

Науч. рук.: проф. И. М. Жарский (кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, БГТУ);
доц. И. И. Курило (кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ РАСТВОРИМЫМИ МОЛИБДАТАМИ

В настоящее время во всем мире алюминий и его сплавы широко применяются практически во всех отраслях промышленности: для изготовления различных элементов систем охлаждения; 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.

Применение ингибиторов и конверсионных покрытий на основе соединений хрома (VI) позволяет обеспечить надежную защиту от коррозии сплавов алюминия, однако с целью снижения энергоемкости и обеспечения экологической безопасности актуальным является проведение комплексных исследований антикоррозионных свойств молибдатов и разработка на их основе высокоэффективных ингибиторов коррозии сплавов алюминия [1].

Объектами исследования в данной работе являлись образцы сплава алюминия марки АД31. В исследованиях использовали предварительно разрезанные и подготовленные образцы сплава размером 20 × 20 мм.

Подготовка образцов сплавов алюминия включала следующие операции: шлифование; промывку дистиллированной водой; финишную полировку; травление в 10% растворе NaOH; промывка образцов дистиллированной водой. Для дальнейшего хранения образцы помещались в ацетон. Построение фазовых и фракционных диаграмм молибдатсодержащих систем проводили с применением ПО «Medusa».

Весовые показатели коррозии сплава АД31 определяли в растворах, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав рабочих растворов

№ раствора	Состав раствора, моль/дм ³	Начальный pH растворов
1	0,05 NaCl	3,0
2	0,05 NaCl	5,5
3	0,05 NaCl	10,0
4	0,05 NaCl + 0,03 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	6,0
5	0,05 NaCl + 0,003 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	5,0

Исследования проводили при температуре 25 ± 1 °С в термостате ТС-80М-2. Взвешивание образцов производили после 125; 200; 340; 460; 520; 590 и 690 часов коррозионных испытаний на аналитических весах с

точностью до 0,0001 г. Перед взвешиванием с поверхности образцов удалялись продукты коррозии, образцы промывались дистиллированной водой и высушивались. Рабочая площадь всех образцов составляла 2 см². Количество параллельных опытов составляло не менее двух.

Хроноамперограммы сплава АД31 в молибдатсодержащих рабочих растворах № 4 и 5 снимали в аэрируемых растворах с постоянным перемешиванием при температуре 20 ± 2 °С. Исследования проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 302N при значении бестокового потенциала и анодной поляризации 25 и 50 мВ в трехэлектродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода и хлорсеребряным электродом сравнения. Площадь рабочего электрода во всех исследованиях составляла 1 см².

Равновесная и фазовая диаграммы представлены на рис. 1. Согласно равновесной диаграмме (рис.1а) в щелочных растворах молибдатов (рН 7–14) преимущественной формой существования соединений молибдена (VI) являются ионы MoO₄²⁻, которые при постепенном снижении рН полимеризуются до полимолибдат-ионов с образованием в конечном итоге молибденовой кислоты при рН ≈ 4. При концентрациях молибдат-ионов в растворе менее 0,001 моль/дм³ образование молибденовой кислоты происходит через стадию протонирования мономолибдат-ионов.

При стационарном потенциале –0,415 В в диапазоне рН 2–11 в исследуемых системах преобладающей формой существования молибдатов является оксид молибдена (IV) (рис. 1б).

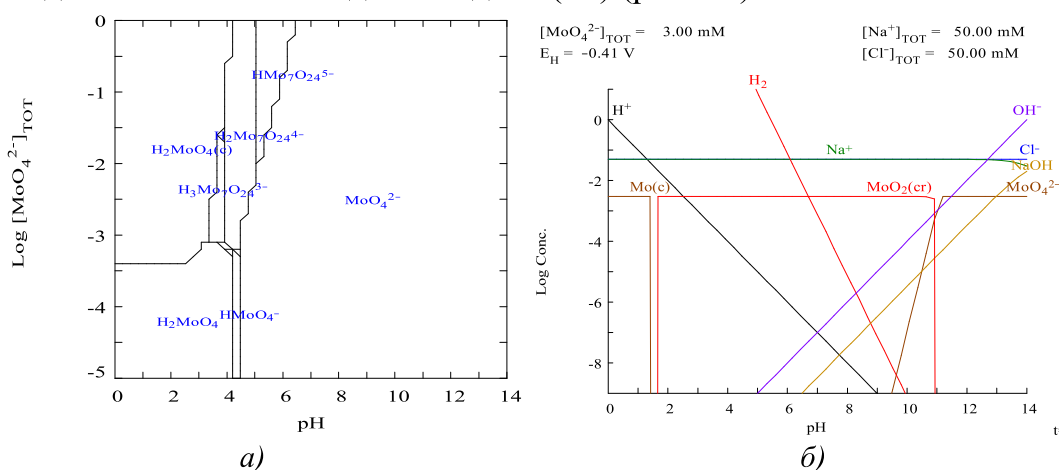


Рис. 1 – Равновесная (а) и фазовая (б) диаграммы для соединений Mo(VI) в водных растворах состава, моль/дм³: 0,003 (NH₄)₆Mo₇O₂₈ · 4H₂O, 0,05 моль/дм³ NaCl

При устанавливающихся значениях стационарного потенциала на границе Al/раствор, в исследуемых средах возможно образование нерастворимого оксида молибдена (IV) MoO₂, что делает возможным формирование защитной нерастворимой пленки на поверхности сплава алюминия и обеспечивает возможность применения молибдатов в

качестве ингибиторов коррозии. Результаты определения весовых показателей коррозии представлены на рис. 2.

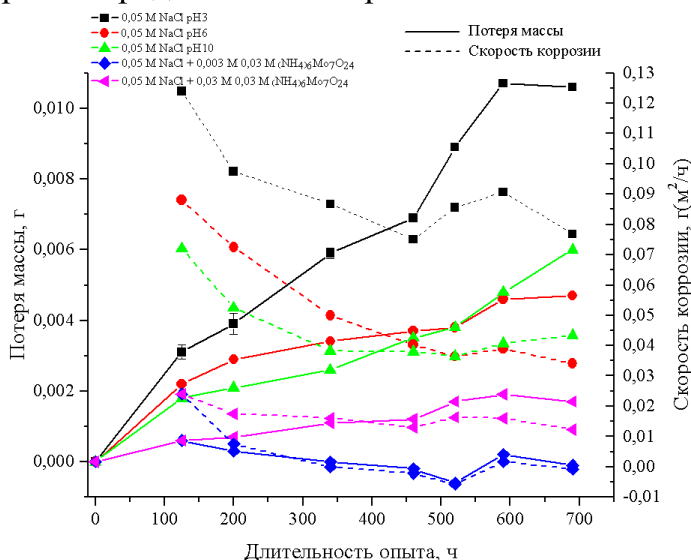


Рис. 2 – Результаты измерения весовых показателей коррозии сплава АД31

Как видно из представленных данных, наибольшая потеря массы и скорость коррозии сплава АД31 зафиксированы в 0,05 М растворе NaCl с pH 3 и 10. В не содержащих ингибитор растворах коррозия носит преимущественно локальный характер с образованием участков питтинга на поверхности сплава.

Значительное увеличение скорости коррозии в кислой и щелочной средах по сравнению с нейтральным 0,05 М раствором NaCl связано с растворением защитной оксидной пленки на поверхности сплава. В молибдатсодержащих растворах скорость растворения сплава значительно уменьшается, что связано с образованием защитной пленки на поверхности сплава. Через 24–30 часов после начала опыта образцы, выдержанные в молибдатсодержащих растворах покрывались защитной пленкой темного цвета. В растворе, содержащем 0,03 М $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$ после 250 часов опыта также наблюдалось выпадение белого осадка, вероятно молибденовой кислоты H_2MoO_4 .

Наименьший глубинный показатель коррозии обеспечивается в 0,05 М растворах NaCl, дополнительно содержащих 0,003 М $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$, в которых потеря массы наблюдается в первые 100 часов опыта, а затем происходит ее прирост, обусловленный образованием защитной молибденсодержащей пленки на поверхности сплава.

Хроноамперограммы, полученные при анодной поляризации электрода на 25 и 50 мВ (рис. 3а) показывают, что в первые 5 минут опыта ток коррозии значительно возрастает, после чего отмечается

его некоторое снижение, что, вероятно, обусловлено образованием пассивной оксидной пленки на поверхности сплава. Введение в растворы $0,003$ моль/дм³ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$ через 30 минут после начала опыта приводит к резкому снижению анодного тока на $0,015$ – $0,022$ мА, однако затем происходит обратное возрастание значений токов коррозии, которые в интервале времени 15–30 минут 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 АД 31.

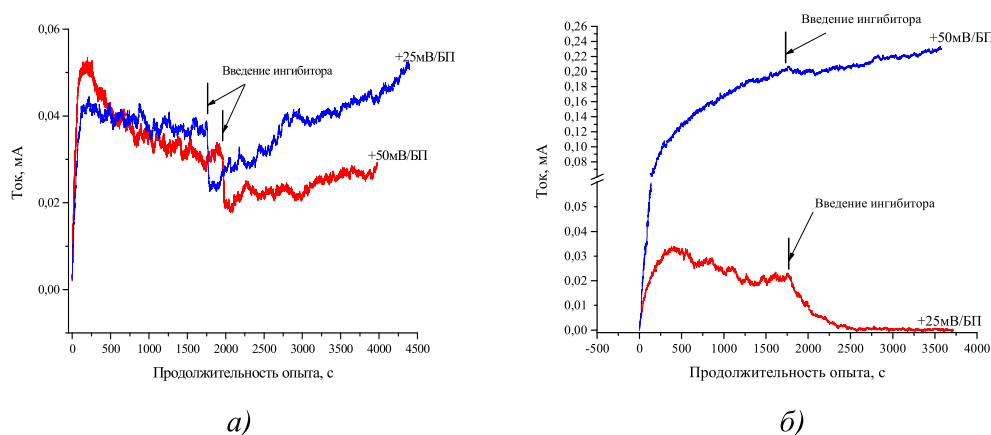


Рис. 4 – Анодные хроноамперограммы сплава АД31 в $0,05$ М растворе NaCl с добавкой $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$, моль/дм³: а + $0,003$; б – $0,0003$

Введение $0,0003$ моль/дм³ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$ в $0,05$ М растворы NaCl приводит к практически полному ($> 99\%$) снижению токов коррозии сплава АД31 при анодной поляризации до 25 мВ (рис. 3б).

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют об эффективности применения молибдатов в качестве ингибиторов коррозии сплава АД31. Наилучшие результаты получены в $0,0003$ М растворах $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$. Растворы с концентрацией $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{28}$ $0,003$ моль/дм³ не обеспечивают необходимый защитный эффект в первые несколько часов опыта, однако формирование оксидной защитной пленки после 24 часов выдерживания в растворе ингибитора позволяет обеспечить надежную антикоррозионную защиту. Различие защитного эффекта молибдатсодержащих растворов с различной концентрацией объясняется разными ионными формами присутствующих в них соединений молибдена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Féron D. Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in seawater. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007.