



Университет по химични технологии и металургия
Департамент по химични науки
Катедра „Физикохимия”

Emad Abd El-Mwla Abd El-Aal Matter, магистър

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация на тема:

Корозия и защита от корозия на алуминиева сплав AA2024 с цериеви съединения в хлоридна среда

за защита на образователната и научна степен Доктор по
научна специалност 4.2. Химически науки (Физикохимия)

Ръководители:

1. Доц. д-р инж. Мария Мачкова
2. Проф. д.х.н. инж. Владимир Кожухаров

Научно жури:

1. Проф. д.х.н. инж. Р.Райчев.....
2. Проф. д.х.н. Ст.Армянов.....
3. Доц. д-р Цв.Добрев.....
4. Доц. д-р З. Желева.....
5. Доц. д-р инж. М. Мачкова.....

София, 2012

Настоящата изследователска работа е написана в 200 стандартни страници, съдържа 79 фигури и 18 таблици. Цитирани са 322 литературни източника. Номерирането на фигурите и таблиците в автореферата са различни в Дисертацията.

Настоящата работа е представена и приета окончателно на открито заседание на Катедра „Физикохимия” към ХТМУ – София на 21.12.2011г.

Публичната защита на дисертацията ще се състои на 20.02.2012 год., от 14 часа, в зала 424, сгр „А” на ХТМУ.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Глава I. Въведение и литературен преглед

Значение на алуминиевите сплави. Поради комбинацията от добри механични, физични и химични свойства, Al-сплави намират все по-често технологично приложение в световен мащаб. Освен това, поради високите якостни показатели и малко относително тегло, те са обект на специално внимание и се използват в различни високотехнологични области, като например аеронавтика, морско дело и конструкционни елементи в строителството. Едни от най-използваните алуминиеви сплави са тези на база Al-Cu сплави. Сериите от алуминиеви сплави (2000) бяха първите термично третирани високоякостни материали на базата на алуминий, използвани в продължение на повече от 75 години като конструкционни материали.

Микрохетерогеността на тези сплави, резултат от наличието на различните сплавени компоненти, повишава тяхната податливост към локална корозия в агресивни среди, в сравнение с чистия алуминий. Този ефект е следствие от образуването на микрогальванични елементи в различните металургични фази на Al-Cu сплави. Следователно, тяхното успешно приложение изисква една адекватна корозионна защита.

1. Корозия и видове корозия

Известно е, че корозията е процес на разрушаване на метала, вследствие взаимодействието му с околната среда.

Обикновено корозията, която обхваща цялата повърхност, е известна като *равномерна корозия*. При други случаи, когато са атакувани отделни области от повърхността на метала, се проявява така наречената *локална корозия*. Последната би могла да се изяви под различни форми: *питингова корозия, интеркристалитна корозия, пукнатинна корозия, гальванична корозия, селективно разтваряне, ерозионна корозия, корозия с разслояване, стресова корозия и корозионна умора*.

2. Общи принципи за защитата на метали и сплави от корозия

Известни са няколко основни метода за защита от корозия.

Модифициране на метала (сплавяне). Сплавянето е един от методите за подобряване свойствата на метала и на неговата корозионна устойчивост.

Предотвратяване на повърхностни реакции. Този метод може да се осъществи чрез гальванична анодна/катодна защита, или чрез външна токова защита.

Повърхностни защитни покрития. Тези покрития отложени на повърхността служат като защитна бариера срещу корозията на

изделието в различни корозионно агресивни среди. Съществуват разезлични антикорозионни покрития: *органични, метални, неметални (неорганични) и органично-неорганични хибридни покрития.*

Инхибитори. В този случай с добавка в корозионната среда на определени химични съединения с ниски концентрации ефективно се намалява скоростта на корозия. Предложени са различни класификации на инхибитори: *анодни, катодни или смесени* в зависимост от това дали инхибират анодните, катодните или и двете спрегнати електрохимични реакции; *органични и неорганични* в зависимост от химическата природа на съединенията и в зависимост от вида на инхибиторния слой като *адсорбиращи се и утаяващи се* инхибитори.

3. Корозия и корозионен механизъм на алуминиеви сплави

Установено е, че някои метали използвани като добавки, подобряват механичните свойства на алуминиевите сплави, но намаляват устойчивостта им към корозия. Показано е, че сплавта AA2024 притежава сравнително висока склонност към локална корозия. Основната причина е присъствието на различни интерметални съединения. Между тях са S-фазови интерметални образувания (Al_2CuMg), които заемат почти 3% от повърхността на сплавта AA2024. Други интерметални съединения, като $\text{Al}_6(\text{Cu, Fe, Mn})$, $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$, Al_2Cu , $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$, и $(\text{Al, Cu})_6\text{Mn}$ също могат да присъстват в сплавта. Всички видове интерметални съединения, с изключение на S-фазата, са съставени от метали, по-благородни от алуминия и проявяват катоден характер. В тази част подробно се обсъжда корозионният механизъм на сплавта AA2024.

4. Корозионна защита на алуминий и неговите сплави - преглед

Изследвани са различни системи за защита на алуминиеви сплави от корозия: модифициране на повърхността; отлагане на различни повърхностни слоеве; директна добавка на инхибитор към корозионната среда или в защитния повърхностен слой..

Съединения използвани като корозионни инхибитори за алуминиеви сплави.

Множество органични съединения са били изследвани като алтернативни на хрома за инхибиране на корозията на алуминиеви сплави. Такива съединения са: 8-хидроксиквинолин, бензотриазол, цитрат, бензоат, триазол/тиазолни деривати, 1,4- и 1,5-навтоквинон и дрвуги.

Като инхибитори на корозията за различни алуминиеви сплави са изследвани също и редица неорганични йони: аниони - перманганатен, HPO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , NO_2^- и NO_3^- ; катиони - Li^+ , Mg^{2+} и неорганични соли - цериев нитрат, натриев ванадат и магнезиев нитрат.

Соли на редкоземни елементи, като корозионни инхибитори за алуминиеви сплави

Между всички нови инхибитори, изследвани за замяна на хромати, редкоземните соли или лантанидните съединения бяха доказани, като ефективни и неатакуващи околната среда вещества, за защита от корозия. Лантанидите имат ниска токсичност и могат да бъдат считани за икономически изгодни продукти, защото (като елементи) някои от тях са сравнително широко разпространени в природата.

Установено е, че от лантанидните йони, цериевият има най-висок инхибиращ ефект. Инхибиращата му ефективност е еквивалентна на тази на хроматите. Освен това, ефективността му не се проявява само, когато се използва директно като корозионен инхибитор във воден разтвор, но също така и когато се използва в някои хибридни нано-композитни покрития, със саморегенериращ ефект.

Цериеви соли като корозионни инхибитори за сплав AA2024

Инхибиторната ефикасност на различни цериеви соли, под формата на тривалентни йони, като например цериев хлорид (CeCl_3), цериев нитрат ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), цериев сулфат ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$), цериев йодат ($\text{Ce}(\text{IO}_3)_3$), цериев дибутил фосфат ($\text{Ce}(\text{dbp})_3$), цериев дифинил фосфат ($\text{Ce}(\text{dpp})_3$), цериев цинамат, цериев салицилат ($\text{Ce}(\text{Sal})_3$) и цериев ацетил ацетонат ($\text{Ce}(\text{acac})_3$), са били обект на изследване. Установено е, че инхибиращия ефект на цериевите соли зависи от различни условия като стойност на рН, концентрация и др. За постигане на оптимален инхибиращ ефект е важно да се познава механизмът на инхибиране с цериеви соли.

Механизъм на инхибиране с цериеви съединения

Механизмът на защита, който се основава на отлагане на смеси от Ce_2O_3 , CeO_2 , $\text{Ce}(\text{OH})_3$ и $\text{Ce}(\text{OH})_4$ е описан подробно в настоящия раздел.

5. Резюме на проблемите и цел на изследванията

Резюме на проблемите

От анализа на литературния обзор се установява, че няма систематични изследвания по отношение на няколко аспекта, а именно:

1. Липсва стандартна процедура за предварителна обработка на образци от алуминиева сплав- AA2024 преди изследванията на корозията с или без инхибитор.
2. Няма достатъчно информация относно възпроизводимостта както на повърхностната морфология, така и на корозионните параметри на образците от алуминиевата сплав AA2024 след претърпяната обработка.
3. Няма изследвания относно инхибиторния ефект на Ce(IV) соли при корозия на алуминиева сплав AA2024.
4. Няма достатъчно информация относно влиянието на анионната част на цериевите соли върху инхибиторната ефективност и механизъм.
5. Няма систематични изследвания относно процеса на инхибиторното действие на отделните цериеви съединения и промените, които те претърпяват в зависимост от времето на експониране.
6. Няма никаква информация по отношение наличието или отсъствието на какъвто и да е синергичен ефект, като резултат от смесването на цериеви йони, в (III) и (IV)- окислително ниво.

Цели и задачи на дисертацията

Целите на настоящата работа са:

- Да се изследва влиянието на предварителната обработка на образците върху параметрите свързани с морфологията на повърхността и самия корозионен процес.

- Да се оцени възпроизводимостта на морфологията и корозионните параметри, получени след повторението на един и същ тест с пет различни образци, за всеки метод на предварителна обработка.
- Да се оцени инхибиторната ефективност, срещу корозия на алуминиева сплав AA2024 при различни концентрации и периоди на експониране, на цериеви соли, като Ce(III)- и Ce(IV)- нитрати, амониеви нитрати, сулфати и хлориди с цел :
 - ✓ Да се сравни инхибиторната ефективност на йоните Ce(IV) и Ce(III).
 - ✓ Да се направи оценка на влиянието на анионната част на солите върху механизма на защита и общата инхибиторна ефективност.
 - ✓ Да се изследва инхибиторната ефективност в зависимост от концентрацията, както на катионната така и анионната част на всяка цериева сол.
 - ✓ Да се изследва ефектът от времето на експониране върху инхибиторната ефективност както на катионната, така и на анионната част на всяка цериева сол.
 - ✓ Да се изследва инхибиращата ефективност на смеси от Ce(III)- и Ce(IV)- йони с цел проверка за наличие на синергичен ефект.

За постигането на горните цели са използвани следните електрохимични и неелектрохимични методи: волтамперометрия с линейна разгъвка на потенциала (LSV), електрохимична импедансна спектроскопия (EIS), атомно силова микроскопия (AFM), оптична металографска микроскопия (ОММ) и сканираща електронна микроскопия (SEM) за топографски и морфологични наблюдения. За анализ и контрол на повърхностния състав са използвани и енергиен дисперсионен рентгенов спектроскопски анализ (EDX), както и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).

Глава II. Експериментална част

6. Електрохимични методи – основни принципи

В този раздел подробно са описани принципите на двата основни електрохимични метода, използвани в настоящата работа: линейна волтамперометрия (LVA) и електрохимична импедансна спектроскопия (EIS).

7. Основи на неелектрохимичните методи за изследване

Настоящият раздел съдържа кратки описания на основните характеристики на използваните морфологични и аналитични методи. Тези методи са, както следва: оптична микроскопия, сканираща електронна микроскопия (SEM), атомносилова микроскопия (AFM), индуктивно куплирана плазма - оптична емисионна спектроскопия (ICP-OES), енергитично дисперсионна рентгенова спектроскопия и рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS).

8. Материали, методология и условия на експериментите

Материали

Съставът на алуминиевата сплав AA2024 е определен чрез ICP-OES. Нейният състав в тегловни проценти е : Cu - 3.716, Fe - 0.404, Mg - 1.259, Mn - 0.537, Ni - 0.055, и Si < 0.01; Al – остатък до 100 wt. %.

Процедури за предварителна обработка на образците. За всеки вид предварителна повърхностна обработка бяха използвани по пет отделни метални образци от AA2024 с размери (60 x 40 x 2 mm), разделени на групи означени с индекс от G₁ до G₄, както следва:

Първи метод (група G₁); образците се обезмасляват със смес от етанол/етер в съотношение 1/1, при стайна температура в продължение на 10 минути, при непрекъснато разбъркване и последващо обилно измиване с дестилирана вода.

Втори метод (група G₂); образците се полират, с шкурки от салициев карбит, в следната последователност от размери: 240-360-500-800, обезмасляват се в смес от етанол/етер (1:1) в продължение на 10 минути и накрая се измиват с дестилирана вода.

Трети метод (група G₃); образците се полират, както при втория метод, след което се ецват със слаб алкален разтвор на (0.18 M) Na₃PO₄ и (0.19 M) Na₂CO₃ в продължение на 10 минути при 30 °C и последващо обилно измиване с дестилирана вода.

Четвърти метод (група G₄); образците се полират, както при втория случай и се ецват със силен алкален разтвор от (1.0 M) NaOH,

(0.18 M) Na_3PO_4 и (0.19 M) Na_2CO_3 в продължение на 3 мин. при 60°C . След обилно промиване с дестилирана вода, образците престояват в (6.0 M) HNO_3 разтвор в продължение на 2 минути, при стайна температура и окончателно обилно измиване с дестилирана вода.

Най-подходящ метод се оказа механичното полиране (G_2); той беше приложен за всички по-нататъшни експерименти.

Разтвори, използвани за корозионни и инхибиращи корозията измервания. Използвани са две моделни корозионни среди (3.5 % NaCl и 0.01M NaCl разтвори) за провеждане на корозионни и инхибиращи корозията изследвания. Използвани са следните цериеви соли за провеждане на изследването :

Ce(III) соли: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$, $\text{Ce}_3(\text{SO}_4)_2$, CeCl_3 .

Ce(IV) соли: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Беше използван широк концентрационен диапазон, като например 0 ; 1×10^{-5} ; 5×10^{-5} ; 1×10^{-4} ; 1×10^{-3} ; 1×10^{-2} M, за соли в 0.01M NaCl разтвор.

Използвани методики за изследване

Електрохимични измервания. За провеждане на електрохимичните изследвания бе използвана 3-електродна електрохимична плоска клетка (обем от 100 ml) за всички измервания. Като работен електрод (WE) от повърхността на всеки образец бе избрана кръгова зона (с площ, равна на 2 cm^2). Като противоелектрод (CE) бе използвана платинова мрежа с голяма площ. Всички стойности на потенциала на WE бяха измерени с Ag/AgCl – 3.0 M KCl, използван като сравнителен електрод (RE); модел 0726100, произведен от фирмата METROM с потенциал $E(\text{Ag}^+/\text{AgCl}) = 0.2224 \text{ V}$.

LSV и EIS измерванията бяха проведени с AUTOLAB PG 30/2 на фирмата ECOCHEMIE, Холандия, при използване на честотен анализатор FRA-2. С цел да се избегне влиянието на външните електрически полета електрохимичната клетка беше поставена в кафез на Фарадей. pH стойностите на разтворите бяха определяни веднага след тяхното приготвяне, чрез комбиниран pH метър, тип HI-255, на фирмата HANNA.

Морфологични измервания. ОММ наблюдения бяха проведени с металографски микроскоп ВОЕСО при увеличение 400X. Микроскопът беше свързан към уеб камера с резолюция 600 x 800 пиксела, който действаше като ефективен дигитален оптичен микроскоп. СЕМ- изображенията, при различно увеличение, бяха получени чрез TESCAN, SEM/FIB LYRA I XMU. АФМ наблюденията

се проведеха с „EasyScan 2“, продукт на "NANOSURF", Швейцария, и използване на кантилевър, продукт на BUDGETSENSORS, България.

Аналитични измервания. Точният състав на Al-подложки беше определен чрез *ICP-OES* (модел Optima 4300 DV, Perkin-Elmer, САЩ), след разтваряне в смес от киселини. *XPS* анализите бяха извършени чрез Escalab MkII, Англия при източник AlK_{α} ($h = 1486.6$ eV) и сумарна точност на измерване ~ 1 eV. Изменението на локалните състави на повърхността бяха определени чрез използването на *EDX*, (Quantax 200 of BRUKER детектор), който беше свързан с SEM.

Условия на измерванията

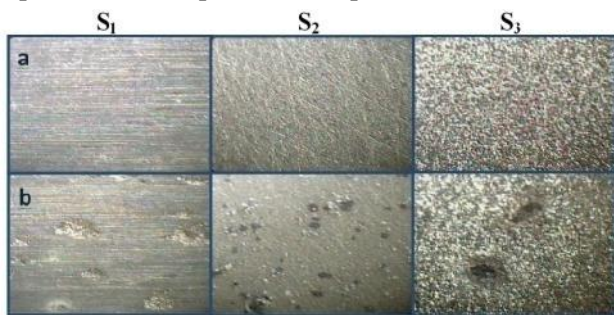
С цел да се избегне поляризацията на работния електрод (WE) при всички електрохимични измервания беше спазвана следната последователност. Първо бяха извършени LSV измервания в обхват на потенциала $OCP \pm 0.03V$, при разгъвка 1 mV/s. Второ, бяха снети EIS спектри в честотен диапазон от 10^5 до 10^{-2} Hz при 7 честоти на декада и амплитуда на сигнала 20 mV. Трето, снети са катодните криви в обхват на потенциала от $OCP + 0.03V$ до $OCP - 0.40V$, и най-накрая, съответно анодните криви в обхват на потенциала от $OCP - 0.03V$ до $OCP + 0.50V$, с разгъвка на потенциала 1 mV/s.

Глава III. Резултати и обсъждане

9. Влияние на предварителната обработка на сплав AA2024 върху корозионния процес

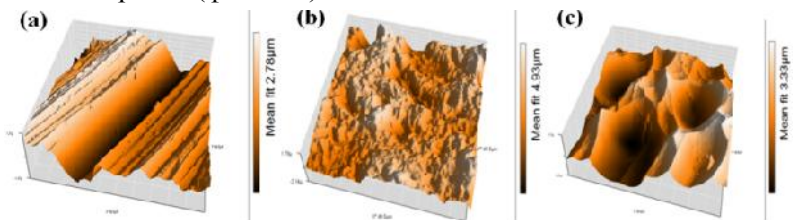
Изследвано е влиянието на предварителната обработка върху свойствата на окисния филм и нейното влияние върху корозионното поведение на сплав AA2024 в разтвор 3.5 % NaCl.

Морфология на повърхността. На Фиг.3.1 и Фиг.3.2 са представени съответно ОММ и AFM изображения на образци, претърпяли различна повърхностна обработка.



Фиг.3.1 ОММ изображения на образци (S_1 – обезмаслени, S_2 - механично полирани и S_3 - механично полирани и химически ецвани с алкални разтвори), а- преди и б-след 24- часов престой в агресивна среда и последваща анодна поляризация.

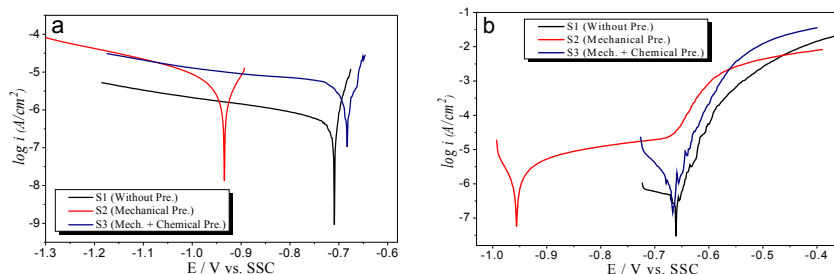
Вижда се, че има съществена разлика в морфологията на образците. Преди предварителната обработка повърхността на образците има ламинарна морфология (фиг.3.2а); полирането води до неравномерна повърхност (фиг.3.2б), а химическото третиране - до питингова корозия (фиг.3.2с).



Фиг.3.2 AFM изображения на образци съответно а-обезмаслени, б-механично полирани и с-механично полирани и химически ецвани с алкални разтвори.

Поляризационни измервания. Катодните и анодните поляризационни криви за образци с различна предварителна обработка са представени на фиг.3.3. Видно е , че образецът с естествен оксиден слой (S_1) има най-слаб катоден ток. След отстраняването на този филм чрез механично полиране (S_2), или чрез

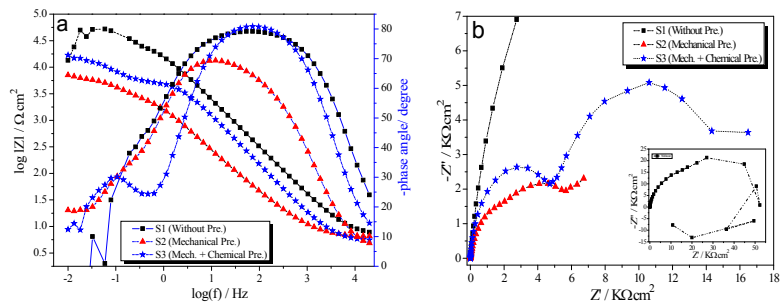
ецване в алкални разтвори (S_3), катодният ток се увеличава с един порядък, като съответните криви се припокриват.



Фиг.3.3 Катодни (a) и анодни (b) поляризационни криви с различна предварителна обработка след експониране 4 ч. на въздействието на 3.5 % NaCl.

Анодните парциални поляризационни криви на S_1 и S_3 са почти идентични и нямат пасивна област. Формата на анодната поляризационна крива S_2 е твърде различна. Нейният корозионен потенциал е изместен в отрицателна посока, поради ускоряването на анодната реакция.

Измерване на импеданса. Фиг.3.4 показва импедансните спектри в Bode и Nyquist- координати снети след двучасово експониране в корозионна среда. Фигурата потвърждава същия резултат от поляризационните измервания, а именно, че има ясна разлика между импедансните спектри на образците, претърпели различна предварителна подготовка. В допълнение, при образците с различно предварително третиране стойностите на общия импеданс (импедансен модул) при честота 10^{-2} Hz се различават. Тези разлики на импедансните спектри и в стойностите на импедансния модул са свързани със защитните свойства на оксидните филми на съответните образци.

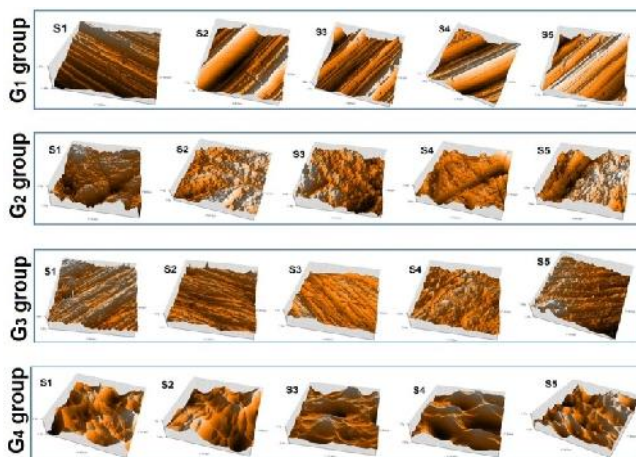


Фиг.3.4 Bode (a) и Nyquist (b) графики за AA2024 образци, при различни предварителни обработки след 2ч. експониране в разтвор от 3.5 % NaCl

10. Влияние на предварителната обработка на сплав AA2024 върху възпроизводимостта на повърхностната морфология и корозионните параметри

Подробно беше изследвана възпроизводимостта на морфологията и корозионните параметри на сплав AA2024 в разтвор от 3.5% NaCl при различни подходи на предварителна обработка.

Повърхностна морфология. Фиг.3.5 показва AFM изображения на пет образца след различен вид предварителна обработка. Ясно е, че е налице видима разлика в топографията между отделните образци във всяка група на предварително третиране.



Фиг.3.5 AFM изображения на пет образца за всяка предварително третирана група образци; обезмасляване (G_1), смилане (G_2), смилане и ецване със слаб алкален разтвор (G_3) и съответно, смилане и ецване със силен алкален разтвор (G_4).

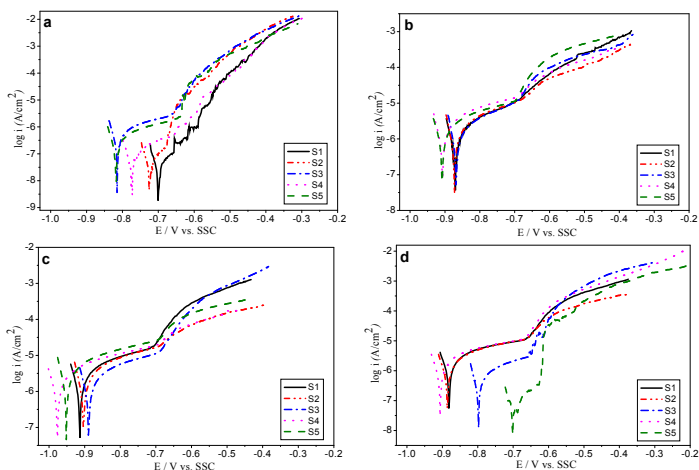
Количествена оценка беше направена върху AFM изображенията за всеки вид предварително третиране с цел да се сравни възпроизводимостната морфология на образците. На таблица 3.1 са представени числени стойности на параметрите, характеризирани повърхностната морфология.

Таблица 3.1 Средни стойности на повърхностната площ P_m , стандартното отклонение S , относителното стандартно отклонение δ и усреднената стойност на границите на достоверност ($P_m \pm CRL$) за предварително третираните образци от всяка група преди експониране в корозионна среда

Parameters	Groups of samples			
	G_1	G_2	G_3	G_4
P_m, nm	207.3	213.5	213.0	210.6
S, nm	3.39	2.02	2.25	11.08
$\delta \%$	1.64	0.95	1.06	5.26
$P_m \pm CRL$	207.3 ± 3.23	213.5 ± 1.92	213.0 ± 2.14	210.6 ± 10.54

От таблицата е ясно, че най-добра възпроизводимост е постигната за група G_2 ($\delta = 0.95$ %), а най-голямо отклонение се наблюдава за група G_4 ($\delta = 5.26$ %).

Поляризационни параметри. На фиг.3.6 са дадени анодните поляризационни криви за пет електрода от всяка група на предварително третиране след 72 часа експониране в корозионна среда. Потвърждава се, че най-голяма възпроизводимост е налице при механично третираната група G_2 . Получените данни от поляризационните измервания и от съответната статистическа обработка са представени в таблица 3.2.



Фиг.3.6 Анодни поляризационни криви на 5 електрода от всяка предварително третирана група след 72 часа и експониране в атмосфера 3.5% NaCl; а – обезмасляване (G_1), б – смилане (G_2), в – смилане и ецване със слаб алкален разтвор (G_3) и д – смилане и ецване със силен алкален разтвор при висока температура (G_4).

Таблица 3.2 Относително стандартно отклонение (δ %) на корозионните параметри за различни групи на предварително третиране след различни периоди на експониране в среда на 3.5% NaCl разтвор

Groups	t (h)	$-E_{corr}$ (V / SSC)	$-E_{pn}$ (V / SSC)	$E_{pn} - E_{corr}$ (V / SSC)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
G_1	24	3.93	1.26	65.4	60.0
	72	5.15	2.65	56.99	50.67
	144	6.50	1.90	33.0	69.0
G_2	24	3.78	0.70	13.90	19.1
	72	2.53	0.94	11.96	44.8
	144	4.35	0.63	24.27	19.5
G_3	24	9.17	1.29	43.6	12.6
	72	4.15	1.01	16.52	16.96
	144	4.77	0.71	20.7	12.7
G_4	24	10.3	1.4	62.3	50.7
	72	10.02	2.92	36.52	43
	144	9.9	8.0	28.0	41.3

Резултатите в таблица 3.2 показват, че предварителното третиране има значително влияние върху стойностите на корозионните параметри и тяхната възпроизводимост по времето на целия период на експонирането им в корозионна среда. Бе установено, че най-ниската стойност на относителното отклонение δ % на E_{corr} се наблюдава за образците от група G_2 . Относителното стандартно отклонение на поляризационното съпротивление R_p варира от най-ниски стойности за електродите от групи G_2 и G_3 ($\delta = 19.5$ % и 12.6 %) до най-големи стойности ($\delta = 69.0$ %) за електродите от група G_1 .

Измерване на импеданса. Данните в таблица 3.3 показват, че средните стойност $\bar{X}$ за импедансия модул $|Z|$ се увеличават с времето на експониране за всички групи и електроди. Това може да се обясни чрез образуването и акумулирането на корозионни продукти върху съответните електродни повърхности. Също така може да се види, че най-високата степен на възпроизводимост на стойностите на импедансия модул се постига за групи G_2 и G_3 за цялото време на експониране, което потвърждава изводите от поляризационните измервания.

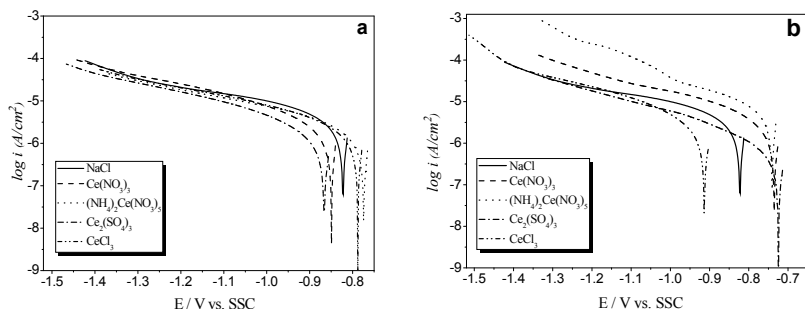
Таблица 3.3 Средни стойности $\bar{X}$ на импедансия модул $|Z|$ при 10 mHz, на стандартното отклонение S и относителното стандартно отклонение δ за електроди от съответните групи след различно време на експониране в 3.5% разтвор на NaCl.

Groups	t (h)	$\bar{X}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	S ($\Omega \text{ cm}^2$)	δ %
G_1	24	4.794	0.314	6.55
	72	5.002	0.379	7.58
	144	5.012	0.305	6.09
G_2	24	3.822	0.068	1.78
	72	4.066	0.056	1.38
	144	4.16	0.035	0.84
G_3	24	3.868	0.196	5.07
	72	4.31	0.060	1.39
	144	4.126	0.062	1.5
G_4	24	4.164	0.293	7.04
	72	4.348	0.507	11.66
	144	4.484	0.474	10.57

Интегралната оценка на възпроизводимостта на всички корозионни параметри и на импедансия модул показва, че механичното полиране група (G_2) и полирането с последваща обработка със слаби алкални разтвори група (G_3) осигуряват по-добра възпроизводимост през целия период на експониране в сравнение с другите процедури на предварителна обработка.

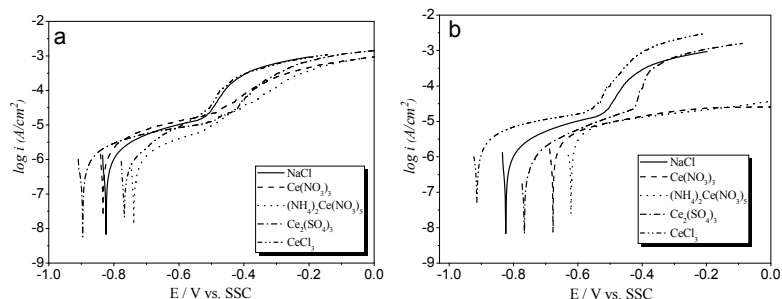
11. Ефект на инхибиране на корозията и защитен механизъм на цериеви соли

Поляризационни измервания. Катодната поляризация бе измерена след 24 часа експониране на образците в корозионна среда с различно съдържание на съответните Ce(III) соли.



Фиг.3.7 Катодни поляризационни криви на образците след 24 часа експониране в 0.01 M NaCl разтвори без и с а)- 1×10^{-5} M и (b)- 1×10^{-2} M концентрация на цериевите соли.

Фигура 3.7 показва, че положението на катодните поляризационни криви спрямо референтната крива зависи съществено от анионния състав на съответните цериеви соли, а така също и от техните концентрации. Същото се отнася и до анодните поляризационни криви (фиг. 3.8). В дисертационния труд е направен обширен коментар за механизма на инхибиране на различните цериеви соли. За количествена оценка на инхибиторната ефективност беше използвана величината поляризационно съпротивление R_p и производните величини - инхибиторна ефективност $IE\%$ и коефициент на ЗАЩИТНО ДЕЙСТВИЕ γ . В таблица 3.4 са представени стойностите на тези величини за различните Ce(III) соли в зависимост от времето на престояване на образците в съответната корозионна среда.



Фиг.3.8 Анодни поляризационни криви на образци от AA2024 след 24 ч. експониране в разтвори на 0.01 M NaCl без и със а)- 1×10^{-5} M и (b)- 1×10^{-2} M на Ce(III) соли.

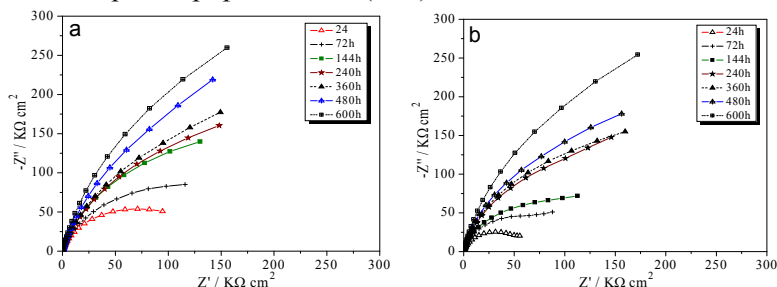
Данните в таблицата показват, че по време на целия период на експониране цериевият нитрат и цериевоамониевият нитрат се характеризират с най-високи стойности за $IE\%$ и γ в сравнение с останалите две цериеви соли.

Таблица 3.4 Стойности R_p , инхибиращ ефект $IE\%$ и коефициент на защитната активност γ за образци, след престой в разтвор 0.01 M NaCl с $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ на $Ce(III)$ соли.

Time (h)	$Ce(NO_3)_3$			$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$			$Ce_2(SO_4)_3$			$CeCl_3$		
	$R_p \cdot 10^4$	$IE\%$	γ	$R_p \cdot 10^4$	$IE\%$	γ	$R_p \cdot 10^4$	$IE\%$	γ	$R_p \cdot 10^4$	$IE\%$	γ
24	14.2	91.7	12	6.60	82.3	5.6	20.7	94.3	17.7	5.10	77.1	4.4
72	21.8	94.6	18.6	13.4	91.3	11.5	18.3	93.6	15.6	6.00	80.5	5.1
144	29.3	96.0	25	17.9	93.5	15.3	13.7	91.5	11.7	6.60	82.3	5.6
240	36.8	96.8	31.5	31.6	96.3	27.4	16.7	93.0	14.3	9.70	87.9	8.3
360	39.4	97.0	33.7	33.8	96.5	28.9	17.4	93.3	14.9	10.7	89.1	9.1
480	43.1	97.3	36.8	35.6	96.7	30.4	17.6	93.4	15.0	18.3	93.6	15.6
600	46.4	97.5	39.7	43.2	97.3	37.0	19.35	93.9	16.5	29.7	95.9	25.4

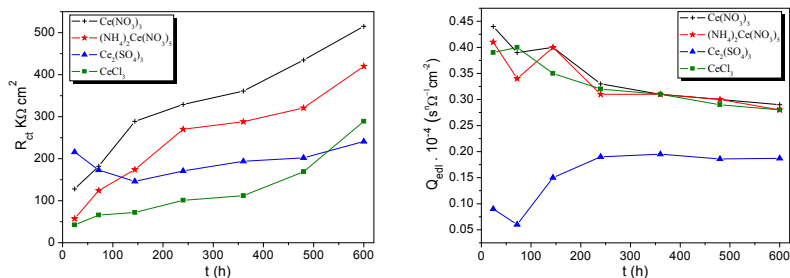
По време на целия период на експониране най-ниски стойности за $IE\%$ и γ се установяват за цериевият хлорид.

Измерване на импеданса. Установи се, че по време на експонирането радиусите на полуокръжностите постоянно се увеличават (фиг.3.9). Тяхното увеличение е резултат на нарастване на съпротивлението R_{ct} на границата метал/разтвор. Единствено изключение е регистрирано за $Ce_2(SO_4)_3$.



Фиг. 3.9 Nyquist графики на образци след експониране в разтвори 0.01 M NaCl , съдържащи 10^{-3} M $Ce(III)$ - нитрат- (а) и (в)- съответно амониев нитрат

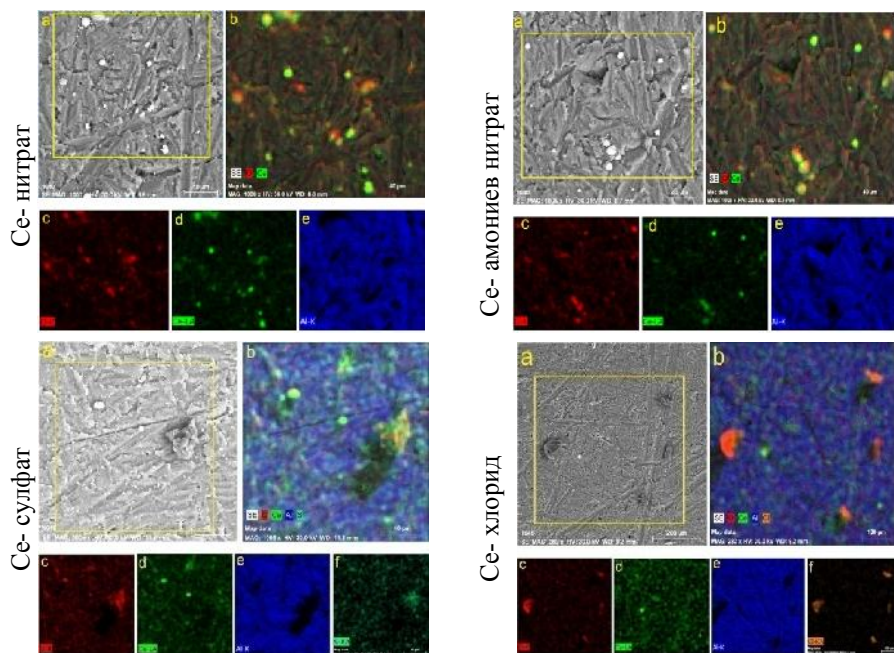
За количествено интерпретиране на данните от импедансните измервания бе проведено структурно импедасно моделиране с помощта на подходящо подбрани еквивалентни схеми. На фигура 3.10 са представени графично стойностите на импедансните параметри R_{ct} (съпротивление на границата метал/разтвор) и Q_{dl} (капацитет на двоен електричен слой) и тяхното развитие с времето на престояване на образците в корозионната среда.



Фиг. 3.10. Развитие на съпротивлението R_{ct} и капацитета Q_{edl} в рамките на времето на експониране за образци в моделна корозионна среда за съответните соли на Ce(III).

Величини R_{ct} и Q_{dl} са в пряка зависимост от инхибиращия ефект на цериевите соли. От фигурата става ясно, че по отношение на инхибиращия ефект срещу корозия на сплав AA2024, съответните цериеви соли могат да бъдат подредени в следната последователност: $Ce(NO_3)_3 > (NH_4)_2Ce(NO_3)_6 > Ce_2(SO_4)_3 > CeCl_3$.

Повърхностна морфология. Бяха проведени SEM - фотографии и допълнителен качествен елементен анализ на образците след потапяне в Ce (III) солевите разтвори.



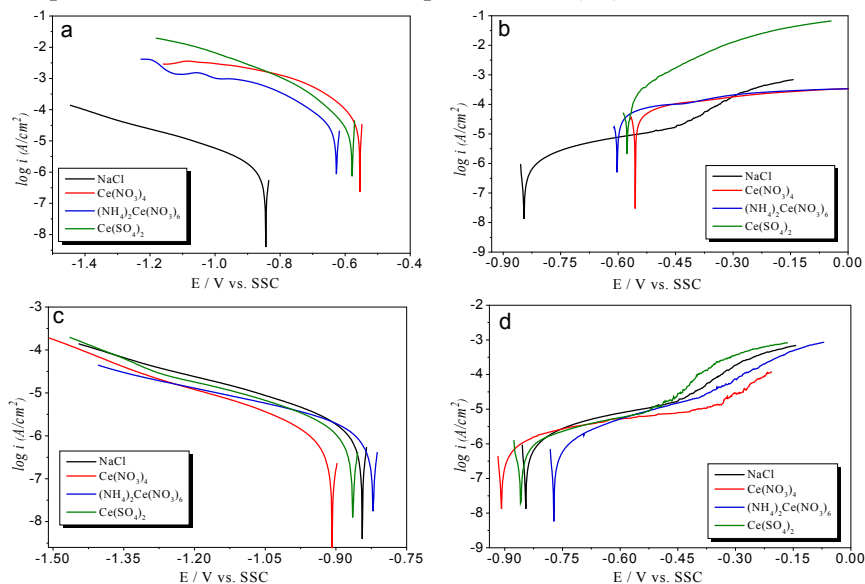
Фиг.3.11 SEM снимки (а) за образец от сплавта AA2024 след 600 ч. Третирани в среда на съответните цериеви соли и данни за разпределението на елементите (b-f).

Сравняването на SEM- изображенията на фигура 3.11 (позиции а) показва, че за образците експонирани в среда от цериев нитрат и цериевоамониев нитрат питинги не се наблюдават. В случая на цериев сулфат се наблюдават както питинги, така и отлагания от корозионни продукти.

Установи се, че в случаите на цериев нитрат и цериевоамониев нитрат се образуват два вида отлагания. Единият вид се състои от цериеви преципитати, които се отлагат на катодните участъци от повърхността на сплавта, а другият вид се формира на местата с киселинен питинг. В случай на цериев суфат и хлорид, вторият вид отлагания не се образуват. SEM и EDX анализите потвърждават, че редът на инхибиращия ефект на цериевите (III) соли е, както следва: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 > (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5 > \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{CeCl}_3$.

12. Корозионно инхибираща ефективност и защитен механизъм на Ce(IV) соли

Поляризационни измервания. На Фиг.3.12 са представени катодните и анодните поляризационни криви снети след 24 часа експониране на образците в 0.01M NaCl корозионен разтвор, съдържащ ниска и висока концентрация на Ce(IV) соли.



Фиг.3.12 Катодни и анодни поляризационни криви на образци след 24ч. експониране в 0.01M NaCl разтвор при концентрация на Ce(IV) соли (a, b)- 10^{-2} M and (c, d)- 10^{-3} M.

Фигурата показва, че при високи концентрации на Ce(IV) соли (Фиг. 3.12-а), плътността на катодния ток, е почти 3 пъти по-голяма от тази на сравнителната крива. При тази концентрация Ce(IV) йони стимулират катодна реакция и следователно те ускоряват целия корозионен процес. Това поведение, също така, рефлектира върху анодните поляризационни криви (Фиг. 3.12-б). Тези анодни криви са гладки и върху тях не може да бъде открит рязък скок на плътността на тока. Налице е равномерна корозия, която се появява като резултат от по-високата киселинност на разтворите на Ce(IV) при по-високи концентрации.

С намаляването концентрацията на Ce(IV) соли (Фиг.3.12 c-d), рН на средата се увеличава и съответните криви за плътността на тока се приближават до референтната крива. Сравняването между тези криви показва, че Ce(IV) нитрат и Ce(IV) амониевия нитрат проявяват слаб инхибиращ ефект по отношение на корозията в сравнение с Ce(IV) сулфат.

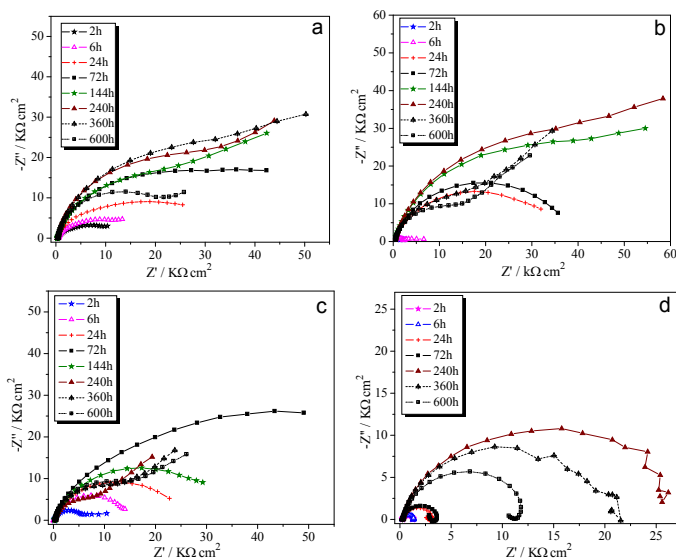
С цел изследване влиянието на времето на експониране върху инхибиращата способност, бяха измерени стойностите на R_p на Ce(IV) соли при ниски концентрации (5×10^{-5} M), за различни периоди на третиране. Получените данни са представени в таблица 3.5.

Таблица 3.5 Стойности на R_p като функция от времето за алумиеви образци, третирани в 0.01 M NaCl разтвори, съдържащи 5×10^{-5} M от съответните цериеви соли.

Цериева сол	$R_p, 10^4 (\Omega \cdot \text{cm}^2)$ при различно време на експониране							
	2	6	24	72	144	240	360	600(h)
$\text{Ce(NO}_3)_4$	0.36	0.82	3.50	4.62	7.10	9.50	6.50	4.12
$(\text{NH}_4)_2\text{Ce(NO}_3)_6$	0.62	0.72	1.60	3.50	3.04	4.00	4.20	4.10
$\text{Ce(SO}_4)_2$	0.09	0.10	0.25	0.91	0.132	2.80	1.78	1.18

Таблицата представя стойностите на R_p , които илюстрират непрекъснато увеличение с времето на експониране, чиито стойности значително се различават за отделните Ce(IV) соли. Най-високата стойност принадлежи на $\text{Ce(NO}_3)_4$, докато $\text{Ce(SO}_4)_2$ притежава най-ниски стойности. Данните от таблицата потвърждават влиянието на анионните части на съответните Ce(IV) соли върху корозията на алумиевата сплав AA2024.

Импедансни измервания. На фиг.3.13 са показани импедансните спектри след различно време на третиране на образците в разтвори от Ce(IV) соли.



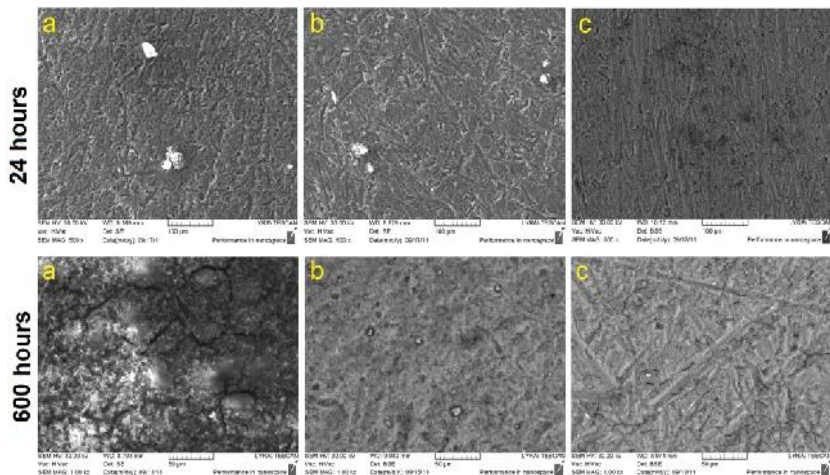
Фиг.3.13 Nyquist графики при различно време на експониране на образци, изложени на въздействието на разтвор 0.01 M NaCl без (а) и с 5×10^{-5} M съдържание на Ce (IV) – нитрат (b), Ce (IV) - амониев нитрат (c), и Ce (IV) - сулфат (d).

Фигурата показва, че с увеличаването на времето на експониране радиусите на капацитивните полукръгове постепенно се увеличават за всички Ce(IV) соли. Това увеличаване е по характерно за Ce(IV) нитрат и Ce(IV)амониевия нитрат в сравнение с Ce(IV) сулфат и сравнителния разтвор. Резултатът от импедансните измервания потвърждава факта, получен при поляризационните измервания. Той несъмнено доказва, че анионната компонента на съответната Ce(IV) сол, оказва съществено влияние върху върху поведението на тези соли спрямо корозията на алумиевата сплав AA2024.

Повърхностна морфология. SEM снимките представени на Фиг. 3.14 са направени за образци при различно време на експониране в разтвори на съответните Ce (IV) соли.

Фигурата показва, че при малко време на експониране отделни отлагания от цериеви преципитати се образуват в случаите на Ce(IV) нитрат и амониев нитрат. При Ce(IV) сулфат се образуват голям брой питнгови ями, заедно с протичане на равномерна корозионна атака. При по-дълго време на експониране (600ч.), се образува дериватен слой на повърхността на образците. Този слой е съставен от корозионни продукти в случаите на Ce(IV)- амониев нитрат и сулфат, докато в случая на Ce(IV) нитрат слой е съставен от смес на цериеви преципитати и корозионни продукти. Може би, този факт е вероятната

причина за по-високия инхибиращ ефект на тази сол (Ce(IV) нитрат) в сравнение с други две соли (Ce(IV) – амониев нитрат и сулфат).



Фиг.3.14 SEM снимки на образци след 24 и 600 часа на експониране в разтвор на 0.01 M NaCl с 5×10^{-5} M of Ce(IV)-нитрат (a), амониев нитрат (b), и сулфатни (c) соли.

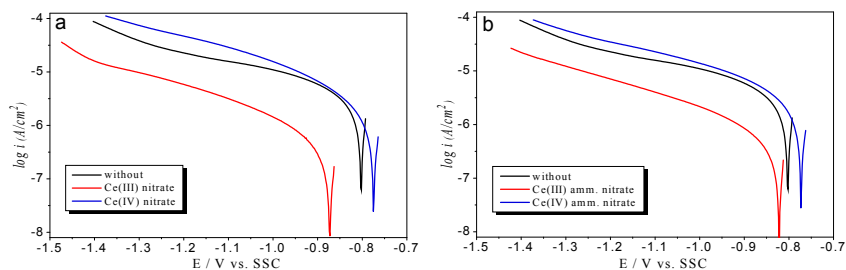
Анализирайки всички резултати от поляризацията, импеданса и морфологията, се установи, че Ce(IV) притежава общ по-слаб инхибиращ ефект. Редът на инхибиращия ефект на Ce(IV)-солите може да се представи, съответно $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 > (\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6 > \text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

13. Сравнение на инхибиращата ефективност на Ce(III) и Ce(IV) солите

Сравняването на инхибиращия ефект на катионите на Ce(III) и Ce(IV) соли с нитратна и амониево-нитратна анионна компонента се направи за ниски концентрации, тъй като поведението на Ce(III) и Ce(IV) соли бе идентично при едни и същи условия.

Поляризационни измервания. На фиг.3.15 са показани катодните поляризационни криви, снети в корозионна среда от Ce(III) и Ce(IV) нитрати и Ce(III) и Ce(IV)-амониеви нитрати с еднаква концентрация на солите и едно и също време на експониране.

От фигурата се вижда, че катодните токове на солите Ce(III) са с по-ниски стойности от тези на Ce(IV) соли. Освен това, има ясно отместване на корозионния потенциал към по-отрицателни катодни стойности за Ce(III) йоните в сравнение с йоните на Ce(IV). Стойностите на IE% за солите Ce(III) и Ce(IV), в зависимост от времето на експониране, изчислени като се използват стойностите на R_p от поляризационните криви, са представени в Таблица 3. 6.



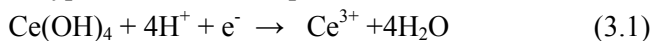
Фиг.3.15 Катодни поляризационни криви на образците след 24ч. експониране в 0.01 M NaCl среда и 5×10^{-5} M на Ce(III) и Ce(IV)–нитрати (a) и амониево- нитратни (b) соли.

Таблица 3.6 Стойности на инхибиращия ефект IE% като функция от времето на третиране в 0.01 M NaCl разтвори с концентрация 5×10^{-5} M на Ce(III) и Ce(IV)-соли.

Цериева сол	Време (h)							
	2	6	24	72	144	240	360	600
Ce(IV) нитрат	-225*	-42.6*	66.6	74.7	83.5	87.7	82.0	71.6
Ce(III) нитрат	75.6	77.1	79.9	86.7	93.8	94.9	96.0	97.4
Ce(IV) ам.нитрат	-88.7*	-62.5*	26.8	66.5	61.5	70.7	72.1	71.4
Ce(III) ам.нитрат	35.7	49.6	78.3	84.3	91.0	94.2	95.7	97.3

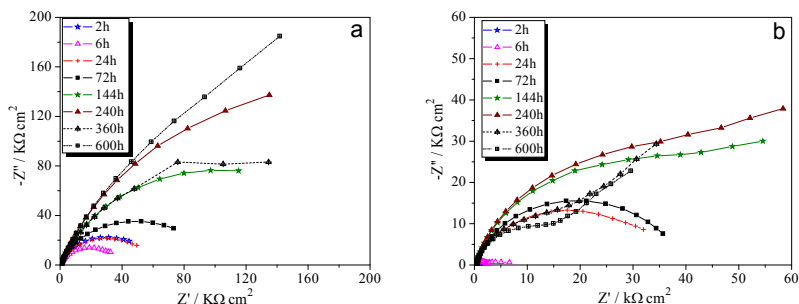
* - означава активатор на корозията.

Данните от таблица 3.6 потвърждават, че инхибиращият ефект на Ce(III) нитрат и Ce(III) амониевия нитрат са по-високи от тези на Ce (IV), не само след 24 часа, но и за целия период на експониране. Тази разлика, в инхибиращия ефект на различните цериеви соли се дължи на способността на Ce(IV) солите да се хидролизират при което се получават силно кисели разтвори, в които спрегнатата катодна реакция на редукция на кислорода се променя. В такива разтвори корозията протича с водородна деполяризация. Освен това съгласно диаграмата на Пурбе е възможна и реакцията 3.1



Тази паралелна катодна реакция оказва допълнителен ефект върху съответните катодни процеси, като благоприятства корозията на сплавта. В разтворите на Ce(III) соли тази допълнителна катодна реакция липсва.

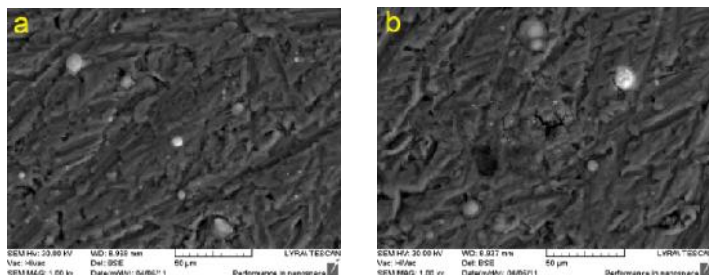
Импедансни измервания. С цел сравняване на влиянието на времето на експониране върху инхибиращия ефект на Ce(III) и Ce(IV) йоните измерванията на импеданса се извършиха при една и съща концентрация (5×10^{-5} M) на техните нитратни соли (Фиг. 3.16). При този експеримент и двете цериеви соли имат идентично поведение.



Фиг. 3.16 Nyquist графики като функция от времето на експониране за образци, потопени в 0.01M NaCl, съдържащ 5×10^{-5} M на: а- Ce(III) и б- Ce(IV) нитрати.

От фигурата се вижда, че с увеличаването времето на експониране значително се увеличава капацитивният радиус на полу-кръговете, в случаите на Ce(III) йони повече в сравнение с Ce(IV) йони, при еднаква продължителност на експониране. Това поведение илюстрира по-добрата способност за инхибиране на Ce(III) йоните. Този факт се дължи на цериевите преципитати, които блокират ефективно всички катодни активни центрове, в случая на добавянето на Ce(III) соли. При наличието на Ce(IV) йони, протичането на реакция 3.1 намалява вероятността за отлагане на цериеви преципитати.

Повърхностна морфология. Фиг.3.17 илюстрира повърхностната морфология на образците след 72ч. третиране в среда от Ce(III) и Ce(IV) амониеви нитрати.

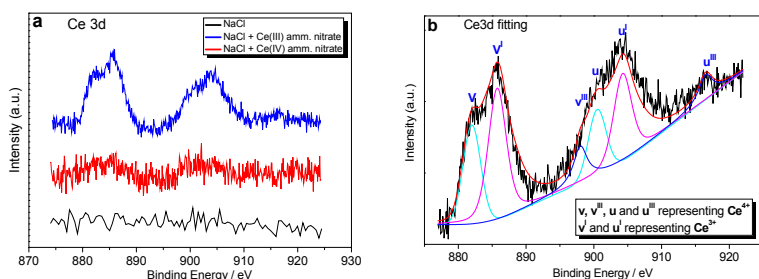


Фиг. 3.17 SEM снимки на образец след 72 часа експониране в разтвор 0.01M NaCl, с 5×10^{-5} M концентрация на а-Ce(III)- и б- Ce(IV)- амониеви нитрати.

Сравняването на микроскопските снимки в присъствието на Ce (III) и Ce (IV) соли показва, че образуваните цериеви преципитати покриват всички места на питингова корозия, когато прилагаме Ce(III) соли за инхибиране. При използване на Ce(IV) соли е видно, че не всички места на питингова корозия са блокирани от отлагания. Освен

локални отлагания на цериеви производни, също се наблюдава наличие на точкови питинги и белези на интергрануларна корозия.

Повърхностен състав. Резултатите от XPS анализите на образците след експониране в корозионна среда с или без Ce(III) и Ce(IV) йони потвърждават горните наблюдения. На фиг.3.18-а е направено сравнение на Ce3d- спектрите за образци от Al-сплав, съответно третиран с или без инхибитори. От фигурата е видно, че се регистрират два ясно разграничими пика на принос от Ce(III) йони с определено по-голяма площ, при сравнение със спектрите получени при третиране с Ce(IV) йони и от експеримент с празна проба.



Фиг. 3.18 XPS спектри на Ce3d след три дена престой в 0.01 M NaCl с 5×10^{-5} M концентрация на инхибиторите- (а), и крива след деконволуция на XPS Ce3d спектъра на Ce(III)амониев нитрат - (b).

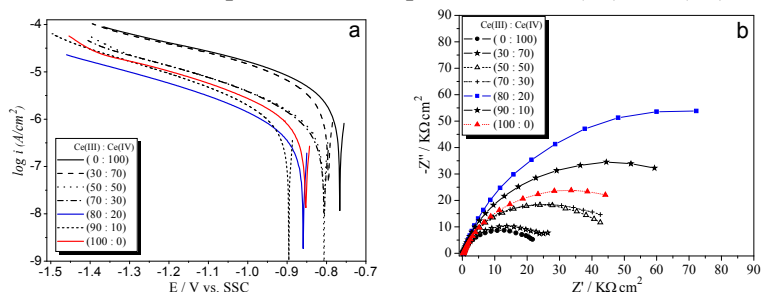
Анализът на XPS спектрите (Фиг. 3.18-b) показва, че в депозитите се образува смес от Ce^{3+} и Ce^{4+} , когато се използват Ce(III) йони за инхибиране на сплавта. При инхибиране с Ce(IV) йони спектрите показват, че на повърхността се регистрира само Ce^{3+} окислителен продукт. Следователно, образуваните съответно пресипитати в случая на Ce(III) соли ще бъдат по-стабилни в сравнение с тези, образувани в случая на Ce(IV) соли.

14. Синергичен инхибиторен ефект на Ce(III) и Ce(IV) соли

С цел да се установи дали има или липсва синергичен ефект между Ce(III) и Ce(IV) йони, бяха подготвени разтвори от 0.01M NaCl, с 5×10^{-5} M от $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, както и смеси от двата вида.

Бяха направени следните разтвори в съотношение: Ce(III)/Ce(IV) = 0 : 100; 30 : 70; 50 : 50; 70 : 30; 80 : 20; 90 : 10 и 100 : 0, (в тегл.%). За прецизност бяха приложени три подхода на измерванията.

Резултатите от поляризационните измервания след 24 часа експониране на образци от AA2024 в горните смеси са представени на фиг.3.19-а. Фигурата показва, че при определена стойност на потенциала, плътността на тока на катодните поляризационни криви е по-голяма за смеси с различно съдържание на Ce(III) / Ce(IV).



Фиг. 3.19 Катодни поляризационни криви-(а) и (б)- графики Nyquist, след 24 ч.

Експониране на образците в разтвори от 0.01M NaCl с 5×10^{-5} M на $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ както и смеси на двата нитрата.

Най-високите стойности на плътността на катодния ток принадлежат на чист $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$. Тези плътности на тока намаляват с промяна съдържанието на $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, като се достига минимална плътност на тока за смес от Ce(III)/Ce(IV) равна на 80:20. Това поведение се демонстрира и на фиг. 3.19- b, където са показани Nyquist-импедансните спектри, снети 24 часа след експонирането на сплавните образци в смеси от Ce(III) и Ce(IV) йони с различно съдържание, така и индивидуално. Фиг. 3.19-b ясно показва, че най-големият радиус на капацитативния полукръг (най-високите стойности на съпротивлението) принадлежат на спектри със смес от Ce(III):Ce(IV) в съотношение 80:20.

За провеждане на количествена оценка на синергичния ефект бе измерено поляризационното съпротивление R_p , от поляризационните криви (получено при $\text{OCP} \pm 0.03$ V) на третираните образци. На базата на получените R_p стойности, също бе изчислен и инхибиращият ефект

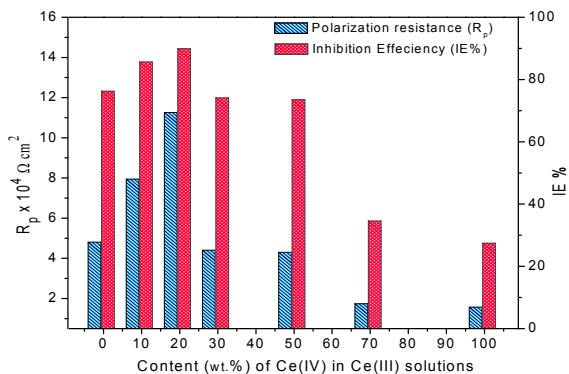
(IE%) на тези смеси. Таблица 3.7 сумира данните за R_p и IE% , получени за различните Ce(III) до Ce(IV) смеси.

Таблица 3.7 R_p и IE% стойности за АА2024 образци след 24ч. експониране в смеси с различно съдържание на Ce(III) към Ce(IV) .

Ce(III):Ce(IV)	pH		$R_p \cdot 10^4$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	IE%
	начално	крайно		
0 : 100	3.95	4.55	1.57	27.5
30 : 70	4.20	5.17	1.74	34.5
50 : 50	4.30	5.60	4.30	73.5
70 : 30	4.40	5.21	4.40	74.1
80 : 20	4.50	5.65	11.26	89.9
90 : 10	5.00	6.14	7.94	85.7
100 : 0	5.95	6.20	4.80	76.3

Установява се, че най-високите стойности на R_p и IE% са измерени за смеси от Ce(III):Ce(IV) йони, в съотношение 80:20 тегл.%.

За по добра илюстрация и интерпретация на получените резултати от изследваните смеси, данните за R_p и IE% от Таблица 3.7. са представени на хистограмата на Фигура 3.20.



Фиг. 3.20 Зависимост на R_p и IE% за изследваните Ce(III):Ce(IV) смеси.

Както може да се види от фигурата, максималната стойност на R_p е постигната при смеси от Ce(III) към Ce(IV) в съотношение 80:20т. %.

Получената стойност ($11.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$) при това съотношение е три пъти по-висока от тази, за чист $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и седем пъти по-висока от тази, за чист $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$. Освен това инхибиторният ефект IE% на тази смес (80% Ce(III) : 20% Ce(IV)) е $\text{IE} \approx 90\%$ и е най- високата измерена стойност, сравнена със стойностите на отделните Ce(III)- и Ce(IV)- разтвори и техните смеси.

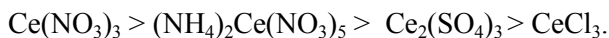
Глава IV. Изводи и научни приноси

15. Изводи

1. Методът за предварителна повърхностна обработка на образците, оказва значителното влияние върху характера на корозията.
2. Оценката на възпроизводимостта и точността на повърхностната топология, импедансните модули и корозионните параметри показва, че Показано е, че механичното полиране е най-подходящия и надежден метод за предварителна повърхностна обработка за сплав AA2024, т.к. .
- 3 След проведените системни сравнителни измервания на инхибиращо въздействие на цериевите соли по отношение на корозията за сплав AA2024, бе установено, че:

3.1 Налице е силно влияние на анионната част върху инхибиращия ефект и защитния механизъм на Ce(III)- и на Ce(IV)- соли.

3.2 Редът на намаляване на инхибиращата активност на изследваните Ce(III) соли е съответно:



3.3 Оптималната концентрация на изследваните цериеви (III) соли съответства на концентрационно ниво от 1×10^{-3} М.

3.4 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_5$ реагират като смесени инхибитори, те инхибират както анодните, така и катодните продукти на корозионния процес.

3.5 Налице са два различни процеса на питингообразуване. Първият протича на местата от повърхността на сплавта, в които са разположени интерметални частици, а вторият – на местата с дефекти на естествения повърхностен оксиден слой.

3.6 Ce(III) йони показват по-висок инхибиращ ефект в сравнение с Ce(IV) йони, при идентични експериментални условия - pH, концентрация на разтворите и време на експониране.

- 3.7 Влошаващият ефект на солите Ce(IV) върху инхибирането на корозията на сплав AA2024 се влияе от силния киселинен характер на техните разтвори, а така също и от допълнителната редукция на Ce(IV) солите към по-ниско валентно състояние.
- 3.8 Съществува синергичен ефект на инхибиране на корозията за смес от Ce(III) и Ce(IV) нитрати, като най-добар ефект се постига при съотношение съответно от 80 до 20 (тегл.%).
4. Системните сравнителни изследвания на инхибиращо корозията действие на цериевите соли върху сплав AA2024 показват, че всяка една от изследваните цериеви соли има различаващо се специфично действие. Изследваните соли не са еквивалентни една на друга като източници на цериеви йони. Цериевите соли показват разлики по отношение на множество параметри, като например: инхибиращ ефект $\text{IE\%}$, издържливост на инхибиращо действие и даже инхибиращ механизъм. Установи се, че инхибиторът с най-добра противокорозионна способност за сплав AA2024 е цериевият нитрат.

16. Научни приноси

1. Установи се, че процедурата, която се прилага за предварителната повърхностна обработка, притежава ключово значение по отношение параметрите на корозионния процес. Механичното полиране се оказва най-подходящото първоначално третиране за сплавта AA2024, при което впоследствие корозионният процес дава най-малко отклонение. Доказа се, че при тази предварителна обработка корозионните параметри, като E_{corr} , E_{pit} и R_p показват най-висока възпроизводимост.
2. Демонстрира се, че при еднакви експериментални условия $Ce(III)$ солите проявяват по-висока инхибираща способност в сравнение с тази на $Ce(IV)$ солите при един и същ анионен състав.
3. Установи се, че анионната съставна част на цериевите соли оказва съществено влияние върху механизма на инхибиране. По отношение на своя инхибиторен ефект солите на $Ce(III)$ йоните се подреждат, както следва:
$$Ce(NO_3)_3 > (NH_4)_2Ce(NO_3)_5 > Ce_2(SO_4)_3 > CeCl_3.$$
4. Доказва се, че най-добър инхибиторен ефект проявяват разтворите на $Ce(NO_3)_3$ и $(NH_4)_2Ce(NO_3)_5$.
5. Установява се, че има два напълно различни вида на питинги. Първият се проявява в участъците от повърхността на сплавта, на които са разположени интерметални частици, докато вторият се дължи на дефекти на оксидния повърхностен слой.
6. За първи път се установява, че при смеси от $Ce(NO_3)_3$ и $Ce(NO_3)_4$ в тегловно съотношение 80:20 % се регистрира ясно изразен синергичен ефект при инхибиране на корозията на алуминиева сплав AA2024.
7. Числените стойности на R_{ct} и C_{dl} , характеризиращи двойния електрчен слой бяха проследени за всички изследвани цериеви соли в продължение на 600 часа.

17. Публикации и конференции

List of publications

- [1]. E. Matter, S. Kozhukharov, M. Machkova and V. Kozhukharov, Influence of the interactions between the corrosion inhibitor and nanocontainers over the corrosion protective capability of hybrid nano-composite pre-treatments, *Proceeds. Ruse Union of Scientists, Ruse University* 48 (2009) 19-23.
- [2]. Emad Matter and Stephan Kozhukharov, Correlation between preliminary pretreatments and the behaviour of AA2024 - aluminium alloy in 3.5% NaCl model corrosive medium, *Proceeds. Ruse University* 49, (2010), 14-19.
- [3]. Stephan Kozhukharov and Emad Matter, Comparative evaluation over self-healing effect of hybrid nano-composite pre-treatments, *Proceeds. First International Conference on Materials for Energy 4 - 8 July (2010) Karlsruhe (Germany)* B 966-968.
- [4]. E.A. Matter, S.V. Kozhukharov and M.S. Machkova, "Effect of the preliminary treatments of AA2024 aluminium alloy on the superficial morphology and the corrosion behaviour in chloride solution", *Bulgarian Chemical Communications* 43 (1) (2011) 23-30.
- [5]. E.A. Matter and S. Kozhukharov, Assessment of the self healing abilities of hybrid nano-composite pre-treatments with artificial defects in chloride solution, *Nanosci-Nanotech.* 11 (2011) 72-75.
- [6]. E.A. Matter, S. Kozhukharov, A. Gyzova, M. Machkova, V. Kozhukharov AA2024 corrosion protection by hybrid coatings incorporated with Ce(III) and Ce(IV) inhibitors *Univ. Chem. Technol. Met.* (2011). (In press)
- [7]. E.A. Matter, S. Kozhukharov and M. Machkova, SEM & EDS determination of the impact of inhibitor containing corrosive media over the AA2024 superficial morphology *Annual Proceeds of "Angel Kounchev" Ruse University*, 50 (2011) 60-64.
- [8]. E.A. Matter, S. Kozhukharov, M. Machkova and V. Kozhukharov, Electrochemical studies on the corrosion inhibition of AA2024 aluminium alloy by rare earth ammonium nitrates in 3.5 % NaCl solutions, *Materials and Corrosion*, 2011, 62, No. 9999, DOI: 10.1002/maco.201106349.
- [9]. E.A. Matter, S. Kozhukharov, M. Machkova and V. Kozhukharov, Reproducibility of the corrosion parameters for AA2024 aluminium

alloy in chloride solution at different preliminary treatments, Corrosion Science (2011). (In press)

- [10]. E.A. Matter, S. Kozhukharov, M. Machkova and V. Kozhukharov, Comparison between the inhibition efficiencies of Ce(III)/Ce(IV) ammonium nitrates against corrosion of AA2024 aluminium alloy in low concentrated chloride medium, Corrosion Science, (2011). (In press)

List of conferences

International conferences:

- [1]. First International Conference on Materials for energy, 4 - 8 July, 2010, Karlsruhe, Germany.
- [2]. 9th European Symposium on Electrochemical Engineering, (9th ESEE)", 19-23 June, 2011, Chania, Crete, Greece.

National conferences:

- [3]. Annual conference for Chemical technologies, Biotechnologies, and Food technologies, 2009, University of Ruse, Razgrad, Bulgaria.
- [4]. Sofia Electrochemical Days, Bulgarian Academy of the Sciences, May 11-13, 2010, Sofia, Bulgaria (Award certificate 2-nd place).
- [5]. 12th International Workshop NANOSCIENCE & NANOTECHNOLOGY, Technical University, 26-27 November, 2010, Varna, Bulgaria.
- [6]. Annual Conference of Ruse University, 2010, Razgrad, Bulgaria.
- [7]. Annual Conference of Young Scientists, 2010", University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria.
- [8]. Fifth Balkan Conference on Glass Science & Technology and 17th - Conference on Glass and Ceramics, 25 – 29 September, 2011, Nessebar, Bulgaria.
- [9]. Annual Conference of Young Scientists 2011", University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria.
- [10]. Annual Conference of Ruse University, 4-5 November, 2011, Razgrad, Bulgaria.

Получени награди: Удостоверение за получена 2-ра награда от наградените най-добри 3 статии, представени по време на Конференцията „Софийски електрохимични дни“- БАН, 11-13 Май 2010, София, България.