

Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 7

УДК 620.193.25

ВЛИЯНИЕ ВАНАДАТА НАТРИЯ НА КОРРОЗИЮ СПЛАВА АЛЮМИНИЯ АД31 В КИСЛЫХ СРЕДАХ

©Д. С. Харитонов^{1,2}, И. И. Курило¹, И. М. Жарский¹¹ Белорусский государственный технологический университет, Минск² KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden

E-mail: dz@kth.se

Поступило в Редакцию 24 августа 2017 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии, потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии изучено коррозионное поведение сплава алюминия АД31 (АА6063) в кислых (рН 3) 0.05 м. растворах NaCl, содержащих 3 ммоль·дм⁻³ ингибитора NaVO₃. Установлено, что коррозия сплава АД31 в кислых растворах хлорида натрия преимущественно протекает локально по границам раздела фаз алюминий|интерметаллическая частица и лимитируется электрохимической стадией переноса заряда. Показано, что введение ванадата натрия позволяет снизить скорость селективного растворения магния из состава сплава и обеспечивает защитный эффект на уровне 7–10%.

Сплавы алюминия, широко применяемые в настоящее время в промышленности, представляют собой сложные гетерогенные системы, включающие помимо алюминия различные легирующие добавки, такие как медь, магний, кремний, железо и др. [1, 2]. Введение легирующих добавок приводит к улучшению механических и функциональных свойств сплавов алюминия, расширяет спектр их возможного использования, однако значительно снижает коррозионную устойчивость. Последние исследования показали, что наличие в составе сплавов интерметаллических частиц (ИМЧ), содержащих легирующие компоненты, способствует быстрому развитию локальных видов коррозии [3–5]. Особенно это актуально при эксплуатации изделий в агрессивных средах, в которых происходит разрушение естественной поверхностной оксидной пленки. В связи с этим актуальной задачей является разработка высокоэффективных ингибиторов коррозии сплавов алюминия, применяемых в современной химической промышленности.

Наиболее высокую степень защиты сплавов алюминия обеспечивают ингибиторы на основе соединений хрома(VI) [6, 7]. Однако в настоящее время ряд

международных законодательных актов существенно ограничивает использование данных соединений из-за их высокой экологической опасности и канцерогенных свойств [7–9]. В качестве альтернативы хроматам предложены ингибиторы на основе молибдатов, перманганатов, вольфраматов и ванадатов [10–15]. Последние были детально изучены в качестве ингибиторов коррозии сплавов алюминия в нейтральных и щелочных средах [12, 13, 15–18]. Показано, что защитные свойства ванадатов в нейтральных средах обусловлены образованием на поверхности сплава пленок гидратированных поливанадатов(IV, V) [13, 17], а в щелочных — гидратированных оксидов $[\text{VO}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [12]. Данные об использовании ванадатов в сильноокислых средах (рН ≤ 3) в литературе представлены недостаточно [15]. В ряде работ [19, 20] показана возможность формирования в кислых средах защитных ванадийсодержащих конверсионных покрытий на основе продуктов гидролиза ионов VO_2^+ .

Целью исследования было изучение коррозионного поведения сплава алюминия АД31 в сильноокислых (рН 3) хлоридсодержащих средах в присутствии метаванадата натрия NaVO_3 .

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования в данной работе использовали алюминиевый деформируемый сплав

Элемент	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Содержание, мас%	0.45	0.50	0.10	0.10	0.60	0.10	0.20	0.15	Баланс

Перед проведением испытаний алюминиевый профиль разрезали на образцы размером 20×20×2 мм, которые затем шлифовали в водной среде с использованием шлифовальной машины Struers Laborol 5 и наждачной бумаги P500, P800 и P1200 (финальный размер зерна 13 мкм).

Коррозионные исследования проводили в 0.05 м. растворе хлорида натрия NaCl (Sigma-Aldrich, ≥99.5%). Для изучения ингибирующего эффекта ванадатов в коррозионную среду дополнительно вводили метаванадат натрия NaVO₃ (Sigma-Aldrich, ≥ 98%) в количестве 3 ммоль·дм⁻³. Значение pH растворов во всех опытах составляло 3. Корректировку pH проводили 0.1 м. раствором азотной кислоты с использованием автоматического титратора Schott Titroline с точностью до ±0.01.

Термодинамические равновесные диаграммы для соединений ванадия в водных растворах строили с использованием программного обеспечения (ПО) Medusa (KTH Royal Institute of Technology) на основе алгоритма SOLGASWATER [21].

Морфологию и элементный состав поверхности образцов после коррозионных испытаний изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201.

Весовые показатели коррозии в исследуемых растворах определяли в течение 1000 ч при температуре 25 ± 1°C. Термостатирование растворов проводили в термостате TC-80M-2. Рабочая площадь образцов составляла 400 мм², количество параллельно исследуемых образцов — 5. В ходе опытов образцы периодически извлекали из растворов, очищали от продуктов коррозии, промывали дистиллированной водой, сушили и затем взвешивали на аналитических весах с точностью до 0.0001 г. Скорость коррозии рассчитывали по формуле [12]

$$CR = \frac{m - m_0}{St}, \quad (1)$$

марки АД31 (марка AA6063 по классификации ANSI), полученный методом горячей деформации. Номинальный состав сплава представлен ниже:

где CR — скорость коррозии (г·м⁻²·ч⁻¹), m и m_0 — масса образца до и после коррозионных испытаний (г), S — рабочая площадь образца (м²), t — длительность испытаний (ч).

Эффективность ингибитора (защитный эффект IE) определяли из выражения

$$IE (\%) = \frac{CR_0 - CR}{CR_0} \cdot 100 = \left(1 - \frac{CR}{CR_0}\right) \cdot 100, \quad (2)$$

где CR₀ и CR — скорость коррозии соответственно в растворах без и с добавлением ингибитора.

Электрохимические исследования проводили с использованием потенциостата/гальваностата Metrohm Autolab PGSTAT 302N, оснащенного модулем анализа частот FRA32M, в стандартной трехэлектродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода, насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения и вспомогательным электродом в виде платиновой сетки. Потенциодинамические поляризационные кривые регистрировали в интервале потенциалов -200÷+200 мВ относительно бестокового потенциала при скорости развертки 0.5 мВ·с⁻¹. Все потенциалы в работе представлены относительно стандартного водородного электрода. Электрохимические параметры процесса коррозии определяли с использованием алгоритма Левенберга–Марквардта в ПО CorrView 3.2c. Защитный эффект в данном случае определяли по формуле [12]

$$IE (\%) = \frac{i_{\text{сог}}^0 - i_{\text{сог}}}{i_{\text{сог}}^0} \cdot 100 = \left(1 - \frac{i_{\text{сог}}}{i_{\text{сог}}^0}\right) \cdot 100, \quad (3)$$

где $i_{\text{сог}}^0$ и $i_{\text{сог}}$ — плотность тока коррозии соответственно в растворах без и с добавлением ингибитора (А·см⁻²).

Спектры электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) регистрировали при значениях установившихся бестоковых потенциалов через 1 и 24 ч после погружения образцов в исследуемые растворы. Диапазон частот измерения составлял 10⁴–10⁻² Гц при амплитуде колебаний напряжения 10 мВ. Анализ

полученных спектров, подбор и расчет параметров элементов эквивалентных схем проводили с использованием ПО ZView и Nova 1.11. Защитный эффект на основе данных ЭИС рассчитывали по формуле [12]

$$\text{IE (\%)} = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \cdot 100 = \left(1 - \frac{R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}}\right) \cdot 100, \quad (4)$$

где R_{ct} и R_{ct}^0 — сопротивление переноса заряда соответственно в растворах с и без добавления ингибитора ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$).

Все электрохимические исследования, представленные в данной работе, повторяли не менее 3 раз.

Обсуждение результатов

Начальное значение pH приготовленных 0.05 м. растворов NaCl составляло около 6.0, а растворов, дополнительно содержащих 3 ммоль $\cdot \text{дм}^{-3}$ ванадата натрия, — примерно 6.5. Для определения ионных форм ванадия(V) в исследуемых растворах были построены фазовые диаграммы, представленные на рис. 1. Согласно диаграмме (рис. 1, а) в приготовленном растворе ($\text{pH} \approx 6.5$) преимущественно содержатся ионы $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ и $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, имеющие тетраэдрическое строение [15, 22, 23]. Постепенное подкисление приготовленных растворов азотной кислотой до pH 3 сопровождается полимеризацией ванадатов с образованием в итоге октаэдрически координированных декаванадат-анионов $\text{V}_{10}\text{O}_{26}(\text{OH})_2^{4-}$, окрашивающих растворы в желто-оранжевый цвет [15, 24]. 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^+ .

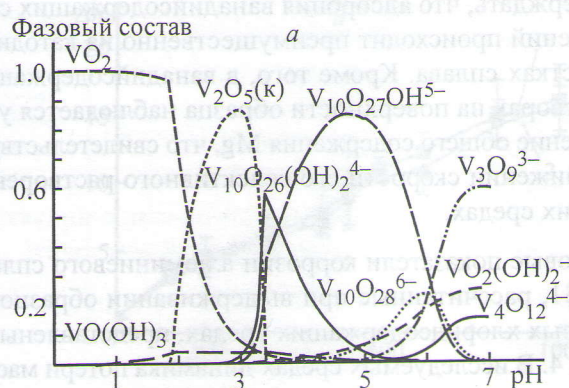
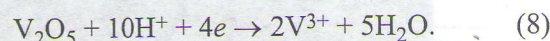
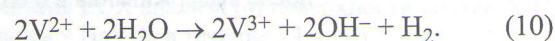
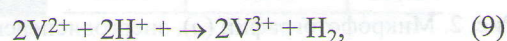


Рис. 1. Фазовые диаграммы для соединений ванадия в интервале pH 0–7 в растворе, содержащем 0.05 моль $\cdot \text{дм}^{-3}$ NaCl и 3 ммоль $\cdot \text{дм}^{-3}$ NaVO_3 , без учета потенциала (а) и при стационарном потенциале -0.219 В (б).

При погружении в исследуемый раствор образца сплава АД31 на границе раздела фаз электрод|электролит устанавливается значение стационарного потенциала -0.219 В , при котором адсорбированные на поверхности ванадат-ионы могут восстанавливаться до соединений V^{3+} по схемам [24]



Кроме того, согласно фазовой диаграмме при стационарном потенциале -0.219 В возможно образование соединений V^{2+} , которые ввиду их высокой восстановительной активности ($E^\circ_{\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}} = -1.186 \text{ В}$) 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 $\text{V}(\text{OH})_2^+$. Кроме того, в неаэрируемых растворах соединения V^{3+} неустойчивы и окисляются с образованием соединений $\text{V}(\text{IV})$ [24].

Микрофотографии и результаты энергодисперсионного анализа поверхности сплава АД31 после выдерживания в 0.05 м. растворе NaCl (pH 3) в течение 24 ч представлены на рис. 2. При отсутствии в исследуемых электролитах соединений ванадия на

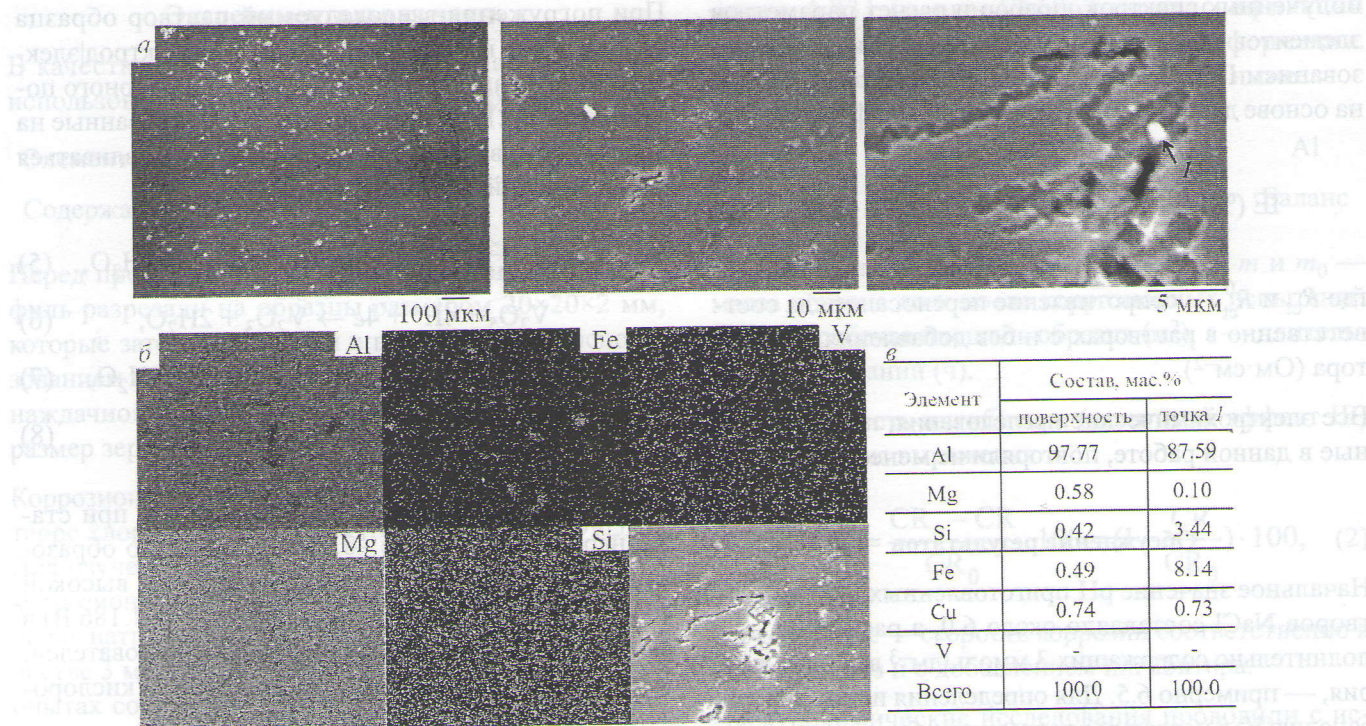


Рис. 2. Микрофотографии (а), энергодисперсионные карты (б) и результаты EDX анализа (в) поверхности сплава АД31 после выдерживания в 0.05 м. растворе NaCl в течение 24 ч, pH раствора 3.

поверхности образца образуется большое число глубоких локальных очагов язвенной коррозии. Очаги большего размера преимущественно сконцентрированы вокруг ИМЧ (рис. 2, а, точка 1). Для установления состава ИМЧ проводили энергодисперсионное картографирование участка поверхности с очагом язвенной коррозии. Полученные энергодисперсионные карты (рис. 2, б) и элементный анализ поверхности (рис. 2, в) показывают, что ИМЧ в области локальных коррозионных повреждений в основном состоит из железа и кремния с незначительной примесью меди и магния. Для ИМЧ с высоким содержанием Fe и Si, как правило, характерно катодное поведение по отношению к Al матрице [5, 25]. Поэтому в данном случае коррозия преимущественно протекает за счет растворения алюминиевой матрицы на границе раздела фаз Al|ИМЧ [26, 27]. Частичное разрушение ИМЧ также возможно за счет ионизации ее активного компонента (Mg) при контакте с кислой средой [4, 28, 29].

При введении в коррозионную среду ванадата натрия наблюдается изменение характера коррозионных процессов, протекающих на поверхности сплава (рис. 3, 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 [27, 28]. На границе раздела фаз Al|ИМЧ коррозионные поражения в исследуемом растворе (рис. 3, а) значительно меньше, чем в отсутствие ванадата (рис. 2, а).

Как видно из данных энергодисперсионного анализа (рис. 3, в), общее содержание ванадия на поверхности образца составляет 0.28, а на поверхности ИМЧ — 0.44 мас.%. Энергодисперсионные карты (рис. 3, б) и элементный состав поверхности (рис. 3, в) позволяют утверждать, что адсорбция ванадийсодержащих соединений происходит преимущественно на катодных участках сплава. 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. 4. В исследуемых средах динамика потери массы образцов имеет зависимость, близкую к линейной (рис. 4, а). В течение первых 300–350 ч испытаний наблюдается снижение общей скорости коррозии

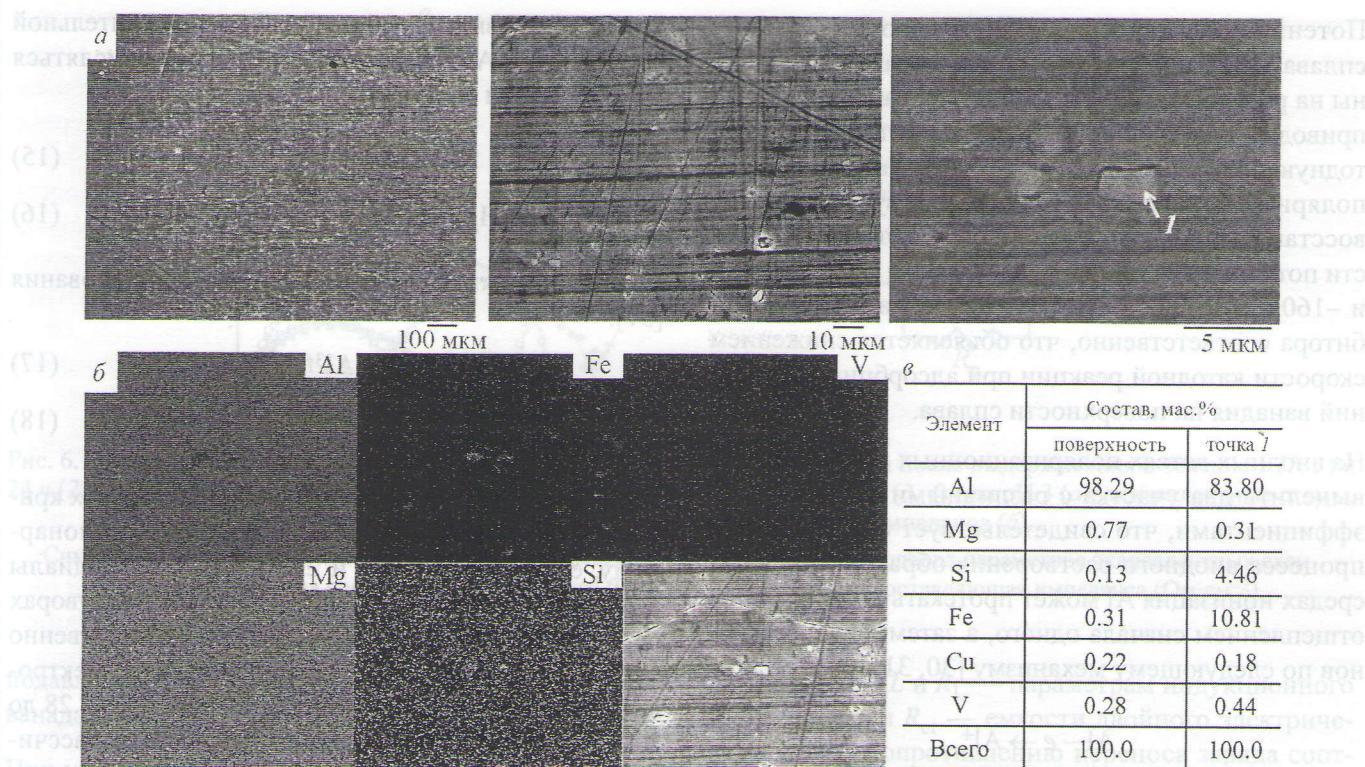


Рис. 3. Микрофотографии (а), энергодисперсионные карты (б) и результаты EDX анализа (в) поверхности сплава АД31 после выдерживания в 0.05 м. растворе NaCl с добавкой 3 ммоль·дм⁻³ NaVO₃ в течение 24 ч, pH раствора 3.

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 изменяется незначительно (рис. 4, б). Наличие пиков на зависимости $CR = f(t)$ можно объяснить периодическим изменением

ем поверхностной концентрации компонентов сплава за счет их селективного растворения. Введение в раствор ванадата натрия не оказывает существенного влияния на потерю массы, а следовательно, и на скорость коррозии сплава. Защитный эффект, рассчитанный по формуле (2), снижается с увеличением продолжительности опытов от 10 после 24 ч примерно до 4% после 1000 ч коррозионных испытаний (рис. 4).

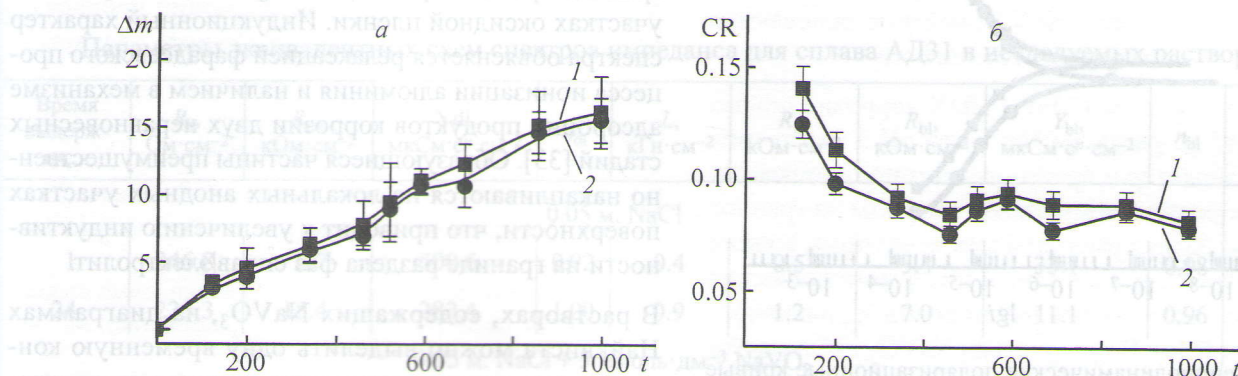


Рис. 4. Весовые показатели коррозии (а) и динамика изменения скорости коррозии (б) сплава АД31 в 0.05 м. NaCl без (1) и с добавкой 3 ммоль·дм⁻³ NaVO₃ (2), pH раствора 3.

Δm — потеря массы (г·м⁻²), t — длительность опыта (ч), CR — скорость коррозии (г·м⁻²·ч⁻¹).

Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 в исследуемых растворах представлены на рис. 5. 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.

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 [30, 31]:



С учетом того что значения pH в приэлектродной области и объеме электролита могут существенно различаться [4], процесс ионизации Al может протекать через стадию образования адсорбированного гидроксида AlOH_{ads} [30–32]:

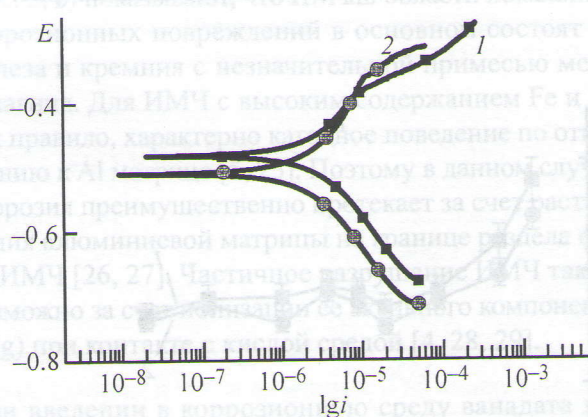
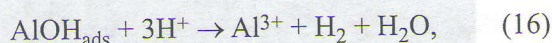


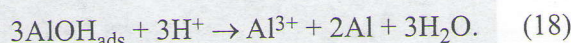
Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 после выдерживания в 0.05 м. растворах NaCl без (1) и с добавкой $3 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ NaVO}_3$ (2) в течение 24 ч, pH растворов 3.

E — потенциал (В), i — плотность тока ($\text{А} \cdot \text{см}^{-2}$).

Кроме того, ввиду своей высокой восстановительной способности AlOH_{ads} и ионы Al^+ могут окисляться компонентами раствора:



а также вступать в реакции диспропорционирования [31]:



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). При добавлении ванадата натрия в электролит плотность тока коррозии i_{corr} снижается с 2.28 до $2.12 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, при этом защитный эффект, рассчитанный по формуле (3), равен 7% .

Результаты импедансной спектроскопии сплава АД31 в исследуемых растворах в виде диаграмм Найквиста представлены на рис. 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 (11)–(14). В области низких частот на диаграммах присутствует индукционная петля, свидетельствующая о протекании процессов активного растворения сплава преимущественно на границах раздела фаз Al/ИМЧ (рис. 2) и дефектных участках оксидной пленки. Индукционный характер спектра объясняется релаксацией фарадеевского процесса ионизации алюминия и наличием в механизме адсорбции продуктов коррозии двух неравновесных стадий [33]. 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 отмечено выше, характерно для процессов, протекающих в кинетической области. Отсутствие индукционных петель в области низких частот на полученных спектрах свидетельствует о

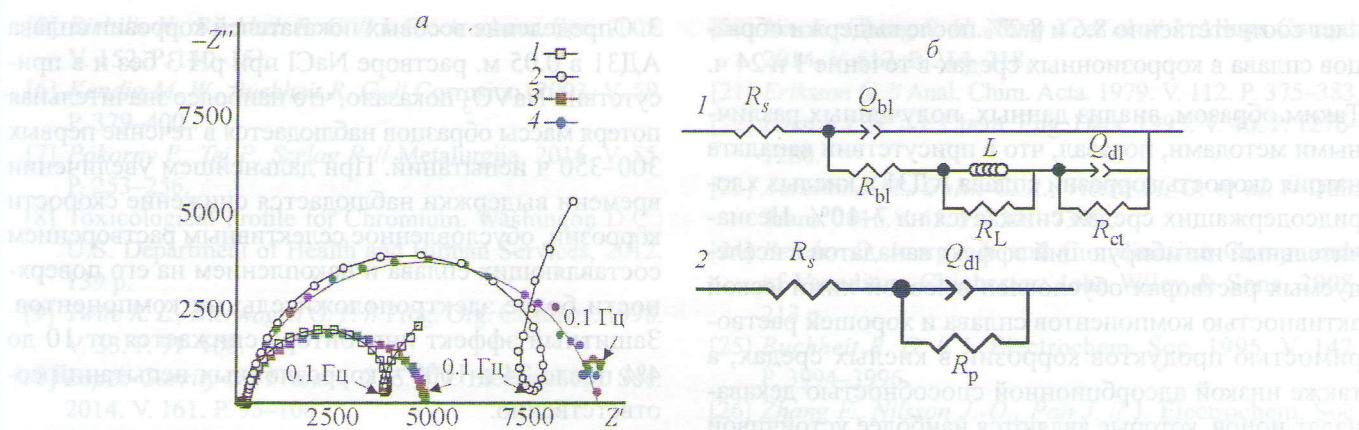


Рис. 6. Спектры импеданса образцов сплава АД31 в виде диаграмм Найквиста после выдерживания в течение 1 (1, 3) и 24 ч (2, 4) в 0.05 м. растворах NaCl без (1, 2) и с добавкой 3 ммоль·дм⁻³ NaVO₃ (3, 4) при pH 3 (а); эквивалентные схемы, использовавшиеся для интерпретации спектров импеданса (б).

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

Z' — действительная составляющая импеданса (Ом·см²), Z'' — мнимая составляющая импеданса (Ом·см²).

подавлении процесса коррозии сплава в присутствии ванадатов.

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

Для количественного описания полученных спектров импеданса использовали эквивалентные схемы, представленные на рис. 6, б. Схема 1 описывает спектры, полученные в растворах без ингибитора, схема 2 — в присутствии NaVO₃. В предложенных схемах вместо элемента конденсатора C использовался элемент постоянной фазы Q , который применяется для описания систем со значительной микрошероховатостью поверхности [34]. R_s соответствует сопротивлению растворов, Q_{bl} и R_{bl} — емкости и сопротивлению ба-

рьерного 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 таблице. 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 формуле [34]

$$R_p = R_{bl} + R_L + R_{ct}. \quad (19)$$

Защитный эффект ванадата натрия, рассчитанный на основе измерений импеданса по формуле (4), состав-

Параметры эквивалентных схем спектров импеданса для сплава АД31 в исследуемых растворах

Время выдержки, ч	R_s , Ом·см ⁻²	R_{ct} , кОм·см ⁻²	Y_{dl} , мкСм·с ⁿ ·см ⁻²	n_{dl}	L , кГн·см ⁻²	R_L , кОм·см ⁻²	R_{bl} , кОм·см ⁻²	Y_{bl} , мкСм·с ⁿ ·см ⁻²	n_{bl}	R_p , кОм·см ⁻²
0.05 м. 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 м. NaCl + 3 ммоль·дм ⁻³ NaVO ₃										
1	162.7	—	15.4	0.85	—	—	—	—	—	11.6
24	97.6	—	13.3	0.85	—	—	—	—	—	25.7

ляет соответственно 8.6 и 8.2% после выдержки образцов сплава в коррозионных средах в течение 1 и 24 ч.

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 (14)–(16), (18), что приводит к деполимеризации декаванадат-ионов (рис. 1) и образованию тетраэдрически координированных ванадатов, обладающих более высокой адсорбционной способностью и, следовательно, являющихся более эффективными ингибиторами коррозии исследуемого сплава Al.

Выводы

1. Анализ построенных фазовых диаграмм показал, что в водных хлоридсодержащих растворах метаванадата натрия с концентрацией $NaVO_3$ 3 ммоль·дм⁻³ при pH 3 преобладают декаванадат-ионы октаэдрического строения, которые при увеличении pH деполимеризуются с образованием тетраэдрически координированных ванадатов. При устанавливающихся значениях стационарного потенциала в исследуемом растворе на границе раздела фаз электрод/электролит возможно восстановление адсорбированных соединений V^{5+} до соединений V^{3+} , которые окисляются компонентами раствора до соединений V^{4+} .

2. Согласно данным СЭМ и EDX коррозия сплава АД31 в 0.05 м. растворе NaCl при pH 3 имеет питтинговый характер и преимущественно протекает за счет растворения алюминиевой матрицы на границе раздела фаз Al/интерметаллические частицы, а также за счет разрушения катодных интерметаллических частиц при селективном растворении их активного компонента (Mg). В присутствии $NaVO_3$ наблюдается межкристаллитная коррозия сплава, обусловленная селективным растворением магния по границам зерен. Адсорбция ванадатов происходит преимущественно на поверхности интерметаллических частиц.

3. Определение весовых показателей коррозии сплава АД31 в 0.05 м. растворе NaCl при pH 3 без и в присутствии $NaVO_3$ показало, что наиболее значительная потеря массы образцов наблюдается в течение первых 300–350 ч испытаний. При дальнейшем увеличении времени выдержки наблюдается снижение скорости коррозии, обусловленное селективным растворением составляющих сплава и накоплением на его поверхности более электроположительных компонентов. Защитный эффект ингибитора снижается от 10 до 4% после 24 и 1000 ч коррозионных испытаний соответственно.

4. Согласно электрохимическим исследованиям коррозия сплава в 0.05 м. NaCl при pH 3 протекает стадийно с лимитирующей стадией переноса заряда. В отсутствие ингибитора на спектрах импеданса присутствует индукционный участок в области низких частот, соответствующий процессу активного растворения сплава и обусловленный релаксацией фарадеевского процесса ионизации алюминия и наличием двух неравновесных стадий в механизме адсорбции продуктов коррозии. В растворах, содержащих $NaVO_3$, спектры импеданса имеют вид полукружности, что соответствует процессу электрохимического окисления сплава. Защитный эффект ванадата натрия, рассчитанный на основании данных электрохимических исследований, при времени выдержки в этих средах в течение 1 и 24 ч составляет 7–8%.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант № 20161135 «Ингибирование процессов растворения поверхности алюминия и его сплавов в коррозионных средах»). Д. С. Харитонов выражает благодарность Шведскому Институту (Si Swedish Institute) за финансирование исследований в KTH Royal Institute of Technology в рамках программы Visby Scholarship. Образцы для исследований предоставлены компанией Taspo Radiators (Минск, Беларусь).

Список литературы

- [1] Scamans G. M., Birbilis N., Buchheit R. G. Shreir's Corrosion. Corrosion of aluminum and its alloys. Amsterdam: Elsevier, 2010. 1973 p.
- [2] Белецкий В. М., Крусов Г. А. Алюминиевые сплавы (Состав, свойства, технология, применение). М.: Коминтех, 2005. 365 с.
- [3] Barbucci A., Bruzzone G., Delucchi M. et al. // Intermetallics. 2000. V. 8. P. 305–312.
- [4] Yin L., Jin Y., Leygraf C., Pan J. // Electrochim. Acta. 2016. V. 192. P. 310–318.

- [5] *Birbilis N., Buchheit R. G. // J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152. P. 140–151.
- [6] *Kendig M. W., Buchheit R. G. // Corrosion.* 2003. V. 59. P. 379–400.
- [7] *Pokorny P., Tej P., Szelag P. // Metalurgija.* 2016. V. 55. P. 253–256.
- [8] *Toxicological Profile for Chromium.* Washington D.C.: U.S. Department of Health and Human Services, 2012. 139 p.
- [9] *Twite R. L., Bierwagen G. P. // Prog. Org. Coatings.* 1998. V. 33. P. 91–100.
- [10] *Lopez-Garrity O., Frankel G. S. // J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161. P. 95–106.
- [11] *Madden S. B., Scully J. R. // J. Electrochem. Soc.* 2014. V. 161. P. 162–175.
- [12] *Kharitonov D. S., Kurilo I. I., Wrzesinska A., Zharskii I. M. // Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 2017. Bd 48. S. 646–660.
- [13] *Iannuzzi M., Frankel G. S. // Corros. Sci.* 2007. V. 49. P. 2371–2391.
- [14] *Ralston K. D., Buchheit R. G. // ECS Electrochem. Lett.* 2013. V. 2. P. 35–38.
- [15] *Ralston K. D., Chrisanti S., Young T. L., Buchheit R. G. // J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. P. 350–359.
- [16] *Kharitonov D. S., Kurilo I. I., Zharskii I. M. // Sviridov Readings.* 2016. V. 12. P. 117–128.
- [17] *Hurley B. L., Qiu S., Buchheit R. G. // J. Electrochem. Soc.* 2011. V. 158. P. 125–131.
- [18] *Iannuzzi M., Kovac J., Frankel G. S. // Electrochim. Acta.* 2007. V. 52. P. 4032–4042.
- [19] *Guan H., Buchheit R. G. // Corrosion.* 2004. V. 60. P. 284–296.
- [20] *Niu L., Chang S. H., Tong X. et al. // J. Alloys Compd.* 2014. V. 617. P. 214–218.
- [21] *Eriksson G. // Anal. Chim. Acta.* 1979. V. 112. P. 375–383.
- [22] *Larson J. W. // J. Chem. Eng. Data.* 1995. V. 40. P. 1276–1280.
- [23] *Aureliano M., Ohlin C. A., Vieira M. O. et al. // Dalton Trans.* 2016. V. 45. P. 7391–7399.
- [24] *Rehder D. Inorganic and Coordination Compounds of Vanadium.* Chichester: John Wiley & Sons, 2008. 213 p.
- [25] *Buchheit R. G. // J. Electrochem. Soc.* 1995. V. 142. P. 3994–3996.
- [26] *Zhang F., Nilsson J.-O., Pan J. // J. Electrochem. Soc.* 2016. V. 163. P. 609–618.
- [27] *Zhang W., Frankel G. S. // Electrochim. Acta.* 2003. V. 48. P. 1193–1210.
- [28] *Eckermann F., Suter T., Uggowitzer P. J. et al. // Electrochim. Acta.* 2008. V. 54. P. 844–855.
- [29] *Scamans G. M., Holroyd N. J. H., Tuck C. D. S. // Corros. Sci.* 1987. V. 27. P. 329–347.
- [30] *Boukerche I., Djerad S., Benmansour L. et al. // Corros. Sci.* 2014. V. 78. P. 343–352.
- [31] *Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов.* Киев: Наук. думка, 1989. 464 с.
- [32] *Khaleb K. F. // Corros. Sci.* 2010. V. 52. P. 2905–2916.
- [33] *Wysocka J., Krakowiak S., Ryl J., Darowicki K. // J. Electroanal. Chem.* 2016. V. 778. P. 126–136.
- [34] *Orazem M. E., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy.* Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2008. 523 p.