

Д. С. Харитонов, асп. [Kharitonov@belstu.by](mailto:Kharitonov@belstu.by);

И. И. Курило, доц., канд. хим. наук; Е. В. Крышилович, ассист.;

И. М. Жарский, проф., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

## ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ОРТОВАНАДАТОМ НАТРИЯ

В настоящее время во всем мире алюминий и его сплавы активно применяются практически во всех отраслях промышленности: для изготовления различных элементов систем охлаждения (трубопроводы, теплообменники, радиаторы); корпусов, элементов и деталей кораблей, машин и механизмов, аэрокосмических аппаратов; емкостей для различных веществ.

В процессе эксплуатации при контакте с окружающей средой и технологическими жидкостями изделия из алюминия подвергаются коррозии. По различным оценкам годовые потери, связанные с коррозией металлов, составляют порядка 2,2 триллионов долларов США, достигая в некоторых странах 3–5% валового внутреннего продукта (ВВП).

Традиционными методами защиты алюминия и его сплавов от коррозии являются анодирование, фосфатирование, применение ингибиторов и пигментов на основе токсичных соединений хрома (VI). С целью снижения энергоемкости и обеспечения экологической безопасности способов защиты алюминия от коррозии перспективным направлением является разработка растворимых ингибиторов коррозии и лакокрасочных пигментов на основе малотоксичных оксоанионов, таких, как ванадаты.

Целью данной работы было исследование влияния ортованадата натрия на коррозионное поведение сплавов алюминия марок АД 0 и АД 31, широко применяемых на предприятиях Республики Беларусь.

**Материалы и методы исследования.** Объектами исследования в данной работе являлись сплавы алюминия марок АД 0 (AA1050A) и АД 31 (AA6063). Номинальный состав сплавов по ГОСТ 4784–97 представлен в таблице.

**Таблица – Номинальный состав алюминиевых сплавов по ГОСТ 4784–97**

Марка сплава	Массовая доля элементов, %								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al, не менее
АД 0	0,25	0,40	0,05	0,05	0,05	–	0,07	0,05	99,50
АД 31	0,20– 0,60	0,50	0,10	0,10	0,45– 0,90	0,10	0,20	0,15	баланс

Коррозионные исследования проводили в 0,05 М растворе NaCl без добавки и с добавкой ортованадата натрия в количестве

0,003 моль/дм<sup>3</sup> при значении рН растворов 6. Корректировка значений рН полученных растворов проводилась 0,1 М раствором HNO<sub>3</sub>. Для установления ионных форм ванадия в полученных растворах с применением ПО «Medusa» строили равновесные диаграммы для соединений ванадия в водных растворах. Равновесная диаграмма для соединений V(V) представлена на рисунке 1.

Спектры импедансной спектроскопии получали на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 128N, оснащенный модулем импедансной спектроскопии FRA 32N. Спектры снимали при бестоковом потенциале через 1; 8 и 24 часа после погружения образцов сплавов алюминия в исследуемые растворы, диапазон частот измерения составлял 10<sup>6</sup>–10<sup>-2</sup> Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество точек на декаду колебаний – 7.

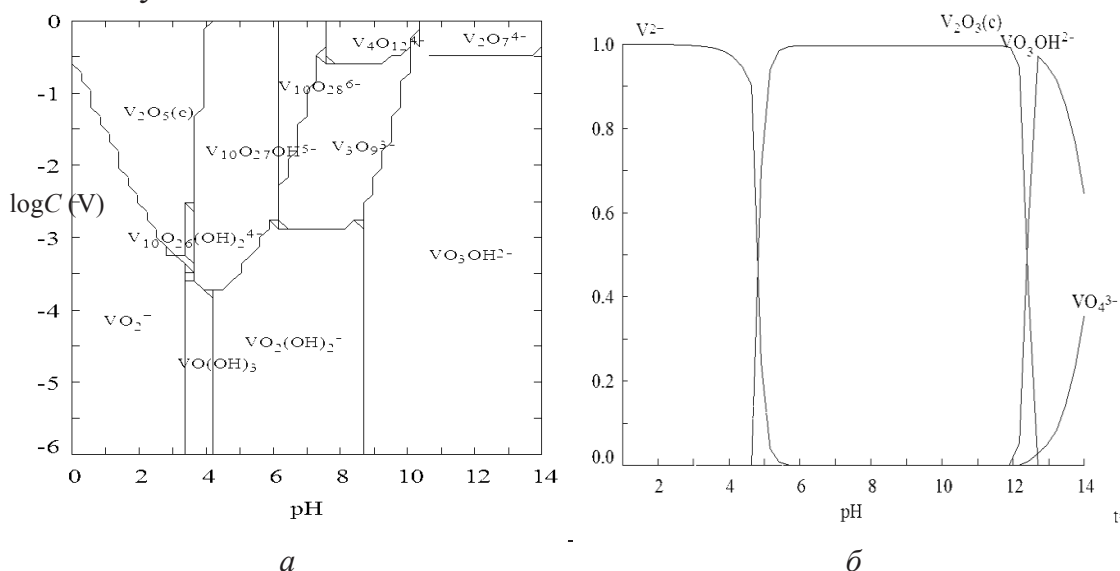


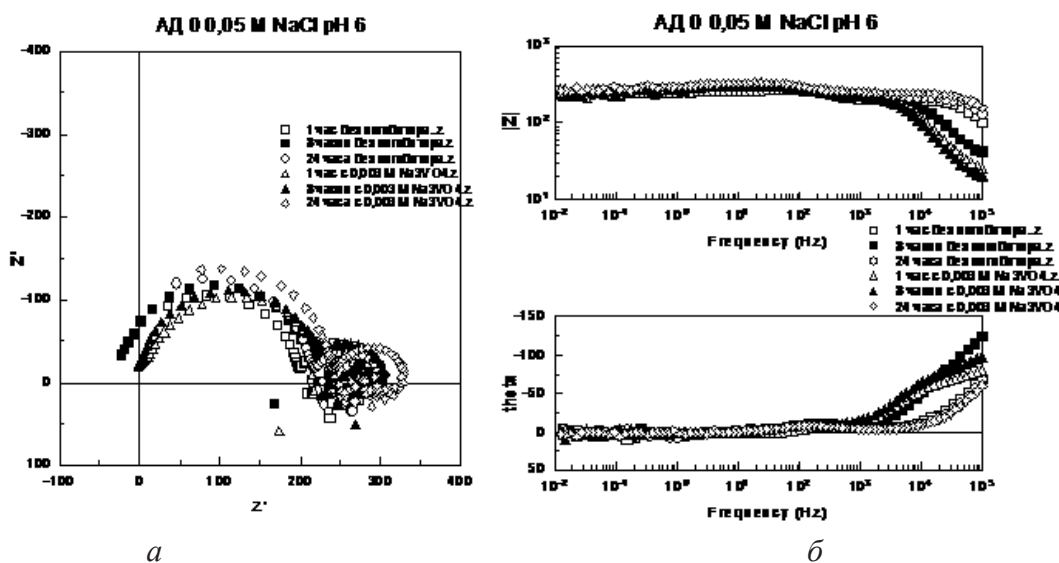
Рисунок 1 – Равновесная (а) и фракционная (б) диаграммы для водных растворов V(V)

**Результаты исследований и их обсуждение.** Начальное значение рН приготовленных растворов NaCl составляло 6,0–6,3, а растворов, дополнительно содержащих ортованадат натрия – около 11. Отсутствие окраски у приготовленных ванадатсодержащих растворов свидетельствует о существовании в растворе бесцветных форм соединений ванадия состава  $VO_3(OH)_2$ ,  $V_2O_7^{4-}$  и  $VO_4^{3-}$  [1].

Растворы ортованадата натрия с концентрацией 0,003 моль/дм<sup>3</sup> при рН 6 имели ярко-желтую окраску, что свидетельствует о присутствии в растворе тетраэдрических форм ванадия преимущественного состава  $V_3O_9^{3-}$  и  $V_4O_{12}^{4-}$ , что хорошо согласуется с данными равновесной и фракционной диаграмм (рисунок 1).

Спектры образцов сплава АД 0 в 0,05 М растворах NaCl без и в присутствии  $Na_3VO_4$  при значении рН 6 показаны на рисунке 2.

На диаграмме Найквиста сплава АД 0 для pH 6 наблюдается одинаковый характер спектров для всех растворов. Диаграммы состоят из двух полуокружностей, что свидетельствует о наличии двух временных констант и присутствии на поверхности сплава пористой пленки оксида алюминия. С течением времени на поверхности сплава адсорбируются продукты коррозии в виде гидроксида алюминия  $Al(OH)_3$  и оксигидроксида  $AlO(OH)$ . Наличие пересечения с осью абсцисс и переход к положительным значениям мнимой части импеданса  $Z''$  свидетельствуют об активном растворении сплава АД 0 в присутствии хлорид-ионов. Отсутствие ярко выраженных фазовых углов (рисунок 2б) также свидетельствует об активном протекании процесса коррозии.



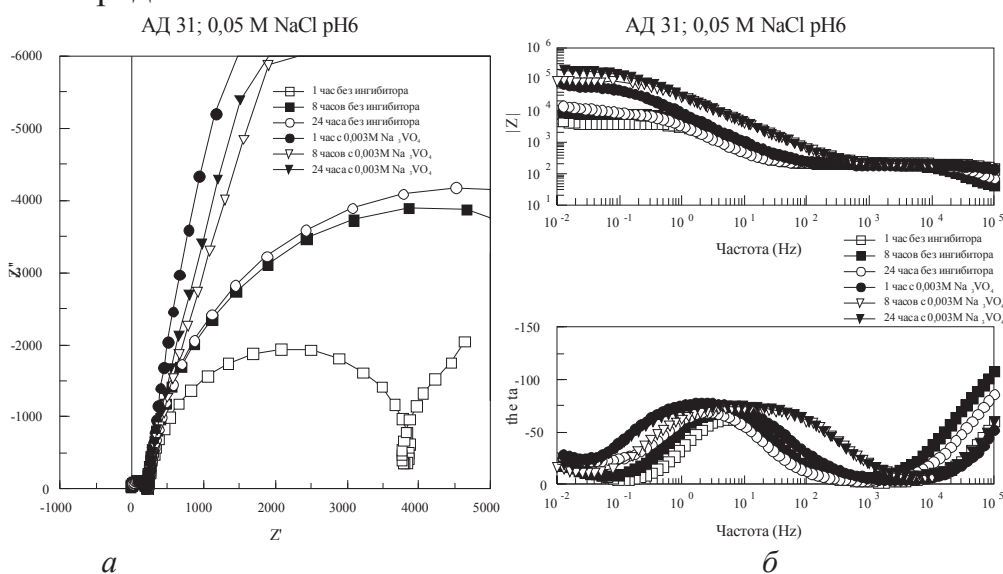
*a* – диаграмма Найквиста; *б* – диаграмма Боде  
Рисунок 2 – Импеданс-спектры сплава АД 0 при pH 6

Анализ спектров для системы, дополнительно содержащей при pH 6 ортованадат натрия, показывает незначительное увеличение амплитуды и фазового угла, однако общий вид спектров остается неизменным.

На диаграмме Боде видно, что ванадат-ионы практически не оказывают влияния на значение сопротивления поверхности сплава. Незначительное увеличение сопротивления поверхности не сопровождается увеличением коррозионной стойкости сплава, о чем свидетельствует наличие зоны активного растворения на диаграмме Найквиста (рисунок 2а).

Результаты импедансной спектроскопии сплава АД 31 в растворах хлорида натрия и хлорида натрия с добавкой ортованадата натрия при pH 6 представлены на рисунке 3.

На спектрах для 0,05 М раствора хлорида натрия при времени выдержки 1 и 8 часов в области значений реального импеданса 5 000–10 000 присутствует петля, характерная для покрытий, имеющих вздутия или дефекты между поверхностью металла и самим покрытием. При времени выдержки 24 часа коррозионный процесс в системе имеет диффузионный контроль, что можно объяснить заполнением пор оксидной пленки продуктами коррозии и механическим экранированием поверхности сплава. Диаграмма Бode (рисунок 4.15 б) показывает, что общее значение сопротивления поверхности сплава составляет порядка  $10^4$  Ом/см<sup>2</sup>.



*a* – диаграмма Найквиста; *б* – диаграмма Бode  
**Рисунок 3 – Импеданс-спектры сплава АД 31 при pH 6**

Для спектра образцов сплава АД 31, выдержанных в растворах с содержанием ортованадата натрия 0,003 моль/дм<sup>3</sup> также наблюдается наличие диффузионных ограничений. Общее значение сопротивления поверхности сплава АД 31 в таких растворах составляет порядка  $10^5$  Ом/см<sup>2</sup>, что в 10 раз превышает сопротивление поверхности сплава в случае отсутствия ванадатов в растворе.

Ингибирующее действие ванадатов по отношению к магнийсодержащему сплаву марки АД 31 может быть объяснено адсорбцией ванадатов на поверхности интерметаллических частиц сплава, что приводит к снижению их электрохимической активности и скорости растворения в процессе коррозии.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение в 0,05 М растворы NaCl ортованадата натрия не оказывает влияния на процесс коррозии сплава АД 0, но увеличивает сопротивление поверхности магнийсодержащего сплава АД 31 в 10 раз, что связано с на-

личием на его поверхности интерметаллических частиц, способствующих адсорбции ванадат-анионов и формированию защитной пленки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Hurley, B. L. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species / B. L. Hurley, K. D. Ralston, R. G. Buchheit // J. Electrochem. Soc. – 2014. – Vol. 161, iss. 10. – P. 471–475.

УДК 544.6.5: 544.4:661

Ю. А. Егорова, магистрант; А. А. Черник, доц., зав. кафедрой  
Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим. наук [alexachernik@belstu.by](mailto:alexachernik@belstu.by);  
В. В. Жилинский, доц., канд. хим. наук [zhilinski@belstu.by](mailto:zhilinski@belstu.by)  
(БГТУ, г. Минск)

#### **СОЗДАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ**

В настоящее время качество изображения, формируемое приборами на основе жидкокристаллических материалов, стало гораздо выше, и данные устройства полностью вытеснили электронно-лучевые трубки. Наилучшее сочетание электропроводности, оптического пропускания и технологичности обработки с помощью физико-химических методов травления демонстрирует пленка смешанного оксида системы  $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$  с содержанием второго оксида около 10 %. Однако, разведанные мировые запасы индия весьма ограничены и в ближайшие несколько лет промышленность неизбежно столкнется с его существенным дефицитом. Поэтому поиск новых альтернативных материалов с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками, а также экономическими параметрами, является актуальной и практически важной задачей [1-4]. Целью данной работы является исследование процесса электрохимического формирования и роста структурно-ориентированного пористого оксида алюминия в присутствии жидкокристаллических материалов и поверхностно-активных веществ.

Нанопористый оксид алюминия формировали в щавелевокислом электролите с добавлением поверхностно-активных веществ. В качестве структурообразователей использовались нематические жидкокристаллические материалы: 3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксипропанаммония хлорид (ЖК<sub>1</sub>) и 3-(4-метоксифенил)-N,N-диметил-3-оксипропанаммония хлорид (ЖК<sub>2</sub>), а также триметилдодecilаммоний бромид (ТМДДАБ) и диметилбелзилдодecilаммоний бромид (ДМБДДАБ) в количестве от 0,1 г/л до 0,7 г/л. Катодом являлась нержавеющая сталь.