

УДК 620.193.26+544.636

CORROSION PROTECTION OF AMC ALLOY IN ALKALINE MEDIUMS BY SODIUM ORTHOVANADATE

KHARITONOV D.S., KURILO I.I., ZHARSKY I.M.
Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus
kharitonov@belstu.by

Corrosion behavior of the AMC (AA3003) alloy in 0,05 M NaCl solutions (pH 10) with 0,003 M sodium orthovanadate addition has been studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It has been found that corrosion of the AMC alloy exposed in 0,05 M NaCl solutions for 1 and 24 hours is controlled by the charge transfer stage and for 8 hours exposure is controlled by oxygen diffusion process. In alkaline solutions, containing Na_3VO_4 , the corrosion process is kinetically limited. Increasing the sample's exposure time in vanadium-containing solutions from 1 to 24 hours leads to formation of protective films on their surface and increases total surface resistance by a factor of 4,3.

АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА СПЛАВА АМЦ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ ОРТОВАНАДАТОМ НАТРИЯ

ХАРИТОНОВ Д.С., КУРИЛО И.И., ЖАРСКИЙ И.М.
Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь; kharitonov@belstu.by

Методом электрохимической импедансной спектроскопии изучено коррозионное поведение сплава АМЦ в 0,05 М растворе хлорида натрия (рН 10), содержащем 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия. Показано, что процесс коррозии образцов сплава АМЦ, выдержанных в 0,05 М NaCl лимитируется стадией переноса заряда, а в щелочных растворах, содержащих ортованадат натрия коррозия сплава АМЦ протекает в кинетической области. Установлено, что увеличение продолжительности выдержки образцов в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия от 1 до 24 ч приводит к формированию на их поверхности защитных пленок и увеличению общего сопротивления поверхности сплава в 4,3 раза.

Сплавы алюминия широко применяются в промышленности благодаря их относительно высоким эксплуатационным характеристикам и коррозионной устойчивости, тепло- и

электропроводности, малому удельному весу, привлекательному внешнему виду и возможности вторичной переработки.

Гетерогенная микроструктура сплавов алюминия обуславливает их подверженность локальным видам коррозии, основной причиной которой является формирование микрогальванических пар на границе раздела фаз алюминиевая матрица – интерметаллическая частица [1].

Долгое время для защиты сплавов алюминия от коррозии применялись ингибиторы на основе соединений хрома (VI) [1, 2]. Однако их высокая экологическая опасность и канцерогенные свойства привели к ужесточению норм их промышленного использования. Ингибиторы на основе соединений ванадия могут использоваться в качестве альтернативы хроматам. В литературе описано их применение для защиты от коррозии стали, цинка, некоторых сплавов алюминия и магния [2, 3].

Целью работы было изучение коррозионного поведения марганецсодержащего сплава алюминия марки АМЦ в щелочной хлорид-содержащей среде в присутствии ортованадата натрия.

Методология исследований

Объектом исследований в данной работе являлся сплав алюминия марки АМЦ (АА3003). Номинальный состав сплава по ГОСТ 4784–97, %: 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.

Используемые в экспериментах образцы сплава АМЦ предварительно полировались с последовательным использованием наждачной бумаги #250, #500, #800, #1200.

В качестве коррозионной среды использовали 0,05 М раствор NaCl без добавки и с добавкой ортованадата натрия в количестве 0,003 моль/дм³, поддерживая рН равным десяти. Корректировку рН проводили 0,1 М растворами NaOH и HNO₃ (х. ч.). Рабочая концентрация ортованадата натрия выбиралась исходя из экономической целесообразности и экологической безопасности его промышленного использования в качестве ингибитора коррозии.

Импедансные спектры снимали на потенциостате Solatron 1287А в комплекте с модулем анализа импеданса Solartron 1260А. Спектры импеданса записывали 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 – не менее трех.

Анализ спектров импедансной спектроскопии проводили с использованием программного обеспечения «ZView» и «Nova 1.11».

Результаты и их обсуждение

Для определения ионных форм ванадия в исследуемых растворах с помощью ПО «Medusa» построена диаграмма Пурбе, которая представлена на рис. 1.

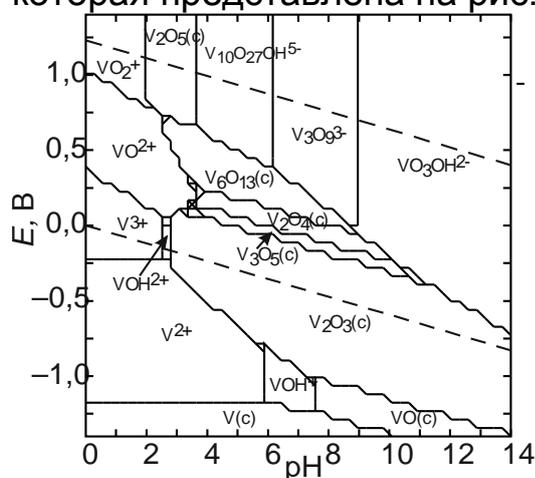


Рис. 1. Диаграмма Пурбе для соединений ванадия в растворе состава, моль/дм³: NaCl – 0,05; Na₃VO₄ – 0,003

Начальное значение pH приготовленных растворов NaCl составляло 6,0–6,3. При введении в фоновый электролит 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия значение pH увеличивалось до 11. Согласно диаграмме Пурбе в данном растворе преимущественными формами существования соединений ванадия (V) являются тетраэдрически координированные монованадат-ионы. Корректировка значения pH приготовленных ванадийсодержащих растворов до 10 согласно диаграмме не приводит к существенному изменению ионных форм ванадия в растворе (рис. 1).

Отсутствие окраски у содержащих ванадат-ионы растворов с pH 11, свидетельствует о существовании в растворе бесцветных соединений ванадия состава $\text{VO}_3\text{OH}^{2-}$, $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ и VO_4^{3-} [3]. При постепенном снижении pH раствора до 10 введением 1 М раствора HNO_3 наблюдается появление бледной желто-оранжевой окраски раствора, что можно объяснить значительным локальным подкислением раствора, сопровождающимся образованием устойчивых при низких значениях pH поливанадат-ионов различного строения [3]. Поскольку деполимеризация образовавшихся поливанадат-ионов протекает очень медленно, для установления в растворах химического равновесия после приготовления их выдерживали в течение 24 ч при температуре 20 ± 1 °C до исчезновения окраски.

Результаты импедансной спектроскопии поверхности образцов сплава АМЦ после их выдерживания в исследуемых растворах с pH 10 представлены на рис. 2.

Анализ диаграмм Найквиста (рис. 2, а) показал, что для образцов сплава АМЦ, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl в течение 1 ч, спектр импеданса имеет форму двух искаженных полуокружностей,

что характерно для процессов с лимитирующей стадией переноса заряда. С увеличением времени выдержки образцов в растворе до 8 ч наблюдается увеличение доли активного растворения сплава (увеличение Рэндоловской части спектра) и появление прямого участка спектра под углом около 45° к оси абсцисс, что свидетельствует о диффузионном контроле процесса коррозии.

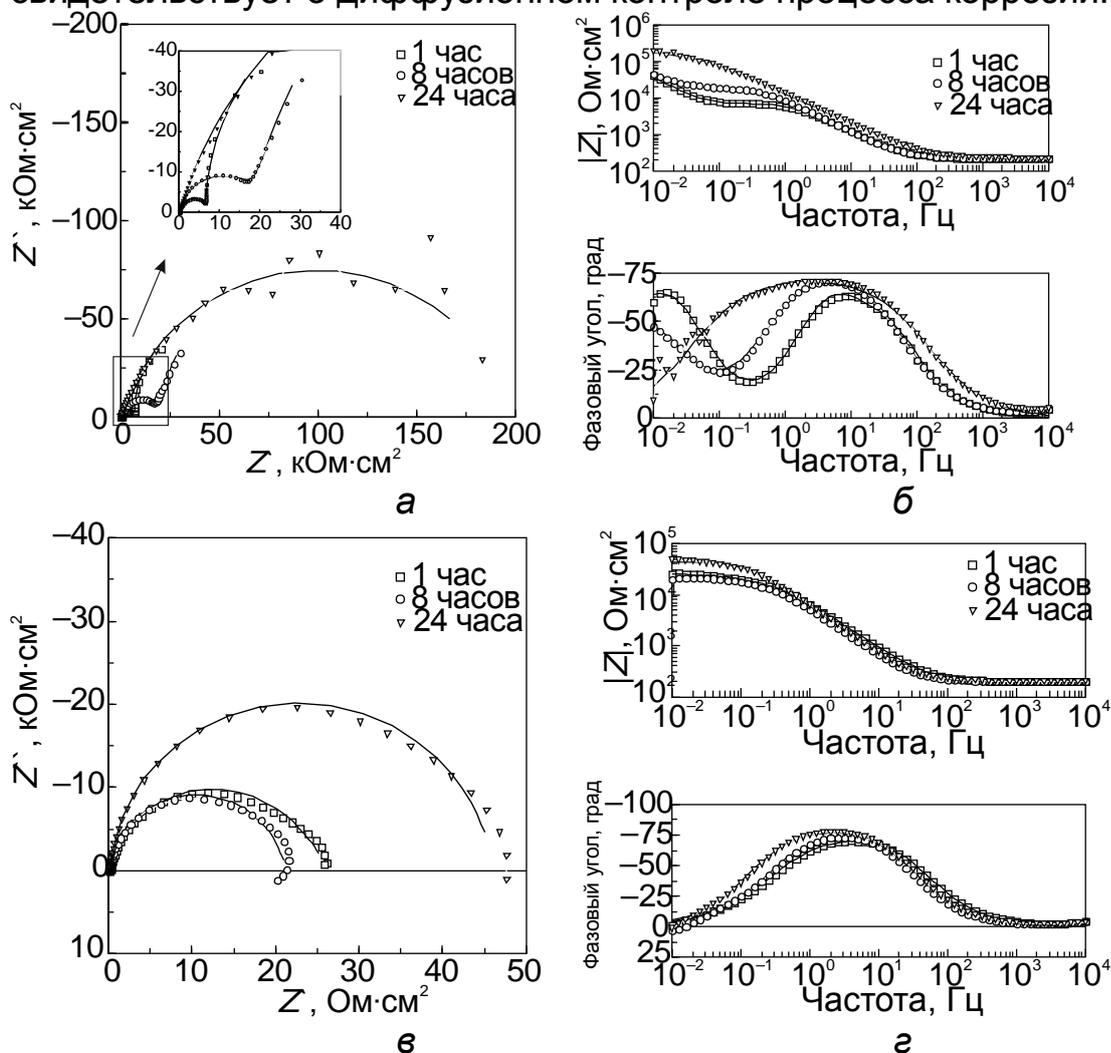


Рис. 2. Результаты импедансной спектроскопии сплава АМЦ в виде диаграмм Найквиста (а, в) и Бode (б, г) после выдерживания в течение 1, 8 и 24 ч в 0,05 М растворах NaCl без (а, б) и с добавкой 0,003 моль/дм³ Na₃VO₄ (в, г) при pH 10

Наличие на спектрах импеданса одной временной константы после выдерживания образцов сплава АМЦ в исследуемом растворе в течение 24 ч, свидетельствует о протекании процесса коррозии в кинетической области и о формировании компактной защитной оксидно-гидроксидной пленки на поверхности сплава.

Анализ диаграмм Бode образцов сплава АМЦ, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl, показал (рис. 2, б), что при увеличении продолжительности выдержки от 1 до 24 ч общее сопротивление поверхности сплава возрастает от 10⁴ до 10⁵ Ом/см². 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 (рис. 2, в). Наличие двух временных констант указывает на формирование на поверхности образцов пористых пленок. Анализ диаграмм показывает, что увеличение времени выдержки в растворе от 1 до 24 ч приводит к возрастанию амплитуды спектра импеданса, что указывает на увеличение коррозионной устойчивости образцов.

Анализ диаграмм Бode (рис. 2, г), показывает, что в растворах хлорида натрия, содержащих 0,003 моль/дм³ ортованадата натрия, наблюдается увеличение общего сопротивления поверхности сплава АМЦ примерно до $5 \cdot 10^4$ Ом/см².

Для определения параметров двойного электрического слоя на границе электрод – электролит использовали эквивалентные схемы $[R(RQ)]$, $[R(Q[RW])]$ и $[R(Q[R(RQ)])]$. Полученные данные свидетельствуют, что для образцов сплава АМЦ, выдержанных в ванадийсодержащих растворах хлорида натрия с рН 10 в течение 1, 8 и 24 ч, значения сопротивления переноса заряда ниже, а сопротивление пленки на поверхности сплава выше, чем у образцов, выдержанных в фоновом электролите при одинаковой продолжительности опыта. Увеличение продолжительности выдержки образцов сплава АМЦ в ванадийсодержащем электролите с 1 до 24 ч приводит к увеличению сопротивления переноса заряда в 4,3 раза.

Выводы

1. Процесс коррозии образцов сплава АМЦ, выдержанных в 0,05 М растворе NaCl в течение 1 и 24 ч лимитируется стадией переноса заряда, а при выдержке в растворе в течение 8 ч наблюдается диффузионный контроль. Для образцов сплава АМЦ, выдержанных в щелочных растворах, содержащих ортованадат натрия, процесс коррозии протекает в кинетической области.

2. Увеличение продолжительности выдержки образцов в ванадийсодержащем электролите от 1 до 24 ч приводит к формированию на их поверхности компактных защитных пленок и увеличению общего сопротивления поверхности сплава в 4,3 раза.

Литература

- [1] Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in seawater / Féron D. Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2007.
- [2] An Initial Exploration of Corrosion Inhibition of AA6061 and AA7075 by Aqueous Vanadates / Ralston K. D., Buchheit R. D. // ECS Electrochem. Lett. 2013. Vol. 2, Iss. 9. P. 35–38.
- [3] Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy 2024-T3 by Aqueous Vanadium Species / Ralston K. D. [et al.] // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155, Iss. 7. P. 350–359.