

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  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ , 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/дм<sup>3</sup> 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.

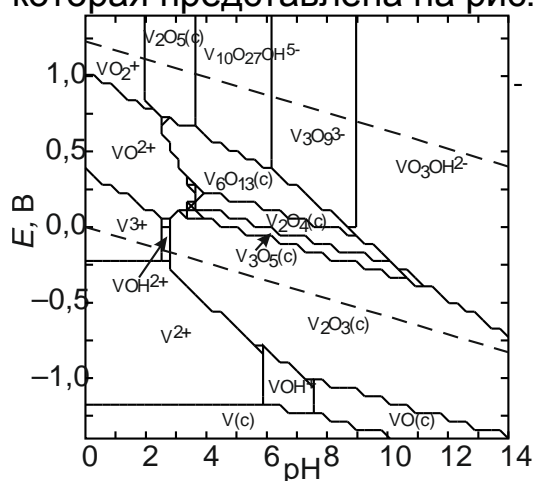
В качестве коррозионной среды использовали 0,05 М раствор NaCl без добавки и с добавкой ортованадата натрия в количестве 0,003 моль/дм<sup>3</sup>, поддерживая рН равным десяти. Корректировку рН проводили 0,1 М растворами NaOH и HNO<sub>3</sub> (х. ч.). Рабочая концентрация ортованадата натрия выбиралась 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 10<sup>5</sup>–10<sup>-2</sup> 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/дм<sup>3</sup>: NaCl – 0,05; Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> – 0,003

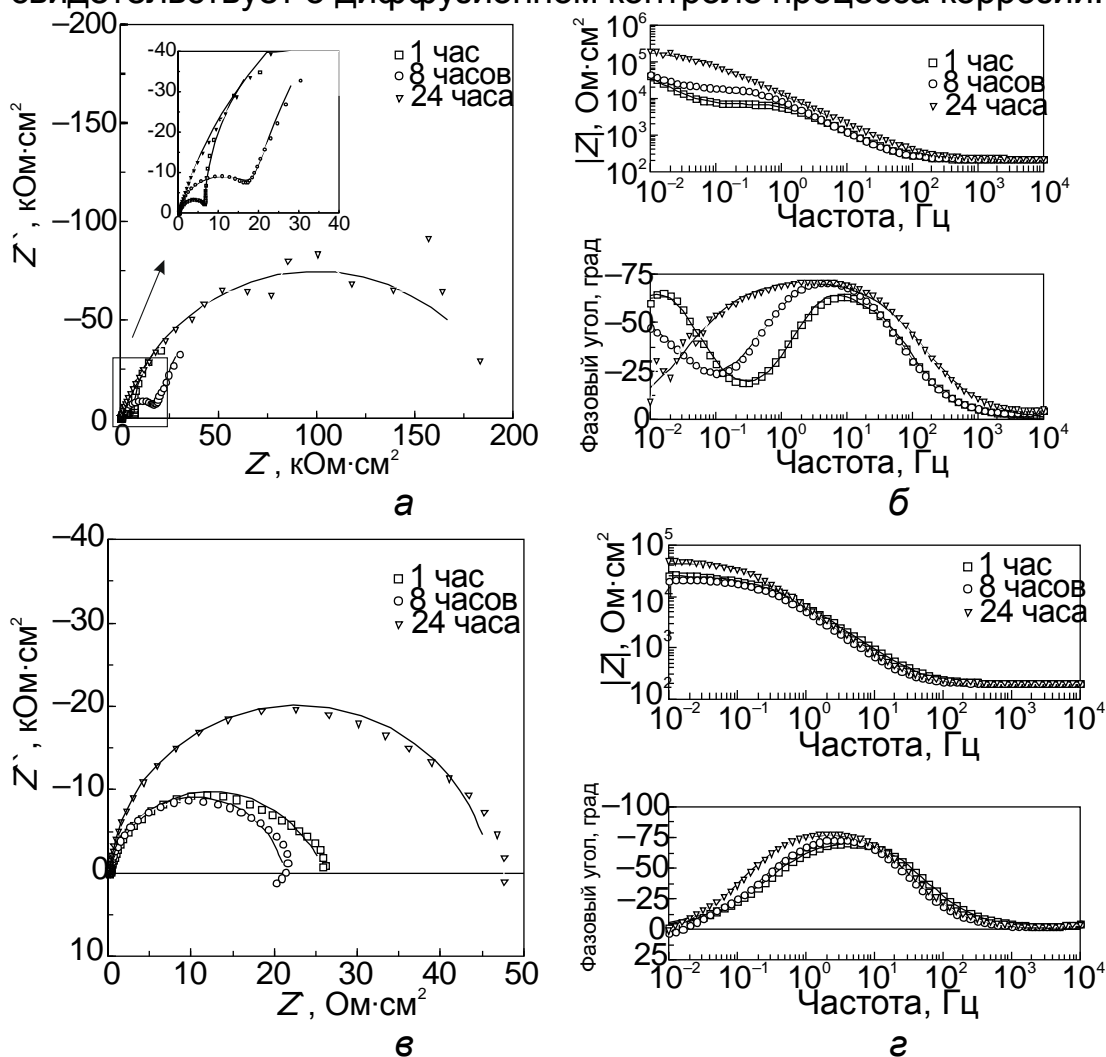
Начальное значение pH приготовленных растворов NaCl составляло 6,0–6,3. При введении в фоновый электролит 0,003 моль/дм<sup>3</sup> ортованадата натрия значение pH увеличивалось до 11. Согласно диаграмме Пурбе в данном растворе преимущественными формами существования соединений ванадия(V) являются тетраэдрически 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  $\text{VO}_4^{3-}$  [3]. При постепенном снижении pH раствора до 10 введением 1 М раствора  $\text{HNO}_3$  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  $20 \pm 1$  °С 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  $45^\circ$  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/дм<sup>3</sup> Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> (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  $10^4$  до  $10^5$  Ом/см<sup>2</sup>. Диаграммы

Найквиста для образцов сплава АМЦ, выдержанных в 0,05 М растворе хлорида натрия с добавкой 0,003 моль/дм<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup> ортованадата натрия, наблюдается увеличение общего сопротивления поверхности сплава АМЦ примерно до  $5 \cdot 10^4$  Ом/см<sup>2</sup>.

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.