УДК 620.193.26 + 544.636

И. М. Жарский, И. И. Курило, Д. С. Харитонов, А. С. Варламова Белорусский государственный технологический университет

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АМЦ В КИСЛЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ОРТОВАНАДАТА НАТРИЯ

Методом электрохимической импедансной спектроскопии изучено коррозионное поведение сплава АМЦ в 0,05 М растворах хлорида натрия (pH 6), а также в растворах, дополнительно содержащих 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия. Показано, что процесс коррозии сплава АМЦ в 0,05 М NaCl при pH 6 на начальном этапе контролируется стадией диффузии кислорода к поверхности сплава, а при увеличении продолжительности выдержки более 8 ч – стадией переноса заряда. Для всех образцов, выдержанных в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия с pH 6, значения сопротивления переноса заряда выше, чем у образцов, выдержанных в фоновом электролите при той же продолжительности эксперимента, что свидетельствует об ингибирующих свойствах ортованадата натрия по отношению к марганецсодержащим сплавам алюминия.

Ключевые слова: коррозия, ортованадат натрия, ингибитор, бестоковый потенциал, электрохимическая импедансная спектроскопия.

> I. M. Zharskiy, I. I. Kurilo, D. S. Kharitonov, A. S. Varlamova Belarusian State Technological University

CORROSION BEHAVIOR OF AMC ALLOY IN ACIDIC MEDIUMS WITH SODIUM ORTHOVANADATE ADDITION

Corrosion behavior of AMC alloy in 0.05 M NaCl solutions (pH 6) and in solutions with 0.003 mole/l sodium orthovanadate addition has been studied by electrochemical impedance spectroscopy technique. It has been shown, that AMC alloy corrosion in 0.05 M NaCl solutions with pH 6 at first is controlled by the stage of oxygen diffusion to the alloy surface and by charge transfer stage after 8 hours of exposure in investigated solution. For all samples, exposed in vanadium-containing sodium chlorine solutions, values of charge transfer resistance are higher, than for samples, exposed in reference solutions with equal time of exposure, indicating inhibition of manganese-containing aluminum alloys corrosion by sodium orthovanadate.

Keywords: corrosion, sodium orthovanadate, inhibitor, open-circuit potential, electrochemical impedance spectroscopy.

Введение. Сплавы алюминия благодаря своей прочности, коррозионной стойкости, тепло- и электропроводности, нетоксичности и высоким декоративным качествам находят широкое применение во многих областях промышленности [1]. Прежде всего, их используют в качестве конструкционного материала в авиационной и автомобильной отраслях, машино- и приборостроении, промышленном и гражданском строительстве.

Несмотря на относительно высокую устойчивость к негативному воздействию окружающей среды, наличие в сплавах алюминия интерметаллических частиц приводит к формированию на границе раздела фаз микрогальванических пар и способствует развитию локальных видов коррозии [2–5]. Для защиты от коррозии теплообменной аппаратуры, изготовленной из сплавов алюминия, долгое время применяли водорастворимые ингибиторы на основе соединений хрома (VI) [1]. Однако из-за ужесточения экологических норм в последнее время ведется активный поиск менее токсичных альтернатив хромсодержащим соединениям, среди которых можно выделить ингибиторы на основе ванадатов. В зарубежной литературе большое внимание уделяется использованию ванадатов для защиты от коррозии медьсодержащих сплавов алюминия, которые широко применяются в аэрокосмической отрасли [6–8]. Однако при этом практически отсутствуют данные о возможности использования этих соединений в качестве ингибиторов коррозии марганецсодержащих сплавов алюминия с низким содержанием меди, которые наиболее часто применяются при изготовлении радиаторов, теплообменников, различных емкостей для хранения химических веществ, бензобаков [5].

Целью данного исследования было изучение коррозионного поведения марганецсодержащего сплава алюминия марки АМЦ в слабокислых средах в присутствии ортованадата натрия.

Основная часть. Объектом исследований в данной работе является сплав алюминия марки АМЦ (АА3003). Номинальный состав сплава по ГОСТ 4784–97, мас. %: Si – 0,60; Fe – 0,7; Cu – 0,05–0,20; Mn – 1,00–1,50; Mg – 0,20; Zn – 0,1; Ti – 0,10; Al – баланс. В исследованиях ис-

пользовали предварительно подготовленные образцы размером 20×20×2 мм.

Подготовка образцов алюминия включала следующие операции:

 полирование в водной среде поверхности образцов на полировальной машине LaboPol 5 с последовательным использованием наждачной бумаги #250, #500, #800 и #1200;

 промывка образцов в 18,2 МΩ деионизированной воде (система деионизации Milli-Q).
Для дальнейшего хранения образцы помещали в 99,9%-ный этанол;

 финишная полировка с применением алмазной пасты с размером зерна 1 µm в среде 99,9%-ного этанола;

 ультразвуковая очистка в течение 20 мин для удаления остатков полировальной пасты в среде 99,9%-ного этанола;

5) очистка поверхности сплава сжатым азотом.

Исследования проводили в 0,05 М растворе NaCl (pH 6) без добавки и с добавкой ортованадата натрия в количестве 0,003 моль/дм³. Корректировку pH растворов выполняли 0,1 М раствором HNO₃ (х. ч).

Снятие спектров импеданса осуществляли на потенциостате Solatron 1287А в комплекте с модулем анализа импеданса Solartron 1260А. Спектры импеданса снимали при значении бестокового потенциала через 1; 8 и 24 ч после погружения образцов сплава АМЦ в исследуемые растворы, диапазон частот измерения составлял 10⁵–10⁻² Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество точек на декаду колебаний – 7. Количество параллельных опытов составляло не менее трех.

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода и хлорсеребряным электродом сравнения. Вспомогательным электродом служила платиновая сетка. Площадь рабочего электрода во всех исследованиях составляла 1 см². Все потенциалы, представленные в работе, переведены в шкалу стандартного водородного электрода.

Анализ спектров импедансной спектроскопии, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программного обеспечения «ZView» и «Nova 1.11».

Построение диаграмм Пурбе, фазовых и фракционных диаграмм для ванадийсодержащих систем проводилось с применением программного обеспечения «Medusa».

Для установления ионных форм ванадия в исследуемых растворах с помощью ПО «Medusa» построена диаграмма Пурбе, которая представлена на рис. 1. Полученные данные показывают, что даже незначительное изменение рН раствора и электродного потенциала в процессе коррозии сплавов алюминия оказывает существенное влияние на состав ванадийсодержащих растворов и приводит к протеканию окислительно-восстановительных реакций и реакций полимеризации-деполимеризации ионов ванадия у поверхности электрода.

Начальное значение pH приготовленных растворов NaCl, содержащих ортованадат натрия, составляло 11. Согласно данным диаграммы (рис. 1), при этих значениях pH наиболее устойчивой ионизированной формой ванадия (V) являются тетраэдрически координированные монованадаты, которые являются хорошими ингибиторами коррозии медьсодержащих сплавов алюминия [7, 9]. Отсутствие окраски у ванадийсодержащих растворов также может свидетельствовать о присутствии в них бесцветных форм ванадия (V) состава VO₃OH²⁻, V₂O₇⁴⁻ и VO₄³⁻ [7, 8].

Корректировка pH до 6 приводит к образованию ярко-желтых растворов, что объясняется полимеризацией монованадатов и образованием три- и тетраванадатов, имеющих тетраэдрическое строение (рис. 1). При дальнейшем снижении pH образуются гидратированные в различной степени октаэдрически координированные декаванадаты, которые обладают наименьшими защитными свойствами по отношению к алюминию [7–9].



Рис. 1. Диаграмма Пурбе для соединений ванадия в растворе состава, моль/дм³: NaCl – 0,05; Na₃VO₄ – 0,003

При значениях pH растворов менее 6 возможно образование катионных форм V^{2+} , VO^{2+} , V^{3+} и VO_2^+ , а также малорастворимых оксидов ванадия (II, III, IV, V).

При погружении исследуемых образцов в 0,05 М раствор NaCl с pH 6 наблюдаются осцилляции электродного потенциала в области – 0,463–(-0,475) В, обусловленные протеканием конкурирующих процессов образования и растворения пассивной оксидной пленки на поверхности сплава в кислых средах (рис. 2*a*). После первого часа эксперимента наблюдается уменьшение частоты осцилляций потенциала, что, вероятно, свидетельствует об установлении химического равновесия на границе раздела фаз электрод – электролит.

При погружении сплава АМЦ в 0,05 М раствор NaCl, содержащий ортованадат натрия, существенные осцилляции потенциала поверхности образца наблюдаются в течение первых 2,5 ч опыта (рис. 26). Смещение электродного потенциала в катодную область в течение первого часа опыта объясняется, по-видимому, адсорбцией на поверхности сплава триванадатов, которые снижают скорость катодной реакции восстановления кислорода [7, 9].

Кроме того, растворение оксидной пленки и алюминиевой матрицы приводит к локальному увеличению рН в приэлектродном слое. Это, в свою очередь, способствует протеканию процессов деполимеризации поливанадатов и образованию монованадатов, обладающих большими защитными свойствами [7, 9]. Дальнейшее увеличение значений стационарного потенциала может быть связано с растворением защитной пленки и металлической матрицы, а также протеканием процесса полимеризации монованадатов с образованием поливанадатионов. По истечении 2,5 ч процессы формирования защитной пленки завершаются, скорости процессов образования и растворения защитной пленки становятся равными и устанавливается постоянное значение бестокового потенциала в области -0,401 В (рис. 2*б*).

Для установления устойчивых форм соединений ванадия в исследуемых системах при стационарном потенциале -0,401 В с помощью ПО «Medusa» были построены фракционные и фазовые диаграммы (рис. $3a, \delta$). Согласно полученным данным, в области стационарного потенциала снижение pH приводит к восстановлению адсорбированных ванадат-ионов до соединений ванадия (III). При pH 6 преобладающей формой является оксид ванадия (III), который при pH менее 3–4 восстанавливается до V²⁺ (рис. 3*a*). В приповерхностном слое наряду с V₂O₃ может существовать гидроксид ванадия (III), который при снижении pH постепенно нейтрализуется и переходит в основные и средние соли V³⁺, а также восстанавливается до VOH⁺ (рис. 3*б*).

Результаты импедансной спектроскопии поверхности образцов сплава АМЦ после их выдерживания в исследуемых растворах хлорида натрия с рН 6 представлены на рис. 4.

Анализ диаграмм Найквиста (рис. 4а) показал, что на спектре импеданса для образцов сплава АМЦ, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl в течение 1 ч, можно выделить два участка: полуокружность, отвечающую Рэндоловской части, и прямую под углом около 45° к оси абсцисс, характеризующую коррозионный процесс, протекающий с диффузионными ограничениями. Спектр характеризуется двумя временными константами, что указывает на присутствие на поверхности сплава естественной оксидной пленки Al₂O₃, имеющей неоднородную пористую структуру. При выдержке образцов в растворе в течение 8 ч наблюдается увеличение амплитуды спектра почти в три раза (рис. 4*a*), что свидетельствует о возрастании сопротивления поверхности сплава за счет формирования более компактной защитной пленки.

Спектры образцов, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl в течение 24 ч, представляют собой слабо искаженную полуокружность, что характерно для процессов с лимитирующей стадией переноса заряда, и характеризуются одной временной константой.







Рис. 3. Диаграммы для соединений ванадия в 0,003 М Na₃VO₄ в 0,05 М растворе NaCl при стационарном потенциале –0,401 В: *a* – фазовая; *б* – фракционная



Труды БГТУ № 3 2016



Рис. 5. Эквивалентные схемы, использовавшиеся для интерпретации спектров импеданса: $a - [R(RQ)]; \delta - [R(Q[RW])]; \epsilon - [R(Q[R(RQ)])]$

Снижение амплитуды спектра с увеличением времени выдержки от 8 до 24 ч объясняется частичным разрушением защитной пленки, приводящем к увеличению скорости коррозии сплава.

Анализ диаграммы Боде (рис. 4б) показывает, что в течение опыта не происходит изменения сопротивления коррозионной среды (участок высоких частот), при этом общее сопротивление поверхности сплава (участок низких частот) при увеличении продолжительности выдержки от 1 до 8 ч возрастает с $3 \cdot 10^4$ до 10^5 Ом/см², что свидетельствует о повышении антикоррозионной стойкости сплава. Увеличение значений модуля общего сопротивления при частотах 10^{-1} –8 $\cdot 10^{-1}$ Гц можно объяснить возрастанием толщины защитной пленки во времени.

Диаграммы Найквиста для образцов сплава АМц, выдержанных в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавкой 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия, имеют вид искаженных полуокружностей с двумя константами времени (рис. 4*в*). Наличие двух временных констант указывает на формирование на поверхности образцов пористых пленок. Анализ диаграмм показывает, что при увеличении продолжительности выдержки образцов в ванадийсодержащем электролите наблюдается возрастание амплитуды спектра, что свидетельствует об ингибировании процесса коррозии сплава и хорошо согласуется с динамикой изменения величины стационарного электродного потенциала (рис. 2).

Анализ диаграмм Боде (рис. 4г), показывает, что общее сопротивление поверхности образцов с увеличением продолжительности выдержки незначительно возрастает от 4 · 10⁴ до 10⁵ Ом/см². Это согласуется с данными диаграмм Найквиста и объясняется экранированием поверхности образца защитной ванадийсодержащей пленкой, обладающей относительной коррозионной устойчивостью.

Для определения параметров двойного электрического слоя на границе электрод – электролит использовали эквивалентные схемы, представленные на рис. 5. Схема 5a описывает полученные спектры с одной временной константой, схема 56 – спектр с диффузионными ограничениями, схема 56 – спектры с двумя временными константами. В используемых схемах R1 соответствует сопротивлению раствора; R2 – сопротивлению переноса заряда, Q1 – емкости барьерного слоя на поверхности сплава; W – диффузионному элементу Варбурга; R3 и Q2 – сопротивлению и емкости пленки на поверхности сплава соответственно.

В предложенных эквивалентных схемах вместо конденсатора использовали элемент постоянной фазы *Q*, учитывающий дефекты поверхности сплава, возникающие в ходе процесса коррозии. Значения параметров эквивалентных схем представлены в таблице.

Полученные данные показали (таблица), что для всех образцов, выдержанных в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия с рН 6, значения сопротивления переноса заряда несколько выше, чем у образцов, выдержанных в фоновом электролите. Наибольшая степень защиты от коррозии наблюдается при выдержке сплава АМЦ в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия в течение 24 ч.

Состав р-ра,	Время выдержки	<i>R</i> 1,	<i>Q</i> 1,	R2,	Q2,	R3,
моль/дм ³	в р-ре, ч	Oм [•] см ²	$\mu C M \cdot c^n / c M^2$	кОм.см ₅	$\mu C M \cdot c^n / c M^2$	кОм [•] см ²
0,05 NaCl	1	216,25	18,60	30,50	_	_
0,05 NaCl	8	212,78	16,70	48,40	_	_
0,05 NaCl	24	192,31	16,60	100,70	2,05	160,00
0,05 NaCl +						
+ 0,003 Na ₃ VO ₄	1	201,45	15,90	49,40	8,54	36,10
0,05 NaCl +						
+ 0,003 Na ₃ VO ₄	8	187,80	12,20	74,20	10,50	91,50
0,05 NaCl +						
+ 0,003 Na ₃ VO ₄	24	170,10	13,12	109,90	14,20	71,40

Параметры эквивалентных схем спектров импеданса

Выводы. 1. В водных растворах 0,003 M Na₃VO₄ в 0,05 M NaCl изменение pH с 11 до 6 приводит к постепенной полимеризации монованадат-ионов и образованию три- и тетраванадатов а также гидратированных в различной степени декаванадатов. В приэлетродной области при стационарном потенциале –0,401 В возможно протекание процессов восстановления адсорбированных ванадат-ионов до соединений ванадия (III).

2. Процесс коррозии сплава АМЦ в 0,05 M NaCl при pH 6 на начальном этапе лимитируется стадией диффузии кислорода к поверхности сплава. Увеличение продолжительности выдержки сплава в этом растворе до 8 ч приводит к формированию более компактной защитной пленки и снижению скорости коррозии. Дальнейшее увеличение продолжительности выдержки приводит к возрастанию дефектности пленки, что существенно снижает ее защитную способность. Сопротивление переноса заряда в этих растворах составляет 3 $\cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ Ом/см².

3. В слабокислых (pH 6) растворах NaCl, содержащих 0,003 моль/дм³ Na₃VO₄, наблюда-

ется адсорбция соединений ванадия на поверхности сплава АМЦ, что приводит к снижению скорости его коррозии. Увеличение продолжительности выдержки образцов в этих растворах от 1 до 24 ч приводит к формированию более компактных защитных ванадийсодержащих пленок и увеличению сопротивления переноса заряда от $4 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^5$ Ом/см².

4. Для всех образцов, выдержанных в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия с pH 6, значения сопротивления переноса заряда выше, чем у образцов, выдержанных в фоновом электролите при той же продолжительности эксперимента.

Благодарности. Авторы выражают благодарность компании Таѕро (г. Минск) за предоставленные для исследований образцы алюминия и профессору Пэру Клаессону, профессору Джишану Пану (кафедра химии поверхностных явлений и коррозионных проблем Королевского Технологического Института, г. Стокгольм, Швеция) за помощь в организации и проведении исследований.

Литература

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

2. Electrochemical Characterization of Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution Temperature / M. K. Cavanaugh [et al.] // Journal Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161, issue 12, pp. 535–543.

3. Birbilis N., Buchheit R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys: An Experimental Survey and Discussion // Journal Electrochem. Soc. 2005. Vol. 152, issue 4, pp. 140–151.

4. Birbilis N., Buchheit R. G. Investigation and Discussion of Characteristics for Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution pH // Journal Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155, issue 3, pp. 117–126.

5. Davis J. R. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. OH: ASM International, 2000.

6. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique // Electrochem. Acta. 2007. Vol. 52, issue 12, pp. 4032–4042.

7. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species / K. D. Ralston [et al.] // Journal Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155, issue 7, pp. 350–359.

8. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates // Journal Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153, issue 12, pp. 533–541.

9. Ralston K. D., Buchheit R. D. An Initial Exploration of Corrosion Inhibition of AA6061 and AA7075 by Aqueous Vanadates // ECS Electrochem. Lett. 2013. Vol. 2, issue 9, pp. 35–38.

References

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

2. Cavanaugh M. K., Li J. C., Birbilis N., Buchheit R. G. Electrochemical Characterization of Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution Temperature. *Journal Electrochem. Soc*, 2014, vol. 161, issue 12, pp. 535–543.

3. Birbilis N., Buchheit R. G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys: An Experimental Survey and Discussion. *Journal Electrochem. Soc*, 2005, vol. 152, issue 4, pp. 140–151.

4. Birbilis N., Buchheit R. G. Investigation and Discussion of Characteristics for Intermetallic Phases Common to Aluminum Alloys as a Function of Solution pH. *Journal Electrochem. Soc*, 2008, vol. 155, issue 3, pp. 117–126.

5. Davis J. R. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. OH: ASM International, 2000.

6. Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. A study of the mechanisms of corrosion inhibition of AA2024-T3 by vanadates using the split cell technique. *Electrochem. Acta*, 2007, vol. 52, issue 12, pp. 4032–4042.

7. Ralston K. D., Chrisanti S., Young T. L., Buchheit R. G. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species. *Journal Electrochem. Soc*, 2008, vol. 155, issue 7, pp. 350–359.

8. Iannuzzi M., Young T., Frankel G. S. Aluminum Alloy Corrosion Inhibition by Vanadates. *Journal Electrochem. Soc*, 2006, vol. 153, issue 12, pp. 533–541.

9. Ralston K. D., Buchheit R. D. An Initial Exploration of Corrosion Inhibition of AA6061 and AA7075 by Aqueous Vanadates. *ECS Electrochem. Lett*, 2013, vol. 2, issue 9, pp. 35–38.

Информация об авторах

Жарский Иван Михайлович – кандидат химических наук, профессор, профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: root@belstu.by

Курило Ирина Иосифовна – кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой общей и неорганической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). Е-mail: kurilo@belstu.by

Харитонов Дмитрий Сергеевич – магистр технических наук, аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: kharitonov@belstu.by

Варламова Анна Сергеевна – студентка факультета химической технологии и техники. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nyoura@list.ru

Information about the authors

Zharskiy Ivan Mikhaylovich – PhD (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Materials Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: root@belstu.by

Kurilo Irina Iosifovna – PhD (Chemistry), Assistant Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kurilo@belstu.by

Kharitonov Dmitriy Sergeevich – Master of engineering, PhD student, the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production and Electronic Engineering Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kharitonov@ belstu.by

Varlamova Anna Sergeevna – student, the Faculty of Chemical Technology and Engineering. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nyoura@list.ru

Поступила 20.02.2016