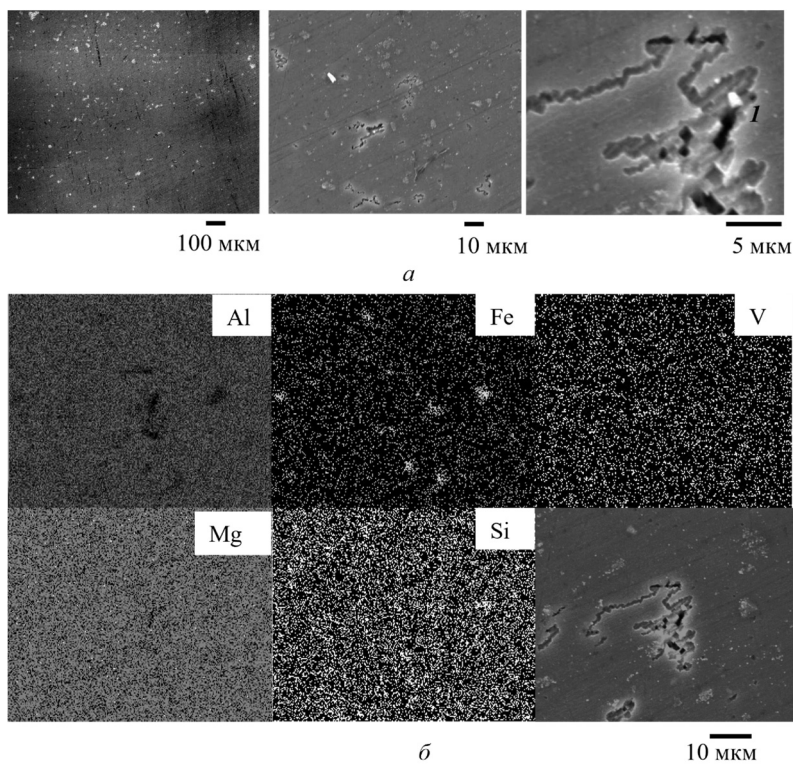


Соли V^{3+} могут подвергаться гидролизу с образованием VOH^{2+} и $V(OH)_2^+$. Кроме того, в недеаэрируемых растворах соединения V^{3+} неустойчивы и окисляются с образованием соединений $V(IV)$ [232].

Микрофотографии и результаты энергодисперсионного анализа поверхности сплава АД31 после выдерживания в 0,05 М растворе NaCl (рН 3) в течение 24 ч представлены на рис. 5.1.

При отсутствии в исследуемых электролитах соединений ванадия на поверхности образца образуется большое число глубоких локальных очагов язвенной коррозии. Очаги большего размера преимущественно сконцентрированы вокруг ИМЧ (рис. 5.1, *а*, точка 1). Для установления состава ИМЧ проводилось энергодисперсионное картографирование участка поверхности с очагом язвенной коррозии. Полученные энергодисперсионные карты (рис. 5.1, *б*) и элементный анализ поверхности (рис. 5.1, *в*) показывают, что ИМЧ в области локальных коррозионных повреждений в основном состоит из железа и кремния с незначительной примесью меди и магния. Это хорошо согласуется с данными, описанными ранее для нейтральных растворов. В данном случае коррозия преимущественно протекает за счет растворения алюминиевой матрицы на границе раздела фаз алюминий – ИМЧ [56, 291]. Частичное разрушение ИМЧ также возможно за счет ионизации ее активного компонента (Mg) при контакте с кислой средой [37, 53].

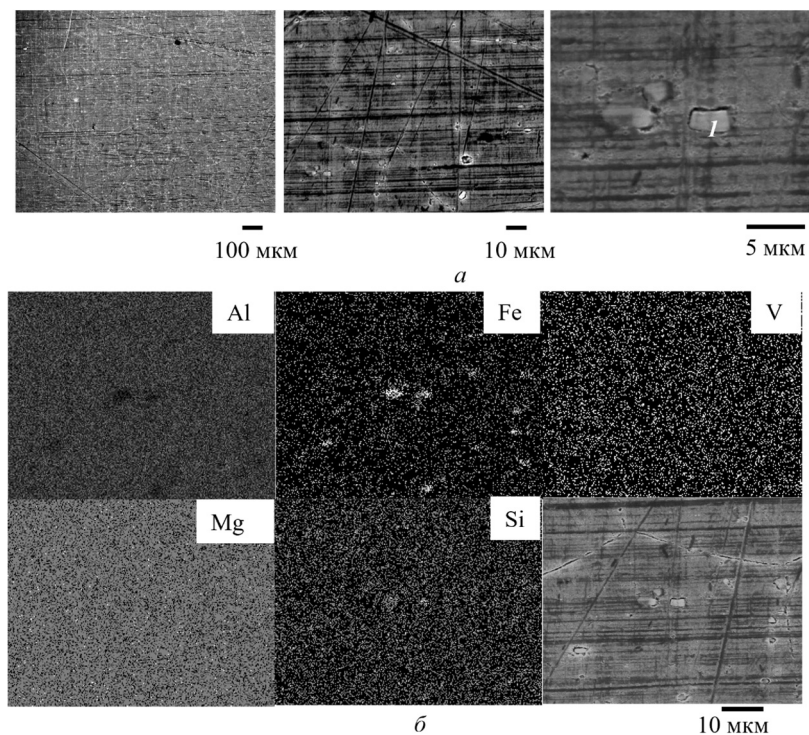
При введении в коррозионную среду ванадата натрия наблюдается изменение характера коррозионных процессов, протекающих на поверхности сплава (рис. 5.2, *а*). Число очагов питтинговой коррозии существенно снижается, а разрушение алюминиевой матрицы в основном происходит по границам зерен. Межкристаллитная коррозия сплавов Al–Mg–Si в кислых средах, как правило, обусловлена селективным растворением магния [53, 291]. На границе раздела фаз алюминиевая матрица – ИМЧ коррозионные поражения в исследуемом растворе (рис. 5.2, *а*) значительно меньше, чем в отсутствие ванадата (рис. 5.1, *а*).



Элементы	Состав, мас. %	
	Поверхность	Точка 1
Al	97,8	87,6
Mg	0,6	0,2
Si	0,4	3,4
Fe	0,5	8,1
Cu	0,7	0,7
V	–	–
Всего	100,0	100,0

в

Рис. 5.1. Микрофотографии (а); энергодисперсионные карты (б) и результаты EDX анализа (в) поверхности сплава АД31 после выдерживания в 0,05 М растворе NaCl (рН 3) в течение 24 ч



Элементы	Состав, мас. %	
	Поверхность	Точка 1
Al	98,3	83,8
Mg	0,8	0,3
Si	0,2	4,5
Fe	0,3	10,8
Cu	0,2	0,2
V	0,3	0,4
Всего	100,0	100,0

в

Рис. 5.2. Микрофотографии (а); энергодисперсионные карты (б) и результаты EDX анализа (в) поверхности сплава АД31 после выдерживания в 0,05 М растворе NaCl (рН 3) с добавкой 3 ммоль/дм³ NaVO₃ в течение 24 ч

Как видно из данных энергодисперсионного анализа (рис. 5.2, *в*), общее содержание ванадия на поверхности образца составляет 0,28, а на поверхности ИМЧ – 0,44 мас. %. Энергодисперсионные карты (рис. 5.2, *б*) и элементный состав поверхности (рис. 5.2, *в*) позволяют утверждать, что адсорбция ванадийсодержащих соединений происходит преимущественно на катодных участках сплава. Это согласуется с данными, полученными в нейтральной среде. Кроме того, в ванадийсодержащих растворах на поверхности образца наблюдается увеличение общего содержания Mg, что свидетельствует о снижении скорости его селективного растворения в этих средах.

Весовые показатели коррозии алюминиевого сплава АД31, рассчитанные при выдерживании образцов в кислых хлоридсодержащих средах, представлены на рис. 5.3.

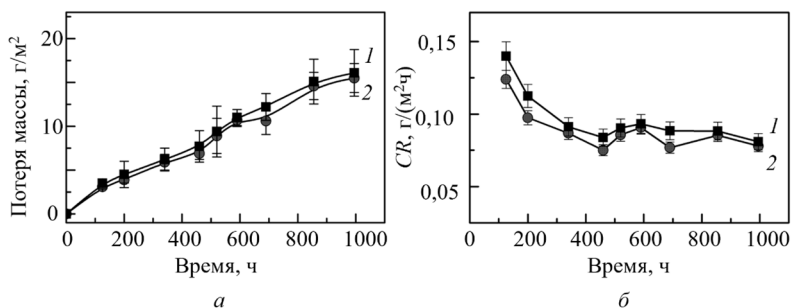


Рис. 5.3. Весовые показатели коррозии (*а*) и динамика изменения скорости коррозии (*б*) сплава АД31 в NaCl (pH 3) без (кривая 1) и с добавкой 3 ммоль/дм³ NaVO₃ (кривая 2)

В исследуемых средах динамика потери массы образцов имеет зависимость, близкую к линейной (рис. 5.3, *а*). В течение первых 300–350 ч испытаний наблюдается снижение общей скорости коррозии сплава, обусловленное, вероятно, селективным растворением более электрохимически активных составляющих сплава и накоплением на его поверхности более электроположительных компонентов. При дальнейшем увеличении времени выдержки образцов в 0,05 М NaCl скорость коррозии меняется незначительно (рис. 5.3, *б*). Наличие пиков на зависимости $CR = f(t)$ можно объяснить периодическим изменением поверхностной концентрации компонентов сплава за счет их селективного растворения.

Введение в раствор ванадата натрия не оказывает существенного влияния на потерю массы, а соответственно, и на скорость коррозии сплава. Защитный эффект, рассчитанный по формуле (4.12), снижается с увеличением продолжительности опытов от 10% после 24 ч до $\approx 4\%$ после 1000 ч коррозионных испытаний (рис. 5.3).

Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 в исследуемых растворах представлены на рис. 5.4. Введение в электролит ванадата натрия приводит к смещению бестокового потенциала в катодную область от -478 до -519 мВ. Катодные ветви поляризационных кривых соответствуют процессу восстановления водорода, линейны в широкой области потенциалов и имеют тафелевский наклон $-170,9$ и $-160,5$ мВ в растворах без и с добавлением ингибитора соответственно, что объясняется снижением скорости катодной реакции при адсорбции соединений ванадия на поверхности сплава.

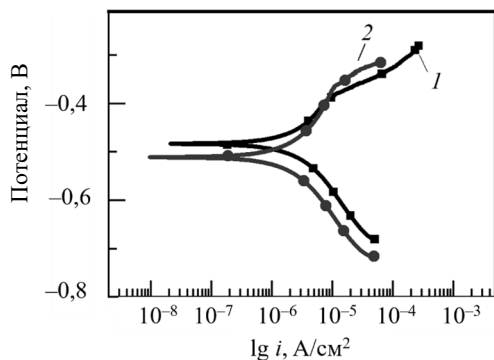
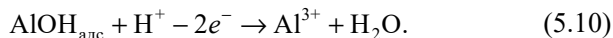
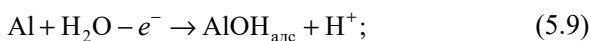


Рис. 5.4. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 после выдерживания в растворах NaCl (pH 3) без (кривая 1) и с добавкой $3 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ NaVO}_3$ (кривая 2) в течение 24 ч

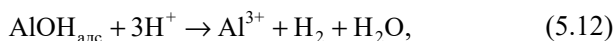
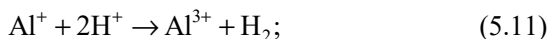
На анодных ветвях поляризационных кривых можно выделить два участка с различными угловыми коэффициентами, что свидетельствует о стадийности процесса анодного растворения образца. В кислых средах ионизация Al может протекать в две стадии с отщеплением сначала одного, а затем двух электронов по следующему механизму [292, 293]:



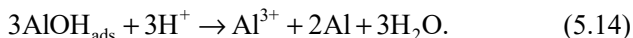
Учитывая, что значения рН в приэлектродной области и объеме электролита могут существенно отличаться [37], процесс ионизации Al может протекать через стадию образования адсорбированного гидроксида $\text{AlOH}_{\text{адс}}$ [292–294]:



Кроме того, ввиду своей высокой восстановительной способности $\text{AlOH}_{\text{адс}}$ и ионы Al^+ могут окисляться компонентами раствора:



а также вступать в реакции диспропорционирования [293]:



Углы наклона анодных ветвей поляризационных кривых в области потенциалов, близкой к стационарному, составляют 140,5 и 217,1 мВ, а потенциалы питтингообразования – (–396) и (–363) мВ в растворах без и с добавлением ванадата натрия соответственно (рис. 5.3). При добавлении ванадата натрия в электролит плотность тока коррозии $i_{\text{корр}}$ снижается с 2,28 до 2,12 мкА/см², при этом защитный эффект, рассчитанный по формуле (4.13), равен 7%.

Определение эффективной энергии активации анодного процесса в кислой среде показало (рис. 5.5), что в растворе без ингибитора в интервале поляризаций 200–450 мВ процесс протекает в области электрохимической кинетики, а E_a составляет 74,6–40,2 кДж/моль.

При больших перенапряжениях процесс протекает с лимитирующей стадией диффузии. В кислом растворе хлорида натрия с добавлением метаванадата натрия во всем исследованном диапазоне перенапряжений процесс контролируется диффузией, а значения E_a составляют 17,2–11,5 кДж/моль.

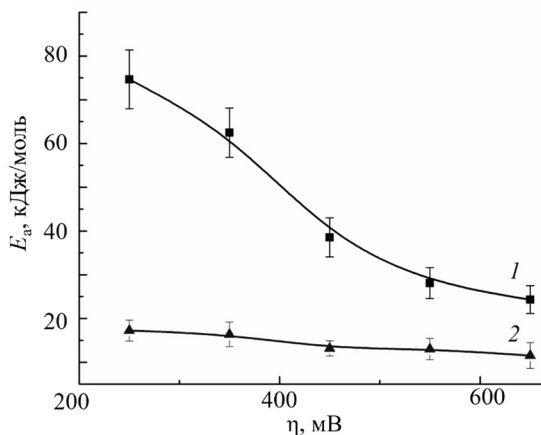


Рис. 5.5. Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса коррозии сплава АД31 от перенапряжения в растворе хлорида натрия (рН 3) без (1) и с добавлением $0,003 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaVO}_3$ (2)

Результаты импедансной спектроскопии сплава АД31 в исследуемых растворах в виде диаграмм Найквиста представлены на рис. 5.6, а. На спектре импеданса, полученном после выдерживания образца в кислом растворе NaCl в течение 1 и 24 ч, можно выделить две временные константы. В области высоких и средних частот диаграммы Найквиста имеют вид полуокружности, что характерно для электрохимических процессов с лимитирующей стадией переноса заряда, протекающих по схемам (5.7)–(5.10). В области низких частот на диаграммах присутствует индукционная петля, свидетельствующая о протекании процессов активного растворения сплава преимущественно на границах раздела фаз алюминиевая матрица – ИМЧ (рис. 5.1) и дефектных участках оксидной пленки. Индукционный характер спектра объясняется релаксацией фарадеевского процесса ионизации алюминия и наличием в механизме адсорбции продуктов коррозии двух неравновесных стадий [218]. Образующиеся частицы преимущественно накапливаются на локальных анодных участках поверхности, что приводит к увеличению индуктивности на границе раздела фаз сплав – электролит.

В растворах, содержащих NaVO_3 , на диаграммах Найквиста можно выделить одну временную константу, что, как указано

выше, характерно для процессов, протекающих в кинетической области. Отсутствие индукционных петель в области низких частот на полученных спектрах свидетельствует о подавлении процесса коррозии сплава в присутствии ванадатов.

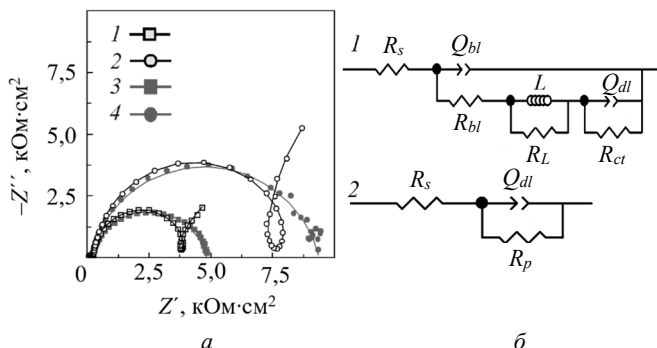


Рис. 5.6. Спектры импеданса образцов сплава АД31 в виде диаграмм Найквиста после выдерживания в течение 1 (кривые 1, 3) и 24 ч (кривые 2, 4) в 0,05 М растворах NaCl без (кривые 1, 2) и с добавкой 3 ммоль/дм³ NaVO₃ (кривые 3, 4) при pH 3 (а); эквивалентные схемы, использовавшиеся для интерпретации спектров импеданса (б). Символами обозначены экспериментальные данные, линиями – результаты подбора параметров эквивалентных схем

При увеличении времени выдержки образцов в исследуемых растворах от 1 до 24 ч наблюдается увеличение радиуса спектров, а соответственно, и общего сопротивления поверхности образцов.

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовали эквивалентные схемы, представленные на рис. 5.6, б. Схема 1 описывает спектры, полученные в растворах без ингибитора, а схема 2 – в присутствии NaVO₃. По аналогии с описанными ранее измерениями в нейтральных растворах, в случае кислых сред в предложенных схемах вместо элемента конденсатора C использовался элемент постоянной фазы Q . В схемах R_s соответствует сопротивлению растворов; Q_{bl} и R_{bl} – емкости и сопротивлению барьерного слоя; L и R_L – параметрам индукционного процесса; Q_{dl} и R_{ct} – емкости двойного электрического слоя и сопротивлению переноса заряда соответственно; R_p – поляризационному сопротивлению. Результаты подбора параметров эквивалентных

схем представлены в табл. 5.1. Поскольку для описания спектров импеданса использовались различные эквивалентные схемы, прямое сравнение их параметров некорректно. Для расчета защитного эффекта ванадата натрия предполагали, что поляризационное сопротивление R_p в схеме 1 можно рассчитать по следующей формуле [295]:

$$R_p = R_{bl} + R_L + R_{ct}. \quad (5.15)$$

Защитный эффект ванадата натрия, рассчитанный на основе измерений импеданса по формуле (4.15), составляет 8,6 и 8,2% соответственно после выдержки образцов сплава в коррозионных средах в течение 1 и 24 ч.

Ex situ КР-анализ показал (рис. 5.7), что на поверхности сплава присутствуют адсорбированные декаванадат-ионы. На полученном спектре присутствуют интенсивные пики в области рамановского сдвига 995, 939 и 644 см^{-1} , соответствующие декаванадат-ионам [242], а также широкий пик в области 700–850 см^{-1} , характерный для полимеризованных соединений ванадия.

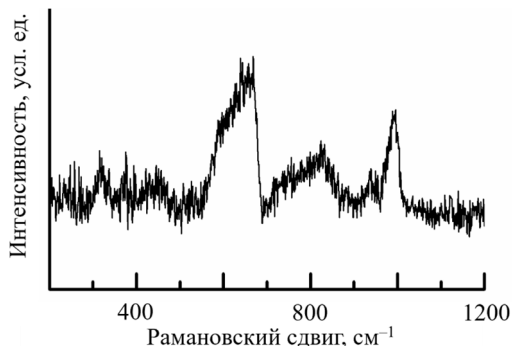


Рис. 5.7. *Ex situ* спектр КР-соединений ванадия, полученный после 24 ч коррозионных испытаний в растворе NaCl (pH 3) с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора NaVO₃

Результаты свидетельствуют о том, что на поверхности в основном адсорбируются декаванадат-анионы, которые не способны эффективно экранировать поверхность сплава и не обеспечивают достаточный защитный эффект. Присутствие полимерных ванадатов, по всей видимости, и объясняет незначительный наблюдаемый защитный эффект.

Таблица 5.1

**Параметры эквивалентных схем спектров импеданса для сплава АД31,
полученных в растворах с pH 3**

Время выдержки, ч	R_{s1} , Ом см ²	R_{ct1} , кОм см ²	Y_{dl1} , мкСм·с ² /см ²	n_{dl}	L_1 , кГн/см ²	R_{L1} , кОм см ²	R_{b1} , кОм см ²	Y_{bb1} , мкСм·с ² /см ²	n_{bb}	R_{ps} , кОм см ²
0,05 M NaCl										
1	246,8	6,7	500,6	0,92	0,4	0,5	3,4	33,1	0,98	
24	225,3	15,4	282,4	1,00	0,9	1,2	7,0	11,1	0,96	
0,05 M NaCl + 3мМ NaVO ₃										
1	162,7	–	15,4	0,85	–	–	–	–	–	11,6
24	97,6	–	13,3	0,85	–	–	–	–	–	25,7

Таким образом, анализ данных, полученных различными методами, показал, что в присутствии ванадата натрия скорость коррозии сплава АД31 в кислых хлоридсодержащих средах снижается на 7–10%. Незначительный ингибирующий эффект ванадатов в исследуемых растворах обусловлен высокой химической активностью компонентов сплава и хорошей растворимостью продуктов коррозии в кислых средах, а также низкой адсорбционной способностью декаванадат-ионов, которые являются наиболее устойчивой ионизированной формой ванадия (V) в этих условиях. Наблюдаемый защитный эффект, по-видимому, обусловлен локальным увеличением pH в приэлектродной области в результате восстановления ионов H⁺ и протекания реакций (5.10)–(5.12), (5.14), что приводит к деполимеризации декаванадат-ионов и образованию тетраэдрически координированных ванадатов, обладающих более высокой адсорбционной способностью и, следовательно, являющихся более эффективными ингибиторами коррозии исследуемого сплава Al, что подтверждается спектроскопическими исследованиями.

5.2. Коррозионное поведение сплава АД31 в кислых хлоридсодержащих средах в присутствии смеси метаванадата натрия и нитрата церия (III)

Соединения редкоземельных элементов известны как эффективные ингибиторы коррозии алюминиевых сплавов в кислых средах. Среди них наиболее перспективными считаются соли Ce(III),

ингибирующее действие которых достигается при концентрации около 1000 частей на миллион ($\sim 2,68$ мМ) [12–14].

Являясь ингибиторами катодного типа, соединения церия (III) снижают скорость реакции восстановления кислорода за счет пассивации катодных участков. Однако их широкое промышленное использование ограничено относительно высокой стоимостью. Одним из возможных путей создания новых ингибиторов является объединение двух из них и достижение так называемого синергетического эффекта, приводящего к повышению эффективности ингибирования и снижению затрат.

Изучение возможного синергетического эффекта ингибирования коррозии сплава АД31 ванадатом натрия и нитратом церия (III) осуществляли для составов растворов, приведенных в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Составы 0,5 М растворов NaCl, содержащих добавки NaVO_3 и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

Состав раствора	Номер						
	1	2	3	4	5	6	7
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, мМ	3	2	1,5	1	–	3	–
NaVO_3 , мМ	3	1	1,5	2	3	–	–

Циклические поляризационные кривые (значения E приведены относительно ХСЕ), отражающие кинетические особенности анодного растворения алюминиевого сплава АД31 в зависимости от температуры электролита, аналогичны для всех исследуемых составов и для раствора № 3, представлены на рис. 5.8.

Как видно из представленных данных, процесс активного растворения исследуемого алюминиевого сплава наблюдался при потенциалах выше $-0,680$ В. Нагрев электролита от 20 до 50°C приводит к постепенному увеличению анодного тока за счет интенсификации растворения поверхностной оксидной пленки и последующего окисления поверхности металла.

На основании полученных поляризационных кривых термодинамическим методом были определены значения эффективной энергии активации (рис. 5.9).

Установлено, что значения эффективной энергии активации (E_a) во всех растворах, кроме раствора № 5, лежат в диапазоне от 30 до 80 кДж/моль. Высокие значения эффективной энергии активации указывают на то, что электрохимическая стадия является лимитирующей в процессе ионизации алюминиевого сплава.

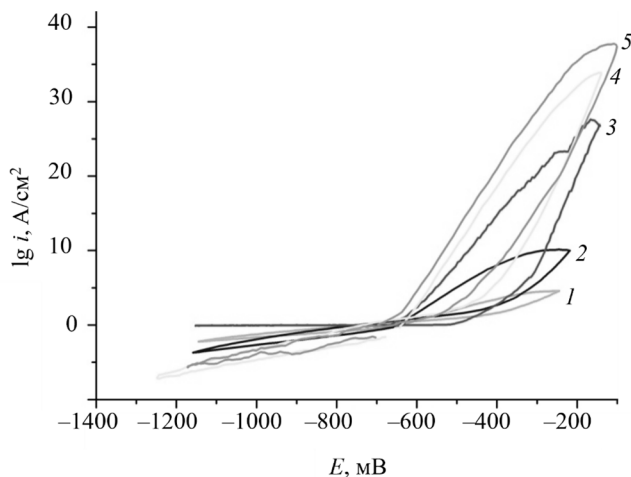


Рис. 5.8. Поляризационные кривые сплава АД31 в 0,5 М растворе NaCl в присутствии 1,5 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 1,5 М NaVO_3 (pH 3), полученные при разных температурах электролита, °C: 1 – 20; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60

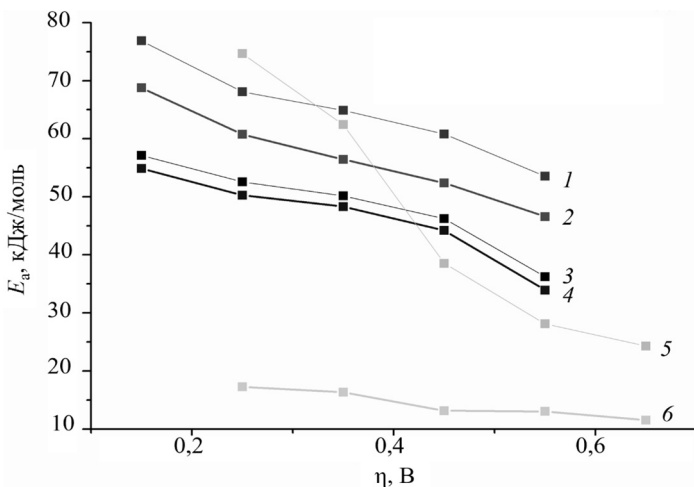


Рис. 5.9. Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса коррозии сплава АД31 от перенапряжения в растворе хлорида натрия (pH 3) без и с добавлением NaVO_3 и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Составы растворов:

- 1 – 0,5 М NaCl + 2 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 1 мМ NaVO_3 ;
- 2 – 0,5 М NaCl + 1,5 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 1,5 мМ NaVO_3 ;
- 3 – 0,5 М NaCl + 3 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 3 мМ NaVO_3 ; 4 – 0,5 М NaCl + 3 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$;
- 5 – 0,5 М NaCl; 6 – 0,5 М NaCl + 3 мМ NaVO_3

Добавление метаванадата натрия приводит к значительному снижению E_a до 12–16 кДж/моль, что характерно для процессов, протекающих с диффузионными ограничениями.

При погружении сплава АД31 в церийсодержащие растворы на поверхности сплава образуется характерная желтая пленка, при этом изменения цвета поверхности сплава в ванадийсодержащих растворах не наблюдалось (рис. 5.10).

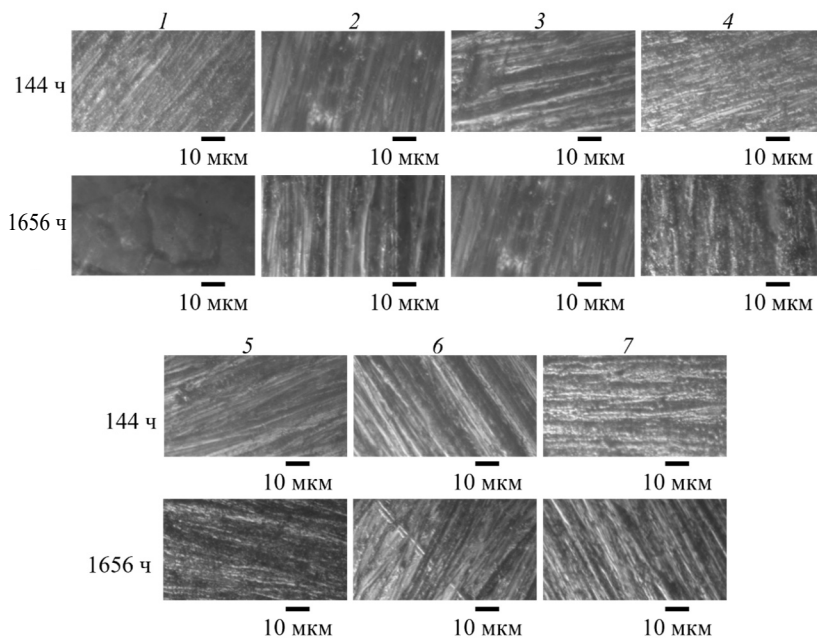


Рис. 5.10. Оптические микрофотографии поверхности сплава после 144 и 1656 ч экспозиции в 0,5 М растворах NaCl, содержащих добавки NaVO_3 и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

Значения эффекта ингибирования, рассчитанные на основе измерений потери веса, показали, что через 144 ч тестирования наибольший ингибирующий эффект прослеживался в растворах, содержащих либо 3 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, либо 3 мМ NaVO_3 (рис. 5.11).

Рассчитанные величины потери массы сплава алюминия представляют собой среднее значение за период воздействия при условии протекания равномерной коррозии. Их точность зависит

от продолжительности коррозионного испытания, протекания процессов адсорбции на поверхности сплава продуктов коррозии и/или ингибитора, легкости и полноты их удаления перед взвешиванием. Локальная коррозия, индуцированная ИМЧ, может давать некоторую погрешность в расчетах [10]. Тем не менее подавление скорости коррозии, вызываемое вводимыми ингибиторами, очевидно.

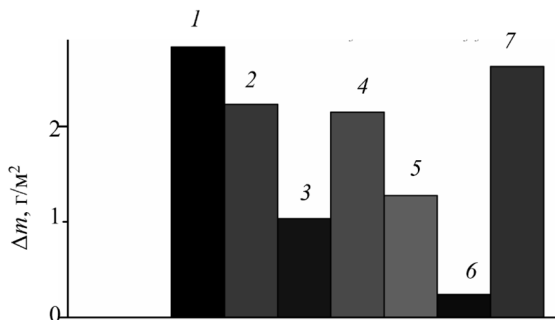


Рис. 5.11. Расчетная потеря массы сплава АД31 после 144 ч экспозиции в растворах NaCl (pH 3) без и с добавкой NaVO₃ и Ce(NO₃)₃.

Составы растворов: 1 – 0,5 М NaCl; 2 – 0,5 М NaCl + 3 мМ NaVO₃; 3 – 0,5 М NaCl + 1,5 мМ Ce(NO₃)₃ + 1,5 мМ NaVO₃; 4 – 0,5 М NaCl + 3 мМ Ce(NO₃)₃; 5 – 0,5 М NaCl + 2 мМ Ce(NO₃)₃ + 1 мМ NaVO₃; 6 – 0,5 М NaCl + 1 мМ Ce(NO₃)₃ + 2 мМ NaVO₃; 7 – 0,5 М NaCl + 3 мМ Ce(NO₃)₃ + 3 мМ NaVO₃

Поляризационные кривые сплава АД31 и рассчитанные на их основании электрохимические параметры электродных процессов в исследуемых растворах представлены в табл. 5.3 и на рис. 5.12.

Таблица 5.3

Электрохимические параметры, полученные из анализа поляризационных кривых сплава АД31 в 0,5 М растворе NaCl без и с добавкой NaVO₃ и Ce(NO₃)₃

Содержание вводимых добавок	$ b_k $, В	a_k , В	b_a , В	a_a , В	$i_{\text{корр}}$, А/см ²
–	0,0089	–0,4000	0,0065	–0,3127	$2,14 \cdot 10^{-6}$
3 мМ Ce(NO ₃) ₃	0,0058	–0,5319	0,0054	–0,4406	$7,05 \cdot 10^{-9}$
3 мМ NaVO ₃	0,0184	–0,4777	0,0092	–0,2851	$1,05 \cdot 10^{-7}$
1,5 мМ NaVO ₃ + 1,5 мМ Ce(NO ₃) ₃	0,0068	–0,3694	0,0052	–0,2793	$3,10 \cdot 10^{-8}$
1 мМ NaVO ₃ + 2 мМ Ce(NO ₃) ₃	0,0081	–0,4564	0,0077	–0,3322	$1,38 \cdot 10^{-8}$
3 мМ NaVO ₃ + 3 мМ Ce(NO ₃) ₃	0,0166	–0,4726	0,0127	–0,2621	$6,54 \cdot 10^{-8}$

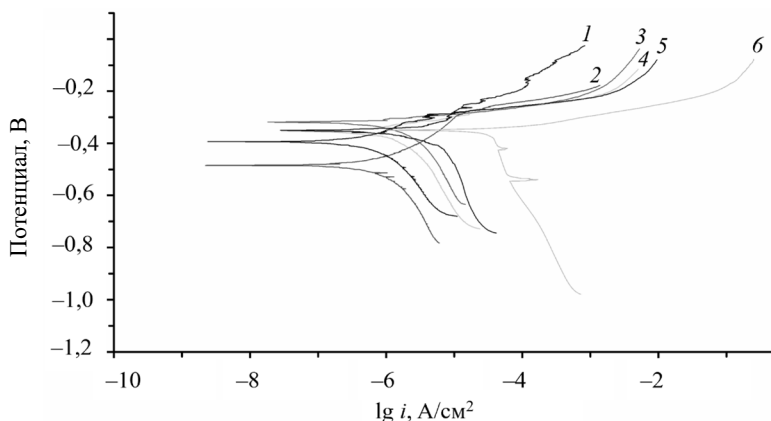


Рис. 5.12. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 в растворах NaCl (pH 3) без и с добавкой NaVO_3 и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Составы растворов: 1 – 0,5 М NaCl + 3 мМ NaVO_3 ; 2 – 0,5 М NaCl + 3 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$; 3 – 0,5 М NaCl + 1,5 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 1,5 мМ NaVO_3 ; 4 – 0,5 М NaCl + 3 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 3 мМ NaVO_3 ; 5 – 0,5 М NaCl + 2 мМ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 1 мМ NaVO_3 ; 6 – 0,5 М NaCl

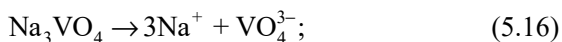
Как видно из полученных данных, потенциал коррозии сплава АД31 во всех исследуемых ингибированных средах смещается в сторону отрицательных значений, что может свидетельствовать о пассивации катодных участков поверхности адсорбированным ингибитором и, соответственно, о подавлении катодного процесса.

Если при добавлении к раствору хлорида натрия 3 мМ NaVO_3 плотность тока коррозии снижается примерно на порядок, то при введении в коррозионную среду нитрата церия или его смеси с ванадатом натрия наблюдается снижение токов коррозии на два-три порядка, что свидетельствует о высокой эффективности ингибитора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Наименьшая плотность тока коррозии $7,05 \cdot 10^{-9}$ А/см² наблюдается в присутствии 3 мМ ингибитора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Более длительная экспозиция в исследуемых растворах приводит к интенсификации коррозионных процессов, что характерно для агрессивных сред с низкими значениями pH.

Проведенные исследования показали эффективность использования $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, а также его смесей с ванадатом натрия для торможения коррозии сплава АД31 в хлоридсодержащих кислых средах. Однако добавление к раствору NaCl смесей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и NaVO_3 с различным содержанием компонентов не приводит к синергетическому эффекту ингибирования коррозии сплава алюминия.

5.3. Коррозионное поведение сплава АД31 в щелочных хлоридсодержащих средах в присутствии ортованадата натрия

Поскольку растворы ванадатов обладают буферными свойствами, регулирование значений pH приготовленных растворов требует значительного изменения ионного состава коррозионной среды, что также оказывает влияние на эффективность ингибитора и достоверность полученных данных. Поэтому в ходе исследований в щелочных средах в качестве ингибитора в 0,05 М раствор хлорида натрия вводился ортованадат натрия Na_3VO_4 в количестве 0,003 моль/дм³. При этом растворение соли ванадия по схеме



изменяет начальное значение pH приготовленных растворов до 9,5–10,7 за счет образования ионов OH^- . Точная корректировка pH осуществлялась растворами NaOH и HNO_3 . При точной регулировке значений pH щелочных растворов кислотой добавление капли кислоты приводило к появлению бледно-желтой окраски в области ее введения. Это объясняется значительным локальным подкислением раствора в данной области, что приводит к формированию октаэдрически координированных декаванадат-ионов. Как показано выше, такие ионы не являются хорошими ингибиторами коррозии. В связи с этим приготовленные растворы до исследования выдерживались в течение 24 ч для установления в них ионного термодинамического равновесия. Такие растворы оставались прозрачными в течение долгого времени, что свидетельствует об отсутствии в них декаванадат-ионов. Термодинамические расчеты и результаты ЯМР-анализа таких растворов показывают, что в них содержатся только монованадат-ионы тетраэдрического строения. Из анализа полученных ранее данных об эффективности ингибирования в кислых и нейтральных средах можно сделать вывод, что такой ионный состав раствора должен обеспечивать достаточно высокие показатели ингибирования коррозии сплава.

Микрофотографии поверхности сплава АД31 после 24 ч коррозионных испытаний в щелочных 0,05 М растворах NaCl без и с добавлением ингибитора представлены на рис. 5.13. В присутствии

хлорид-ионов наблюдается активная коррозия сплава с образованием большого числа участков локальной коррозии. Также наблюдается сплошная коррозия, обусловленная малой устойчивостью естественной оксидной пленки на поверхности алюминиевой матрицы. Морфология поверхности неоднородная, на поверхности присутствует пористый слой продуктов коррозии (рис. 5.13, *а, б*).

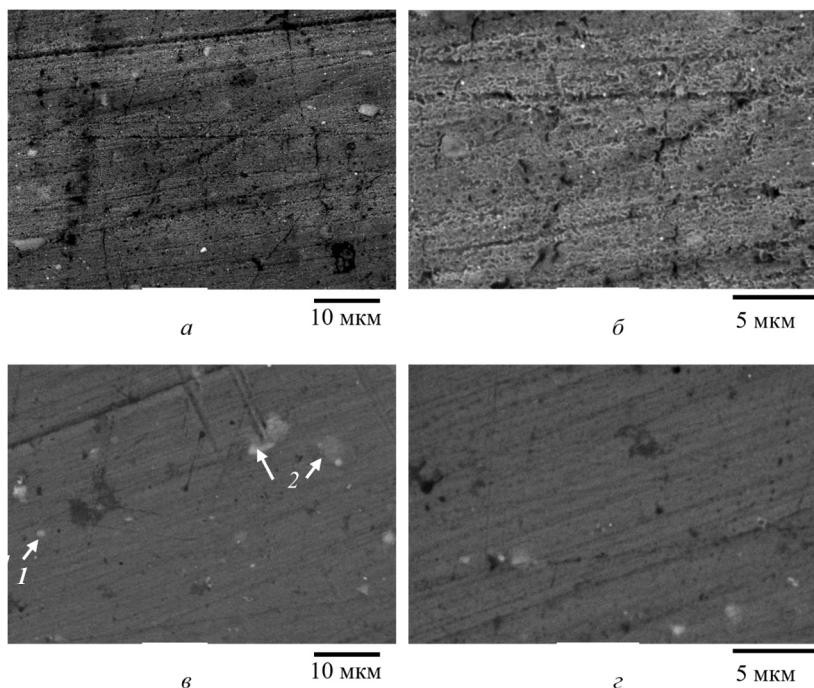


Рис. 5.13. Микрофотографии поверхности сплава АД31 после 24 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворах NaCl без (*а, б*) и с добавкой 3 ммоль/дм³ Na₃VO₄ (*в, г*) при pH 10

EDX-анализ образца (рис. 5.14) показал большое поверхностное содержание кислорода, что подтверждает формирование и последующую адсорбцию на поверхности сплава продуктов коррозии в виде оксидно-гидроксидной пленки. Малое содержание магния (0,05 мас. %) объясняется его селективным растворением как активного компонента в составе сплава. Вокруг макрометровых ИМЧ,

которые, как описано выше, имеют катодный характер по отношению к алюминиевой матрице, наблюдаются очаги питтинговой коррозии, обусловленные электрохимическими свойствами граничной области.

После коррозионных испытаний в растворах с добавлением ингибитора на поверхности сплава не установлено значительных очагов локальной коррозии (рис. 5.13, *в, г*).

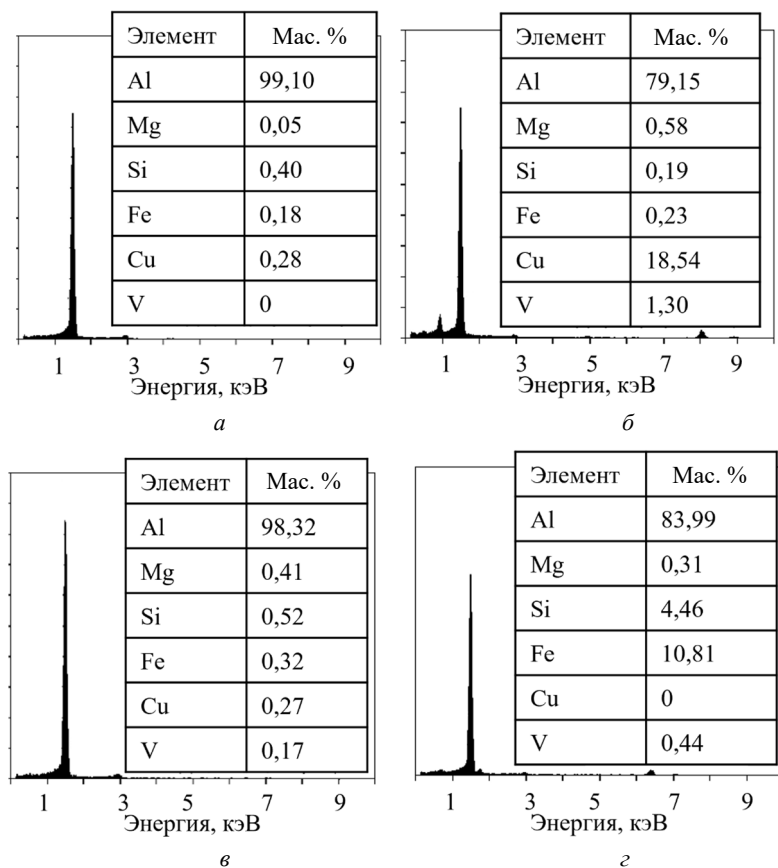


Рис. 5.14. EDX-спектры, полученные при анализе поверхности сплава АД31 после 24 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворах NaCl без (*а, б*) и с добавкой 3 ммоль/дм³ Na₂VO₄ (*в, г*) при pH 10. Спектры (*б*) и (*г*) отражают химический состав точек 1 и 2 на рис. 5.13, *в* соответственно

Граничные области ИМЧ на микрофотографиях не содержат видимых следов коррозионного разрушения. Поверхность сплава также практически не подверглась сплошной коррозии, что, вероятно, свидетельствует об адсорбции ингибитора не только на поверхности ИМЧ, но и на алюминиевой матрице. Высказанное предположение подтверждает механизм ингибирования, описанный для нейтральных сред.

Химический анализ поверхности образцов после испытаний в ванадатсодержащих растворах показал адсорбцию соединений ванадия на поверхности сплава (рис. 5.14). Поверхностное содержание магния (0,41 мас. %) соответствует его содержанию в сплаве до коррозионных испытаний, что говорит о подавлении процесса его селективного растворения. Локальный EDX-анализ ИМЧ на поверхности сплава продемонстрировал большее удельное содержание ванадия на поверхности катодных ИМЧ.

Результаты определения весовых показателей коррозии в щелочных растворах хлорида натрия представлены на рис. 5.15. В исследованных средах динамика потери массы образцов близка к прямолинейной зависимости. Результаты весовых тестов демонстрируют, что в щелочных растворах хлорида натрия коррозия сплава АД31 протекает с достаточно высокой скоростью. В первые 100 ч опыта значение потери массы образцов составило 0,05–0,08 г/(м²·ч). Увеличение времени испытаний приводило к некоторому снижению скорости коррозии, что связано с пассивацией поверхности сплава малорастворимыми продуктами коррозии. Через 550 ч опыта наблюдалось некоторое увеличение расчетных значений скорости коррозии, что можно объяснить появлением дефектов в структуре адсорбированного слоя продуктов коррозии под действием анионов Cl⁻ и OH⁻. Результаты свидетельствуют о возможном наличии циклов пассивации-активации в процессе коррозии, что согласуется с описанными в литературе механизмами [28, 296]. В растворах с добавлением ортованадата натрия наблюдалось значительное снижение скорости коррозии сплава (рис. 5.15, б). Рассчитанные по формуле (4.12) значения защитного эффекта составили 30% после 100 ч и 59% после 1000 ч коррозионных тестов. Относительно малые значения защитного эффекта в данном случае объясняются сложностью полного удаления продуктов коррозии с поверхности образцов, выдержанных в растворах без ингибитора.

Тем не менее полученные результаты свидетельствуют о значительно меньшей скорости коррозии сплава в присутствии ванадат-ионов.

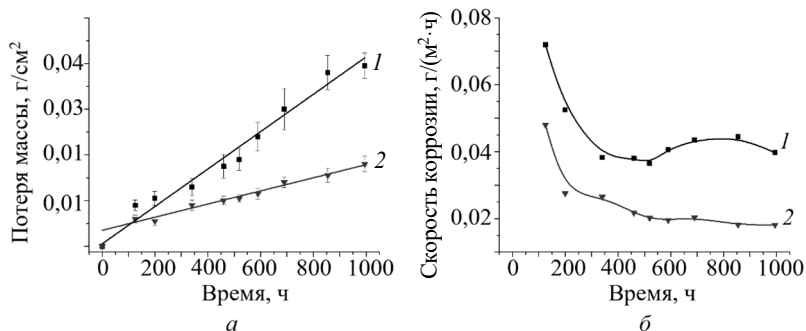


Рис. 5.15. Весовые показатели коррозии (а) и динамика изменения скорости коррозии (б) сплава АД31 в 0,05 М NaCl без (1) и с добавкой 3 ммоль/дм³ Na₃VO₄ (2) при pH 10

Динамика изменения во времени бестокового потенциала сплава АД31 в 0,05 М растворе NaCl без и с добавлением 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия в щелочной среде представлена на рис. 5.16.

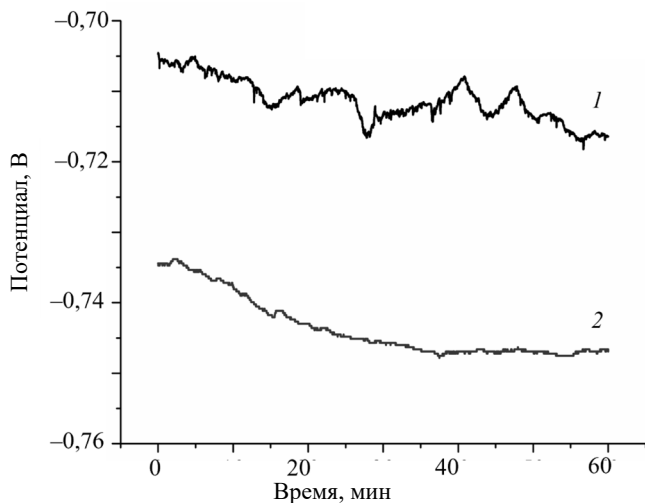


Рис. 5.16. Динамика изменения во времени бестокового потенциала сплава АД31 в растворе хлорида натрия без (1) и с добавлением ортованадата натрия (2)

В растворе хлорида натрия на кривой зависимости потенциала от времени наблюдаются флуктуации значений потенциала, связанные с протеканием процесса локальной коррозии и наличием циклов активации-пассивации в механизме процесса коррозии. Введение в растворы ванадат-ионов смещает значения бестокового потенциала в электроотрицательную область на 30–35 мВ. Такое поведение бестокового потенциала хорошо согласуется с литературными данными для сплава АА2024 [163, 167]. При увеличении времени выдержки образцов в исследуемых электролитах наблюдается общая тенденция к постепенному смещению $E_{ст}$ в электроотрицательную область, что объясняется развитием коррозионных процессов в присутствии хлорид- и гидроксид-ионов.

Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 в щелочных растворах хлорида натрия представлены на рис. 5.17, а рассчитанные параметры поляризационных исследований – в табл. 5.4.

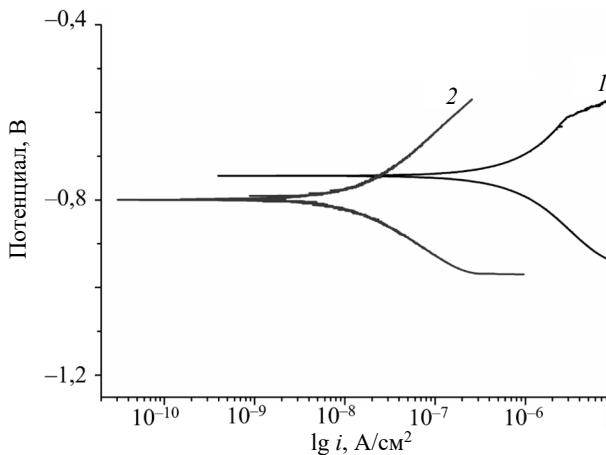


Рис. 5.17. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 после 24 ч выдерживания в растворе хлорида натрия при pH 10 без (1) и с добавкой 3 ммоль/дм³ ортованадата натрия (2)

Из анализа полученных поляризационных кривых следует, что в щелочной среде сплав АД31 растворяется с относительно высокой скоростью ($i_{корр} = 9,9$ мкА/см²). Введение в коррозионную среду ингибитора приводит к уменьшению тафелевского наклона катодной и анодной ветвей поляризационных кривых. Снижение b_c объясняется

адсорбцией ионов ингибитора на поверхности сплава, что приводит к снижению скорости катодного восстановления кислорода или молекул воды. В свою очередь, снижение b_a связано с изменением механизма анодного растворения активных компонентов сплава в щелочной среде. Плотность тока коррозии в растворе с добавлением ортованадата натрия снижается более чем на один порядок (табл. 5.4). Защитный эффект, определенный по формуле (4.13), в данном случае составил 90,4%.

Таблица 5.4

Электрохимические параметры, полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых сплава АД31 в 0,05 М растворе хлорида натрия без и с добавкой 3 ммоль/дм³ ортованадата натрия. pH растворов 10

C (Na ₃ VO ₄), моль/дм ³	$-b_c$, мВ/дек	b_a , мВ/дек	$E_{корр}$, В	$i_{корр}$, А/см ²
0	0,238	0,156	-0,736	$9,90 \cdot 10^{-6}$
0,003	0,196	0,081	-0,804	$4,50 \cdot 10^{-8}$

Характер изменения эффективной энергии активации анодного процесса в данных средах носил аналогичный с описанными ранее средами характер (рис. 5.18).

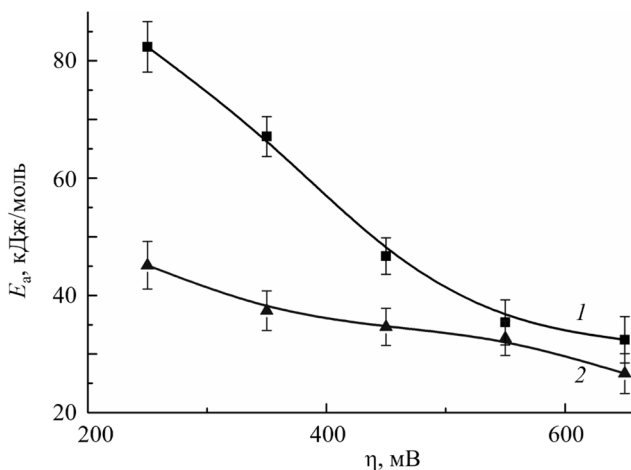


Рис. 5.18. Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса коррозии сплава АД31 от перенапряжения в 0,05 М растворе хлорида натрия (pH 10) без (1) и с добавлением 0,003 моль/дм³ NaVO₃ (2)

В щелочном растворе хлорида натрия без ингибитора в интервале поляризацій 200–500 мВ процесс коррозии сплава АД31 протекает в области электрохимической кинетики, а E_a составляет 82,2–41,2 кДж/моль. При больших перенапряжениях процесс протекает с лимитирующей стадией диффузии при величинах энергии активации 32–40 кДж/моль. Введение в растворы ингибитора ортованадата натрия изменяет кинетику процесса: в диапазоне перенапряжений 200–650 мВ процесс контролируется диффузией, а значения E_a составляют 46,3–26,4 кДж/моль.

Результаты импедансной спектроскопии сплава АД31 в зависимости от времени выдерживания в исследуемых щелочных растворах представлены на рис. 5.19. В щелочных растворах хлорида натрия без добавления ингибитора на диаграммах Найквиста (рис. 5.19, а) можно выделить две константы времени емкостного типа. Появление второй константы можно объяснить быстрой ионизацией сплава в щелочной среде и образованием на поверхности адсорбированной пленки малорастворимых продуктов коррозии. На диаграмме Найквиста, полученной через 1 ч коррозионных испытаний в щелочном растворе хлорида натрия без ингибитора, в области низких частот присутствует характерный участок с углом наклона 45° к оси действительной части импеданса (оси абсцисс). Такой отклик системы характерен для электрохимических процессов с диффузионной составляющей. На спектрах, полученных после 8 и 24 ч испытаний, диффузионная область отсутствует и наблюдается относительное увеличение диаметра емкостных полуокружностей, что объясняется экранированием поверхности продуктами коррозии. На диаграммах Бode для модуля импеданса (рис. 5.19, б) с увеличением времени коррозионных испытаний с 1 до 24 ч в области низких частот модуль общего сопротивления возрастает на один порядок, а на диаграммах для фазового угла хорошо заметно увеличение емкостной константы в диапазоне средних частот и появление второй константы времени в области низких частот при экспозиции образца в растворе более 8 ч.

В растворах с добавлением ванадата натрия на всех спектрах импеданса в виде диаграмм Найквиста (рис. 5.19, в) можно выделить емкостную полуокружность, характерную для процессов с лимитирующей стадией переноса заряда. Диаметры полуокружностей на диаграммах Найквиста в растворах с добавлением ингибитора были в несколько раз больше чем в растворах без ингибитора, что

говорит о значительно большей коррозионной стойкости поверхности сплава при введении ингибитора. Это также подтверждается характером спектров на диаграммах Боде (рис. 5.19, *з*).

Значительно более широкая емкостная константа времени в области средних частот на диаграмме для фазового угла также подтверждает большую коррозионную устойчивость поверхности.

Общее значение сопротивления поверхности сплава в растворах с добавлением ортованадата натрия в области низких частот было на порядок выше, чем в растворах без добавления ингибитора.

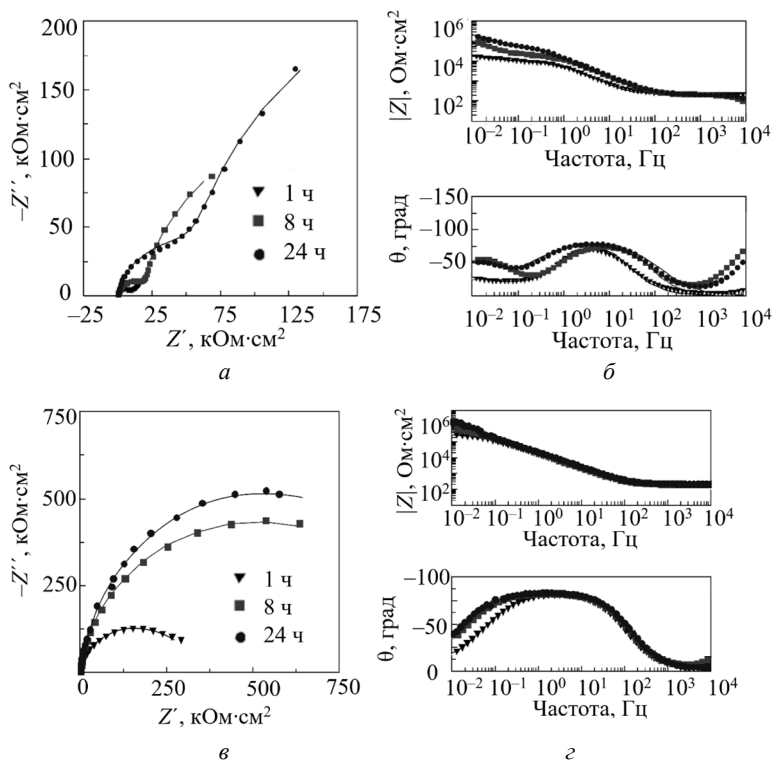


Рис. 5.19. Характерные спектры импеданса образцов сплава АД31 в виде диаграмм Наквиста (*а*, *в*) и Боде (*б*, *г*), полученные при выдерживании в течение 24 ч в 0,05 М растворе хлорида натрия (рН 10) без (*а*, *б*) и с добавлением 0,003 моль/дм³ NaVO₃ (*в*, *г*).

Символами представлены экспериментальные данные, линиями – результаты подбора параметров эквивалентной схемы

Для описания параметров полученных спектров импеданса использовались эквивалентные схемы, показанные на рис. 5.20. Схемы *a* и *б* описывают спектры, полученные в растворах без добавления ортованадата натрия после 1 (*a*), 8 и 24 ч (*б*) коррозионных испытаний. Схема *в* описывает системы с частично заблокированной поверхностью и используется для описания спектров импеданса, полученных в растворах с добавлением ингибитора. В предложенных схемах R_s соответствует сопротивлению раствора; R_{ct} и Q_{ct} – соответственно сопротивлению переноса заряда и емкости двойного электрического слоя; R_{bl} и Q_{bl} – сопротивлению и емкости барьерного слоя, состоящего из малорастворимых продуктов коррозии и адсорбированных на поверхности сплава ионов Al_{ads}^+ , Al_{ads}^{3+} , OH_{ads}^- ; Q_{sl} – емкости слоя адсорбированных соединений ингибитора [218]. Как описано выше, емкостный отклик системы описывался с помощью элемента постоянной фазы Q . Результаты подбора параметров спектров сведены в табл. 5.5.

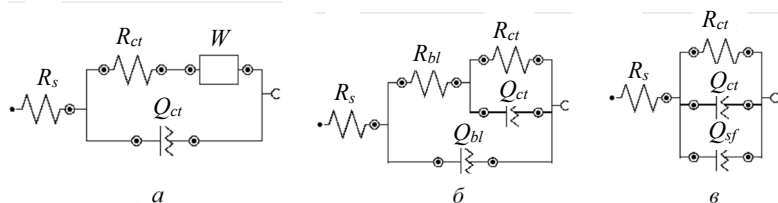


Рис. 5.20. Эквивалентные схемы, использовавшиеся для интерпретации спектров импеданса, полученных в щелочных растворах хлорида натрия без и с добавлением ингибитора

Рассчитанный по формуле (4.15) защитный эффект составил 98% и 64% через 1 и 24 ч коррозионных испытаний соответственно. Результаты хорошо соотносятся с данными поляризационных измерений. Необходимо отметить, что в данном случае рассчитанная эффективность ингибитора значительно снижается со временем, что, наиболее вероятно, объясняется экранированием поверхности сплава продуктами коррозии при испытаниях в растворе без ингибитора.

Экранирование поверхности сплава продуктами коррозии, в свою очередь, увеличивает общее сопротивление поверхности на спектрах импеданса (рис. 5.19, табл. 5.5). Результаты СЭМ-анализа показывают (рис. 5.13), что даже после 24 ч опыта в растворе с ингибитором на поверхности сплава отсутствуют очаги коррозии.

Таблица 5.5

Параметры эквивалентных схем (рис. 5.20), описывающих спектры импеданса сплава АД31 в 0,05 М растворе хлорида натрия без и с добавкой 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия. pH растворов 10

Время испытаний, ч	R_s , Ом·см ²	R_{ct} , кОм·см ²	Y_{ct} , с ⁿ /(мкОм·см ²)	n_{ct}	R_{bl} , кОм·см ²	Y_{bl} , с ⁿ /(мкОм·см ²)	n_{bl}	Y_{sl} , с ⁿ /(мкОм·см ²)	n_{sl}	IE , %
0,05 М NaCl pH 10										
1	225,73	7,74	30,6	0,94	–	–	–	–	–	–
8	227,48	193,27	43,1	0,88	19,86	92,89	0,97	–	–	–
24	176,79	444,98	63,1	0,97	86,89	12,61	0,90	–	–	–
0,05 М NaCl + 0,003 М Na ₃ VO ₄ pH 10										
1	212,50	454,97	9,9	0,94	–	–	–	2,1	0,93	98,28
8	214,54	543,29	8,5	0,94	–	–	–	1,2	0,96	64,43
24	225,44	2215,30	3,5	0,95	–	–	–	3,51	0,95	79,91

Таким образом, полученные методом импедансной спектроскопии данные говорят не о снижении эффективности ингибирования, а только о пассивации поверхности сплава в растворе без ингибитора. Прямое сопоставление параметров различных эквивалентных схем также вносит погрешность в рассчитанные значения IE .

На спектре КР (рис. 5.21), полученном после 24 ч коррозионных испытаний в щелочном 0,05 М растворе NaCl с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора, присутствует характерных широкий пик в области рамановского сдвига 800–1000 см⁻¹.

Как подробно описано в главе 4, такой спектр характерен для полимерных соединений ванадия в различных степенях окисления. Необходимо отметить, что в щелочных средах на поверхности образцов не было установлено присутствие окрашенных адсорбированных соединений ванадия. Этот факт свидетельствует о малой скорости восстановления таких соединений в щелочной среде.

Наиболее вероятно, что процесс ингибирования в данном случае определяется адсорбцией и полимеризацией ингибитора, что экранирует поверхность сплава и защищает ее от воздействия коррозионной среды.

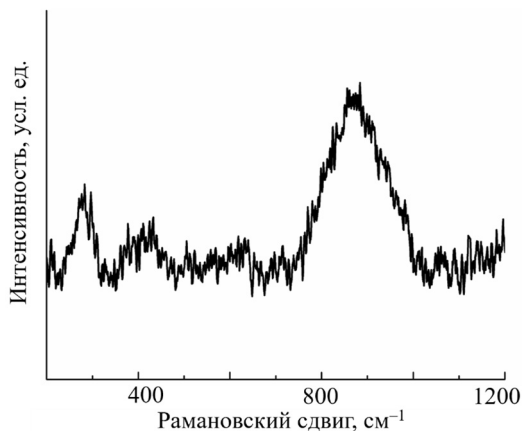
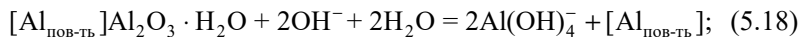
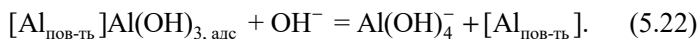
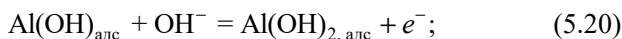


Рис. 5.21. *Ex situ* спектр КР-соединений ванадия, полученный после 24 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворе NaCl (pH 10) с добавлением 0,003 моль/дм³ ингибитора Na₃VO₄

С учетом проведенных экспериментальных исследований был предложен механизм коррозии сплава АД31 в щелочных хлоридсодержащих средах и его ингибирование растворимыми ванадатами. В нейтральных средах оксидная пленка на поверхности алюминиевой матрицы сплава достаточно устойчива, а коррозия в основном связана с микрогальванической активностью ИМЧ. При погружении в щелочные растворы хлорида натрия сплав АД31 подвергается воздействию коррозионно-активных хлорид- и гидроксид-ионов по трем параллельным процессам: 1) непосредственно химическое растворение поверхностной оксидной пленки, которое носит практически сплошной характер; 2) одновременно с этим ионы алюминия из приповерхностных слоев и молекулы растворенного кислорода диффундируют к границе раздела фаз металл – электролит и образуют новый слой оксида, тем самым приводя к непрямым потерям металла на его окисление; 3) селективное растворение анодных участков (границ раздела алюминиевая матрица – катодная ИМЧ и анодных ИМЧ) [60, 297]. Таким образом, предложенный механизм можно выразить следующей схемой, включающей растворение поверхностной оксидной пленки на первом этапе [21, 60, 238, 297, 298]:

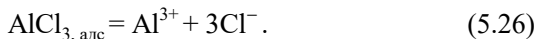
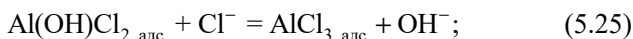
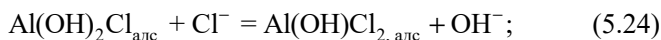
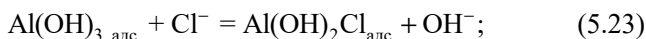




Данный процесс автокаталитический по своей природе, в щелочных растворах ($\text{pH} > 9$) прерывается при формировании высокодисперсного гидратированного оксида алюминия по реакции (1.8) с образованием AlOOH .

Катодный процесс в щелочных средах заключается в восстановлении молекул воды по реакции (1.6) на катодных участках поверхности, таких как макрометровые ИМЧ [297], при этом восстановлением растворенного в электролите кислорода можно пренебречь.

Присутствие в исследуемых растворах хлорид-ионов увеличивает как непосредственно скорость коррозии, так и количество очагов локальных коррозионных дефектов (питтинга), поскольку хлорид-ионы могут встраиваться в структуру образующейся по реакции (5.23) пассивной пленки. Процесс преимущественно протекает на дефектных участках поверхности со слабым ионным сопротивлением и приводит к формированию переходных комплексов и растворимых ионов по следующей схеме [34, 299]:



Поскольку сплав АД31 имеет гетерогенную структуру с относительно высоким содержанием легирующих добавок, при его коррозии в сильнощелочных средах также возможно формирование гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [300–302]. Тем не менее по аналогии с описанным выше механизмом формирования AlCl_3 гидроксид магния в приэлектродном слое образует основную соль MgOHCl .

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что механизм ингибирования коррозии ванадатами в щелочной среде аналогичен подробно описанному выше механизму для нейтральных сред. В щелочных средах ванадат-ионы также проявляют свойства

ингибитора смешанного типа. При этом, как показали данные EDX- и КР-анализа, адсорбция и восстановление ингибитора наблюдаются преимущественно на поверхности катодных ИМЧ. Снижение общей скорости коррозии алюминиевой матрицы также свидетельствует о формировании монослоя адсорбированных ванадат-ионов на ее поверхности. На начальном этапе в участках коррозионной атаки наблюдается снижение значений pH в ходе процесса коррозии алюминия по реакциям (5.18)–(5.22). В приэлектродной области раствора значения pH могут достигать 8–9 [37], что, согласно термодинамическим расчетам, может также привести к формированию в растворе поливанадат-ионов $V_4O_{12}^{4-}$ и гидратированных монованадатов $VO_2(OH)_2^-$. В дальнейшем процесс ингибирования протекает по двухстадийному механизму, описанному в подразделе 4.7: на первом этапе происходит восстановление соединений V^{+5} до V^{+4}/V^{+3} , а на втором – их окисление присутствующим в электролите кислородом. Результаты КР-исследований (рис. 5.17) подтверждают формирование на поверхности полисоединений ванадия в смешанных с. о. В щелочных средах формирование поливанадатов может протекать также через образование гидроксоформ соединений V^{+5} по следующим схемам:



В щелочных средах $VO(OH)_3$ существует в виде гидратов $VO(OH)_3(H_2O)_2$ и образует линейные полимерные цепи аморфных гидратированных оксидов состава $(VO(OH)_3(H_2O)_2)_n$.

Таким образом, после 24 ч коррозионных испытаний в кислых (pH 3) 0,05 М растворах хлорида натрия на поверхности сплава происходит образование глубоких очагов язвенной коррозии вокруг ИМЧ. Коррозия сплава в 0,05 М NaCl при pH 3 протекает стадийно с лимитирующей стадией переноса заряда, а плотность тока коррозии $i_{корр}$ составляет $2,28 \cdot 10^{-6}$ А/см². В интервале поляризаций 200–450 мВ процесс коррозии сплава протекает в области электрохимической, а при больших перенапряжениях – диффузионной кинетики. Наличие индукционной составляющей в спектрах импеданса после 1 и 24 ч коррозионных испытаний свидетельствует о высокой скорости коррозии сплава и отсутствии пассивационных явлений.

Использование метаванадата натрия в качестве ингибитора сплава АД31 в 0,05 М NaCl при pH 3 не обеспечивает высокого защитного эффекта. В присутствии 3 ммоль/дм³ ингибитора наблюдается преимущественно межкристаллитный характер коррозии, обусловленный селективным растворением анодного компонента (Mg) по границам зерен сплава. Рассчитанный ток коррозии составил $2,28 \cdot 10^{-6}$ А/см², а защитный эффект ванадата натрия не превышает 7–10%.

В щелочном (pH 10) 0,05 М растворе хлорида натрия без ингибитора протекает как питтинговая коррозия, обусловленная различием электрохимических свойств компонентов сплава, так и сплошная коррозия, вызванная малой устойчивостью естественной оксидной пленки на поверхности алюминиевой матрицы в щелочной среде. Плотность тока коррозии после 24 ч коррозионных испытаний составила $9,9 \cdot 10^{-6}$ А/см². В интервале поляризаций 200–500 мВ процесс коррозии сплава АД31 протекает в области электрохимической кинетики ($E_a = 82,2\text{--}41,2$ кДж/моль). При больших перенапряжениях процесс протекает в переходной области ($E_a = 32\text{--}40$ кДж/моль).

В щелочном (pH 10) 0,05 М растворе хлорида натрия ингибиторная эффективность ванадатов сопоставима с данными, полученными в нейтральных растворах. При введении ингибитора значения бестокового потенциала сплава АД31 смещаются в электроотрицательную область на 30–35 мВ. Защитный эффект ингибитора составляет 90,4%. Введение в растворы ортованадата натрия изменяет кинетику процесса: в диапазоне перенапряжений 200–650 мВ значения E_a составляют 46,3–26,4 кДж/моль, а анодный процесс протекает в переходной области. Метод *ex situ* КСКР показывает, что на поверхности сплава присутствуют адсорбированные полимеризованные соединения ванадия, при этом скорость их восстановления в щелочной среде мала, а механизм ингибирования заключается в протекании процессов адсорбции и полимеризации ингибитора на поверхности сплава.

6. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В КИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

6.1. Ионные равновесия в водных растворах перманганата

Ионные формы соединений марганца в водных растворах характеризуются многообразием в зависимости от pH раствора. Для установления механизма коррозии и защитного действия перманганата калия проводилось более детальное изучение как ионного состава, так и взаимных превращений соединений марганца в исследуемых средах. Для определения ионных форм соединений марганца в исследуемых растворах на основе термодинамических расчетов при температуре 25°C в ПО Medusa построены равновесные фазовые, фракционные и E -pH диаграммы (рис. 6.1–6.11).

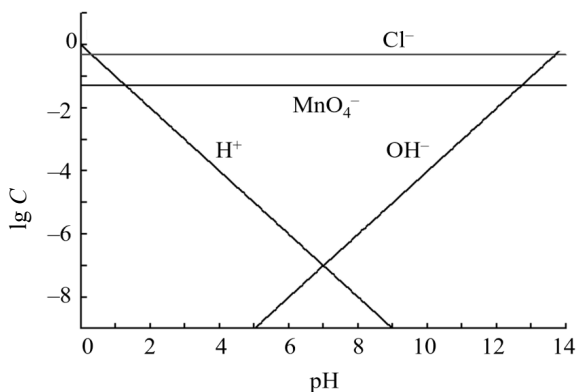


Рис. 6.1. Равновесная диаграмма в 0,5 М NaCl, содержащем 0,05 моль/дм³ KMnO₄, как функция от концентрации и pH раствора

На рис. 6.1 представлена равновесная диаграмма зависимости концентраций ионных форм соединений, присутствующих в водном

растворе, содержащем $0,5 \text{ моль/дм}^3$ хлорида натрия и $0,05 \text{ моль/дм}^3$ KMnO_4 , от pH без учета потенциала. Аналогичные зависимости получены и для растворов с другими начальными концентрациями перманганата калия. Как и ожидалось, качественный и количественный составы ионных форм присутствующих в растворе соединений хлора и марганца не зависят от pH раствора и начального содержания перманганата в нем.

При погружении в растворы образцов сплава АД31 на поверхности металла протекают катодные и анодные электрохимические процессы, а на границе раздела фаз электрод (сплав алюминия) – электролит устанавливается некоторое значение бестокового электродного потенциала. Это, в свою очередь, может приводить к изменению валентных и ионных форм соединений марганца в приэлектродной области.

Диаграммы Пурбе, построенные для $0,5 \text{ М}$ растворов хлорида натрия, содержащих $0,0005$, $0,005$ и $0,05 \text{ моль/дм}^3$ KMnO_4 , представлены на рис. 6.2–6.4.

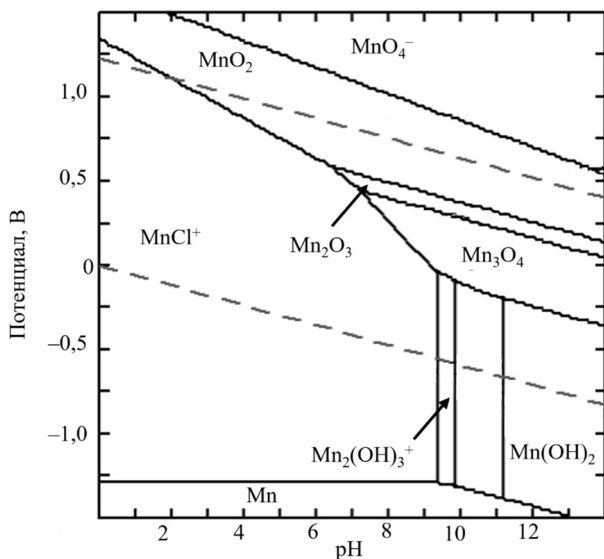


Рис. 6.2. Диаграммы Пурбе для растворимых и нерастворимых соединений марганца в $0,5 \text{ М NaCl}$, содержащем $0,0005 \text{ моль/дм}^3$ KMnO_4

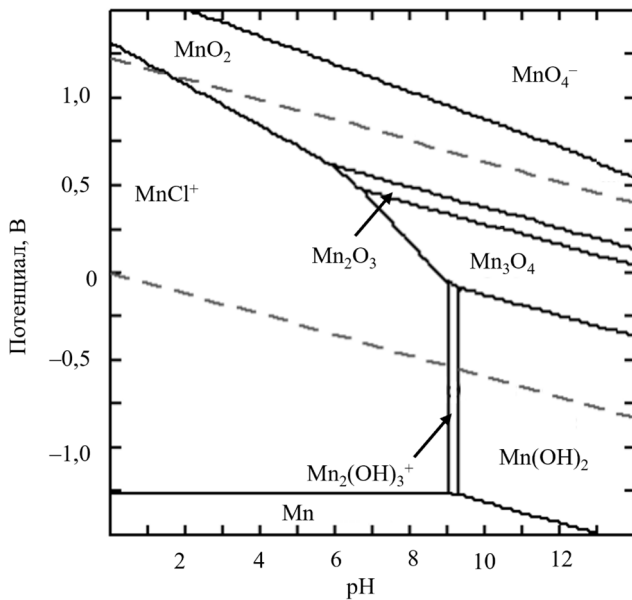


Рис. 6.3. Диаграммы Пурбе для растворимых и нерастворимых соединений марганца в 0,5 М NaCl, содержащем 0,005 моль/дм³ KMnO₄

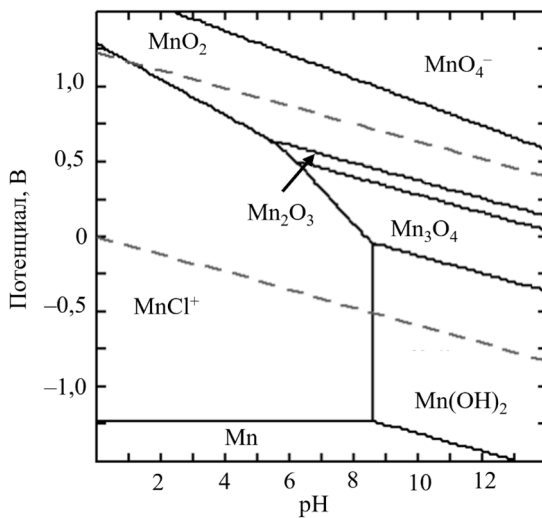


Рис. 6.4. Диаграммы Пурбе для растворимых и нерастворимых соединений марганца в 0,5 М NaCl, содержащем 0,05 моль/дм³ KMnO₄

Анализ полученных диаграмм показывает, что при установившихся на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит значениях бестокового потенциала (около $-0,40$ – $0,35$ В) во всех исследуемых системах перманганат-ионы будут самопроизвольно восстанавливаться до соединений Mn^{2+} , которые в зависимости от pH и исходной концентрации перманганат-ионов могут существовать в виде средних или основных солей, а также гидроксида марганца (II).

Равновесная фазовая диаграмма как функция от начальной концентрации ионов MnO_4^- , которая варьируется в диапазоне от 10^{-6} до $1,0$ моль/дм³, и pH раствора представлена на рис. 6.5.

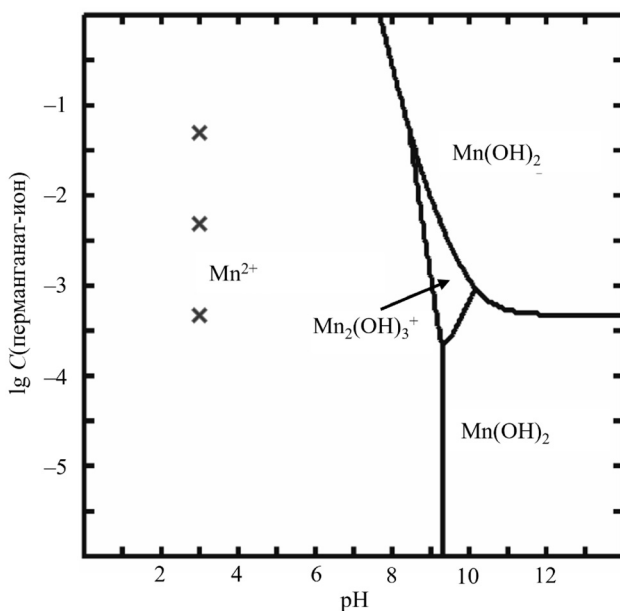
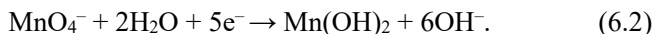
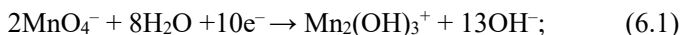


Рис. 6.5. Равновесная диаграмма для соединений марганца в водных растворах как функция от концентрации перманганат-ионов и pH раствора при значении бестокового потенциала $-0,40$ В.

Символами × обозначены концентрации используемых в работе растворов

Диаграмма построена при значении бестокового потенциала $-0,40$ В, устанавливающегося на границе раздела фаз электрод – электролит через 10–15 мин после погружения образцов сплава в исследуемые среды. Согласно диаграмме в диапазоне рН 0–8 основной формой существования соединений марганца в исследуемых растворах является ион Mn^{2+} . Увеличение рН электролита до значений $\approx 8,3$ – $8,6$ в зависимости от концентрации ионов MnO_4^- приводит к образованию ионов $\text{Mn}_2(\text{OH})_3^+$, а затем гидроксида $\text{Mn}(\text{OH})_2$ по следующим схемам:



Чтобы учесть влияние установившихся бестоковых потенциалов на состав и количество образующихся валентных и ионных форм марганца, были построены диаграммы ионно-молекулярных равновесий (рис. 6.6–6.8) и фазовые диаграммы (рис. 6.9–6.11) в растворах, содержащих 0,0005, 0,005 и 0,05 моль/дм³ KMnO_4 соответственно при потенциалах $-0,40$, $-0,37$ и $-0,35$ В, которые устанавливаются на границе раздела фаз сплав АД31 – раствор перманганата калия.

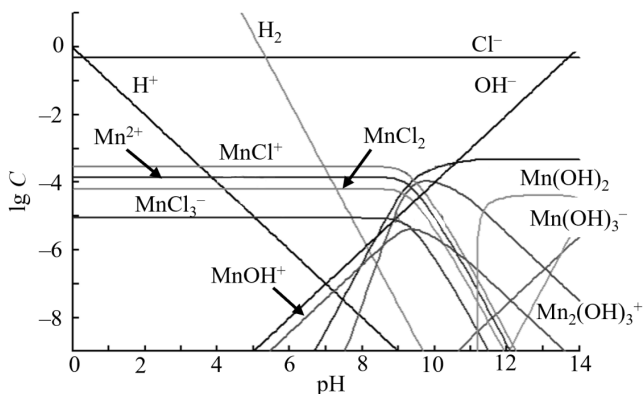


Рис. 6.6. Равновесная диаграмма для соединений марганца в 0,5 М NaCl, содержащем 0,0005 моль/дм³ KMnO_4 , при потенциале на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит $E = -0,40$ В

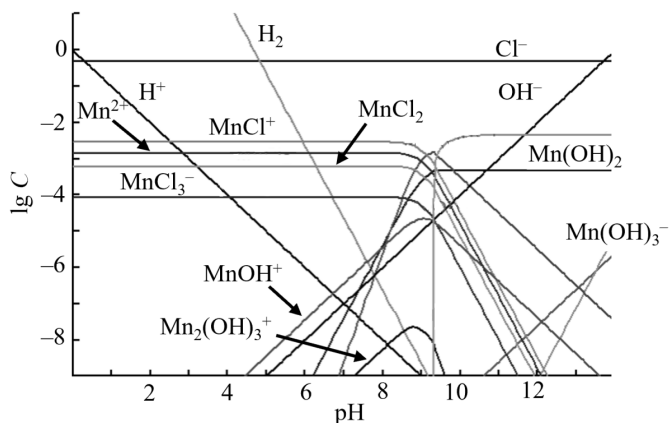


Рис. 6.7. Равновесная диаграмма для соединений марганца в 0,5 М NaCl, содержащем 0,005 моль/дм³ KMnO₄, при потенциале на границе раздела фаз сплав АД31 | электролит $E = -0,37$ В

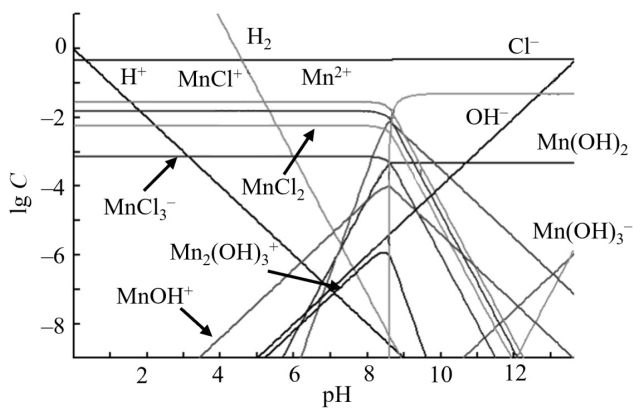


Рис. 6.8. Равновесная диаграмма для соединений марганца в 0,5 М NaCl, содержащем 0,5 моль/дм³ KMnO₄, при потенциале на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит $E = -0,35$ В

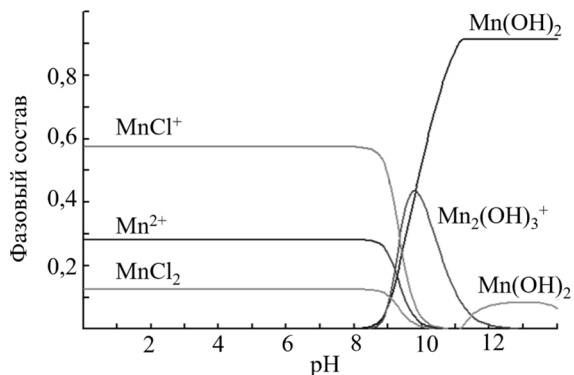


Рис. 6.9. Фазовая диаграмма для соединений марганца в диапазоне pH 0–14 в 0,5 М NaCl, содержащем 0,0005 моль/дм³ KMnO₄, при потенциале на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит $E = -0,40$ В

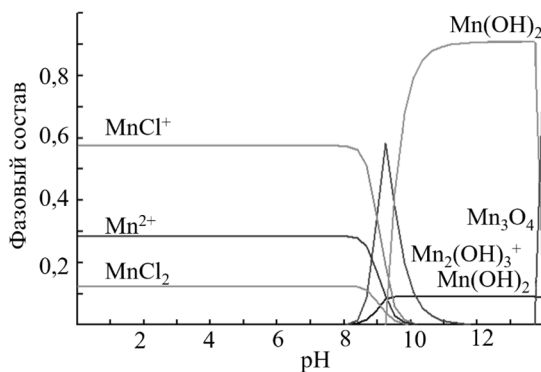


Рис. 6.10. Фазовая диаграмма для соединений марганца в диапазоне pH 0–14 в 0,5 М NaCl, содержащем 0,005 моль/дм³ KMnO₄, при потенциале на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит $E = -0,37$ В

Важно отметить, что в ходе коррозионного процесса система не находится в состоянии равновесия, но стремится к его достижению.

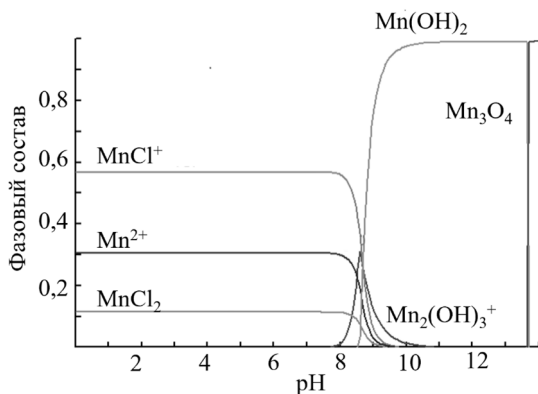


Рис. 6.11. Фазовая диаграмма для соединений марганца в диапазоне pH 0–14 в 0,5 М NaCl, содержащем 0,5 моль/дм³ KMnO₄, при потенциале на границе раздела сплав АД31 – электролит $E = -0,35$ В

Таким образом, представленные данные показывают возможные направления преобразований в системе для достижения в ней равновесия. При погружении в растворы образцов сплава АД31 на поверхности металла протекают катодные и анодные электрохимические процессы. Образующиеся на границе раздела сплав АД31 – электролит продукты могут взаимодействовать с частицами электролита, что приводит к изменению валентных и ионных форм соединений марганца в приэлектродной области.

6.2. Кинетика коррозионного поведения сплава алюминия АД31 в кислой среде в присутствии перманганата калия

На рис. 6.12 показаны хроноамперограммы сплава АД31, снятые в 0,5 М растворе NaCl в течение 60 мин до и после введения перманганата калия в рабочую среду при установившихся значениях бестокового потенциала.

Во всех опытах значения бестокового потенциала, установившиеся на границе раздела фаз сплав АД31 – 0,5 М раствор хлорида натрия, составили 700 ± 10 мВ. Как видно из полученных хроноамперограмм, в 0,5 М растворе NaCl значения анодных плотностей

токов невелики, так как процесс коррозии образца сплава алюминия протекает достаточно медленно. При введении в систему порции ингибитора KMnO_4 в количестве $0,050$ и $0,005$ моль/ дм^3 на хроноамперограммах (рис. 6.12, кривые 1, 2) наблюдается резкий пик катодного тока, что связано с протеканием процессов восстановления перманганат-ионов и образованием на поверхности образца пассивной пленки, включающей соединения марганца. После достижения локального максимума наблюдалось уменьшение значений регистрируемых катодных токов, которые через 30 мин после введения KMnO_4 в количествах $0,05$ и $0,005$ моль/ дм^3 составляли соответственно $6,09 \cdot 10^{-4}$ и $1,15 \cdot 10^{-4}$ А/ см^2 .

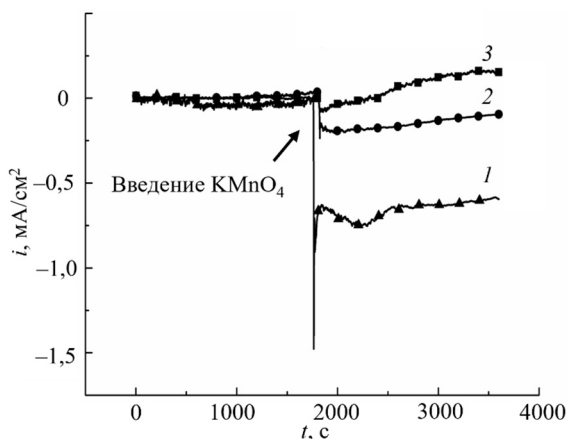


Рис. 6.12. Хроноамперограммы сплава АД31 при установившихся значениях бестокового потенциала в $0,5$ М NaCl , содержащем KMnO_4 , моль/ дм^3 :
1 – $0,05$; 2 – $0,005,0$; 3 – $0,0005$

При введении в систему KMnO_4 в количестве $0,005$ моль/ дм^3 (рис. 6.12, кривая 3) в первые секунды опыта наблюдается незначительное уменьшение катодной плотности тока с последующим смещением кривой в область анодных токов. Это объясняется частичной пассивацией вводимым ингибитором поверхности образца, что приводит к уменьшению ее истинной площади. Малое количество вводимого перманганата калия обуславливает быстрое протекание процесса его восстановления на катодных участках поверхности,

а также последующее окисление сплава. Поэтому дальнейшие исследования осуществляли в растворах, содержащих 0,05 и 0,005 моль/дм³ KMnO₄.

Хроноамперометрические исследования образцов в 0,5 М растворах NaCl при pH 3 показали (рис. 6.13, кривые 1, 2), что при анодной поляризации на +25 и +50 мВ от бестокового потенциала в первые 10 мин наблюдается постепенное увеличение анодной плотности тока.

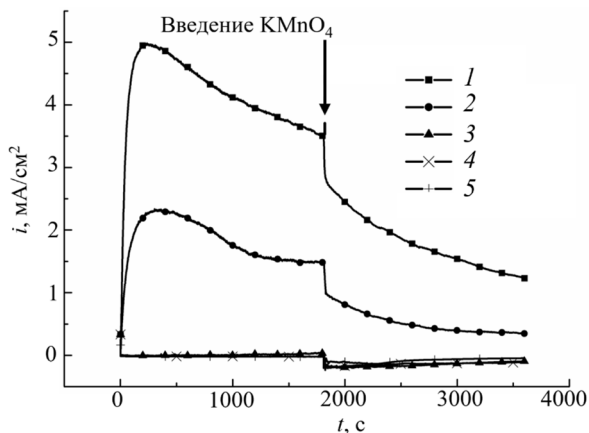


Рис. 6.13. Хроноамперограммы сплава алюминия АД31 при бестоковом потенциале (кривая 3), а также при анодной (кривые 1, 2) и катодной (кривые 4, 5) поляризации относительно бестокового потенциала в 0,5 М NaCl (pH 3), содержащем 0,005 моль/дм³ KMnO₄

Это обусловлено протеканием процессов разрушения естественной оксидной пленки на поверхности сплава алюминия, преимущественно состоящей из Al₂O₃, Al(OH)₃ и AlO(OH) [5], и последующим растворением анодных участков сплава, которыми являются интерметаллические частицы с высоким содержанием магния, а также граница раздела фаз матрица сплава – катодная интерметаллическая частица [6]. Последующее постепенное уменьшение анодных плотностей тока связано со снижением скорости растворения сплава в кислой среде, что, вероятно, обусловлено селективной ионизацией входящего в состав сплава АД31 анодного

компонента (магния), а также пассивацией поверхности сплава малорастворимыми продуктами коррозии [6]. Введение в раствор перманганат-ионов вызывает скачкообразное уменьшение анодных плотностей тока, которые затем монотонно уменьшаются в течение всего опыта. Это связано с адсорбцией перманганат-анионов на поверхности сплава и образованием защитной марганецсодержащей пленки. При анодной поляризации +25 и +50 мВ добавление в исследуемый раствор 0,05 моль/дм³ КМnO₄ приводит к уменьшению анодной плотности тока примерно в 8,0 и 10,8 раз, а введение 0,005 моль/дм³ КМnO₄ – в 3,9 и 5,0 раз соответственно.

Катодная поляризация на –25 и –50 мВ относительно значений бестокового потенциала не столь существенно влияет на величину плотности тока (рис. 6.13, кривые 4, 5). В первые 30 мин опытов до введения в раствор ингибитора ход хроноамперограмм практически совпадает с результатами, полученными при отсутствии поляризации. После введения в систему ингибитора наблюдался скачок токов в катодную область, что, вероятно, обусловлено протеканием процессов восстановления перманганат-ионов на поверхности сплава. Дальнейшее постепенное уменьшение катодных плотностей тока связано с пассивацией поверхности электрода образующимися продуктами коррозии. При катодной поляризации на –25 и –50 мВ введение в систему КМnO₄ в количестве 0,05 моль/дм³ приводит к уменьшению катодных плотностей тока примерно в 6,5 и 3,3 раз, а при добавлении 0,005 моль/дм³ КМnO₄ – в 4,6 и 2,8 раз соответственно.

Таким образом, результаты хроноамперометрических исследований показали, что с ростом концентрации перманганата калия, а также величины анодной поляризации образцов наблюдается снижение значений анодных плотностей тока, что свидетельствует об увеличении коррозионной устойчивости сплава алюминия.

Для исследования кинетики катодных процессов, протекающих на поверхности электрода в 0,5 М растворе хлорида натрия (рН 3), а также в растворах, содержащих 0,0005, 0,005 и 0,05 моль/дм³ перманганата калия, использовали метод вращающегося дискового электрода. Результаты исследований представлены на рис. 6.14, а.

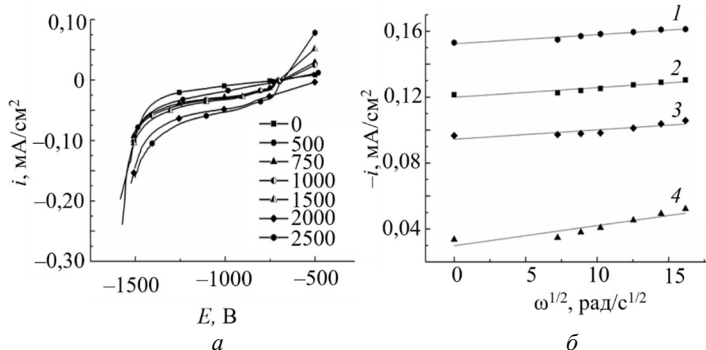


Рис. 6.14. Вольтамперные кривые сплава алюминия АД31 при различных скоростях вращения (0–2500 об/мин) дискового электрода (а) в 0,5 М NaCl (рН 3), содержащем 5 ммоль/дм³ KMnO₄, и зависимость полного тока ($E = 1000$ мВ) от угловой скорости вращения дискового электрода (б) в 0,5 М NaCl (рН 3), содержащих KMnO₄, ммоль/дм³: моль/дм³: 1 – 0,05; 2 – 0,005; 0; 3 – 0,0005; 4 – 0

На всех вольтамперных кривых в области потенциалов -700 – (-1300) мВ наблюдаются площадки предельного тока, обусловленные протеканием процесса восстановления присутствующего в электролите кислорода. С ростом скорости вращения дискового электрода происходит увеличение значений катодных токов, что свидетельствует о диффузионном контроле катодной реакции в этой области потенциалов (рис. 6.14, а).

На рис. 6.14, б представлены зависимости предельного тока от корня из угловой скорости вращения дискового электрода при потенциале 1000 мВ в растворах с различным содержанием перманганата калия. Экспериментальные данные хорошо описываются линейной функцией и, следовательно, могут быть использованы для определения кинетического тока путем экстраполяции прямых, полученных в координатах $i - w^{1/2}$, в область малых скоростей вращения дискового электрода $w \rightarrow 0$ [7]. При увеличении содержания перманганат-ионов в электролите от 0,5 до 50 ммоль/дм³ наблюдается увеличение значений кинетических токов от 83,8 до 144,4 мА (рис. 6.14, кривые 1–3). Установленное значение кинетического тока в кислом растворе хлорида натрия составило 94,4 мкА (рис. 6.14, б, кривая 4). Величину диффузионного тока определяли как разность значений полного и кинетического токов (рис. 6.15, кривые 1–4).

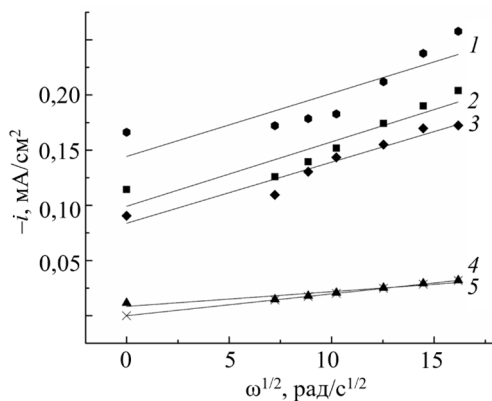


Рис. 6.15. Зависимость диффузионного тока ($E = 1000$ мВ) от угловой скорости вращения дискового электрода в 0,5 М растворах NaCl (рН 3), содержащих KMnO_4 , моль/дм³: 1 – 0,05; 2 – 0,005,0; 3 – 0,0005; 4 – 0; 5 – значение диффузионного тока, рассчитанное по уравнению Левича

Анализ полученных данных показывает (рис. 6.15, а), что с увеличением содержания перманганат-ионов в растворе наблюдается рост значений диффузионного тока. Это объясняется пассивированием поверхности сплава образующимися марганецсодержащими соединениями.

Для прогнозирования значений предельного тока диффузии при различных скоростях вращения дискового электрода был проведен их расчет по уравнению Левича [7]:

$$i_D = 0,62nFD^{2/3}v^{1/6}\omega^{1/2}C_{O_2}, \quad (6.3)$$

где D – коэффициент диффузии кислорода ($D = 1,9 \cdot 10^{-5}$ см²/с); v – кинематическая вязкость электролита ($v = 10^{-2}$ см²/с); C_{O_2} – концентрация кислорода ($C_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-7}$ моль/см³); n – число электронов, участвующих в процессе [8]. Установленная зависимость хорошо согласуется с данными, полученными для раствора хлорида натрия (рис. 6.15, кривая 5).

Для установления механизма катодного процесса с использованием рассчитанных при различных скоростях вращения дискового электрода значений диффузионных токов по уравнению Левича было определено число электронов, участвующих в электродной

реакции. Проведенные расчеты показали, что для алюминиевого электрода в кислых марганецсодержащих средах с увеличением скорости вращения дискового электрода и ростом концентрации KMnO_4 наблюдается постепенное уменьшение количества электронов, участвующих в катодной реакции: от 4 в растворах хлорида натрия до 2 в растворах, содержащих $50 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ KMnO}_4$ (табл. 6.1).

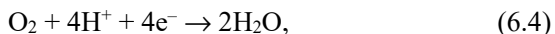
Таблица 6.1

Рассчитанные значения количества электронов, участвующих в катодной реакции в 0,5 M NaCl (pH 3), содержащем KMnO_4

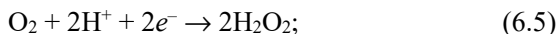
Скорость вращения дискового электрода, об/мин	Содержание KMnO_4 , ммоль/дм ³			
	0	0,5	5	50
500	4,110	4,158	3,520	3,059
750	4,109	4,075	3,185	2,979
1000	4,092	3,614	3,003	2,835
1500	4,084	3,422	2,813	2,503
2000	4,082	3,323	2,656	2,372
2500	4,024	3,222	2,551	2,155

Полученную закономерность можно объяснить с одной стороны участием в катодном процессе перманганата калия, а с другой – изменением механизма восстановления кислорода ввиду формирования на поверхности электрода марганецсодержащей оксидной пленки.

Можно предположить, что в растворах хлорида натрия на катоде протекает процесс восстановления кислорода с участием четырех электронов. Согласно литературным данным [9], процесс может протекать как в одну стадию

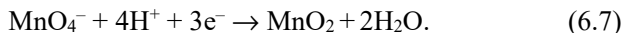


так и в две стадии с образованием промежуточного продукта – пероксида водорода:



В растворах, содержащих $0,5 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ KMnO}_4$, наряду с восстановлением кислорода наблюдается процесс катодного восстановления перманганата калия, преимущественно протекающий

по трехэлектронному механизму с образованием оксида марганца (IV) [10]:



При увеличении содержания KMnO_4 до 5 и 50 ммоль/дм³ на исследуемом образце формируется сплошная марганецсодержащая оксидная пленка, на поверхности которой протекает двухстадийный процесс катодного восстановления кислорода. На первой стадии протекает электрохимическая реакция (2) с участием двух электронов; на второй – каталитическая химическая реакция разложения образующегося пероксида водорода:



Кроме того, в растворах перманганата калия на поверхности электрода могут протекать процессы восстановления MnO_2 до оксидов марганца в более низких степенях окисления.

Наличие марганецсодержащих пленок на алюминиевых сплавах в коррозионных средах, содержащих перманганат калия, подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 6.16) и элементного анализа поверхности образцов (табл. 6.2).

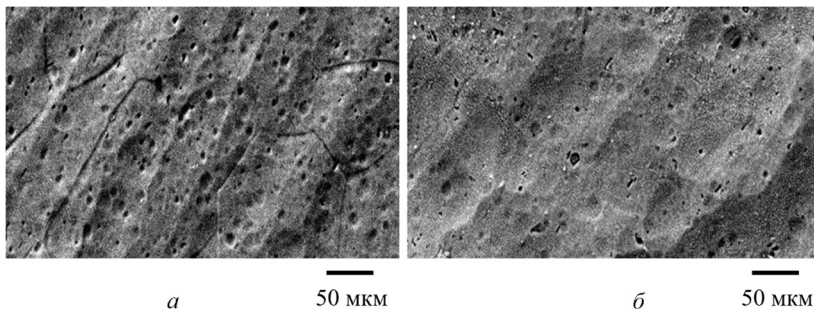


Рис. 6.16. Микрофотографии поверхности сплава алюминия до (а) и после (б) введения ингибитора в количестве 0,05 моль/дм³ KMnO_4 в 0,5 М NaCl

Анализ микрофотографий поверхности образцов сплава алюминия после обработки в течение 30 мин в 0,5 М NaCl (рис. 6.16), а также последующей выдержки образца в течение 30 мин в 0,5 М NaCl, содержащем 0,05 ммоль/дм³ KMnO_4 (рис.6.16, б), показал,

что обработка в растворе, содержащем ингибитор, приводит к существенному уменьшению количества дефектов и микротрещин и формированию поверхностных марганецсодержащих пленок. При увеличении концентрации KMnO_4 в растворе от 0,005 до 0,05 моль/дм³ содержание марганца в составе пленок увеличивается от ≈ 1 до 2 мас. %, что, как показано выше, способствует увеличению защитного эффекта ингибитора.

Таблица 6.2

Элементный состав поверхности после обработки в 0,5 М NaCl (рН 3), содержащем KMnO_4

Содержание KMnO_4 , ммоль/дм ³	Элементный состав, мас. %					
	Al	Mg	Si	Fe	Mn	O
0	95,64	0,45	0,31	0,28	–	3,32
5	94,48	0,26	0,29	0,27	1,06	3,55
50	93,15	0,33	0,27	0,24	1,98	4,03

Кинетические особенности анодного растворения сплава алюминия АД31 в 0,5 М растворе хлорида натрия в зависимости от температуры электролита и содержания в нем KMnO_4 были изучены методом циклической вольтамперометрии (рис. 6.17).

Установлено, что при увеличении концентрации перманганата калия от 0,0005 до 0,05 моль/дм³ для всех исследованных температур наблюдается смещение бестокового потенциала в область электроположительных значений: от $-0,620$ до $-0,577$ В при 20°C и от $-0,708$ до $-0,614$ В при 60°C. Процесс активного растворения сплава алюминия во всех исследуемых средах начинается при потенциалах положительнее $-0,700$ В. Увеличение температуры от 20 до 50°C приводит к постепенному росту анодного тока, что, вероятно, связано с интенсификацией процессов растворения поверхностной оксидной пленки.

Значения рН на поверхности анодных и катодных участков сплава могут существенно отличаться от значений рН в объеме раствора, в результате чего процесс окисления Al может протекать согласно реакциям (5.9)–(5.10) через стадию образования адсорбированного гидроксида $\text{AlOH}_{\text{адс}}$.

Дальнейшее увеличение температуры от 50 до 60°C приводит к снижению плотности анодного тока, что можно объяснить интенсификацией процессов гидролиза ионов Mn^{2+} , а также их адсорбции

на поверхности сплава с образованием оксидно-гидроксидной пленки по следующим схемам:

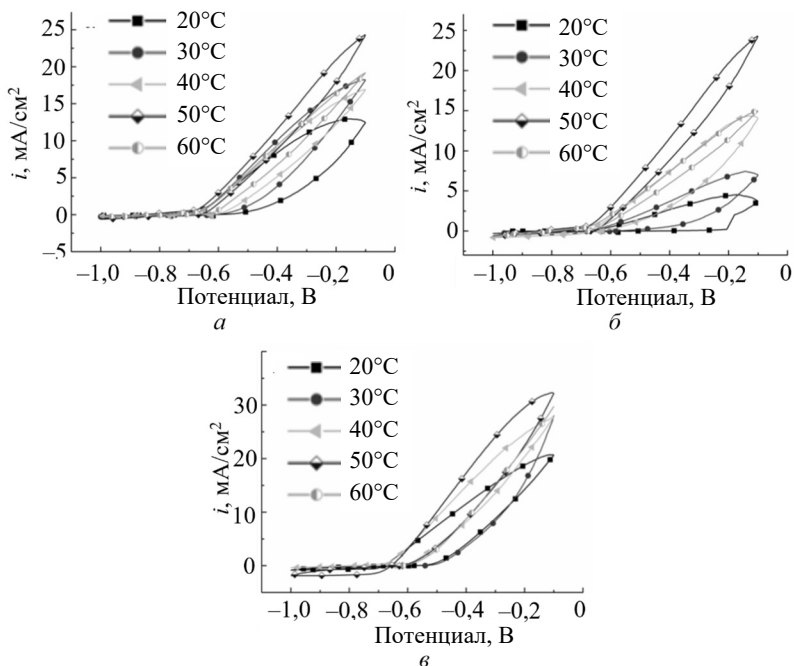
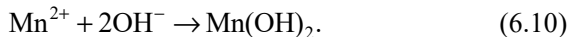


Рис. 6.17. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 при различных температурах в 0,5 М NaCl (рН 3), содержащем KMnO_4 , моль/ дм^3 : а – 0,0005; б – 0,005; в – 0,05

Для установления природы факторов, тормозящих процесс коррозии сплава АД31, с использованием термокинетического метода были рассчитаны значения эффективной энергии активации анодного процесса и установлена ее зависимость от величины электродного перенапряжения (рис. 6.18).

Как видно из представленных данных, в электролите с добавкой 0,5 ммоль/ дм^3 KMnO_4 значения энергии активации находятся в диапазоне 95–140 кДж/моль. Достаточно высокие значения E_a

позволяют утверждать, что в исследуемой области потенциалов анодный процесс ионизации сплава лимитируется электрохимической стадией.

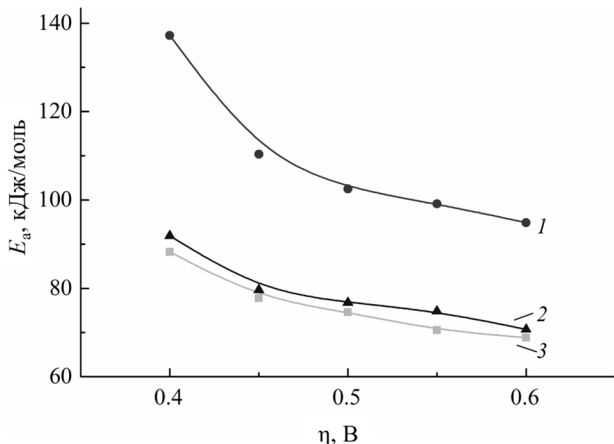


Рис. 6.18. Зависимость эффективной энергии активации анодного процесса ионизации сплава АД31 от перенапряжения в 0,5 М растворе NaCl (pH 3), содержащем $KMnO_4$, моль/дм³: 1 – 0,05; 2 – 0,005; 3 – 0,0005

В растворах, содержащих 5,0 и 50,0 ммоль/дм³ перманганата калия, значения E_a сопоставимы и варьируются в диапазоне от 75 до 90 кДж/моль, что также характерно для процессов, протекающих с замедленной электрохимической стадией.

Уменьшение значений E_a при увеличении содержания ионов MnO_4^- в растворе свидетельствует о постепенном переходе электрохимического процесса в область смешанной кинетики и появлении диффузионных ограничений. Последнее объясняется увеличением скорости формирования и, соответственно, толщины поверхностной оксидно-гидроксидной пленки соединений Mn в этих растворах.

Результаты определения весовых показателей коррозии сплава АД31 в исследуемых растворах представлены на рис. 6.19.

В кислых растворах хлорида натрия без $KMnO_4$ (рис. 6.19, кривая 1) и при концентрации перманганат-ионов 0,0005 моль/дм³ (рис. 6.19, кривая 2) наблюдалось уменьшение массы образцов в течение 600 ч коррозионных испытаний.

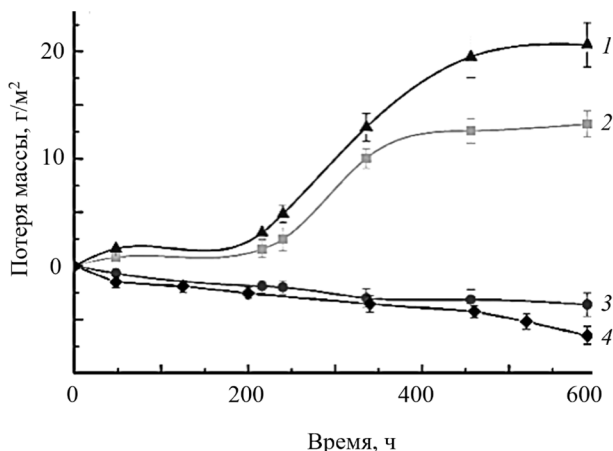


Рис. 6.19. Весовые показатели коррозии сплава АД31 в 0,5 М NaCl (рН 3) без (1) и в присутствии KMnO_4 , моль/дм³: 1 – 0,05; 2 – 0,005; 3 – 0,0005

Потеря массы в данных средах обусловлена постепенной ионизацией электрохимически активных компонентов сплава в кислой среде. В 0,05 М растворах NaCl, содержащих 0,005 и 0,05 моль/дм³ KMnO_4 , в ходе опытов наблюдалось постепенное увеличение массы образцов с выходом на плато через ≈ 450 ч коррозионных испытаний (рис. 6.19, кривые 3, 4). Прирост массы образцов в данном случае обусловлен формированием на поверхности сплава конверсионного покрытия.

Микрофотографии поверхности сплава после 48 и 540 ч коррозионных испытаний в исследуемых средах представлены на рис. 6.20. На поверхности образца, выдержанного в 0,5 М NaCl, участки коррозионных поражений наблюдаются уже после 48 ч испытаний, а после 580 ч испытаний поверхность сплава сильно неоднородная, с большим количеством дефектов (рис. 6.20).

При введении в коррозионную среду 0,0005 моль/дм³ KMnO_4 на поверхности сплава также присутствуют значительные коррозионные повреждения (рис. 6.20). Образцы приобретают коричнево-бурую окраску, обусловленную образованием марганецсодержащего покрытия. Увеличение содержания перманганата калия до 0,005 и 0,05 моль/дм³ в исследуемых растворах на начальном этапе приводит к формированию на поверхности сплава отдельных глобул черного цвета.

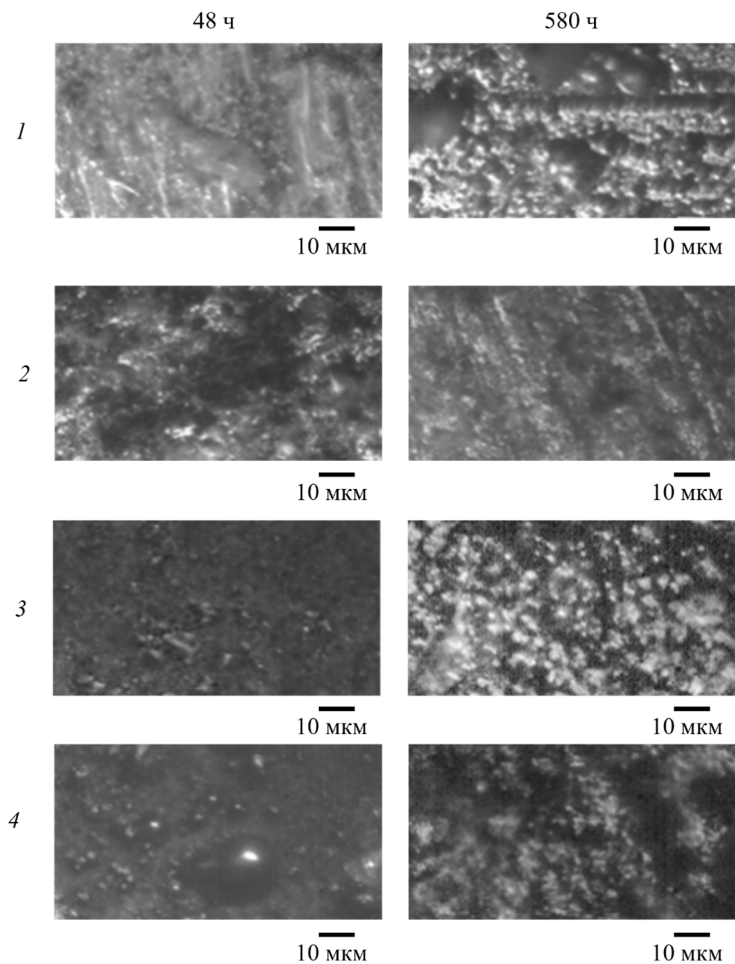


Рис. 6.20. Оптические микрофотографии поверхности образцов сплава АД31 после 48 и 580 ч коррозионных испытаний в 0,5 М растворах NaCl без (1) и в присутствии KMnO_4 , моль/дм³: 2 – 0,0005; 3 – 0,005; 4 – 0,05

Через 580 ч испытаний в этих условиях формируется сплошное покрытие, что объясняет появление диффузионных ограничений и уменьшение значений энергии активации анодного процесса.

6.3. Особенности образования марганецсодержащих конверсионных покрытий на сплаве алюминия АД31

При погружении в растворы для нанесения марганецсодержащих конверсионных покрытий (МКП) образцов сплава АД31 на их поверхности формируется покрытие темного цвета, интенсивность окраски которого возрастает при увеличении времени выдержки и концентрации KMnO_4 . Анализ микрофотографий сформированных покрытий (рис. 6.21) показал, что независимо от времени получения и содержания перманганат-ионов в растворе морфология поверхности достаточно неоднородна.

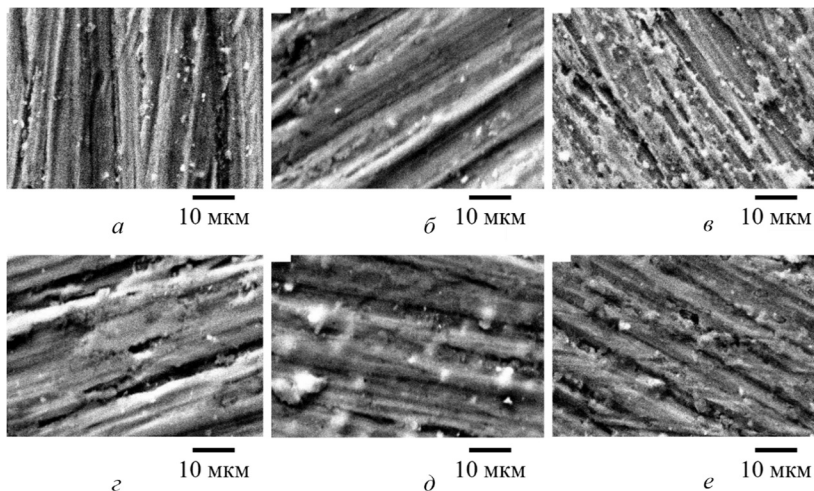


Рис. 6.21. Микрофотографии марганецсодержащих конверсионных покрытий, полученных из $0,0005$ (*a–v*) и $0,005$ моль·дм⁻³ (*z–e*) растворов KMnO_4 с рН 3 в течение 5 мин (*a, z*), 60 мин (*b, d*) и 24 ч (*v, e*)

При получении покрытий в течение 5 и 60 мин на поверхности образцов хорошо заметны шлифовальные полосы, а МКП осаждается в виде глобул неправильной формы с размерами до ≈ 3 мкм. Это, вероятно, обусловлено гетерогенной структурой сплава с большим количеством интерметаллических частиц преимущественно катодного характера, которые являются активными центрами

формирования покрытия. При увеличении времени получения до 24 ч на поверхности формируется практически сплошное конверсионное покрытие.

Элементный анализ поверхности показал, что увеличение концентрации MnO_4^- в растворе и времени формирования МКП приводят к ожидаемому росту удельного содержания марганца в покрытии (табл. 6.3). Так, при увеличении времени формирования МКП от 5 мин до 24 ч содержание Mn увеличивалось от 0,24 до 5,12 мас. % и от 0,83 до 7,30 мас. % соответственно в растворах с концентрацией $KMnO_4$ 0,5 и 5,0 ммоль·дм⁻³.

Таблица 6.3

Элементный состав поверхности сплава АД31 после получения МКП

C ($KMnO_4$), моль·дм ⁻³	Время получения покрытия	Элементный состав, мас. %					
		Al	Mg	Si	Fe	Mn	O
0,0005	5 мин	94,76	0,58	0,40	0,53	0,24	3,49
	60 мин	91,14	0,41	0,36	0,47	2,46	5,16
	24 ч	75,31	0,28	0,29	0,32	5,12	18,58
0,005	5 мин	93,80	0,64	0,35	0,41	0,83	3,97
	60 мин	86,48	0,58	0,37	0,36	3,85	8,36
	24 ч	68,18	0,37	0,25	0,28	7,30	22,62

Железо и кремний по отношению к алюминию являются катодными легирующими добавками, и их окисления в кислых средах в исследованном интервале времени, как правило, не происходит. Содержание указанных компонентов в поверхностном слое определяется количеством интерметаллических частиц на выбранном для анализа участке поверхности, а также степенью экранирования таких частиц осаждаемым МКП.

Следовательно, уменьшение массового содержания железа и кремния в процессе получения покрытий свидетельствует о пассивации участков, содержащих эти элементы, сформированным покрытием. Установленное снижение удельного содержания магния, наоборот, можно объяснить быстрым селективным растворением в кислых средах. Достаточно высокое содержание кислорода на поверхности образцов свидетельствует о том, что сформированное покрытие преимущественно состоит из оксидов и гидроксидов марганца.

Для изучения фазового состава полученных покрытий были сняты спектры КСКР, представленные на рис. 6.12. Как видно из представленных данных, на спектрах КСКР исследуемых образцов присутствуют характерные для оксидов марганца пики (табл. 6.4) [102–105]. Для оксидов марганца основные полосы КР находятся в диапазоне комбинационного сдвига $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (симметричные колебания связи Mn--O) и частично перекрываются, что затрудняет идентификацию валентных форм марганца в сформированных МКП.

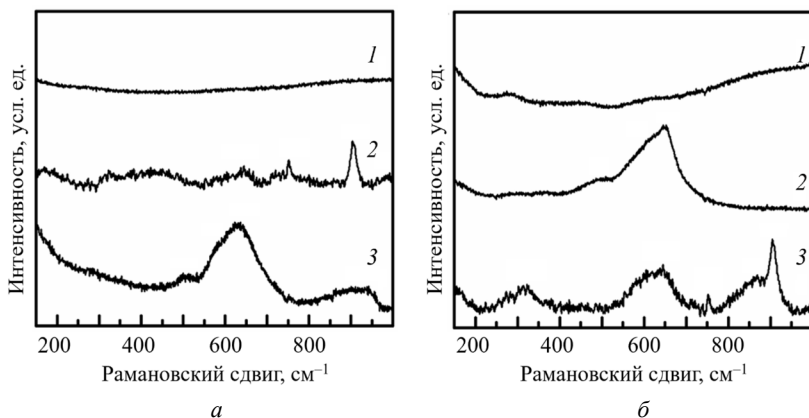


Рис. 6.22. Спектры комбинационного рассеяния марганецсодержащих конверсионных покрытий, полученных из $0,0005\text{ М}$ (а) и $0,005\text{ М}$ (б) растворов KMnO_4 с рН 3 в течение 5 мин (1), 60 мин (2) и 24 ч (3)

Известно, что оксид MnO обладает структурой, аналогичной NaCl , поэтому для него комбинационное рассеяние первого порядка имеет очень малую интенсивность. На спектрах КСКР, полученных с поверхности образцов сплава АД31 после их выдерживания в исследуемых растворах в течение 5 мин (рис. 6.22, а, б), отсутствуют интенсивные полосы поглощения, что характерно для металлических поверхностей. В данном случае отсутствие на спектрах КСКР полос поглощения, характерных для соединений марганца, может быть объяснено малыми толщинами ($\approx 80\text{ нм}$) и неоднородной глобулярной структурой покрытий.

Глубина детектирования сигнала при снятии спектров КСКР составляла порядка 100 нм , размер пятна лазера – порядка 800 нм ,

при этом возможно наложение сигналов от металлической подложки и МКП. Высказанные предположения подтверждаются данными СЭМ- и EDX-анализа, которые показали наличие на поверхности сплава МКП (рис. 6.21, табл. 6.3), а также коррозионными испытаниями полученных в этих условиях образцов.

Таблица 6.4

Положение основных пиков комбинационного рассеивания для соединений марганца [102–105]

Соединение	Валентность Mn	Характерные позиции пиков комбинационного рассеивания, см ⁻¹ *
MnO ₂	IV	392, 490, 523, 576, 650, 776 497, 592 510, 580, 633–640
Mn ₂ O ₃	III	509, 581, 630, 650 192, 314, 481, 592, 645, 698 565, 620, 672 310, 360, 390, 650, 680
MnOOH	III	358, 388, 528, 555, 620 142, 352, 384, 528, 552, 615
Mn ₃ O ₄	II, III	319, 374, 659 316, 368, 654 315, 365, 651 310, 315, 370, 650
MnO	II	647 531, 654

*Полужирным выделены пики наибольшей интенсивности.

Спектры образцов, выдержанных в растворе KMnO₄ в течение 60 мин и 24 ч, подтверждают формирование МКП, содержащих соединения марганца (II–IV). Широкая полоса поглощения с максимумом интенсивности в области комбинационного сдвига 630–650 см⁻¹ включает в себя отклик нескольких валентных форм марганца в виде MnO₂ (580, 630–640 см⁻¹), Mn₂O₃ (630–650 см⁻¹), Mn₃O₄ (650 см⁻¹) и MnO (647 см⁻¹). Полоса поглощения в области 315 см⁻¹ была определена как Mn₃O₄, в области 510 см⁻¹ – Mn₂O₃, а полоса поглощения с максимумом комбинационного сдвига 752 см⁻¹ соответствует β-MnO₂. Ширина полос лежит в пределах от 25 до 150 см⁻¹ (табл. 6.4).

В литературе описано существование большого числа смешанных оксидных фаз MnO₂–Mn₂O₃–Mn₃O₄. Присутствие таких фаз в структуре полученного покрытия, вероятно, и объясняет наблюдаемое

смещение позиций максимумов комбинационного сдвига в спектрах. При этом величина и направление сдвига зависят от стехиометрического соотношения соединений марганца в различных валентных состояниях в исследуемой точке поверхности. Дополнительные пики в диапазоне $866\text{--}910\text{ см}^{-1}$ были идентифицированы как сигнал от Al_2O_3 , который может образовываться в ходе растворения матрицы сплава в кислой среде.

Снятие электронных спектров поглощения марганецсодержащих покрытий на сплаве АД31 проводилось для установления фазового состава и защитных свойств покрытия. Был выбран именно данный метод анализа, поскольку рентгенофазовый анализ полученных покрытий не позволил получить сигнал достаточной интенсивности для точной идентификации фаз. Полученные спектры (рис. 6.23) представляют собой уширенную VIS-полосу поглощения с максимумами в области 348 нм, что соответствует оксиду MnO_2 , и полосу меньшей интенсивности при 245 нм, соответствующую Mn_2O_3 . На спектрах образцов, полученных в 0,5 мМ растворе перманганата калия в течение 5 мин, отсутствуют характерные полосы поглощения, что, вероятно, также связано с малой толщиной и неоднородностью сформированных МКП.

Для расчета ширины запрещенной зоны использовали функцию Кубелки – Мунка, которую можно представить в виде

$$\alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} = \frac{K}{S}, \quad (6.11)$$

где α – оптический коэффициент абсорбции; R – измеренный отраженный свет; K – коэффициент абсорбции; S – коэффициент рассеяния. Абсорбционная способность материала A пропорциональна коэффициенту абсорбции, в результате чего можно построить так называемую диаграмму Таука (рис. 6.23, б, г). Определение ширины запрещенной зоны проводили путем экстраполяции линейного участка кривой на диаграмме Таука до пересечения с осью x . Результаты показывают, что увеличение времени получения МКП приводит к возрастанию значений энергии электронов, а это свидетельствует о большей толщине сформированного покрытия.

Значения ширины запрещенной зоны составили от 0,25 эВ для покрытий, полученных в течение 5 мин, до 2,85 эВ для покрытий, полученных в течение 24 ч. Для оксидов марганца в литературе

значения ширины запрещенной зоны находятся в достаточно широком интервале: $\approx 1,5$ эВ для MnO_2 , $0,0-4,1$ эВ и $0,0-2,4$ эВ для Mn_2O_3 и Mn_3O_4 соответственно.

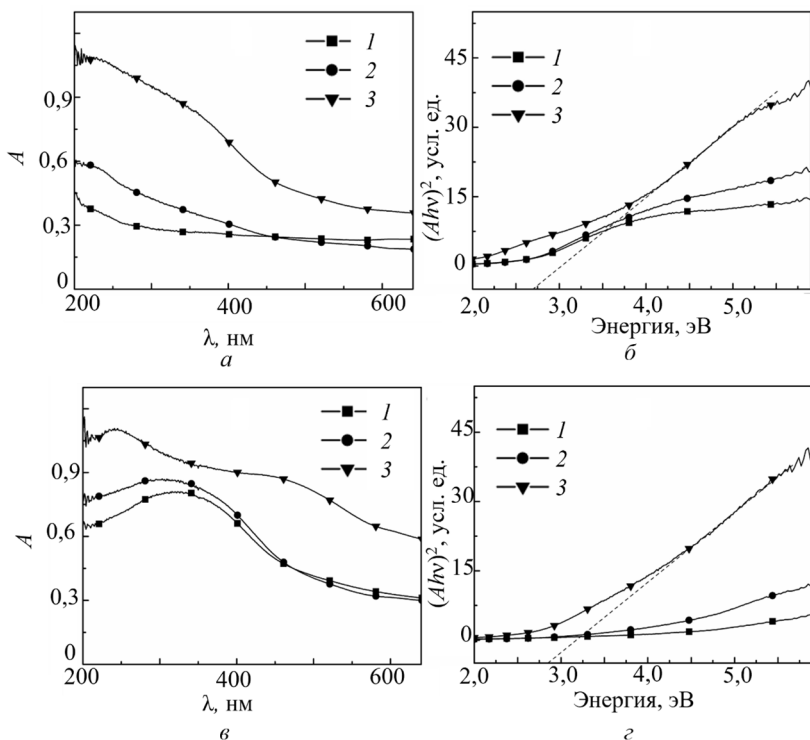


Рис. 6.23. UV-Vis-спектры абсорбции (а, в) и диаграммы Таука (б, г) марганецсодержащих конверсионных покрытий, полученных из 0,0005 М (а, б) и 0,005 М (в, г) растворов KMnO_4 в течение 5 мин (1), 60 мин (2) и 24 ч (3)

Увеличение ширины запрещенной зоны в теории коррозии свидетельствует о большей коррозионной устойчивости поверхности металла. При этом защитные покрытия на основе полупроводников n -типа более подвержены питтинговой коррозии по сравнению с покрытиями p -типа из-за наличия в их структуре большого числа так называемых дефектных участков, характеризующихся глубокими локализованными уровнями. Оксиды марганца, составляющие основу МКП, относятся к типичным полупроводникам p -типа. Данные

UV–Vis-спектрофотометрии согласуются с данными спектроскопии КСКР. Таким образом, полученные результаты показывают, что формирование покрытия протекает в несколько стадий, при этом на поверхности сплава последовательно образуются оксиды марганца (II–IV).

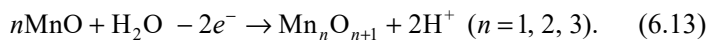
Процесс формирования покрытия преимущественно инициируется на участках поверхности, содержащих дефекты кристаллической решетки, и на границах раздела фаз алюминиевая матрица – интерметаллическая частица. При этом большинство интерметаллидов в структуре сплава АД31 имеют катодный характер, т. е. являются участками, на которых преимущественно протекают процессы восстановления. При погружении в рабочие растворы перманганата калия образцов сплава АД31 на границе раздела фаз электрод – электролит устанавливается значение бестокового потенциала $-0,398$ В. В диапазоне pH от 0 до 8 при данном значении потенциала присутствующий в растворе ион MnO_4^- восстанавливается до иона Mn^{2+} . Процесс протекает стадийно, при этом на первом этапе происходит восстановление Mn(VII) до Mn(IV) по реакции



Процесс восстановления MnO_2 протекает через стадию образования оксида Mn(III), который затем переходит в смешанный оксид Mn(II, III) и восстанавливается до оксида Mn(II).

В кислых средах полученный оксид MnO может растворяться с образованием ионов Mn^{2+} . Однако эти процессы приводят к локальному увеличению значений pH в приэлектродной области у катодных участков поверхности сплава, что, в свою очередь, делает возможным формирование на поверхности устойчивых нерастворимых оксидно-гидроксидных пленок соединений марганца.

Результаты КСКР- и UV–Vis-спектроскопии показывают, что в процессе формирования покрытия присутствует вторая стадия, которая сопровождается катодным процессом восстановления кислорода по реакции (3.2) и заключается в окислении сформированного оксида MnO до соединений марганца (III, IV):



Также возможно протекание процессов репропорционирования при взаимодействии MnO с MnO_2 или MnO_4^- с образованием фаз смешанного состава, содержащих оксиды марганца (II–IV),

существование которых в структуре сформированных МКП было установлено методами КРСК и UV-Vis (рис. 6.22).

Поляризационные исследования (рис. 6.24, табл. 6.5) показали, что в 0,5 М растворе NaCl для образцов без покрытия на границе раздела фаз электрод – электролит устанавливается значение бестокового потенциала $-0,480$ В.

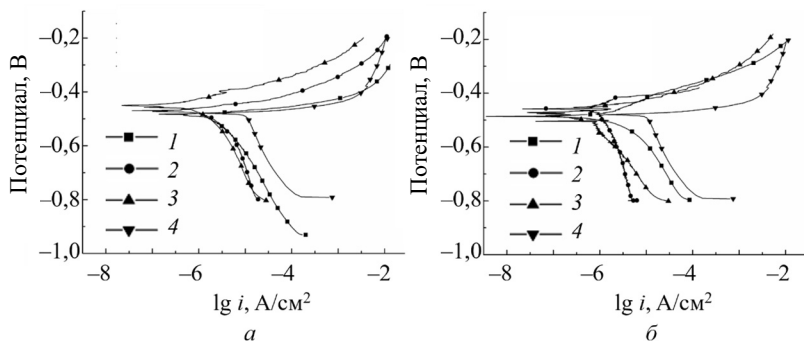


Рис. 6.24. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов сплава АД31 со сформированным конверсионным покрытием (1–3) и без покрытия (4) в 0,5 М растворах NaCl. Концентрация KMnO_4 в растворах получения покрытий, моль·дм⁻³: а – 0,0005; б – 0,005. Время получения покрытий: 1 – 5 мин; 2 – 60 мин; 3 – 24 ч

Таблица 6.5

Электрохимические параметры, полученные из анализа поляризационных кривых образцов сплава АД31 с МКП в 0,5 М растворе NaCl

C (KMnO_4), моль·дм ⁻³	Время получения покрытия	$ b_k $, В	a_k , В	b_a , В	a_a , В	$i_{\text{корр}}$, мкА·см ⁻²	$E_{\text{корр}}$, В
Без покрытия		0,35	-2,27	0,012	-0,41	9,56	-0,48
0,0005	5 мин	0,12	-1,19	0,010	-0,41	1,21	-0,48
	60 мин	0,05	-0,81	0,042	-0,16	0,30	-0,45
	24 ч	0,02	-0,62	0,019	-0,34	0,25	-0,47
0,005	5 мин	0,07	-0,93	0,048	-0,14	0,45	-0,45
	60 мин	0,02	-0,64	0,011	-0,40	0,16	-0,48
	24 ч	0,01	-0,59	0,016	-0,35	0,03	-0,47

Для образцов с МКП бестоковый потенциал в основном смещается в область положительных значений. При увеличении до 60 мин времени формирования покрытия в 0,0005 М растворе KMnO_4 значение $E_{\text{корр}}$ увеличивается, а для образцов, полученных в 0,005 М растворе

KMnO_4 , – снижается. Для покрытий, полученных в течение 24 ч, независимо от содержания в растворе перманганата калия значение бес-токового потенциала в 0,5 М NaCl составляло $-0,470$ В.

Наличие на поверхности сплава алюминия марганецсодержащих пленок приводит к существенному изменению кинетики парциальных электрохимических реакций. Как анодная, так катодная поляризация образцов приводят к увеличению поляризуемости обоих электродных процессов. Это позволяет утверждать, что входящие в состав МКП соединения являются ингибиторами смешанного типа и тормозят как анодную, так и катодную реакцию.

Анализ хода поляризационных кривых показывает, что увеличение времени формирования МКП в 0,5 мМ растворе KMnO_4 в меньшей степени влияет на ход катодных поляризационных кривых, но существенно увеличивает поляризуемость анодного процесса. Для покрытий, полученных в 5 мМ растворе KMnO_4 , зависимость обратная: ход анодных поляризационных кривых мало зависит от времени формирования МКП, но при этом значительно увеличивается поляризуемость катодного парциального процесса. Это позволяет высказать предположение, что торможение коррозионного процесса в первом случае в большей степени обусловлено снижением скорости анодного окисления, а во втором – ассимиляции электронов деполяризатором.

Расчитанные значения основных электрохимических параметров коррозионных процессов, протекающих для исследуемых образцов в растворе хлорида натрия, представлены в табл. 6.5. Анализ полученных данных показывает, что МКП, сформированные в 0,5 мМ KMnO_4 , снижают ток коррозии в $\approx 8, 31$ и 38 раз, а в 5 мМ KMnO_4 – в $\approx 21, 60$ и 319 раз при времени получения покрытий 5 мин, 60 мин и 24 ч соответственно.

Результаты электрохимической импедансной спектроскопии исследованных образцов в 0,5 М растворе NaCl в виде диаграмм Найквиста представлены на рис. 6.25.

На спектрах образцов с МПК, сформированными в течение 5 мин в растворах KMnO_4 с концентрацией 0,5 и 5,0 ммоль·дм⁻³, можно выделить две временные константы: емкостную полуокружность в диапазоне высоких и средних частот и индукционную область в диапазоне низких частот. Наличие индукционной области на диаграммах Найквиста свидетельствует о процессе ионизации активных компонентов сплава в хлоридсодержащей среде.

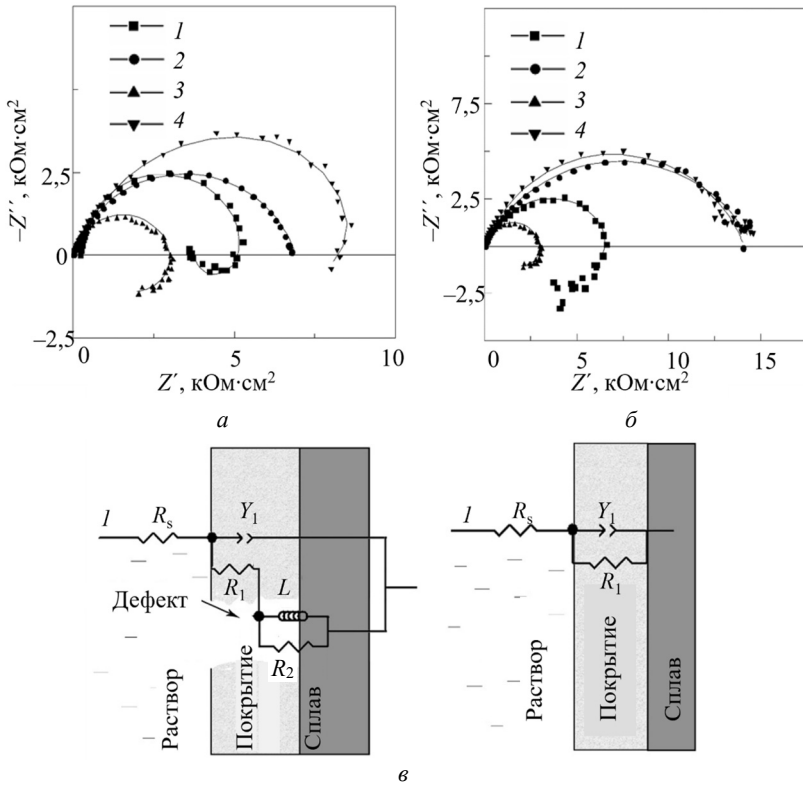


Рис. 6.25. Спектры импеданса образцов сплава АД31 с марганецсодержащим конверсионным покрытием в виде диаграмм Найквиста в 0,5 М растворах NaCl (а, б) и эквивалентные схемы для интерпретации спектров импеданса (в).

Символами обозначены экспериментальные данные, линиями – результаты подбора параметров эквивалентных схем.

Содержание KMnO_4 в растворах получения МКП, моль·дм⁻³:

а – 0,0005; б – 0,005

На спектре образца сравнения без конверсионного покрытия также присутствовала индукционная область. В этом случае сравнение диаметров полуокружностей спектров показало, что, в отличие от образца без покрытия, образцы с МКП имеют более высокие значения модуля импеданса $|Z|$. Это свидетельствует о большей коррозионной устойчивости. Тем не менее такие покрытия не обеспечивают достаточный защитный эффект.

На диаграммах Найквиста для образцов с покрытиями, сформированными в течение 60 мин и 24 ч, индукционная область отсутствует. На спектре можно выделить только одну емкостную константу времени, что говорит о пассивации поверхности сформированным МКП и хорошо согласуется с данными поляризационных исследований. Необходимо отметить, что диаметр полуокружностей на диаграммах Найквиста возрастал при увеличении времени формирования МКП и во всех случаях был больше на спектрах образцов, выдержанных в растворах с концентрацией перманганата калия $5 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$, что свидетельствует о большей коррозионной стойкости формируемых покрытий.

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовали эквивалентные схемы, представленные на рис. 6.25, в. В табл. 6.6 представлены результаты подбора эквивалентных схем.

Таблица 6.6

Параметры эквивалентных схем спектров импеданса для сплава АД31 с МКП в исследуемых растворах

Время получения покрытия	R_s , Ом·см ²	R_1 , Ом·см ²	Y_1 , Ом ⁻¹ ·см ⁻² ·с ^{<i>n</i>}	n_1	R_2 , Ом·см ²	L , Гн·см ⁻²
Без покрытия						
–	2,7	835	$6,93 \cdot 10^{-5}$	0,87	2177	8689
0,0005 моль·дм ⁻³ KMnO ₄						
5 мин	3,2	3553	$1,02 \cdot 10^{-6}$	0,97	1573	1195
60 мин	2,5	6923	$1,76 \cdot 10^{-6}$	0,79	–	–
24 ч	2,6	7049	$1,42 \cdot 10^{-6}$	0,77	3641	1428
0,005 моль·дм ⁻³ KMnO ₄						
5 мин	3,5	3854	$9,84 \cdot 10^{-6}$	0,81	3547	2377
60 мин	2,9	14083	$9,03 \cdot 10^{-6}$	0,70	–	–
24 ч	2,6	14610	$1,83 \cdot 10^{-6}$	0,77	–	–

Схема 1 описывает спектры с двумя, а схема 2 – спектры с одной временной константой. Для расчета общего сопротивления в схеме с двумя временными константами предполагали, что общее сопротивление в схеме 1 можно рассчитать как алгебраическую сумму R_1 и R_2 .

Анализ полученных данных показал, что формирование на поверхности сплава МКП позволяет увеличить общее сопротивление поверхности в ≈ 6 , 8 и 13 раз ($0,5 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ KMnO}_4$) и ≈ 9 , 17 и 17,5 раз ($0,5 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ KMnO}_4$) при времени получения покрытий соответственно 5 мин, 60 мин и 24 ч.

На рис. 6.26 представлены микрофотографии поверхности образцов сплава АД31 после испытаний в камере соляного тумана.

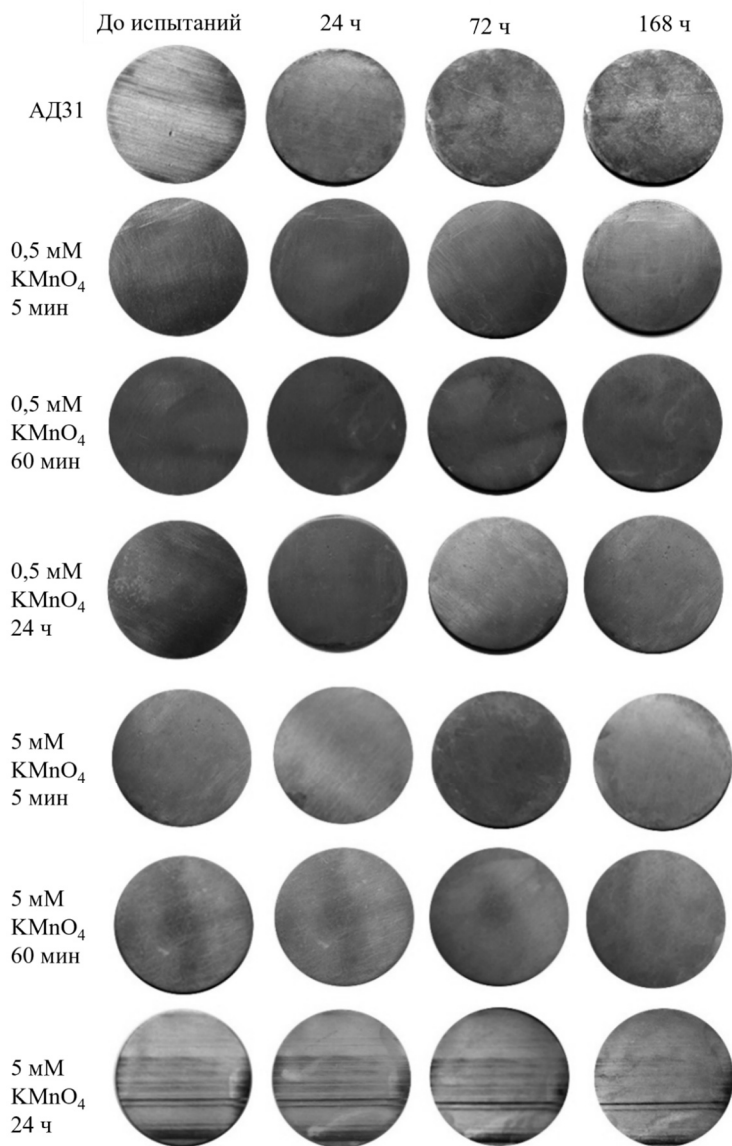


Рис. 6.26. Микрофотографии поверхности образцов сплава АД31 после испытаний в камере соляного тумана в течение 168 ч
Слева на рисунке указаны условия получения МКП

Для образца сравнения без покрытия уже через 24 ч испытаний на поверхности заметны значительные очаги коррозии; через 168 ч – неоднородность поверхности существенно увеличилась, на ней наблюдается большое количество продуктов коррозии белого цвета. Образцы с МКП показали высокую коррозионную стойкость в хлоридсодержащей среде. После 168 ч испытаний структура их поверхности практически не изменилась, на отдельных образцах наблюдались очаги питтинговой коррозии, что связано с описанной выше неоднородностью структуры МКП. В ходе испытаний интенсивность окраски МКП несколько снизилась.

Таким образом, анализ данных, полученных различными методами, показал, что марганецсодержащее конверсионное покрытие, сформированное химическим путем на поверхности сплава АД31, значительно снижает скорость коррозии сплава в нейтральных хлоридсодержащих средах и может быть использовано в многокомпонентных системах защиты от коррозии исследуемого сплава алюминия.

7. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДАТОВ

7.1. Ионные равновесия в водных растворах молибдатов

На рис. 7.1 представлена равновесная диаграмма для соединений Мо(VI) в водных растворах как функция от концентрации и pH раствора.

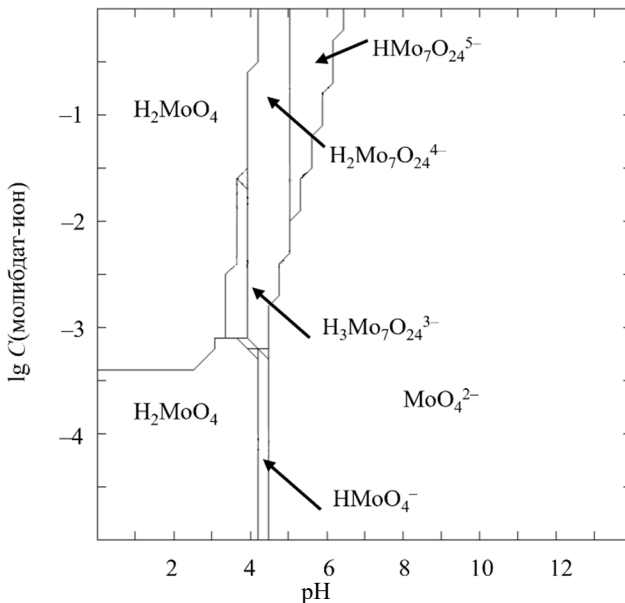


Рис. 7.1. Равновесная диаграмма для соединений Мо(VI) в водных растворах как функция от концентрации и pH раствора

Согласно диаграмме в щелочных растворах молибдатов (pH 7–14) преимущественной формой существования соединений

молибдена (VI) являются тетраэдрически координированные мономолибдат-ионы MoO_4^{2-} , которые при постепенном снижении рН полимеризуются до гидратированных в различной степени гектамолибдат-ионов с образованием в конечном итоге молибденовой кислоты при $\text{pH} \approx 4$. При концентрациях молибдат-ионов в растворе менее $0,001$ моль/дм³ образование молибденовой кислоты происходит через стадию протонирования мономолибдат-ионов.

На рис. 7.2 представлены диаграммы Пурбе для исследуемых систем. Согласно диаграммам в кислых средах (pH 0–6) при отрицательных значениях электродного потенциала во всех исследуемых системах преимущественной формой существования являются малорастворимые соединения молибдена: оксид MoO_2 и металлический Mo (рис. 7.2–7.4). Увеличение значений рН исследуемых систем приводит к снижению термодинамической области устойчивости малорастворимых форм молибдена и увеличению области стабильности оксоанионов Mo(VI) , существующих в растворе в виде мономолибдат-ионов MoO_4^{2-} .

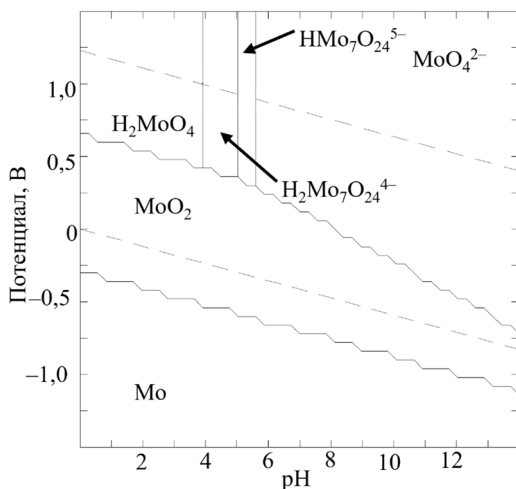


Рис. 7.2. Диаграммы Пурбе для растворимых и нерастворимых соединений молибдена в 0,05 М растворах NaCl, содержащих $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в количестве $0,03$ моль/дм³

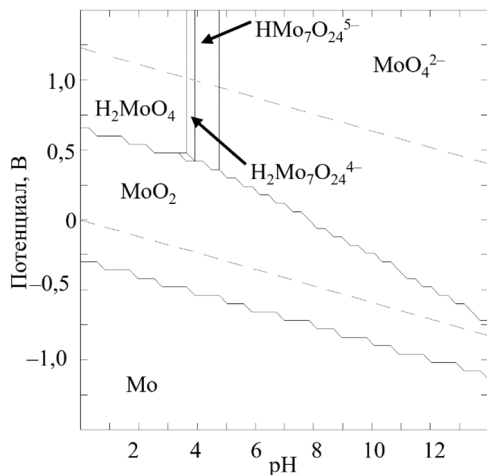


Рис. 7.3. Диаграммы Пурбе для растворимых и нерастворимых соединений молибдена в 0,05 М растворах NaCl, содержащих $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,003 моль/дм³

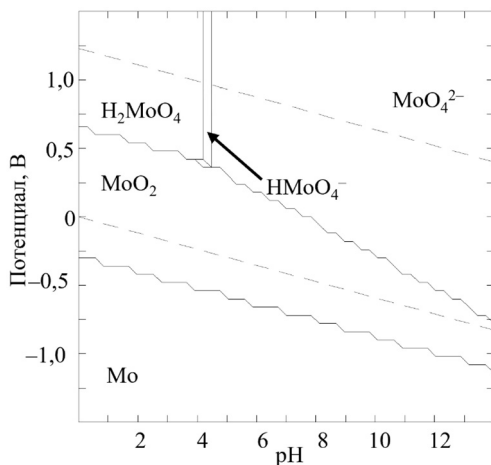


Рис. 7.4. Диаграммы Пурбе для растворимых и нерастворимых соединений молибдена в 0,05 М растворах NaCl, содержащих $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,0003 моль/дм³

При положительных значениях бестокового потенциала в растворе с концентрацией $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $0,03$ моль/дм³ (рис. 7.2) возможно существование ионов MoO_4^{2-} в щелочных средах, а также нескольких полимолибдат-анионов ($\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ и $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$) в слабокислых растворах. Уменьшение концентрации молибдата в растворе до $0,003$ моль/дм³ (рис. 7.3) приводит к уменьшению области термодинамической устойчивости полимолибдат-ионов, а дальнейшее снижение начальной концентрации до $0,0003$ моль/дм³ – к образованию только мономолибдат-ионов в растворе (рис. 7.4).

Снижение значений рН менее 4 во всех исследуемых растворах вызывает образование малорастворимых белых кристаллов молибденовой кислоты H_2MoO_4 .

Анализ диаграмм, построенных для растворимых форм молибдат-ионов, показывает (рис. 7.5–7.7), что в области отрицательных значений потенциалов при значениях рН 0–12 в растворе возможно существование катионных форм Mo^{3+} , область допустимых потенциалов для которых снижается с возрастанием значений рН.

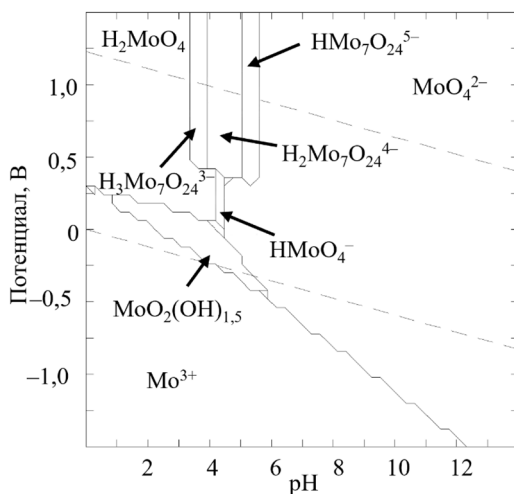


Рис. 7.5. Диаграммы Пурбе для растворимых соединений молибдена в $0,05$ М растворах NaCl , содержащих $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в количестве $0,03$ моль/дм³

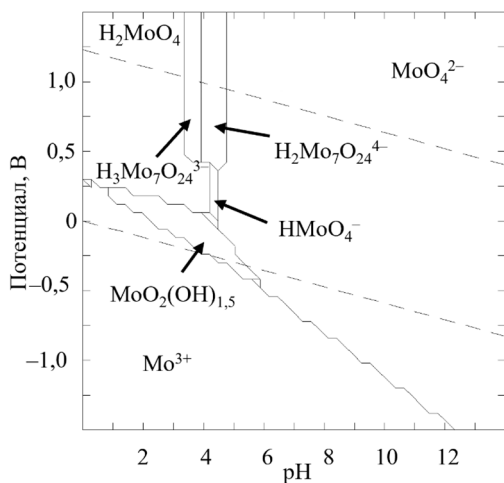


Рис. 7.6. Диаграммы Пурбе для растворимых соединений молибдена в 0,05 М растворах NaCl, содержащих $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,003 моль/дм³

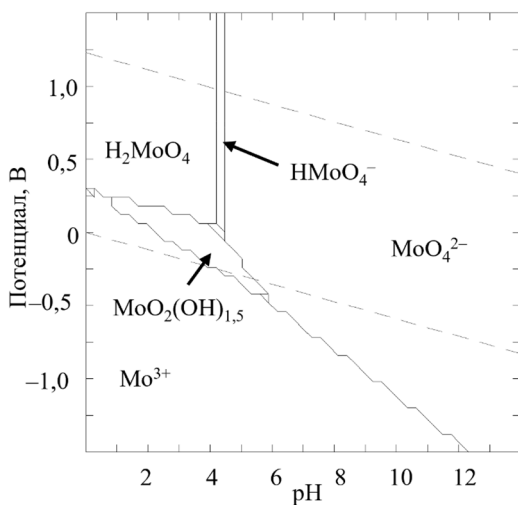


Рис. 7.7. Диаграммы Пурбе для растворимых соединений молибдена в 0,05 М растворах NaCl, содержащих $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в количестве 0,0003 моль/дм³

Результаты, представленные на рис. 7.5–7.7, соответствуют условиям термодинамического равновесия, тогда как исследуемая система является неравновесной, но стремится к равновесию. Образование соединений Мо(III) не рассматривалось, так как сообщалось, что они образуются при более отрицательных ($\sim -1,25$ – $2,0$ В отн. насыщенного каломельного электрода) потенциалах.

Фазовые диаграммы соединений молибдена в 0,05 М растворе хлорида натрия, содержащем 0,003 и 0,0003 моль/дм³ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, представлены на рис. 7.8–7.11. Потенциалы $-0,415$ В и $-0,382$ В соответствуют значениям бестокового потенциала, установившимся в растворах на границе сплав алюминия – раствор после 24 ч испытаний в коррозионной среде.

Анализ диаграмм показывает, что при отсутствии разности потенциалов в исследуемых растворах возможно существование различных полимолибдат-ионов, преимущественно в диапазоне pH 2–6 (рис. 7.8, 7.9). В сильноокислых растворах (pH 0–3) также возможно образование малорастворимых хлоридных комплексов состава MoO_2Cl_2 и молибденовой кислоты H_2MoO_4 .

Снижение начальной концентрации $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в растворе от 0,003 до 0,0003 моль/дм³ приводит к уменьшению области термодинамически возможного существования полимолибдат-ионов.

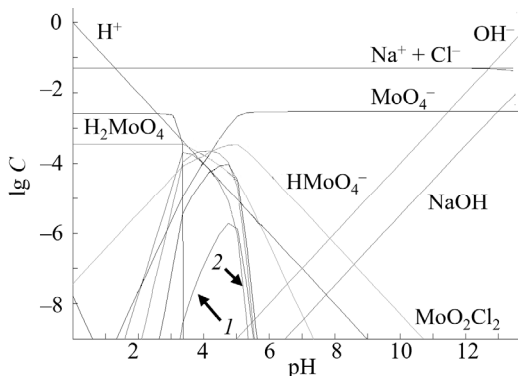


Рис. 7.8. Фазовая диаграммы для соединений молибдена в 0,05 М растворе NaCl, содержащем 0,003 моль/дм³ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, без учета потенциала на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит:
1 – $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; 2 – $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$

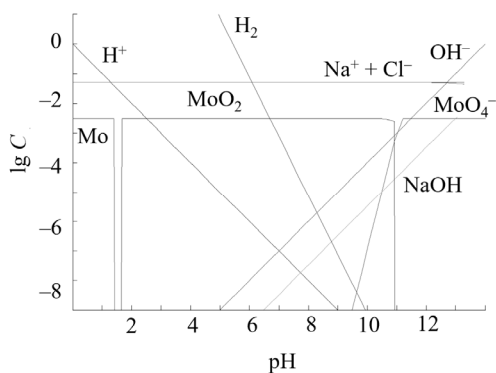


Рис. 7.9. Фазовая диаграмма для соединений молибдена в 0,05 М растворе NaCl, содержащем 0,003 моль/дм³ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при потенциале на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит. $E = -0,41$ В

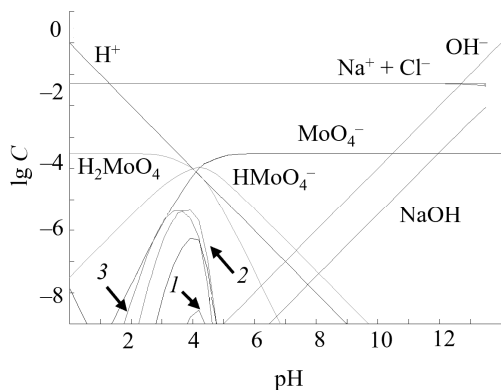


Рис. 7.10. Фазовая диаграмма для соединений молибдена в 0,05 М растворе NaCl, содержащем $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,0003 моль/дм³ без учета потенциала на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит:
 1 – $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; 2 – $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$; 3 – $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$

При стационарном потенциале $-0,415$ В в диапазоне pH 2–11 в исследуемых системах преобладающей формой является оксид молибдена (IV) (рис. 7.9). При высоких значениях pH данных растворов молибдаты существуют в виде мономолибдат-ионов MoO_4^{2-} (рис. 7.9). При стационарном потенциале $-0,38$ В общий вид диаграмм

не изменяется (рис. 7.11), однако происходит уменьшение области возможного существования молибденсодержащих соединений, что связано с меньшей начальной концентрацией $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в растворе.

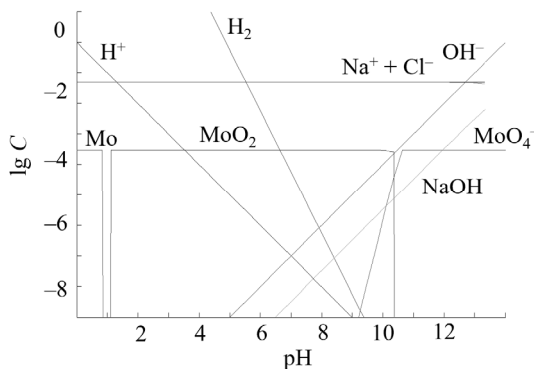


Рис. 7.11 Фазовая диаграмма для соединений молибдена в 0,05 М растворе NaCl, содержащего 0,0003 моль/дм³ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при потенциале на границе раздела фаз сплав АД31 – электролит. $E = -0,38 \text{ В}$

Таким образом, в щелочных растворах преимущественной формой существования соединений молибдена являются мономолибдат-ионы MoO_4^{2-} , а в слабокислых средах ионный состав раствора в значительной степени определяется начальной концентрацией $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ в растворе. При устанавливающихся значениях бестокового потенциала на границе сплав алюминия – раствор в исследуемых средах возможно образование нерастворимого оксида молибдена (IV) MoO_2 , что делает возможным формирование защитной нерастворимой пленки на поверхности сплава алюминия и обеспечивает возможность применения молибдатов в качестве ингибиторов коррозии.

7.2. Показатели коррозии сплава АД31 в хлоридсодержащих средах в присутствии молибдата аммония

Определение весовых показателей коррозии проводилось в растворах хлорида натрия без и с добавлением $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, составы которых представлены в табл. 7.1.

Таблица 7.1

Состав коррозионных сред для определения весовых показателей коррозии

Номер раствора	Состав среды, моль/дм ³	pH среды
1	0,05 NaCl	3,0
2	0,05 NaCl	5,6
3	0,05 NaCl	10,0
4	0,05 NaCl + 0,03 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	5,6
5	0,05 NaCl + 0,003 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	4,9
6	0,05 NaCl + 0,0003 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	3,0
7	0,05 NaCl + 0,0003 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	4,3
8	0,05 NaCl + 0,0003 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	10,0

Результаты определения весовых показателей коррозии сплава АД31 приведены на рис. 7.12 и 7.13.

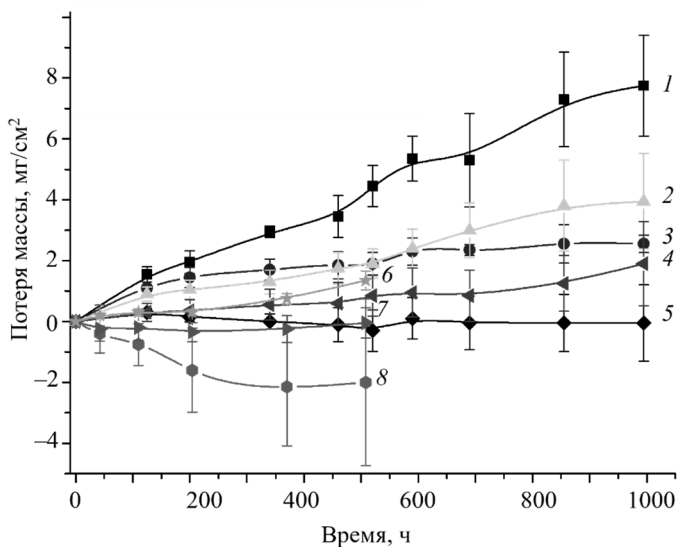


Рис. 7.12. Динамика изменения массы сплава АД31 в хлоридсодержащих коррозионных средах. Составы растворов:
 1 – 0,05 М NaCl, pH 3; 2 – 0,05 М NaCl, pH 10;
 3 – 0,05 М NaCl, pH 6; 4 – 0,05 М NaCl + 30 мМ (NH₄)₆Mo₇O₂₄;
 5 – 0,05 М NaCl + 3 мМ (NH₄)₆Mo₇O₂₄;
 6 – 0,05 М NaCl + 0,3 мМ (NH₄)₆Mo₇O₂₄, pH 10;
 7 – 0,05 М NaCl + 0,3 мМ (NH₄)₆Mo₇O₂₄, pH 3;
 8 – 0,05 М NaCl + 0,3 мМ (NH₄)₆Mo₇O₂₄

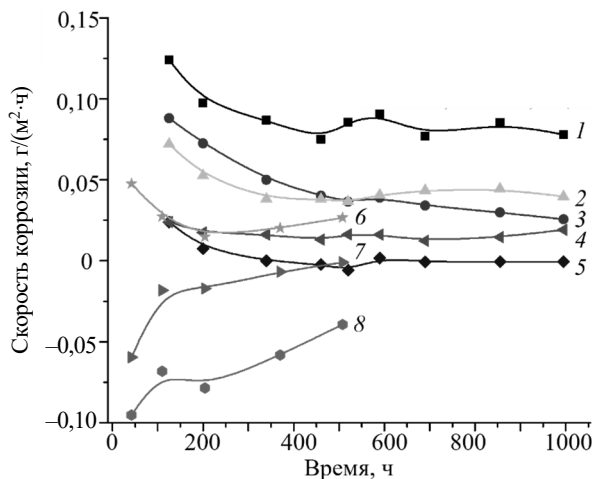


Рис. 7.13. Динамика изменения скорости сплава АД31

в хлоридсодержащих средах. Составы растворов:

- 1 – 0,05 М NaCl, pH 3; 2 – 0,05 М NaCl, pH 10;
 3 – 0,05 М NaCl, pH 6; 4 – 0,05 М NaCl + 30 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$;
 5 – 0,05 М NaCl + 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$;
 6 – 0,05 М NaCl + 0,3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, pH 10;
 7 – 0,05 М NaCl + 0,3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, pH 3;
 8 – 0,05 М NaCl + 0,3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

На основе определения весовых показателей коррозии сплава АД31 рассчитаны значения глубинного показателя коррозии, которые представлены в табл. 7.2.

Таблица 7.2

Основные пики комбинационного рассеяния соединений молибдена

Формула	Агрегатное состояние	Позиции пиков	Ссылка
Молибден(IV)			
$m\text{-MoO}_2$	Тв.	201, 205, 227, 343, 346, 360, 422, 455, 466, 493, 567, 582, 737	[302]
$m\text{-MoO}_2$	Тв.	203, 228, 345, 363, 461, 495, 571, 589, 744	[303]
Молибден(V)			
MoOCl_5^{2-}	Раств.	253, 372, 532, 742, 982 (1 М HCl) 378, 436, 802, 870, 984 (3–5 М HCl)	[304]

Окончание табл. 7.2

Формула	Агрегатное состояние	Позиции пиков	Ссылка
Молибден(VI)			
$\alpha\text{-MoO}_3$	Тв.	115, 129, 158, 198, 217, 245, 284, 291, 338, 365, 379, 472, 666, 820, 996, 1003	[302]
$\alpha\text{-MoO}_3$	Тв.	117, 130, 159, 199, 219, 244, 285, 293, 338, 368, 379, 470, 668, 821, 997	[303]
$\rho\text{-MoO}_3$	Тв.	198, 218, 246, 270, 291, 302, 338, 374, 603, 666, 818, 820, 876, 990, 996	[305]
MoO_3	Тв.	247, 284, 292, 339, 352, 367, 380, 469, 667, 822, 996, 1004	[306]
MoO_3	Тв.	241, 284, 336, 376, 666, 821, 997	[307]
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	Тв.	377, 434, 822, 889, 915, 993, 1004, 1026	[308]
MoO_4^{2-}	Раств.	317, 837, 897	[309]
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	Раств.	210, 362, 570, 903, 943	[309]
$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	Раств.	220, 360, 860, 900, 937	[310]
$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{6-}$	Раств.	230, 370, 590, 925, 965	[309]

При расчете глубинного показателя принималось, что коррозия носит преимущественно равномерный, а не локальный характер. Определение стойкости сплава к коррозии проводилось по 10-балльной шкале согласно ГОСТ 13819–68.

Наибольшая потеря массы и скорость коррозии сплава АД31 зафиксирована в 0,05 М растворах NaCl с pH 3 и 10 (рис. 7.12). Значительное увеличение скорости коррозии в этих средах по сравнению с раствором с pH 6 обусловлено растворением защитной оксидной пленки из-за амфотерных свойств Al_2O_3 .

В молибдатсодержащих растворах скорость растворения сплава значительно уменьшается, что связано с образованием защитной пленки на поверхности сплава. Через 24–30 ч после начала опыта образцы, выдержанные в молибдатсодержащих растворах, покрывались защитной пленкой темного цвета. В растворе, содержащем 0,03 М $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, после 250 ч опыта наблюдалось выпадение белого осадка, вероятно, молибденовой кислоты H_2MoO_4 .

Наименьший глубинный показатель коррозии обеспечивается в 0,05 М растворах NaCl, дополнительно содержащих 0,0003 М $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, в которых наблюдается прирост массы образцов, обусловленный образованием защитной молибденсодержащей пленки на поверхности сплава алюминия АД31.

7.3. Коррозионное поведение сплава АД31 в присутствии молибдата натрия

Катодные и анодные хроноамперограммы сплава АД31, снятые в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавкой $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ в количестве 0,003 моль/дм³, представлены на рис. 7.14 и 7.15.

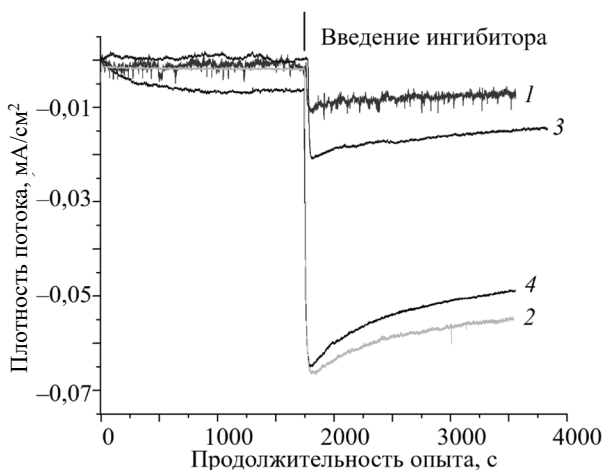


Рис. 7.14. Катодные хроноамперограммы сплава АД31 в растворе состава, моль/дм³: NaCl – 0,05; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – 0,003
Поляризация, мВ: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 0

Анализ катодных хроноамперограмм (рис. 7.14) показывает, что в первые 5 мин опыта в 0,05 М растворе NaCl катодный ток при стационарном потенциале не превышает 10^{-7} А/см², что свидетельствует об относительной устойчивости поверхности сплава в начале опыта. Увеличение времени выдержки сплава в исследуемом растворе приводит к постепенному смещению токов коррозии в катодную область. Добавление к раствору хлорида натрия концентрированного раствора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$ вызывает резкий скачок катодного тока до значений $-0,052$ мА, который затем снижается до значений $-0,05$ мА. Аналогичная зависимость значений тока коррозии наблюдается при поляризации электрода в катодную область на 25 мВ относительно бестокового потенциала. При катодной поляризации на величину 10 и 50 мВ пик катодного тока при введении

молибдата аммония в 0,05 М раствор NaCl значительно уменьшается и достигает значений $-0,022$ мА, что говорит о более эффективном ингибировании процесса коррозии в данных условиях. Однако отсутствие перехода к анодным токам на хроноамперограммах свидетельствует о недостаточной эффективности ингибитора при данной концентрации.

Хроноамперограммы, полученные при анодной поляризации электрода на 10 мВ (рис. 7.15), показывают, что в первые 5 мин опыта происходит незначительное увеличение плотности тока коррозии сплава АД31 до $3,5 \cdot 10^{-8}$ А/см², после чего наблюдается нелинейная зависимость уменьшения-увеличения плотности тока в системе, вызванная, по-видимому, протеканием процессов анодного растворения сплава и экранированием поверхности продуктами коррозии.

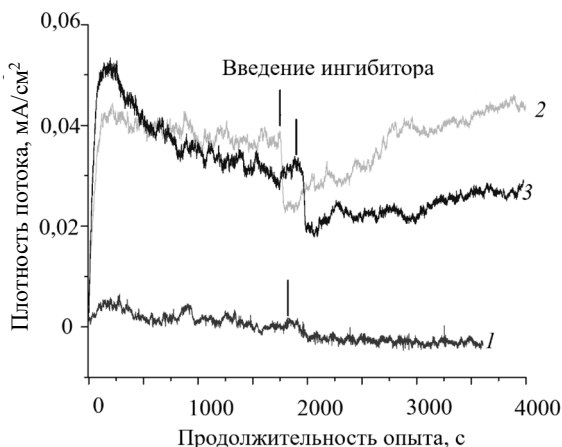


Рис. 7.15. Анодные хроноамперограммы сплава АД31 в растворе состава, моль/дм³:
NaCl – 0,05; (NH₄)₆Mo₇O₂₄ – 0,003.
Поляризация, мВ: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50

При анодной поляризации 25 и 50 мВ (рис. 7.15) в первые 5 мин опыта ток коррозии значительно возрастает, достигая значений 0,042 и 0,053 мВ соответственно, после чего отмечается его некоторое снижение, что, вероятно, также обусловлено образованием пассивной оксидно-гидроксидной малорастворимой пленки на поверхности

сплава. Введение в исследуемые системы $0,003 \text{ моль/дм}^3$ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$ через 30 мин после начала опыта приводит к снижению анодного тока примерно в 2 раза для образцов с анодной поляризацией 10 мВ, при этом происходит переход от анодных токов к катодным. При больших значениях анодной поляризации введение ингибитора вызывает резкое снижение анодного тока на $0,015\text{--}0,022 \text{ мА}$, однако затем происходит обратное возрастание значений токов коррозии, которые в интервале времени 15–30 мин практически достигают первоначальных значений. Полученные результаты свидетельствуют о неэффективности применения высоких концентраций $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$ для антикоррозионной защиты сплава АД31. На рис. 7.16 представлены СЭМ-изображения поверхности сплава АД31 после 4 (рис. 7.16, а, б, д) и 24 ч (рис. 7.16, в, з) экспозиции в $0,05 \text{ М}$ растворе NaCl , содержащем 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$.

В присутствии $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ после 4 ч испытаний на поверхности сплава АД31, преимущественно на ИМЧ типа $\alpha\text{-Fe-Si-Al}$, происходит образование молибденсодержащих соединений. После 24 ч испытаний поверхность сплава практически полностью заполняется молибденсодержащими соединениями. Присутствие в образованном слое микротрещин обусловлено внутренними напряжениями, развивающимися по мере увеличения толщины покрытия. Необходимо отметить, что в присутствии в коррозионной среде 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ развитие очагов локальной коррозии вокруг ИМЧ не происходит. Это указывает на то, что парамолибдат аммония подавляет катодную активность ИМЧ сплава АД31.

На рис. 7.17 представлены поляризационные кривые сплава АД31, снятые в $0,05 \text{ М}$ NaCl , дополнительно содержащем парамолибдат аммония.

После 4 ч экспозиции на анодных ветвях поляризационных зависимостей присутствует область активного растворения металла. В неингибируемых средах увеличение времени экспозиции сплава АД31 приводит к смещению потенциала коррозии в электроотрицательную область.

После выдержки сплава в коррозионной среде в течение 24 и 168 ч потенциал коррозии смещается в электроотрицательную область на 81 и 109 мВ соответственно, а на анодных ветвях поляризационных кривых можно выделить потенциал пробоя ($E_{\text{пр}}$), при котором происходит локальное разрушение поверхностной пленки нерастворимых продуктов коррозии, приводящее к реактивации питтинговой коррозии.

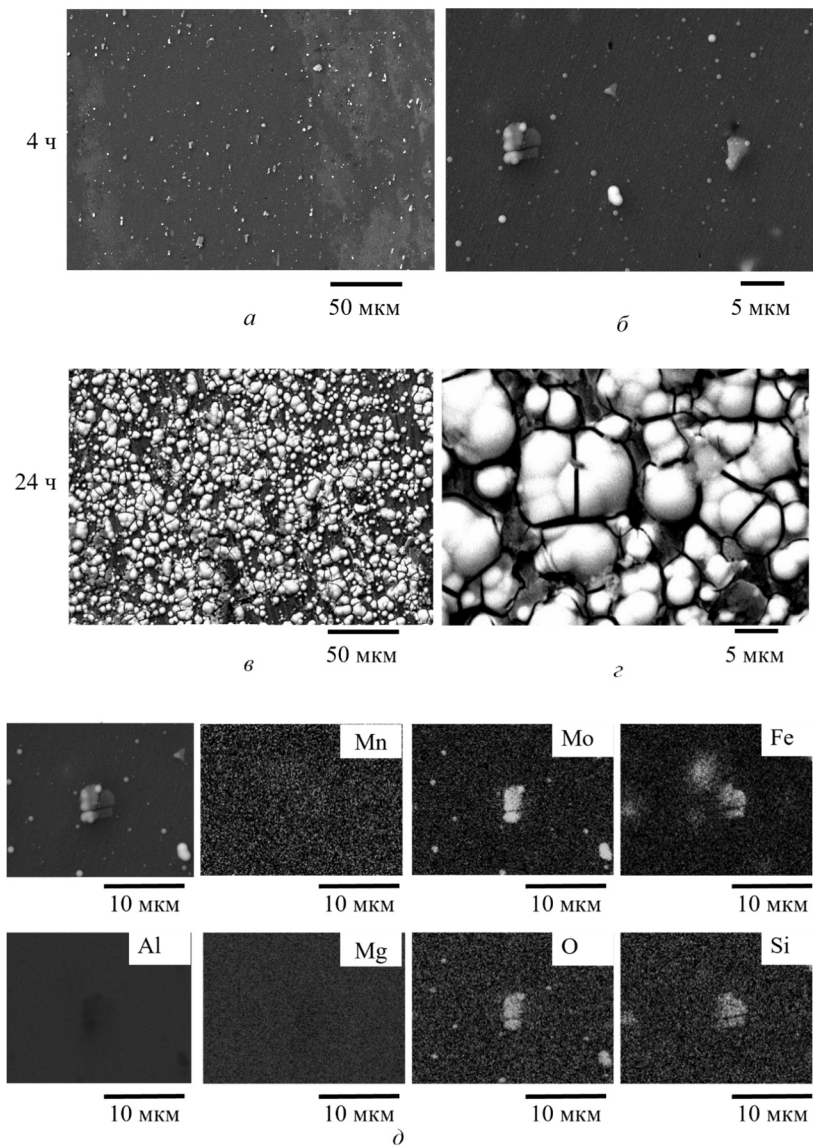


Рис. 7.16. Микрофотографии (а–г) и элементные карты (д) поверхности сплава АД31 после 4 (а, б, д) и 24 ч (в, г) испытаний в 0,05 М NaCl, содержащем 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_4$

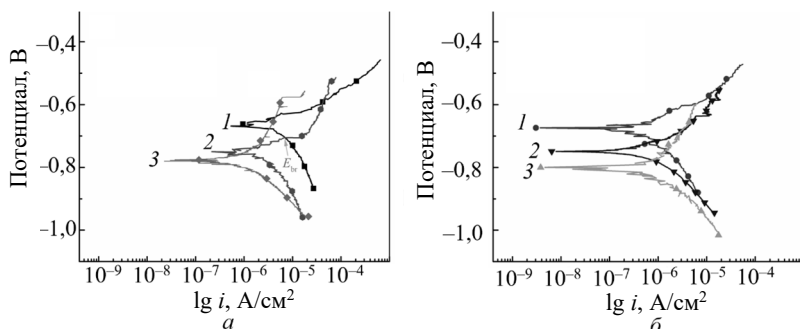


Рис. 7.17. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 в 0,05 М растворе NaCl без (а) и в присутствии 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_4$ (б).
Время экспозиции, ч: 1 – 4; 2 – 24; 3 – 168

Происходит незначительное уменьшение плотности тока коррозии до 7,3, 3,6 и 2,3 мкА/см² после 4, 24 и 168 ч коррозионных испытаний соответственно. Вышеперечисленное указывает на слабую пассивацию поверхности сплава АД31 нерастворимыми продуктами коррозии.

Введение в состав коррозионной среды 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_4$ вызывает смещение поляризационных кривых сплава АД31 в электроотрицательную сторону на 10–20 мВ. Значения плотности тока коррозии после 4, 24 и 168 ч испытаний составляли 0,50, 0,18 и 0,52 мкА/см² соответственно. Кроме того, наличие парамолибдата аммония в коррозионной среде приводит к изменению значений коэффициентов Тафеля как анодной, так и катодной ветвей поляризационной зависимости. Это указывает на то, что $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_4$ является ингибитором смешанного типа.

Таким образом, адсорбированные на поверхности сплава АД31 молибдаты первоначально препятствуют протеканию реакции анодного растворения алюминиевой матрицы и приводят к подавлению реакции восстановления кислорода на микрометровых катодных ИМЧ и пассивных участках матрицы сплава.

Для установления механизма защитного действия парамолибдата аммония использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КСКР). На рис. 7.18 приведены КСКР-спектры характерных областей поверхности сплава АД31 после 4 и 24 ч испытаний в 0,05 М NaCl, содержащем 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_4$. Соединения молибдена в водных растворах могут существовать в виде различных валентных форм.

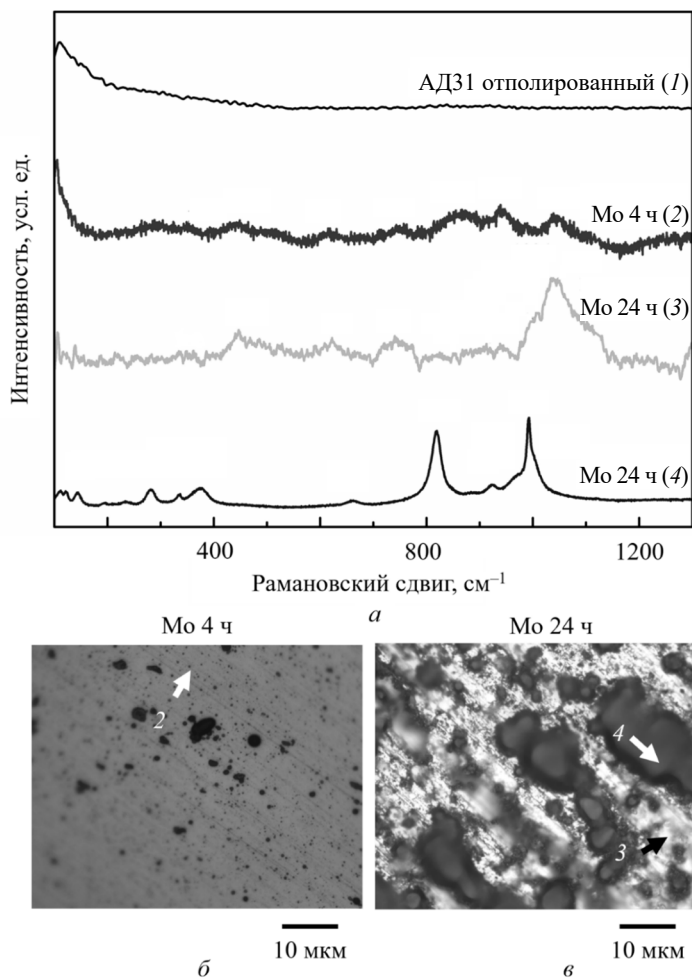


Рис. 7.18. КСКР-спектры (а), а также микрофотографии поверхности сплава АД31 до и после 4 ч (б) и 24 ч (в) коррозионных испытаний в 0,05 М растворе NaCl, содержащем с 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. На микрофотографиях (б, в) указаны участки поверхности, на которых были получены спектры (2–4)

В табл. 7.2 представлены позиции основных пиков комбинационного рассеяния соединений молибдена. На КСКР-спектре исходного образца сплава АД31 отсутствуют пики КР, что характерно для металлических поверхностей (рис. 7.18, а).

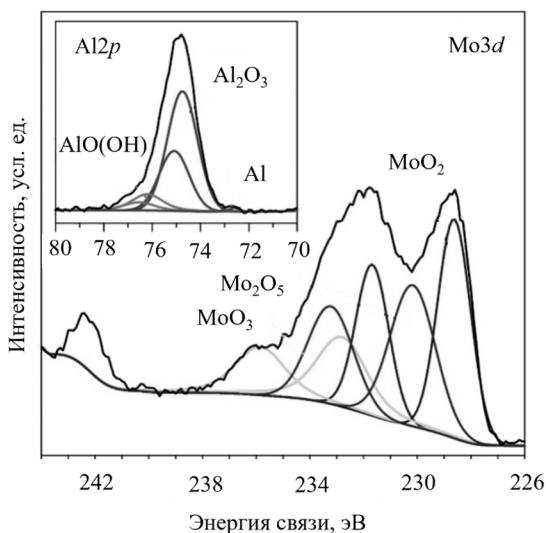


Рис. 7.19. РФЭС-спектры высокого разрешения поверхности сплава АД31 после 4 ч коррозионных испытаний в 0,05 М растворе NaCl, содержащем 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$

На КСКР-спектре поверхности сплава АД31, снятом в области (2) (рис. 7.18) после 4 ч коррозионных испытаний в растворе, содержащем парамолибдат аммония, присутствуют малоинтенсивные и довольно искаженные полосы КР с центрами около 1039, 939, 863, 763, 618 и 448 см^{-1} . Можно предположить, что форма пиков объясняется искажением двумерных структур гидратированных соединений молибдена. Поэтому пики при 939 и 863 см^{-1} могут соответствовать симметричным и асимметричным колебаниям концевой связи Mo–O звена MoO_6 в гидратированном ионе $\text{Mo}_7\text{O}_4^{6-}$ [304–312]. Полосы КР при 763, 448 и 350 см^{-1} соответствуют соединениям молибдена с более низкой валентностью. Самая интенсивная полоса КР оксида MoO_2 регистрируется при 740 см^{-1} [302, 306]. Полосы в области 744–790 см^{-1} могут указывать на образование соединений молибдена смешанной валентности (Mo(VI)–Mo(V), Mo(VI)–Mo(IV) и Mo(V)–Mo(IV)) [306, 311, 313, 314].

Конденсация молибдатов на поверхности сплава АД31 приводит к образованию поверхностных полимолибдатных структур. Искажения в структуре гидратированного полимолибдата могут

вызывать заметный сдвиг (до 20 см^{-1}) полос КР в сторону более высоких частот. Предположительно, эти явления можно связать с образованием крупных кластеров гидратированных полиоксомолибдатов неизвестной стехиометрии.

Таким образом, после 4 ч коррозионных испытаний на поверхности сплава АД31 образуются гидратированные полиоксомолибдаты Mo(VI), а также смешанные оксидные соединения Mo(VI)–Mo(V) и Mo(VI)–Mo(IV). Кроме того, на поверхности алюминиевой матрицы может формироваться тонкий слой адсорбированных соединений Mo, толщины которого недостаточно для обнаружения методом КСКР.

После 24 ч коррозионных испытаний на поверхности сплава происходит образование нескольких полиоксомолибдатов. На это указывает появление двух локальных максимумов при 1048 и 1034 см^{-1} в структуре широкого пика при 1042 см^{-1} . Пики небольшой интенсивности при 1007 и 996 см^{-1} можно отнести к MoO_3 [306]. Малоинтенсивная полоса при 913 см^{-1} указывает на асимметричное растяжение звеньев MoO_4 полиоксомолибдатов Mo(VI) [308]. С увеличением длительности коррозионных испытаний от 4 до 24 ч происходит увеличение интенсивности полосы КР при 740 см^{-1} , что указывает на рост поверхностного содержания оксида Mo(IV). Широкое плечо полосы при 740 см^{-1} также говорит о низкой степени кристалличности образованных оксидов и возможном присутствии соединений молибдена смешанной валентности. Высокая интенсивность полос КР после 24 ч экспозиции изучаемого сплава в коррозионной среде по сравнению с полосами, полученными после 4 ч испытаний, обусловлена большей толщиной сформированного слоя.

На спектре комбинационного рассеяния темного участка поверхности образца сплава после 24 ч испытаний присутствуют интенсивные полосы при 991 , 819 , 377 , 333 , 280 , 144 см^{-1} , а также полосы с меньшей интенсивностью при 1007 , 970 , 922 и 660 см^{-1} . Значительная интенсивность максимумов пиков указывает на высокую степень кристалличности образованных соединений молибдена. Вышеназванные полосы КР с небольшим сдвигом положения основных пиков характерны для гидратированного оксида молибдена (VI) $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ [302, 306, 310, 312, 315, 316]. Важно отметить, что отсутствие пиков КР в области 740 см^{-1} указывает на отсутствие в исследуемой области оксида Mo(IV) и присутствие соединений молибдена смешанной валентности.

Для более детального установления химического состава поверхностных пленок после коррозионных испытаний проводилось снятие спектров РФЭС электронных состояний $Mo3d$ и $Al2p$, представленных на рис. 7.19.

Спектр электронного состояния $Mo3d$ можно разложить на три дублета пиков, соответствующих соединениям $Mo(VI)$ ($232,7 \pm 0,1$ эВ), $Mo(V)$ ($229,9 \pm 0,1$ эВ) и $Mo(IV)$ ($229,2 \pm 0,1$ эВ) [311, 312]. Относительное соотношение $Mo(VI) : Mo(V) : Mo(IV)$ составляет $1,0 : 2,5 : 2,8$. Однако отнесение соответствующего пика к конкретным соединениям Mo не является однозначным. Это связано с тем, что данные КР свидетельствуют о том, что на поверхности сплава АД31 образовывается не монофазная система, а смесь различных соединений Mo . Как указано в [312], соединения Mo обладают схожим диапазоном энергий связей. Таким образом, при помощи РФЭС можно достоверно установить только степени окисления соединений молибдена в образующемся поверхностном слое продуктов коррозии. Деконволюция спектров РФЭС высокого разрешения $Al2p$ позволяет выделить три дублета пиков, характерных для металлического алюминия ($72,5$ эВ), оксида Al_2O_3 ($75,0 \pm 0,2$ эВ) и метгидроксида $AlO(OH)$ ($76,1$ эВ). Низкая интенсивность пика металлического Al свидетельствует об образовании достаточно толстых поверхностных пленок.

Полученные результаты показывают, что защитное действие молибдатов основано на образовании слоя малорастворимых соединений на поверхности защищаемого материала. Электрохимические параметры коррозии указывают, что молибдат-ионы являются ингибиторами смешанного типа, препятствующими протеканию как анодных, так и катодных реакций. Качественный и количественный составы поверхности сплава АД31 после коррозионных испытаний указывают на протекание на его поверхности нескольких окислительно-восстановительных процессов. При погружении образца сплава АД31 в коррозионную среду на поверхности алюминиевой матрицы образуется слой гидратированного оксида алюминия. ИМЧ имеют отличный от алюминиевой матрицы состав и в гальванической паре с ней выступают катодом, поэтому на их поверхности не происходит образования пленки оксида алюминия. Протекание анодных процессов вызывает возникновение очагов локальной коррозии на границе раздела фаз ИМЧ – алюминиевая матрица.

В коррозионной среде поверхность сплава АД31 приобретает избыточный положительный заряд. Поэтому при введении в коррозионную среду молибдат-ионов происходит их адсорбция на поверхности сплава с последующим восстановлением до оксида молибдена (IV):



В данном случае предполагается, что ионы MoO_4^{2-} являются единственными молибденсодержащими частицами, присутствующими в коррозионной среде, что основано на расчетах ПО Medusa (рис. 7.6). При контакте сплава АД31 с коррозионной средой восстановление адсорбированных частиц молибдата преимущественно происходит на поверхности ИМЧ. Значения pH в прикатодных областях поверхности выше, чем pH в объеме электролита, что обусловлено образованием гидроксид-ионов OH^- в процессе восстановления кислорода. Кроме того, pH коррозионной среды в граничащих с катодными ИМЧ приповерхностных областях может уменьшаться за счет протекания процесса анодного окисления алюминиевой матрицы. Значение pH является определяющим параметром при образовании защитного слоя ингибитора.

Исследования сплава АД31 после 24 ч контакта с 3 мМ раствором $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, не содержащим хлорид-ионов, показывают, что на его поверхности образуется тонкая молибдатная пленка. В дальнейшем сформированная пленка не обеспечивает эффективного ингибирования коррозии. Это обусловлено низкой окислительной способностью соединений Mo(VI) в щелочных и близких к нейтральным средах. Термодинамические расчеты показывают, что при низких значениях pH металлический Al может восстанавливать молибдат-ионы до Mo^0 , однако в реальных растворах данный процесс не наблюдается.

Результаты КСКР позволяют обосновать вторую стадию механизма ингибирования катодных процессов, протекающих на поверхности ИМЧ. Соединения Mo(IV) окисляются с образованием соединений молибдена смешанной валентности. В простейшем случае смешанный оксид Mo(VI)–Mo(V) может образовываться по следующей реакции:



Также возможно образование $\text{MoO}_2(\text{OH})$ и димера $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ молибдена (V), которые впоследствии могут восстанавливаться до оксидов смешанной валентности [54]. При осаждении слоя ингибитора на поверхности сплава могут образовываться молибденсодержащие пленки с различными соотношениями $\text{Mo(VI)} / \text{Mo(V)}$. На это указывают спектры КР, характерные для нестехиометрических смешанных фаз.

Следующим этапом механизма ингибирования является полимеризация адсорбированного слоя ингибитора. Локальное подкисление электролита вблизи мест коррозии приводит к полимеризации адсорбированных соединений молибдена. Спектры КР также указывают на возможное образование большого количества полианионов различной стехиометрии. Однако точное детектирование их стехиометрии не представляется возможным ввиду сложного механизма олигомеризации в кислых растворах, содержащих соединения молибдена [312]. Дальнейшая конденсация и локальное насыщение поверхности соединениями молибдена вызывает увеличение толщины пленки, что способствует образованию кристаллических гидратированных соединений молибдена смешанной валентности. Эти явления установлены при исследовании методами СЭМ и КСКР-спектроскопии. Необходимо отметить, что признаков присутствия полимеризованных соединений молибдена на поверхности образованного кристаллического гидратного слоя не наблюдалось. Вероятно, это связано с низкими значениями изоэлектрической точки образующегося оксидного слоя, что препятствует дальнейшей адсорбции молибдат-ионов.

Ингибирование алюминиевой матрицы сплава протекает по иному механизму и не включает вышеописанные окислительно-восстановительные процессы с участием соединений молибдена. В этом случае алюминиевая матрица пассивируется, на ее поверхности происходит образование оксидного слоя. Высокое значение изоэлектрической точки (около 9,5) алюминиевой матрицы, покрытой оксидом Al_2O_3 , способствует адсорбции анионов, в том числе и молибдатов. Несмотря на это, низкая катодная активность Al_2O_3 препятствует восстановлению адсорбированных частиц Mo(VI) . Предполагается, что на поверхности алюминиевой матрицы характерно присутствие только полимеризованного Mo(VI) . Результаты, полученные методами СЭМ и КСКР, показывают,

что формирование защитной молибденсодержащей поверхностной пленки не ограничивается только поверхностью ИМЧ. Напротив, на поверхности сплава АД31 наблюдается непрерывный рост толстого защитного слоя, в роли центра роста которого выступает периферийная зона ИМЧ. Вероятно, это вызвано дополнительным протеканием окислительно-восстановительных реакций диспропорционирования и/или репропорционирования в приграничных областях полимеризованных частиц Mo(VI) , покрывающих поверхность алюминиевой матрицы, и соединений молибдена смешанной валентности в кристаллическом слое. Другой возможный механизм объясняется коррозией алюминиевой матрицы на периферии запассивированных ИМЧ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время алюминиевые сплавы занимают второе место по общемировому объему производства и потребления, уступая только сталям. Постоянно возрастающие объемы потребления сплавов алюминия и совершенствование производственных процессов выдвигают повышенные требования к функциональным свойствам, надежности и долговечности конструкционных материалов на их основе, что прежде всего требует разработки эффективных экологически безопасных способов защиты сплавов алюминия от коррозионного разрушения. В большинстве развитых стран первичные потери от коррозии составляют 3–5% ВВП. При этом примерно 15% таких потерь можно избежать, совершенствуя способы антикоррозионной защиты.

Представленные в монографии результаты исследований, направленные на изучение кинетических особенностей и механизмов коррозии и ингибирования коррозии сплава алюминия АД31, показали высокую эффективность растворимых ванадатов, перманганатов и молибдатов в качестве ингибиторов коррозии сплавов Al–Mg–Si. Защитный эффект исследуемых ингибиторов может достигать 99%. Полученные результаты позволяют рекомендовать растворимые ванадаты, перманганаты и молибдаты к использованию на предприятиях авиационной, автомобильной, приборостроительной, строительной, химической и нефтехимической промышленности в качестве более экологически безопасных по сравнению с хроматами растворимых ингибиторов коррозии сплавов алюминия. Внедрение данных ингибиторов в промышленное производство обеспечит существенное снижение экологической нагрузки на окружающую среду и негативного влияния токсичных химических соединений на здоровье человека в процессе его трудовой деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study / G. Koch [et al.]. – Houston: NACE International, 2016. – 216 p.
2. Occupational Exposure to Hexavalent Chromium – Criteria for a Recommended Standard / J. Howard [et al.]. – Atlanta: NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health), 2013. – 168 p.
3. Национальная стратегия устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2020 года / Нац. комиссия по устойчивому развитию Респ. Беларусь; редкол.: Л. М. Александрович [и др.]. – Минск: Юнипак, 2004. – 202 с.
4. Белецкий, В. М. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение). Справочник / В. М. Белецкий, Г. А. Кривов. – Минск: Коминтех, 2005. – 365 с.
5. Shriver, D. F. Inorganic Chemistry / D. F. Shriver, P. W. Atkins. – New York: W. H. Freeman and Co., 2004. – 686 p.
6. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – Т. 2: Химия непереходных металлов. – 368 с.
7. Синявский, В. С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В. С. Синявский, В. Д. Вальков, В. Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
8. The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys: in 2 vol. / ed.: P. G. Sheasby, R. Pinner. – Ohio: ASM International, 2001. – Vol. 1. – 611 p.
9. Smart self-healing coatings for corrosion protection of aluminium alloys / K. A. Yasakau [et al.]; ed. A. S. Hamdy // Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. – 2014. – P. 224–274.
10. Ghali, E. Properties, Use, and Performance of Aluminum and Its Alloys / E. Ghali // Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing. – 2010. – P. 123–175.
11. Kissell, J. R. Aluminum and Aluminum Alloys / J. R. Kissell, S. G. Pan-telajkis, G. N. Haidemenopoulos; ed. J. K. Wessel // Handbook of Advanced Materials. – 2004. – P. 321–463.
12. Aluminium and aluminium alloys – Chemical composition: ISO 209:2007; introduced 01.07.2007. – Geneva: ISO, 2007. – 3 p.

13. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки: ГОСТ 4784–97. – Введ. 01.07.2000. – Минск: Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, 2004. – 12 с.

14. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия: ГОСТ 1583–93. – Введ. 01.01.97. – Минск: Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации, 2006. – 24 с.

15. American National Standard Alloy and Temper Designation Systems for Aluminum: ANSI H35.1/H.35(M)–2017; introduced 12.05.2017. – Arlington: The Aluminum Association Inc., 2017. – 28 p.

16. Uhlig's Corrosion Handbook / R. W Revie [et al.]; ed. R. W Revie. – Hoboken: John Wiley Sons, Inc., 2011. – 1285 p.

17. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.

18. Scamans, G. M. Corrosion of aluminum and its alloys / G. M. Scamans, N. Birbilis, R. G. Buchheit // Shreir's Corrosion / ed. T. Richardson. – Manshester: University of Manchester, 2010. – P. 1974–2010.

19. Electrochemical study of aluminum corrosion in acid chloride solutions / P. L. Cabot [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 1991. – Vol. 36, no. 1. – P. 179–187.

20. Zhang, J. The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions / J. Zhang, M. Klasky, B. C. Letellier // *Journal of Nuclear Materials*. – 2009. – Vol. 384, no. 2. – P. 175–189.

21. Pyun, S.-I. Corrosion mechanism of pure aluminium in aqueous alkaline solution / S.-I. Pyun, S.-M. Moon // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2000. – Vol. 4, no. 5. – P. 267–272.

22. Baumgärtener, M. Aluminium pitting in chloride solutions: Morphology and pit growth kinetics / M. Baumgärtener, H. Kaesche // *Corrosion Science*. – 1990. – Vol. 31, no. 5. – P. 231–236.

23. Frankel, G. S. Pitting Corrosion of Metals / G. S. Frankel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – Vol. 145, no. 6. – P. 2186–2198.

24. Natishan, P. M. Chloride ion interactions with oxide-covered aluminum leading to pitting corrosion: A review / P. M. Natishan, W. E. O'Grady // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161, no. 9. – P. C421–C432.

25. McCafferty, E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions / E. McCafferty // *Corrosion Science*. – 2003. – Vol. 45, no. 7. – P. 1421–1438.
26. McCafferty, E. The electrode kinetics of pit initiation on aluminum / E. McCafferty // *Corrosion Science*. – 1995. – Vol. 37, no. 3. – P. 481–492.
27. MacDonald, D. D. The history of the Point Defect Model for the passive state: A brief review of film growth aspects / D. D. MacDonald // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56, no. 4. – P. 1761–1772.
28. A ten step mechanism for the pitting corrosion of aluminium alloys / M. C. Reboul [et al.] // *Corrosion Reviews*. – 2011. – Vol. 15, no. 3. – P. 471–496.
29. Jayalakshmi, M. Empirical and deterministic models of pitting corrosion – An overview / M. Jayalakshmi, V. S. Muralidharan // *Corrosion Reviews*. – 1996. – Vol. 14, no. 3–4. – P. 375–402.
30. McCafferty, E. *Surface Chemistry of Aqueous corrosion processes* / E. McCafferty. – Basel: Springer International Publishing AG, 2015. – 96 p.
31. Szklarska-Smialowska, Z. Pitting corrosion of aluminum / Z. Szklarska-Smialowska // *Corrosion Science*. – 1999. – Vol. 41, no. 9. – P. 1743–1767.
32. The effects of chloride implantation on pit initiation in aluminum / F. D. Wall [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151, no. 2. – P. B77–B81.
33. Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy / B. Zaid [et al.] // *Corrosion Science*. – 2008. – Vol. 50, no. 7. – P. 1841–1847.
34. Graedel, T. E. Corrosion mechanisms for aluminum exposed to the atmosphere / T. E. Graedel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1989. – Vol. 136, no. 4. – P. 204–212.
35. *Handbook of aluminum: in 2 vol.* / ed. G. E. Totten, D. S. MacKenzie. – Boca Raton: CRS Press, 2003. – Vol. 2: Alloy production and material manufacturing / J. Votano, M. Parham, L. Hall. – 2004. – 731 p.
36. Electrochemical characteristics of the Al₂Cu, Al₃Ta and Al₃Zr intermetallic phases and their relevancy to the localized corrosion of Al alloys / J. R. Scully [et al.] // *Corrosion Science*. – 1993. – Vol. 35, no. 1–4. – P. 185–195.

37. A FEM model for investigation of micro-galvanic corrosion of Al alloys and effects of deposition of corrosion products / L. Yin [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 192. – P. 310–318.

38. Macdonald, D. D. The Point Defect Model for the Passive State / D. D. Macdonald // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1992. – Vol. 139, no. 12. – P. 3434–3449.

39. Коррозия нержавеющей сталей в условиях, имитирующих теплоноситель первого контура реакторов ВВЭР-1000. Коррозионное поведение смешанных загрузок топлива / В. С. Красноруцкий [и др.] // *Вопросы атомной науки и техники*. – 2011. – Т. 97, № 2. – С. 80–87.

40. Abdel Rehim, S. S. Chronoamperometric studies of pitting corrosion of Al and (Al-Si) alloys by halide ions in neutral sulphate solutions / S. S. Abdel Rehim, H. H. Hassan, M. A. Amin // *Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 46, no. 8. – P. 1921–1938.

41. Migration of sulphate ions in anodic alumina / K. Shimizu [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45, no. 11. – P. 1805–1809.

42. Influence of the anion specificity on the electrochemical corrosion of anodized aluminum substrates / J. L. Trompette [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55. – P. 2901–2910.

43. Oparin, R. D. Relationship between the structural state of water and the character of ion hydration in concentrated 1:1 aqueous solutions of electrolytes in extreme conditions / R. D. Oparin, M. V. Fedotova, V. N. Trostin // *J. Struct. Chem*. – 2002. – Vol. 43, no. 3. – P. 467–472.

44. Королев, А. В. Новый метод исследования инфракрасных спектров фазовых состояний водных систем при различных температурах: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.01 / А. В. Королев; Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. – М., 2016. – 25 с.

45. Leontidis, E. Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids / E. Leontidis // *Current Opinion in Colloid Interface Science*. – 2002. – Vol. 7, no. 1–2. – P. 81–91.

46. Leontidis, E. Investigations of the Hofmeister series and other specific ion effects using lipid model systems / E. Leontidis // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2017. – Vol. 243, no. 4. – P. 8–22.

47. Zhang, Y. Interactions between macromolecules and ions: the Hofmeister series / Y. Zhang, P. S. Cremer // *Current Opinion in Chemical Biology*. – 2006. – Vol. 10, no. 6. – P. 658–663.

48. Amin, M. A. AC and DC studies of the pitting corrosion of Al in perchlorate solutions / M. A. Amin, S. S. Abd El Rehim, E. E. F. El Sherbini // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51, no. 22. – P. 4754–4764.

49. Birbilis, N. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: An experimental survey and discussion / N. Birbilis, R. G. Buchheit // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2005. – Vol. 152, no. 4. – P. 140–151.

50. Birbilis, N. Investigation and discussion of characteristics for intermetallic phases common to aluminum alloys as a function of solution pH / N. Birbilis, R. G. Buchheit // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2008. – Vol. 155, no. 3. – P. 117–126.

51. Electrochemical characterization of intermetallic phases common to aluminum alloys as a function of solution temperature / M. K. Cavanaugh [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161, no. 12. – P. C535–C543.

52. Corrosion mechanism associated with Mg₂Si and Si particles in Al–Mg–Si alloys / F. L. Zeng [et al.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2011. – Vol. 21, no. 12. – P. 2559–2567.

53. The influence of Mg–Si particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al–Mg–Si alloys / F. Eckermann [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol. 54, no. 2. – P. 844–855.

54. Ramgopal, T. Role of grain-boundary precipitates and solute-depleted zone on the intergranular corrosion of aluminum alloy 7150 / T. Ramgopal, P. I. Gouma, G. S. Frankel // *Corrosion*. – 2002. – Vol. 58, no. 8. – P. 687–697.

55. Park, J. O. Influence of Fe-rich intermetallic inclusions on pit initiation on aluminum alloys in aerated NaCl / J. O. Park // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1999. – Vol. 146, no. 2. – P. 517–523.

56. Zhang, F. In situ and operando AFM and EIS studies of anodization of Al 6060: Influence of intermetallic particles / F. Zhang, J. O. Nilsson, J. Pan // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163, no. 9. – P. C609–C618.

57. Engelberg, D. L. Intergranular Corrosion / D. L. Engelberg // *Shreir's Corrosion* / ed. T. Richardson. – Manchester: University of Manchester, 2010. – P. 810–827.

58. Новиков, И. И. Дефекты кристаллического строения металлов / И. И. Новиков. – М.: Металлургия, 1975. – 235 с.

59. Burleigh, T. D. Intergranular corrosion of an aluminum-magnesium- silicon-copper alloy / T. D. Burleigh, E. Ludwiczak, R. A. Petri // *Corrosion*. – 1995. – Vol. 51, no. 1. – P. 50–55.

60. Deepa, P. Corrosion behaviour of 6063 aluminium alloy in acidic and in alkaline media / P. Deepa, R. Padmalatha // *Arab. J. Chem.* – 2017. – Vol. 10. – P. 2234–2244.

61. Effect of low copper content and heat treatment on intergranular corrosion of model AlMgSi alloys / G. Svenningsen [et al.] // *Corrosion Science*. – 2006. – Vol. 48, no. 1. – P. 226–242.

62. Ramgopal, T. Role of grain boundary precipitates and solute depleted zone on the intergranular corrosion of aluminium alloy 7150 / T. Ramgopal, P. I. Gouma, G. S. Frankel // *Corrosion*. – 2002. – Vol. 58, no. 8. – P. 687–697.

63. Sinyavskii, V. S. On the mechanism of intergranular corrosion of aluminum alloys / V. S. Sinyavskii, V. V. Ulanova, V. D. Kalinin // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2004. – Vol. 40, no. 5. – P. 481–490.

64. Twite, R. L. Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys / R. L. Twite, G. P. Bierwagen // *Progress in Organic Coatings*. – 1998. – Vol. 33, no. 2. – P. 91–100.

65. Kendig, M. W. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings, and chromate-free coatings / M. W. Kendig, R. G. Buchheit // *Corrosion*. – 2003. – Vol. 59, no. 5. – P. 379–400.

66. Розенфельд, И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1987. – 224 с.

67. Vargel, C. Corrosion of aluminium / C. Vargel. – Oxford: Elsevier, 2004. – 626 p.

68. Self-healing Li-Al layered double hydroxide conversion coating modified with aspartic acid for 6N01 Al alloy / C. Zhang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 394. – P. 275–281.

69. Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molybdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors / M. F. Montemor [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 60. – P. 31–40.

70. Novel and self-healing anticorrosion coatings using rare earth compounds / K. A. Yasakau [et al.]; ed. M. Forsyth, B. Hinton // *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014. – P. 233–266.

71. Optimization of process factors for self-healing vanadium-based conversion coating on AZ31 magnesium alloy / K. Li [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 353. – P. 811–819.

72. Rare Earth-based Corrosion Inhibitors / ed. M. Forsyth, B. Hinton. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014. – 319 p.

73. Optimization of hybrid sol–gel coatings by combination of layers with complementary properties for corrosion protection of AA2024 / N. C. Rosero-Navarro [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2010. – Vol. 69, no. 2. – P. 167–174.

74. Investigation of the chromate conversion coating on alclad 2024 aluminium alloy: Effect of the pH of the chromate bath / P. Campestrini [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47, no. 7. – P. 1097–1113.

75. Chromate conversion coating on aluminum alloys: I. Formation mechanism / P. Campestrini [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151. – P. 59–70.

76. Chromate conversion coating on aluminum alloys. II: Effect of the microstructure / P. Campestrini [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151, no. 6. – P. 359–369.

77. Chromate Conversion Coating on Aluminum Alloys. III. Corrosion Protection / P. Campestrini [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – Vol. 151, no. 6. – P. B370–B377.

78. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminum alloys / M. Kendig [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2001. – Vol. 140, no. 1. – P. 58–66.

79. Pokorny, P. Chromate conversion coatings and their current application / P. Pokorny, P. Tej, P. Szelag // *Metalurgija*. – 2016. – Vol. 55, no. 2. – P. 253–256.

80. Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings equilibrium aspects of Cr^(VI) concentration / L. Xia [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2000. – Vol. 147, no. 7. – P. 2556–2562.

81. Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings / R. G. Buchheit [et al.]. – *Corrosion*. – 2002. – Vol. 58, no. 1. – P. 3–14.

82. Cook, R. L. Pigment-Derived Inhibitors for Aluminum Alloy 2024-T3 / R. L. Cook, S. R. Taylor. – 2000. – Vol. 56, no. 3. – P. 321–333.

83. Trivalent chromium conversion coating formation on aluminium / J. T. Qi [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. – Vol. 280. – P. 317–329.

84. Influence of pre- and post-treatments on formation of a trivalent chromium conversion coating on AA2024 alloy / J. Qi [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2016. – Vol. 616. – P. 270–278.

85. Mishra, A. K. Corrosion inhibition of aluminum alloy AA 2014 by rare earth chlorides / A. K. Mishra, R. Balasubramaniam // *Corrosion Science*. – 2007. – Vol. 49, no. 3. – P. 1027–1044.

86. Curioni, M. Anodized anti-corrosion coatings for aluminium using rare earth metals / M. Curioni, P. Skeldon, G. E. Thompson; ed. M. Forsyth, B. Hinton // *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014. – P. 143–162.

87. Tan, Y. Inhibiting localized corrosion of aluminum and aluminum alloy by rare earth metal compounds: Behaviors and characteristics observed using an electrochemically integrated multi-electrode array / Y. Tan, T. Liu // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – Vol. 160, no. 4. – P. C147–C158.

88. Mishra, A. K. Corrosion inhibition of 6061-SiC by rare earth chlorides / A. K. Mishra, R. Balasubramaniam, S. Tiwari // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2007. – Vol. 54, no. 1. – P. 37–46.

89. Electrochemical study of corrosion behavior of rare earth based chemical conversion coating on aerospace aluminum alloy / M. S. S. Kiyota [et al.] // *ECS Transactions*. – 2009. – Vol. 19, no. 29. – P. 115–123.

90. Lopez-Garrity, O. Corrosion inhibition of aluminum alloy 2024-T3 by praseodymium chloride / O. Lopez-Garrity, G. S. Frankel // *Corrosion*. – 2014. – Vol. 70, no. 9. – P. 928–941.

91. Harvey, T. G. Cerium-based conversion coatings on aluminium alloys: a process review / T. G. Harvey // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. – 2013. – Vol. 48, no. 4. – P. 248–269.

92. Coatings for corrosion prevention based on rare earths // A. E. Hughes [et al.]; ed. M. Forsyth, B. Hinton // *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014. – P. 186–232.

93. Growth of permanganate conversion coating on 2024-Al alloy / S. A. Kulinich [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2007. – Vol. 515, no. 23. – P. 8386–8392.

94. Yoganandan, G. The surface and electrochemical analysis of permanganate based conversion coating on alclad and unclad 2024 alloy / G. Yoganandan, J. N. Balaraju, V. K. William Grips // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258, no. 22. – P. 8880–8888.

95. Effect of permanganate concentration on the formation and properties of phosphate/permanganate conversion coating on AZ31 magnesium alloy / Y. L. Lee [et al.] // *Corrosion Science*. – 2013. – Vol. 70. – P. 74–81.
96. Jian, S. Y. Permanganate conversion coating on AZ31 magnesium alloys with enhanced corrosion resistance / S. Y. Jian, Y. R. Chu, C. S. Lin // *Corrosion Science*. – 2015. – Vol. 93. – P. 301–309.
97. Development of permanganate-based coatings on aluminum alloy 2024-T3 / A. E. Hughes [et al.] // *Corrosion*. – 2006. – Vol. 62, no. 9. – P. 773–780.
98. Walker, D. E. Enhanced molybdate conversion coatings: PhD thesis Doctor of Philosophy of Loughborough University / D. E. Walker. – Loughborough, 2012. – 205 p.
99. Wang, G. Molybdate and molybdate/permanganate conversion coatings on Mg-8.5Li alloy / G. Wang, M. Zhang, R. Wu // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 258, no. 7. – P. 2648–2654.
100. Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings / C. S. Liang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 288. – P. 497–502.
101. Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection / Z. Yong [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2008. – Vol. 255, no. 5. – P. 1672–1680.
102. Magalhães, A. A. O. Molybdate conversion coatings on zinc surfaces / A. A. O. Magalhães, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 572, no. 2. – P. 433–440.
103. Composition analysis and corrosion performance of a Mo-Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy / S. Mu [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 254. – P. 364–370.
104. Emregül, K. C. The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminum / K. C. Emregül, A. A. Aksüt // *Corrosion Science*. – 2003. – Vol. 45, no. 11. – P. 2415–2433.
105. Lopez-Garrity, O. Synergistic corrosion inhibition of AA2024-T3 by sodium silicate and sodium molybdate / O. Lopez-Garrity, G. S. Frankel // *ECS Electrochemistry Letters*. – 2014. – Vol. 3, no. 10. – P. C33–C35.
106. Lopez-Garrity, O. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Sodium Molybdate / O. Lopez-Garrity, G. S. Frankel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2013. – Vol. 161, no. 3. – P. C95–C106.

107. Characteristics and corrosion studies of vanadate conversion coating formed on Mg-14wt%Li-1wt%Al-0.1wt%Ce alloy / Y. Ma [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2012. – Vol. 261. – P. 59–67.

108. Guan, H. Corrosion protection of aluminum alloy 2024-T3 by vanadate conversion coatings / H. Guan, R. G. Buchheit // *Corrosion*. – 2004. – Vol. 60, no. 3. – P. 284–296.

109. Hamdy, A. S. Intelligent self-healing corrosion resistant vanadia coating for AA2024 / A. S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald // *Thin Solid Films*. – 2011. – Vol. 520, no. 5. – P. 1668–1678.

110. Analysis of characteristics of vanadate conversion coating on the surface of magnesium alloy / L. Niu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 617. – P. 214–218.

111. A vanadium-based conversion coating as chromate replacement for electrogalvanized steel substrates / Z. Zou [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509, no. 2. – P. 503–507.

112. Active corrosion protection by nanoparticles and conversion films of layered double hydroxides / K. A. Yasakau [et al.] // *Corrosion*. – 2014. – Vol. 70, no. 5. – P. 436–445.

113. Corrosion resistance of calcium-modified zinc phosphate conversion coatings on magnesium-aluminum alloys / R. C. Zeng [et al.] // *Corrosion Science*. – 2014. – Vol. 88. – P. 452–459.

114. Phosphate conversion coating of aluminum, zinc or iron: pat. US3619300, USA: IPC C23F 7/12 / I. B. S. Beaman [et al.]: publ. date: 09.11.1971.

115. Kazemi, M. Deposition and corrosion behavior of silicate conversion coatings on aluminum alloy 2024 / M. Kazemi, I. Danaee, D. Zaarei // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 2014. – Vol. 45, no. 7. – P. 574–581.

116. Hamdy, A. S. Corrosion protection of aluminum composites by silicate/cerata conversion coating / A. S. Hamdy // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 200, no. 12–13. – P. 3786–3792.

117. Protection of AA5083 by a Zirconium-Based conversion coating / Y. Liu [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163, no. 9. – P. 576–586.

118. The formation and corrosion behavior of a zirconium-based conversion coating on the aluminum alloy AA6061 / D. Peng [et al.] // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2016. – Vol. 13, no. 5. – P. 837–850.

119. Chromium-free conversion coatings based on inorganic salts (Zr/Ti/Mn/Mo) for aluminum alloys used in aircraft applications / P. Santa Coloma [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 345. – P. 24–35.

120. Trivalent chromium conversion coatings for aluminum: US 5304257, USA: C23C 22/56 / F. Pearlstein, V. S. Agarawala: publ. date: 27.09.1993.

121. Li, L. Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy / L. Li, D. Y. Kim, G. M. Swain // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – Vol. 159, no. 8. – P. C326–C333.

122. Arnott, D. R. Cationic film-forming inhibitors for the corrosion protection of AA 7075 aluminium alloy in chloride solutions / D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan // *Materials Performance Magazine*. – 1987. – Vol. 26, no. 8. – P. 42–47.

123. Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds / K. A. Yasakau [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110, no. 11. – P. 5515–5528.

124. Jakab, M. A. Effect of molybdate, cerium, and cobalt ions on the oxygen reduction reaction on AA2024-T3 and selected intermetallics / M. A. Jakab, F. Presuel-Moreno, J. R. Scully // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2006. – Vol. 153, no. 7. – P. 244–255.

125. Liu, Y. Inhibiting effect of cerium ions on corrosion of 3003 aluminum alloy in ethylene glycol-water solutions / Y. Liu, Y. F. Cheng // *Journal of Applied Electrochemistry* – 2011. – Vol. 41, no. 4. – P. 383–388.

126. Protection against corrosion in marine environments of AA5083 Al–Mg alloy by lanthanide chlorides / M. Bethencourt [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1997. – Vol. 250, no. 1–2. – P. 455–460.

127. Arnott, D. R. Cationic-film-forming inhibitors for the protection of the AA7075 aluminum alloy against corrosion in aqueous chloride solution / D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan // *Corrosion*. – 1989. – Vol. 45, no. 1. – P. 12–18.

128. Arnott, D. R. Cationic film-forming inhibitors for the corrosion protection of AA7075 aluminium alloy in chloride solutions / D. R. Arnott, B. R. W. Hinton, N. E. Ryan // *Materials Performance Magazine*. – 1987. – Vol. 26, no. 8. – P. 42–47.

129. Damborenea, J. Corrosion inhibition with rare earth metal compounds in aqueous solutions / J. de Damborenea, A. Conde,

M. A. Arenas; ed. M. Forsyth, B. Hinton // *Rare Earth-Based Corrosion Inhibitors*. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014. – P. 84–116.

130. Controlled Release from core-shell nanoporous silica particles for corrosion inhibition of aluminum alloys / X. Jiang [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. – 2011. – Vol. 2011. – P. 1–10.

131. Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 Corrosion protection performance / M. L. Zheludkevich [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2005. – Vol. 51, no. 2. – P. 208–217.

132. Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6 / B. Valdez [et al.] // *Corrosion Science*. – 2014. – Vol. 87. – P. 141–149.

133. Corrosion study of ceria coatings on AA6060 aluminum alloy obtained by cathodic electrodeposition: Effect of deposition potential / L. S. Živković [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 240. – P. 327–335.

134. Wang, C. Cerium chemical conversion coating for aluminum alloy 2024-T3 and its corrosion resistance / C. Wang, F. Jiang, F. Wang // *Corrosion*. – 2004. – Vol. 60, no. 3. – P. 237–243.

135. Enhanced corrosion resistance of A3xx.x/SiCp composites in chloride media by La surface treatments / A. Pardo [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51, no. 21. – P. 4367–4378.

136. A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating / J. Tang [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257, no. 7. – P. 2806–2812.

137. Jiang, X. Evaluation of self-healing ability of Ce–V conversion coating on AZ31 magnesium alloy / X. Jiang, R. Guo, S. Jiang // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2016. – Vol. 4, no. 3. – P. 230–241.

138. Cerium deposition on Aluminum Alloy 2024-T3 in acidic NaCl solutions / A. Kolics [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2003. – Vol. 150, no. 11. – P. 512–516.

139. Development of cerium-based conversion coatings on 2024-T3 Al alloy after rare-earth desmutting / A. E. Hughes [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2004. – Vol. 36, no. 4. – P. 290–303.

140. Electrochemical evaluation of sodium metabisulfite as environmentally friendly inhibitor for corrosion of aluminum alloy 6061 in a chloride solution / B. Zaid [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 629. – P. 188–196.

141. Structure and Corrosion Performance of a Non-Chromium Process (NCP) Zr/Zn Pretreatment Conversion Coating on Aluminum Alloys / L. Li [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – Vol. 163, no. 13. – P. C718–C728.

142. Madden, S. B. Inhibition of AA2024-T3 corrosion using permanganate / S. B. Mad-den, J. R. Scully // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161. – P. 162–175.

143. EIS characterisation of anodic films formed on 2024 aluminium alloy, in sulphuric acid containing molybdate or permanganate species / V. Moutarlier [et al.] // *Corrosion Science*. – 2005. – Vol. 47, no. 4. – P. 937–951.

144. Influence of molybdate species added to sulphuric acid on composition and morphology of the anodic layers formed on 2024 aluminium alloy / V. Moutarlier [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 483, no. 1–2. – P. 197–204.

145. Cerium molybdate nanowires for active corrosion protection of aluminium alloys / K. A. Yasakau [et al.] // *Corrosion Science*. – 2012. – Vol. 58. – P. 41–51.

146. Synthesis, crystal structure and magnetic property of a new cobalt(II) vanadate / S. Zhang [et al.] // *J. Solid State Chem*. – 2015. – Vol. 225. – P. 78–82.

147. Synthesis of large surface area nano-sized BiVO₄ by an EDTA-modified hydrothermal process and its enhanced visible photocatalytic activity / W. Sun [et al.] // *J. Solid State Chem*. – 2011. – Vol. 184, no. 11. – P. 3050–3054.

148. Nagabhushana, G. P. Energetics of bismuth vanadate / G. P. Nagabhushana, A. H. Tavakoli, A. Navrotsky // *J. Solid State Chem*. – 2015. – Vol. 225. – P. 187–192.

149. A novel organic conversion coating based on N-Benzoyl-N-Phenylhydroxylamine chemistry for the corrosion protection / X. Guo [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 246. – P. 197–207.

150. Zou, Z. L. Conversion coating treatment for zinc surface by a vanadate solution / Z. L. Zou, N. Li, D. Li // *Asian Journal of Chemistry*. – 2011. – Vol. 23, no. 3. – P. 1104–1106.

151. Акулич, Н. Е. Исследование конверсионных покрытий на основе ванадия на гальваническом цинке / Н. Е. Акулич, И. М. Жарский, Н. П. Иванова // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2017. – Т. 53, №. 3. – С. 329–336.

152. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.

153. Hamdy, A. S. Vanadia-based coatings of self-repairing functionality for advanced magnesium Elektron ZE41 Mg-Zn-rare earth alloy / A. S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald // *Surface and Coatings Technology*. – 2012. – Vol. 206, no. 17. – P. 3686–3692.

154. Hamdy, A. S. Assessment of a one-step intelligent self-healing vanadia protective coatings for magnesium alloys in corrosive media / A. S. Hamdy, I. Doench, H. Möhwald // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 56, no. 5. – P. 2493–2502.

155. Hurley, B. L. Corrosion Inhibition of zinc by aqueous vanadate species / B. L. Hurley, K. D. Ralston, R. G. Buchheit // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 161, no. 10. – P. 471–475.

156. Li, J. Inhibition performance study of vanadate on AA2024-T3 at high temperature by SEM, FIB, Raman and XPS / J. Li, B. Hurley, R. Buchheit // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162, no. 6. – P. 219–227.

157. Iannuzzi, M. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates / M. Iannuzzi, T. Young, G. S. Frankel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2006. – Vol. 153, no. 12. – P. 533.

158. Iannuzzi, M. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique / M. Iannuzzi, J. Kovac, G. S. Frankel // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 52, no. 12. – P. 4032–4042.

159. Iannuzzi, M. Mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates / M. Iannuzzi, G. S. Frankel // *Corrosion Science*. – 2007. – Vol. 49, no. 5. – P. 2371–2391.

160. Iannuzzi, M. Inhibition of aluminum alloy 2024 corrosion by vanadaes: An in situ atomic force microscopy scratching investigation / M. Iannuzzi, G. S. Frankel // *Corrosion*. – 2007. – Vol. 63, no. 7. – P. 672–688.

161. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species / K. D. Ralston [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2008. – Vol. 155. – P. 350–359.

162. Hurley, B. L. Raman spectroscopy characterization of aqueous vanadate species interaction with aluminum alloy 2024-T3 surfaces / B. L. Hurley, S. Qiu, R. G. Buchheit // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2011. – Vol. 158, no. 5. – P. C125–C131.

163. Ralston, K. D. Electrochemical evaluation of constituent intermetallics in aluminum alloy 2024-T3 exposed to aqueous vanadate inhibitors / K. D. Ralston, T. L. Young, R. G. Buchheit // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2009. – Vol. 156. – P. C135–C146.

164. Nanostructured LDH-container layer with active protection functionality / J. Tedim [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – Vol. 21, no. 39. – P. 15464–15470.

165. Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor / M. L. Zheludkevich [et al.] // *Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 52, no. 2. – P. 602–611.

166. Liu, S. Vanadate post-treatments of anodised aluminium and AA 2024 T3 alloy for corrosion protection / S. Liu, G. E. Thompson, P. Skeldon // *The International Journal of Surface Engineering and Coatings*. – 2018. – Vol. 96, no. 3. – P. 137–144.

167. Ralston, K. D. An initial exploration of corrosion inhibition of AA6061 and AA7075 by aqueous vanadates / K. D. Ralston, R. G. Buchheit // *ECS Electrochemistry Letters*. – 2013. – Vol. 2, no. 9. – P. C35–C38.

168. Yoganandan, G. Synergistic effect of V and Mn oxyanions for the corrosion protection of anodized aerospace aluminum alloy / G. Yoganandan, J. N. Balaraju // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 252. – P. 35–47.

169. Corrosion protection of AA2024-T3 by LDH conversion films. Analysis of SVET results / J. Tedim [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 210. – P. 215–224.

170. Influence of preparation conditions of Layered Double Hydroxide conversion films on corrosion protection / J. Tedim [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2014. – Vol. 117. – P. 164–171.

171. Wang, Y. Hydrophobic Mg-Al layered double hydroxide film on aluminum: Fabrication and microbiologically influenced corrosion resistance properties / Y. Wang, D. Zhang, Z. Lu // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Vol. 474. – P. 44–51.

172. PEO Coatings with active protection based on in situ formed LDH- nanocontainers / M. Serdechnova [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164, no. 2. – P. C36–C45.

173. Control of crystallite and particle size in the synthesis of layered double hydroxides: Macromolecular insights and a complementary

modeling tool / T. L. P. Galvão [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – Vol. 468. – P. 86–94.

174. Enhanced protective Zn-Al layered double hydroxide film fabricated on anodized 2198 aluminum alloy / Y. Li [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 630. – P. 29–36.

175. Grilli, R. Conversion coatings for aluminium alloys : a surface investigation for corrosion mechanisms: PhD thesis Doctor of Philosophy of University of Surrey / R. Grilli. – Guildford, 2010. – 220 p.

176. Hamdy, A. S. Novel anti-corrosion nano-sized vanadia-based thin films prepared by sol-gel method for aluminum alloys / A. S. Hamdy, D. P. Butt // *J. Mater. Process. Technol.* – 2007. – Vol. 181, no. 1–3. – P. 76–80.

177. Davoodi, A. Mechanistic studies of localized corrosion of Al alloys by high-resolution in situ and ex situ probing techniques: PhD thesis Doctor of Philosophy of KTH / A. Davoodi. – Stockholm, 2007. – 100 p.

178. Intermodulation electrostatic force microscopy for imaging surface photo-voltage / R. Borgani [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2014. – Vol. 105, no. 14. – P. 143–113.

179. Local charge injection and extraction on surface-modified Al₂O₃ nanoparticles in LDPE / R. Borgani [et al.] // *Nano Letters*. – 2016. – Vol. 16, no. 9. – P. 5934–5937.

180. Interaction imaging with amplitude-dependence force spectroscopy / D. Platz [et al.] // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4. – P. 1360.

181. Local surface mechanical properties of PDMS-silica nanocomposite probed with Intermodulation AFM / H. Huang [et al.] // *Compos. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 150, no. 13. – P. 111–119.

182. Forchheimer, D. Improving image contrast and material discrimination with nonlinear response in bimodal atomic force microscopy / D. Forchheimer, R. Forchheimer, D. B. Haviland // *Nature Communications*. – 2015. – Vol. 6. – P. 1–5.

183. Chemical Milling of Cast Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Alloys in Hydro fluoric-Nitric Acid Solutions / B. Sefer [et al.]. – 2017. – Vol. 93. – P. 394–407.

184. Яминский, И. В. Магнитно-силовая микроскопия поверхности / И. В. Яминский, А. М. Тишин // *Успехи химии*. – 1999. – Т. 68, № 3. – С. 187–193.

185. Eriksson, G. An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria / G. Eriksson // *Analytica Chimica Acta*. – 1979. – Vol. 112, no. 4. – P. 375–383.
186. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species / K. D. Ralston [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2008. – Vol. 155, no. 7. – P. 350–359.
187. Perez, N. *Electrochemistry and Corrosion Science* / N. Perez. – Berlin: Springer Science Business Media, 2014. – 362 p.
188. Sastri, V. S. *Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice* / V. S. Sastri. – Hoboken: John Wiley and Sons, 2011. – 304 p.
189. Kern, P. Adsorption of an organic corrosion inhibitor on iron and gold studied with a rotating EQCM / P. Kern, D. Landolt // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148, no. 6. – P. B228–B335.
190. Barsoukov, E. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* / E. Barsoukov, J. R. Macdonald. – Hoboken: John Wiley Sons, Inc., 2005. – 595 p.
191. Seltman, H. *Experimental Design and Analysis* / H. Seltman. – Hoboken: John Wiley Sons, Inc., 2015. – 428 p.
192. Montgomery, D. C. *Design and analysis of experiments* / D. C. Montgomery. – Hoboken: John Wiley Sons, 2001. – 680 p.
193. Tamhane, A. C. *Statistical Analysis of Designed Experiments* / A. C. Tamhane. – Hoboken: John Wiley Sons, Inc., 2009. – 624 p.
194. Гуляев, А. В. *Металловедение* / А. В. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
195. Mrówka-Nowotnik, G. Intermetallic phase particles in 6082 aluminium alloy / G. Mrówka-Nowotnik, J. Sieniawski, M. Wierzbńska // *Arch. Mater. Sci. Eng.* – 2007. – Vol. 28, no. 2. – P. 69–76.
196. Bergmann, W. *Werkstofftechnik 1* / W. Bergmann. – Munich: Carl Hanser Verlag, 2008. – 360 p.
197. Iannuzzi, M. unusual correlation between SKPFM and corrosion of nickel aluminum bronzes / M. Iannuzzi, K. L. Vasanth, G. S. Frankel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164, no. 9. – P. 488–497.
198. Schmutz, P. Characterization of AA2024-T3 by scanning Kelvin probe force microscopy / P. Schmutz // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – Vol. 145, no. 7. – P. 2285–2295.
199. Guillaumin, V. characterization of corrosion interfaces by the scanning kelvin probe force microscopy technique / V. Guillaumin,

P. Schmutz, G. S. Frankel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148, no. 5. – P. 163–173.

200. Rohwerder, M. High-resolution Kelvin probe microscopy in corrosion science: Scanning Kelvin probe force microscopy (SKPFM) versus classical scanning Kelvin probe (SKP) / M. Rohwerder, F. Turcu // *Electrochimica Acta*. – 2007. – Vol. 53, no. 2. – P. 290–299.

201. Buchheit, R. G. Local dissolution phenomena associated with S Phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3 / R. G. Buchheit [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – Vol. 144, no. 8. – P. 2621–2628.

202. Schmutz, P. Corrosion study of AA2024-T3 by scanning Kelvin probe force microscopy and in situ atomic force microscopy scratching / P. Schmutz, G. S. Frankel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1998. – Vol. 145, no. 7. – P. 2295–2306.

203. Leblanc, P. A study of corrosion and pitting initiation of AA2024-T3 using atomic force microscopy / P. Leblanc, G. S. Frankel // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149, no. 6. – P. B239–B247.

204. Correlative Microstructure Analysis and In Situ Corrosion Study of AISI 420 Martensitic Stainless Steel for Plastic Molding Applications / K. H. Anantha [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164, no. 4. – P. C85–C93.

205. Örnek, C. SKPFM measured Volta potential correlated with strain localisation in microstructure to understand corrosion susceptibility of cold-rolled grade 2205 duplex stainless steel / C. Örnek, D. L. Engelberg // *Corrosion Science*. – 2015. – Vol. 99. – P. 164–171.

206. King, A. D. Galvanic couple current and potential distribution between a Mg electrode and 2024-T351 under droplets analyzed by microelectrode arrays / A. D. King, J. S. Lee, J. R. Scully // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2014. – Vol. 162, no. 1. – P. C12–C23.

207. Numerical simulation of micro-galvanic corrosion in Al alloys: Effect of geometric factors / L. Yin [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164, no. 2. – P. C75–C84.

208. Örnek, C. Correlative EBSD and SKPFM characterisation of microstructure development to assist determination of corrosion propensity in grade 2205 duplex stainless steel / C. Örnek, D. L. Engelberg // *J. Mater. Sci.* – 2016. – Vol. 51, no. 4. – P. 1931–1948.

209. Volta potential evolution of intermetallics in aluminum alloy microstructure under thin aqueous adlayers: A combined DFT and

experimental study / C. Ornek [et al.] // *Topics Cat.* – 2018. – Vol. 61. – P. 1169–1182.

210. Scamans, G. M. The role of magnesium segregation in the intergranular stress corrosion cracking of aluminium alloys / G. M. Scamans, N. J. H. Holroyd, C. D. S. Tuck // *Corrosion Science.* – 1987. – Vol. 27, no. 4. – P. 329–347.

211. Iannuzzi, M. Inhibition of Aluminum Alloy 2024 Corrosion by Vanadates / M. Iannuzzi, G. S. Frankel // *Corrosion.* – 2007. – Vol. 63, no. 7. – P. 672–688.

212. In situ Atomic Force Microscopy (AFM) Imaging: Influence of AFM Probe Geometry on Diffusion to Microscopic Surfaces / D. P. Burt [et al.] // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24, no. 17. – P. 12867–12876.

213. Effects of pH, surface finish and thermal treatment on the corrosion of AlFeNi aluminum alloy. Characterization of oxide layers / D. Nabhan [et al.] // *Journal of Nuclear Materials.* – 2015. – Vol. 457. – P. 196–204.

214. McCafferty, E. Surface Chemistry of Aqueous corrosion processes / E. McCafferty. – Berlin: Springer Science+Business Media, 2015. – 96 p.

215. Жарский, И. М. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум / И. М. Жарский, Н. Л. Смоляг, А. А. Черник. – Минск: БГТУ, 2011. – 179 с.

216. Ингибирующие свойства ванадатов висмута и кальция / Н. Е. Акулич [и др.] // *Свиридовские чтения.* – 2015. – Т. 11. – С. 9–16.

217. de Wit, J. H. W. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool to obtain mechanistic information on the passive behaviour of aluminium / J. H. W. de Wit, H. J. W. Lenderink // *Electrochimica Acta.* – 1996. – Vol. 41. – P. 1111–1119.

218. Investigation of the electrochemical behaviour of AA1050 aluminium alloy in aqueous alkaline solutions using Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy / J. Wysocka [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* – 2016. – Vol. 778. – P. 126–136.

219. Interpretation of the impedance comprising negative capacitance and constant phase elements on iron electrode in weakly acidic media / V. V. Elkin [et al.] // *Russ. J. Electrochem.* – 2011. – Vol. 47, no. 2. – P. 136–146.

220. General mechanism for negative capacitance phenomena / J. Shulman [et al.] // *Physical Review B – Condens. Matter Mater. Phys.* – 2009. – Vol. 80, no. 13. – P. 1–6.

221. Vogelsang, J. The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models / J. Vogelsang, W. Strunz // *Electrochimica Acta.* – 2001. – Vol. 46, no. 24–25. – P. 3619–3625.

222. A FEM model for investigation of micro-galvanic corrosion of Al alloys and effects of deposition of corrosion products / L. Yin [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2016. – Vol. 192. – P. 310–318.

223. Guseva, O. Modelling the early stage time dependence of localised corrosion in aluminium alloys / O. Guseva, J. A. Derose, P. Schmutz // *Electrochimica Acta.* – 2013. – Vol. 88. – P. 821–831.

224. Henry, M. Aqueous chemistry of metal cations: Hydrolysis, condensation and complexation / M. Henry, J. P. Jolivet, J. Livage. – Berlin: Springer-Verlag, 1992. – 153 p.

225. Costa, P. J. Vanadium: The Versatile Metal / P. J. Costa, D. C. Crans., K. Kenneth. – Washington DC: American Chemical Society, 2007. – P. 448.

226. Larson, J. W. Thermochemistry of Vanadium(5+) in Aqueous Solutions / J. W. Larson // *J. Chem. Eng. Data.* – 1995. – Vol. 40, no. 6. – P. 1276–1280.

227. Heath, E. Vanadium-51 and oxygen-17 nuclear magnetic resonance study of vanadate(V) equilibria and kinetics / E. Heath, O. W. Howarth // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* – 1981. – Vol. 1, no. 5. – P. 1105–1110.

228. Crans, D. C. The chemistry of vanadium in aqueous and nonaqueous solution / D. C. Crans, A. S. Tracey // *Vanadium Compounds: Chemistry, Biochemistry, and Therapeutic Applications* / ed. A. S. Tracey, D. C. Crans. – Washington DC: American Chemical Society, 1998. – P. 2–29.

229. Cruywagen, J. J. Vanadium (V) Equilibria : Thermodynamic Quantities for Some Protonation and Condensation Reactions / J. J. Cruywagen, J. B. Heyns, A. N. Westra // *Vanadium Compounds Chemistry, Biochemistry, and Therapeutic Applications* / ed. A. S. Tracey, D. S. Crans. – Washington DC: American Chemical Society, 1998. – P. 51–59.

230. Aluminum Orthovanadate (AlVO_4): Synthesis and Characterization by ^{27}Al and ^{51}V MAS and MQMAS NMR

Spectroscopy / U. G. Nielsen [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41, no. 24. – P. 6432–6439.

231. Synthesis and characterization of a new class of single-phase AlVO_4 precursors / M. K. Atal [et al.] // *Mater. Res. Innov.* – 2016. – Vol. 8917. – P. 1–5.

232. Rehder, D. *Inorganic and Coordination Compounds of Vanadium* / D. Rehder // *Bioinorganic Vanadium Chemistry.* – Chichester: John Wiley, 2008. – 213 p.

233. Rehder, D. The (biological) speciation of vanadate(V) as revealed by ^{51}V NMR: A tribute on Lage Pettersson and his work / D. Rehder // *J. Inorg. Biochem.* – 2015. – Vol. 147. – P. 25–31.

234. Ghali, E. *Magnesium Coatings: Description and Testing* / E. Ghali // *Corros. Resist. Alum. Magnes. Alloy.* – 2010. – P. 512–564.

235. Substantial enhancement in the anticorrosivity of AA6061 by Doxycycline hydrochloride drug / M. K. Pavithra [et al.] // *J. Electrochem. Sci. Eng.* – 2015. – Vol. 5, no. 2. – P. 1–13.

236. Foley, R. T. Localized corrosion of aluminum alloys – A review / R. T. Foley. – *Corrosion.* – 1986. – Vol. 45, no. 5. – P. 277–288.

237. Yurt, A. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases / A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal // *Applied Surface Science.* – 2006. – Vol. 253, no. 2. – P. 919–925.

238. Some new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acidic medium / W. H. Li [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry* – 2008. – Vol. 38, no. 3. – P. 289–295.

239. Sonntag, R. E. *Fundamentals of thermodynamics* / R. E. Sonntag, C. Borgnakke, G. J. Van Wylen. – Hoboken: John Wiley Sons, 2016. – P. 816.

240. Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel / E. S. Ferreira [et al.] // *Mater. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 83, no. 1. – P. 129–134.

241. Experimental and theoretical study on the inhibition performance of triazole compounds for mild steel corrosion / A. Y. Musa [et al.] // *Corrosion Science.* – 2010. – Vol. 52, no. 10. – P. 3331–3340.

242. Characterization of decavanadate and decaniobate solutions by Raman spectroscopy / M. Aureliano [et al.] // *Dalt. Trans.* – 2016. – Vol. 45, no. 17. – P. 7391–7399.

243. Waleska, P. S. Oligomerization of Supported Vanadia: Structural Insight Using Surface-Science Models with Chemical Complexity / P. S. Waleska, C. Hess // *The Journal of Physical Chemistry A. C.* – 2016. – Vol. 120, no. 33. – P. 18510–18519.

244. Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy / C. Zhang [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2016. – Vol. 620. – P. 64–69.

245. Combined Raman and ^{51}V NMR spectroscopic study of vanadium (V) oligomerization in aqueous alkaline solutions / A. M. Amado [et al.] // *Journal of Raman Spectroscopy.* – 1993. – Vol. 24. – P. 699–703.

246. Ureña-Begara, F. Raman and XPS characterization of vanadium oxide thin films with temperature / F. Ureña-Begara, A. Crunteanu, J. P. Raskin // *Applied Surface Science.* – 2017. – Vol. 403. – P. 717–727.

247. Petrov, G. I. Raman microscopy analysis of phase transformation mechanisms in vanadium dioxide / G. I. Petrov, V. V. Yakovlev, J. Squier // *Applied Physics Letters.* – 2002. – Vol. 81, no. 6. – P. 1023–1025.

248. Microstructure study of amorphous vanadium oxide thin films using raman spectroscopy / S. H. Lee [et al.] // *Journal of Applied Physics.* – 2002. – Vol. 92, no. 4. – P. 1893.

249. Hosseinpour, S. Vibrational spectroscopy in studies of atmospheric corrosion / S. Hosseinpour, M. Johnson // *Materials.* – 2017. – Vol. 10, no. 4. – P. 413–450.

250. In Situ Characterization on Thermal Transitions of $\text{VO}_2(\text{B})$: Toward $\text{VO}_2(\text{R})$ and V_2O_3 / Z. Shaohong [et al.] // *Rare Metal Materials and Engineering.* – 2016. – Vol. 45, no. 6. – P. 1374–1380.

251. Tatsuyama, C. Raman scattering and phase transitions in V_2O_3 and $(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ / C. Tatsuyama, H. Fan // *Physical Review B.* – 1980. – Vol. 21, no. 7. – P. 2977–2983.

252. Study of vanadium (IV) species and corresponding electrochemical performance in concentrated sulfuric acid media / X. Wu [et al.] // *Electrochimica Acta.* – 2011. – Vol. 56, no. 27. – P. 10197–10203.

253. Zhang, J. Raman Studies on Species in Single and Mixed Solutions of Molybdate and Vanadate / J. Zhang, J. Hu, L. Zhang // *Chinese Journal of Chemical Physics.* – 2016. – Vol. 29, no. 4. – P. 425–429.

254. Characterization of the solid third phases that precipitate from the organic solutions of Aliquat 336 after extraction of molybdenum(VI) and vanadium(V) / Y. Bal [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2004. – Vol. 75, no. 1–4. – P. 123–134.

255. X-ray and Raman study of spray pyrolysed vanadium oxide thin films / A. Bouzidi [et al.] // *Vibrational Spectroscopy*. – 2011. – Vol. 57, no. 2. – P. 182–186.

256. Went, G. T. Laser Raman Spectroscopy of Supported Vanadium Oxide Catalysts / G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1990. – Vol. 94, no. 18. – P. 4240–4246.

257. In situ Raman spectroscopy studies of bulk and surface metal oxide phases during oxidation reactions / I. E. Wachs [et al.] // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 32, no. 1–4. – P. 47–55.

258. The nucleation kinetics of ammonium metavanadate precipitated by ammonium chloride / G. Du [et al.] // *Journal of Crystal Growth*. – 2016. – Vol. 441. – P. 117–123.

259. A comparison of the redox properties of bulk vanadium mixed oxide catalysts / N. Wang [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2015. – Vol. 145, no. 9. – P. 1792–1797.

260. Quantitative determination of the number of surface active sites and the turnover frequency for methanol oxidation over bulk metal vanadates / L. E. Briand [et al.] // *Catalysis Today*. – 2003. – Vol. 78, no. 1–4. – P. 257–268.

261. Phase composition, structural peculiarities and catalytic properties of supported $\text{MgO-V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: Insight into formation of surface Mg-V-O phase / T. Kharlamova [et al.] // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 278. – P. 174–184.

262. Raman and infrared spectroscopy of selected vanadates / R. L. Frost [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2005. – Vol. 61, no. 5. – P. 829–834.

263. Unnimaya, A. N. Crystal structure and microwave dielectric properties of new alkaline earth vanadate $\text{A}_4\text{V}_2\text{O}_9$ (A=Ba, Sr, Ca, Mg and Zn) ceramics for LTCC applications / A. N. Unnimaya, E. K. Suresh, R. Ratheesh // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – Vol. 88. – P. 174–181.

264. Onodera, S. Infrared and Raman Spectra of Ammonium, Potassium, Rubidium, and Cesium Metavanadates / S. Onodera, Y. Ikegami // *Inorg. Chem*. – 1980. – Vol. 125, no. 5. – P. 615–618.

265. Crystal Structure and Vibrational Spectra of AlVO_4 . A DFT Study / V. Brazdova [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, no. 1. – P. 394–400.

266. Ruan, H. D. Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diasporite and boehmite / H. D. Ruan, R. L. Frost, J. T. Kloprogge // *Journal of Raman Spectroscopy*. – 2001. – Vol. 32, no. 9. – P. 745–750.

267. Silicon nanowire optical Raman line shapes at cryogenic and elevated temperatures / H. Scheel [et al.] // *Physica Status Solidi (B): Basic Research*. – 2008. – Vol. 245, no. 10. – P. 2090–2093.

268. Robles Hernandez, F. C. Micro-Raman analysis of the Si particles present in Al-Si hypereutectic alloys in liquid and semi-solid states / F. C. Robles Hernandez, J. H. Sokolowski, J. J. De Cruz Rivera // *Advanced Engineering Materials*. – 2007. – Vol. 9, no. 1–2. – P. 46–51.

269. In situ IR, Raman, and UV-Vis DRS spectroscopy of supported vanadium oxide catalysts during methanol oxidation / L. J. Burcham [et al.] // *Top. Catal.* – 2000. – Vol. 11–12. – P. 85–100.

270. VO^{2+} reaction with hydrotalcite and hydrotalcite-derived oxide: The effect of the vanadium loading on the structure of catalyst precursors and on the vanadium species / F. Rabello De Castro [et al.] // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – No. 2. – P. 241–247.

271. Intelligent Window Coatings: atmospheric pressure chemical vapor deposition of tungsten-doped vanadium dioxide / T. D. Manning [et al.] // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16, no. 4. – P. 744–749.

272. Corrosion Inhibition Study of Aqueous Vanadate on Mg Alloy AZ31 / Z. Feng [et al.] // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2018. – Vol. 165, no. 2. – P. C94–C102.

273. In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts / M. A. Vuurmant, I. E. Wachs // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1992. – Vol. 96, no. 12. – P. 5008–5016.

274. Wachs, I. E. Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts / I. E. Wachs // *Catalysis Today*. – 1996. – Vol. 27, no. 3–4. – P. 437–455.

275. 2D and 3D vanadium oxide inverse opals and hollow sphere arrays / E. Armstrong [et al.] // *CrystEngComm*. – 2014. – Vol. 16, no. 47. – P. 10804–10815.

276. Hryha, E. Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS: Stoichiometric vanadium oxides studied by XPS / E. Hryha, E. Rutqvist,

L. Nyborg // *Surface and Interface Analysis*. – 2012. – Vol. 44, no. 8. – P. 1022–1025.

277. XPS investigations on the corrosion mechanism of V (IV) conversion coatings on hot-dip galvanized steel / Z. Gao [et al.] // *Corrosion Science*. – 2018. – Vol. 139. – P. 163–171.

278. Effect of native air-formed oxidation on the corrosion behavior of AA7075 aluminum alloys / J. Ryl [et al.] // *Corrosion Science*. – 2014. – Vol. 87. – P. 150–155.

279. Kobotiatis, L. Study of the electrochemical behaviour of the 7075 aluminum alloy in the presence of sodium oxalate / L. Kobotiatis, N. Pebere, P. G. Koutsoukos // *Corrosion Science*. – 1999. – Vol. 41, no. 5. – P. 941–957.

280. Wysocka, J. Evaluation of citric acid corrosion inhibition efficiency and passivation kinetics for aluminium alloys in alkaline media by means of dynamic impedance monitoring / J. Wysocka, S. Krakowiak, J. Ryl // *Electrochimica Acta*. – 2017. – Vol. 258. – P. 1463–1475.

281. Passive layers developed on different tempers of AA7075 aluminium alloy after molybdenum implantation: XPS study of molybdenum implantation on AA7075 aluminium alloy / C. M. Abreu [et al.] // *Surface and Interface Analysis*. – 2012. – Vol. 44, no. 8. – P. 1039–1044.

282. Giza, M. Adsorption kinetics of organophosphonic acids on plasma-modified oxide-covered aluminum surfaces / M. Giza, P. Thissen, G. Grundmeier // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, no. 16. – P. 8688–8694.

283. Liu, Q. H₂O dissociation-induced aluminum oxide growth on oxidized Al(111) surfaces / Q. Liu, X. Tong, G. Zhou // *Langmuir*. – 2015. – Vol. 31, no. 48. – P. 13117–13126.

284. Chromate conversion coatings and their current application / P. Pokorný, P. Tej, P. Szlag // *Metalurgija*. – 2016. – Vol. 55, no. 2. – P. 253–256.

285. Formation and characterisation of a chromate conversion coating on AA6060 aluminium / O. Lunder [et al.] // *Corrosion Science*. – 2005. – Vol. 47, no. 7. – P. 1604–1624.

286. In Situ spectroscopic investigation of molecular structures of highly dispersed vanadium oxide on silica under various conditions / X. Gao [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – Vol. 102, no. 52. – P. 10842–10852

287. Hess, C. The influence of water on the dispersion of vanadia supported on silica SBA-15: A combined XPS and Raman study /

C. Hess, G. Tzolova-Muller, R. Herbert // *The Journal of Physical Chemistry* – 2007. – Vol. 111, no. 26. – P. 9471–9479.

288. Nitsche, D. Structure of isolated vanadia and titania: A Deep UV Raman, UV-Vis, and IR spectroscopic study / D. Nitsche, C. Hess // *The Journal of Physical Chemistry A. C.* – 2016. – Vol. 120, no. 2. – P. 1025–1037.

289. Synthesis, structure and magnetic properties of V_4O_9 -A missing link in binary vanadium oxides / S. Yamazaki [et al.] // *J. Solid State Chem.* – 2010. – Vol. 183, no. 7. – P. 1496–1503.

290. González, G. Isoelectric Points for Niobium and Vanadium Pentoxides / G. González, S. M. Saraiva, W. Aliaga // *J. Dispers. Sci. Technol.* – 1994. – Vol. 15, no. 2. – P. 249–249.

291. Zhang, W. Transitions between pitting and intergranular corrosion in AA2024 / W. Zhang, G. S. Frankel // *Electrochimica Acta.* – 2003. – Vol. 48, no. 9. – P. 1193–1210.

292. Degradability of aluminum in acidic and alkaline solutions / I. Boukerche [et al.] // *Corrosion Science.* – 2014. – Vol. 78. – P. 343–352.

293. Козин, Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л. Ф. Козин. – Киев: Наукова думка, 1989. – 464 с.

294. Khaleb, K. F. Electrochemical investigation and modeling of corrosion inhibition of aluminum in molar nitric acid using some sulphur-containing amines / K. F. Khaleb // *Corrosion Science.* – 2010. – Vol. 52. – P. 2905–2916.

295. Orazem, M. E. *Electrochemical Impedance Spectroscopy* / M. E. Orazem, B. Tribollet // Hoboken. – 2008. – 523 p.

296. Carroll, W. M. Activation of aluminium in halide solutions containing “activator ions” / W. M. Carroll, C. B. Breslin // *Corrosion Science.* – 1992. – Vol. 33, no. 7. – P. 1161–1177.

297. Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions. Part I: Weight loss, polarization, impedance EFM and EDX studies / M. A. Amin [et al.] // *Corrosion Science.* – 2009. – Vol. 51, no. 3. – P. 658–667.

298. Evaluation of AA5052 alloy anode in alkaline electrolyte with organic rare-earth complex additives for aluminium-air batteries / D. Wang [et al.] // *J. Power Sources.* – 2015. – Vol. 293, no. 4. – P. 484–491.

299. Effects of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} ions on anodic dissolution of pure aluminum in alkaline solution / S. I. Pyun [et al.] // *Corrosion Science.* – 1999. – Vol. 41, no. 4. – P. 653–667.

300. The anodic and cathodic dissolution of Al and Al-Cu-Mg alloy / M. Mokaddem [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55, no. 11. – P. 3779–3786.
301. Formation of anodic films on Mg–Al alloys in NaOH solutions at constant potentials / S.-J. Kim [et al.] // *Materials Transactions*. – 2003. – Vol. 44, no. 5. – P. 1036–1041.
302. Micro-Raman study of the m-MoO₂ to α-MoO₃ transformation induced by cw-laser irradiation / M. A. Camacho-López [et al.] // *Optical Materials*. – 2011. – Vol. 33, no. 3. – P. 480–484.
303. Spevack, P. A. Thermal reduction of molybdenum trioxide / P. A. Spevack, N. S. McIntyre // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1992. – Vol. 96, no. 22. – P. 9029–9035.
304. Himeno, S. Raman studies on molybdenum (V) species in HCl solutions / S. Himeno, M. Hasegawa // *Inorganica chimica acta*. – 1984. – Vol. 83, no. 1. – P. L17–L18.
305. Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃·xH₂O molybdenum trioxide hydrates / L. Seguin [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 1995. – Vol. 51, no. 8. – P. 1323–1344.
306. Raman spectroscopy of molybdenum oxides Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂ / M. Dieterle, G. Mestl // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – Vol. 4, no. 5. – P. 822–826.
307. Origin of the synergistic interaction between MoO₃ and iron molybdate for the selective oxidation of methanol to formaldehyde / K. Routray [et al.] // *Journal of Catalysis*. – 2010. – Vol. 275, no. 1. – P. 84–98.
308. Tian, H. Comparison of UV and visible Raman spectroscopy of bulk metal molybdate and metal vanadate catalysts / H. Tian, I. E. Wachs, L. E. Briand // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, no. 49. – P. 23491–23499.
309. Hu, H. Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts: characterization by Raman and Mo L₃-edge XANES / H. Hu, I. E. Wachs, S. R. Bare // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1995. – Vol. 99, no. 27. – P. 10897–10910.
310. Spevack, P. A. A Raman and XPS investigation of supported molybdenum oxide thin films. 1. Calcination and reduction studies / P. A. Spevack, N. S. McIntyre // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1993. – Vol. 97, no. 42. – P. 11020–11030.

311. Molybdate-phosphate conversion coatings to protect steel in a simulated concrete pore solution / H. Verbruggen [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 361. – P. 280–291.

312. Botar. B. Mapping the formation areas of giant molybdenum blue clusters: a spectroscopic study / B. Botar, A. Ellern, P. Kögerler // *Dalton Transactions*. – 2012. – Vol. 41, no. 29. – P. 8951–8959.

313. Mironova-Ulmane, N. Raman and infrared spectromicroscopy of manganese oxides / N. Mironova-Ulmane, A. Kuzmin, M. Grube // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 480, no. 1. – P. 97–99.

314. Thermo-Raman investigations on structural transformations in hydrated MoO_3 / R. Murugan [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – Vol. 10, no. 9. – P. 2157–2162.

315. Maciejewski, M. Chemical and structural transformations in the system Mo/MoO_x in reducing and oxidizing atmospheres / M. Maciejewski, A. Baiker, A. Reller // *Solid state ionics*. – 1990. – Vol. 43. – P. 203–215.

316. Camacho-López, M. A. Structural transformations in MoO_x thin films grown by pulsed laser deposition / M. A. Camacho-López, L. Escobar-Alarcón, E. Haro-Poniatowski // *Applied Physics A*. – 2004. – Vol. 78, no. 1. – P. 59–65.

Научное издание

Курило Ирина Иосифовна
Харитонов Дмитрий Сергеевич
Касач Александр Александрович
Цыганов Александр Риммович

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ

Монография

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Дизайн обложки *Е. В. Ильченко*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 11.10.2023. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 14,3. Уч.-изд. л. 14,8.
Тираж 100 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.