

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МОЛИБДАТ-ИОНОВ НА КИНЕТИКУ КОРРОЗИИ ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ МАГНИЯ

Магний и его сплавы благодаря комплексу уникальных физико-химических свойств является привлекательным конструкционным материалом во многих областях промышленности. Одним из эффективных способов получения сверхлегких и сверхпластичных материалов является легирование магния литием. Однако высокая химическая активность магния ограничивает его широкое использование в промышленности [1]. Использование растворимых ингибиторов коррозии является одним из наиболее практичных методов защиты металлов от негативного воздействия окружающей среды. До сих пор в отдельных отраслях промышленности для защиты металлических изделий применяют растворимые ингибиторы на основе соединений хрома(VI), использование которых из-за их токсичности и канцерогенности ограничено. Для обеспечения экологической безопасности и снижения себестоимости ингибиторов перспективной альтернативой хроматам являются соединения оксоанионов переходных металлов, таких, как ванадий, молибден и тд. Соединения этих металлов могут обеспечивать эффект «самозалечивания» при механических повреждениях защитных слоев.

Целью работы было установление механизмов ингибирования коррозии магниевых сплавов AZ31- x Li ($x = 4, 8, 12$ масс. %) молибдат-ионами в зависимости от фазового и элементного составов сплавов.

Для проведения коррозионных испытаний образцов сплавов магния AZ31- x Li ($x = 4, 8, 12$ масс. %) в качестве исходной коррозионной среды использовали 0,05 М раствор NaCl, в который вводили 150 мМ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для всех исследований объем коррозионной среды составлял 60 см³. Оценку коррозионной стойкости сплавов проводили с использованием потенциостата/гальваностата PGSTAT 302N (Methrom Autolab), оснащенный модулем измерения импеданса FRA32M. В качестве электрода сравнения выступал насыщенный хлоридсеребряный электрод, вспомогательного электрода – платиновая сетка площадью 2 см². Активная площадь рабочего электрода составляла 1 см². Спектры регистрировали в диапазоне частот от 10⁵ до 10⁻² Гц с 7 точками на декаду частоты и

амплитудой колебаний напряжения 10 мВ. Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программы «ZView 3.2с».

Защитный эффект (IE) ингибитора рассчитывали по формуле:

$$IE, \% = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \cdot 100$$

где R_{ct}^0 , R_{ct} – сопротивления переноса заряда в растворе без ингибитора и при его наличии соответственно.

На рисунке представлены результаты электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в виде диаграмм Найквиста. На всех диаграммах можно выделить три характерных участка: две емкостные полуокружности в области высоких и средних частот и индуктивную петлю в области низких частот. Временные константы емкостного характера в области высоких и средних частот характеризуют активно-реактивное поведение поверхностной оксидной пленки, что связано с протеканием химических и электрохимических реакций, а также определяют значения сопротивления переноса заряда (R_{ct}) через двойной электрический слой. Индуктивный характер импеданса объясняется релаксацией адсорбированных на поверхности металла заряженных частиц интермедиатов продуктов коррозии.

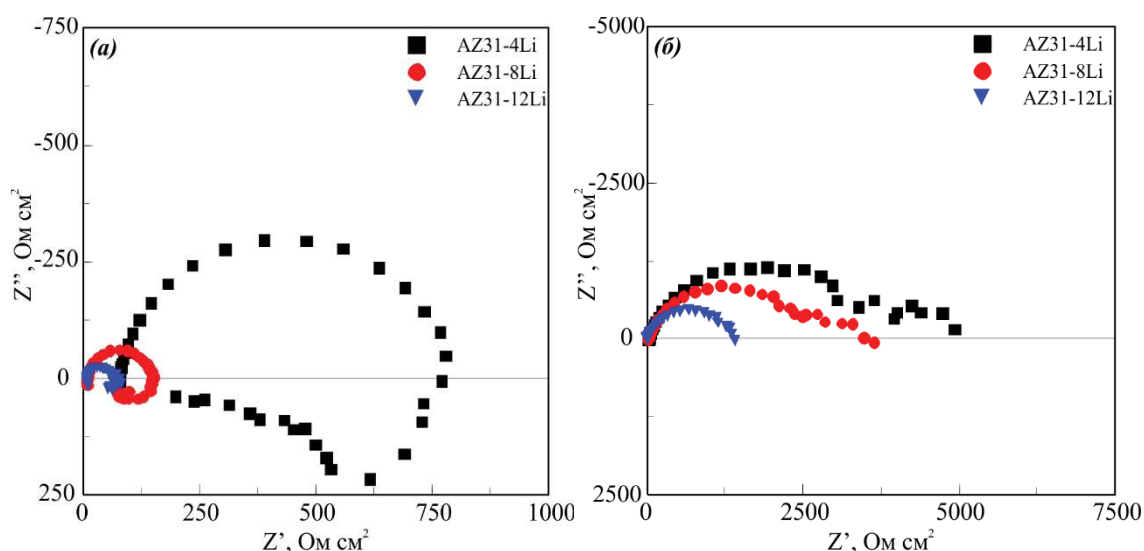


Рис. Результаты ЭИС в виде диаграмм Найквиста сплавов AZ31- x Li в 0,05 М растворах NaCl (а), содержащих 150 мМ Na_2MoO_4 (б)

Для интерпретации полученных данных была использована эквивалентная схема, представленная на вставке к рисунку, где: R_s – сопротивление электролита; R_1 , CPE1 – сопротивление и элемент

постоянной фазы, характеризующие поверхность образца, покрытую слоем ингибитора и/или продуктов коррозии; R_2 , CPE2 – сопротивление и элемент постоянной фазы, характеризующие сопротивление переноса заряда. Для количественной оценки защитного эффекта ингибитора по данным ЭИС использовали значение сопротивления переноса заряда R_{ct} . При этом величина R_{ct} соответствует значениям импеданса при $Z'' \rightarrow 0$.

Как видно из представленных данных сплав AZ31-4Li, характеризуется наибольшим радиусом спектров, а, следовательно, максимальным значением сопротивления переноса заряда ($834 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$). С возрастанием содержания лития от 8 до 12 масс. % в составе сплавов происходит монотонное снижение значений R_{ct} от 454 до $101 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для сплавов AZ31-8Li и AZ31-12Li соответственно.

Введение в коррозионную среду 150 мМ молибдата натрия приводит к резкому увеличению радиусов спектров всех исследуемых образцов, что свидетельствует о формировании молибденсодержащих защитных покрытий, которые препятствуют миграции коррозионно-активных хлорид-ионов к магниевой подложке, и, следовательно, тормозят ее растворение. Значения сопротивления переноса заряда для сплавов AZ31-4Li, AZ31-8Li и AZ31-12Li составляют 3885, 3643 и $1170 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ соответственно. При этом рассчитанный защитный эффект составляет 79, 87 и 91% для сплавов AZ31-4Li, AZ31-8Li и AZ31-12Li соответственно.

Таким образом, установлено, что с ростом содержания лития в составе сплавов от 4 до 12 масс. % наблюдается монотонное снижение значений сопротивления поверхности. С уменьшением содержания лития в составе сплавов и введением в коррозионную среду 150 мМ молибдат-ионов значения сопротивления переноса заряда возрастают.

БЛАГОДАРНОСТИ

Осипенко М.А. благодарит БРФФИ за финансовую поддержку в рамках гранта X24MB-008 «Экологически безопасные ингибиторы коррозии литийсодержащих сплавов магния на основе растворимых соединений молибдена (VI)».

ЛИТЕРАТУРА

1. Luo, A. A. Applications of magnesium alloys in automotive engineering / A. A. Luo, A. K. Sachdev // Advances in wrought magnesium alloys: fundamentals of processing, properties and applications; ed.: C. Bettles, M. Barnett. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. – Chapter 12. – P. 393–426.