

И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое поведение, анодная поляризация, ток и потенциал коррозии, наноразмерные прекурсоры.

Электрохимическими методами исследовано анодное и коррозионное поведение алюминия (99,5%) в щелочных растворах, содержащих ионы NO_3^- , различного состава и концентрации. Изучено влияние добавок щелочи и нитратсодержащей соли на анодную поляризацию и коррозионные характеристики алюминиевого электрода.

Keywords: aluminium, electrochemical behavior, anodic polarization, current and corrosion potential, nanosized precursors.

The anodic and corrosion behavior of aluminium (99,5%) in alkaline solutions, containing NO_3^- anions, of different composition and concentration with using electrochemical methods has been investigated. The influence of alkaline and nitrat salt additions on the anodic polarization and corrosion characteristics of aluminum electrode has been also studied.

Введение

Влияние нитрат-ионов на электрохимическое и коррозионное поведение алюминия изучалось в ряде работ [1-4]. В частности, в работе [2] проведены исследования по влиянию нитратов на анодную поляризацию алюминиевого электрода в щелочной среде. Анализ полученных результатов выявил следующие моменты: 1) предельная плотность тока анодного окисления алюминия растет с увеличением концентрации щелочи и мало зависит от количества нитрат-ионов в растворе; 2) с увеличением концентрации соли наблюдается тенденция к уменьшению тока в пассивной области; 3) зафиксирована значительная протяженность области пассивного состояния алюминия.

Данные, полученные в работе [4], позволили установить аналогию в анодном поведении алюминия в нейтральных водных средах, содержащих SO_4^{2-} и NO_3^- -ионы. Но, в отличие от сульфатных растворов, в растворах KNO_3 с ростом концентрации соли потенциал свободной коррозии сдвигается в сторону более отрицательных значений.

Таким образом, влияние нитрат-ионов на электрохимическое поведение алюминиевого электрода носит двойственный характер: с одной стороны ион NO_3^- является активирующим анионом [1-2,5], но в тоже время, благодаря достаточно протяженной области пассивного состояния, которая доходит в нитратных растворах до значительно более высоких значений потенциалов, чем в хлоридных [2,4,6-8], добавки нитратов можно использовать в качестве ингибиторов коррозии [2].

Следует отметить, что, экспериментальных данных по влиянию кислотности, состава и концентрации нитратсодержащих электролитов на электрохимические и коррозионные характеристики алюминия явно не достаточно, прежде всего, по той причине, что они получены для относительно концентрированных растворов и в узком диапазоне концентраций.

В данной работе, которая является продолжением цикла исследований анодного и коррозионного поведения алюминиевого электрода в

растворах, содержащих ионы NO_3^- [9-10], получены новые экспериментальные данные по влиянию состава и концентрации нитратсодержащих растворов на механизм анодной поляризации и электрохимические характеристики алюминиевого электрода.

Результаты данной работы представляют несомненный интерес для исследования коррозии алюминия, а также для разработки резервных химических источников тока с алюминиевым анодом. Кроме того, подобная информация может быть весьма полезной при разработке технологии получения устойчивых гидроксидных и оксидных соединений алюминия как наноразмерных прекурсоров различных конструкционных и функциональных металлокерамических и керметных материалов.

Экспериментальная часть

Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью смещения потенциала 2 мВ/с при полном погружении плоских (1,5x4,5см) образцов из алюминия А5 (99,5%) с рабочей поверхностью 1 см² (остальную поверхность изолировали коррозионно-стойкой эмалью ЭП-773) в естественно аэрируемый солевой раствор.

Электрохимические измерения, а также подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, подробно изложенным в предыдущих работах [9-10].

По результатам поляризационных измерений методами экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых и поляризационного сопротивления определяли и рассчитывали параметры коррозионного процесса – потенциал и плотность тока коррозии, а также поляризационное сопротивление.

Результаты и их обсуждение

В предыдущих работах [9-10] было показано, что в водных растворах нитратов (NaNO_3 , KNO_3) увеличение содержания соли оказывает влияние на значения тока в пассивной области в меньшей

степени, чем в хлоридсодержащих растворах. Если в растворах хлоридов прослеживается четкая тенденция к росту тока при увеличении концентрации Cl^- -ионов [8,11], то в растворах нитратов наблюдается противоположная картина – уменьшение тока в области пассивности с ростом содержания NO_3^- -ионов [9-10]. Но с другой стороны увеличение концентрации нитратного раствора (особенно это характерно для KNO_3) приводит к уменьшению протяженности области пассивности, сдвигая потенциал активации в сторону менее положительных значений [9-10].

Влияние добавок щелочи (NaOH) в исследуемые растворы NaNO_3 и KNO_3 [9-10] изменяет характер анодной поляризации алюминия – с увеличением щелочной добавки возрастает плотность тока в пассивной области и протяженность этой области. Для получения полной картины в настоящей работе провели дополнительные исследования по влиянию природы и концентрации щелочной добавки в солевых нитратсодержащих растворах на электрохимические и коррозионные характеристики алюминия.

Влияние добавок щелочи KOH на анодную поляризацию алюминиевого электрода в растворах KNO_3 представлено на рис.1. Приведенные экспериментальные данные (рис.1) аналогичны результатам, полученным нами ранее при добавлении NaOH (10^{-2} – $1,0$ моль/л) в солевые растворы натратов фиксированной концентрации ($1,0$ моль/л) – NaNO_3 [9] и KNO_3 [10].

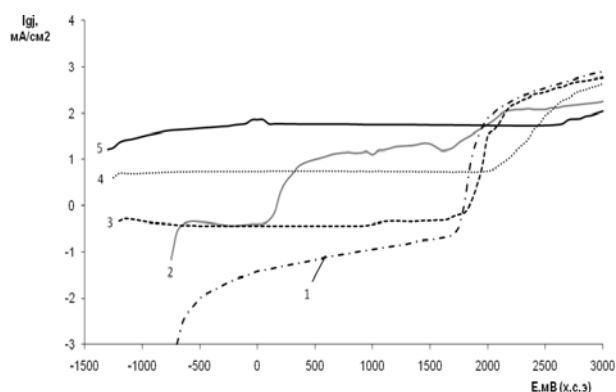


Рис. 1 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе KNO_3 ($1,0$ моль/л) с разным содержанием KOH , моль/л: 1 - 0 ($\text{pH}^* 6,66$ - $5,83$); 2 - 10^{-3} ($\text{pH} 11,31$ - $10,42$); 3 - 10^{-2} ($\text{pH} 11,86$ - $10,78$); 4 - 10^{-1} ($\text{pH} 12,82$ - $11,93$); 5 - 1 ($\text{pH} 13,71$ - $13,7$)

*Первое значение pH – до анодной поляризации, второе – после снятия анодной поляризационной кривой

При малом содержании KOH (10^{-3} моль/л – кривая 2 на рис.1) вольтамперная характеристика алюминиевого электрода идентична кривой, полученной в чистом растворе KNO_3 (кривая 1 на рис.1), но значения тока в пассивной области в растворе с добавкой щелочи значительно выше, чем в растворе KNO_3 без добавки (кривые 1,2 на рис.1). Дальнейшее увеличение концентрации щелочи (кривые 3-5 на рис.1) приводит к увеличению протяженности области пассивности с одновременным

возрастанием плотности тока в этой области до значений, зафиксированных в растворе 1M KOH [12].

Подъем тока на анодных поляризационных кривых, особенно заметный в чистом растворе KNO_3 и при небольших количествах добавки щелочи (кривые 1-3 на рис.1), обусловлен появлением и развитием на поверхности алюминиевого электрода питтингов – микроочагов локальной активации.

В следующей серии экспериментов исследовали влияние нитрат-ионов на анодную поляризацию в растворах щелочей – к раствору KOH или NaOH фиксированной концентрации ($1,0$ моль/л) добавляли определенные количества соответствующей нитратсодержащей соли (рис.2).

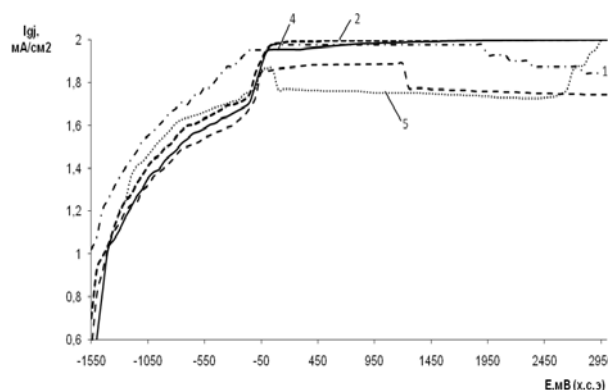


Рис. 2 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе KOH ($1,0$ моль/л) с разным содержанием KNO_3 , моль/л: 1 - 0 ; 2 - 10^{-3} ; 3 - 10^{-2} ; 4 - 10^{-1} ; 5 - 1

Анализ поляризационных кривых (рис.2) показывает незначительное влияние нитрат-ионов на анодную поляризацию алюминиевого электрода, хотя при добавлении значительного количества KNO_3 ($1,0$ моль/л) зафиксировано некоторое снижение плотности тока в пассивной области и уменьшение протяженности этой области (кривая 5 на рис.2). Подобная картина наблюдается и при добавлении эквивалентных количеств NaNO_3 в 1M раствор NaOH . Полученные данные подтверждают результаты работы [2] и показывают, что предельная плотность тока почти не зависит от концентрации нитрат-ионов в растворах щелочей, хотя и наблюдается некоторое снижение тока в пассивной области с увеличением содержания добавки нитратной соли (рис.2).

На рис.3 представлены хроноамперограммы включения, которые соответствуют анодной поляризации алюминиевого электрода в растворе $1\text{M KOH} + 10^{-1}\text{M KNO}_3$ при различных потенциалах. Приведенные данные показывают, что при определенных значениях потенциала (в данном растворе $\square 1,6$ - $2,0$ В) характер зависимости «ток – время» несколько изменяется (кривая 4 на рис.3) – после падения тока имеет место его некоторый рост, что указывает на увеличение скорости анодного процесса (хотя и не столь значительное). Колебания

тока, наблюдаемые на хроноамперограммах (рис.3), свидетельствуют о динамичности состояния поверхности алюминиевого электрода в области питтингообразования – непрерывность взаимосвязанных процессов локального «пробоя» и зарастания, «залечивания» оксидной пленки.

Полученные экспериментальные данные подтверждают положения, развитые в работе [2], о нестабильности состояния алюминиевого электрода в натратсодержащих щелочных растворах в области питтингообразования. В таких электролитах при определенных условиях анодной поляризации на поверхности алюминиевого электрода имеются как пассивные, так и активные участки, на которых возможен процесс питтингового растравливания. При этом потенциал питтингообразования зависит от состава и концентрации раствора, а также от условий анодной поляризации, которые обуславливают вероятность образования определенного количества микроочагов активации.

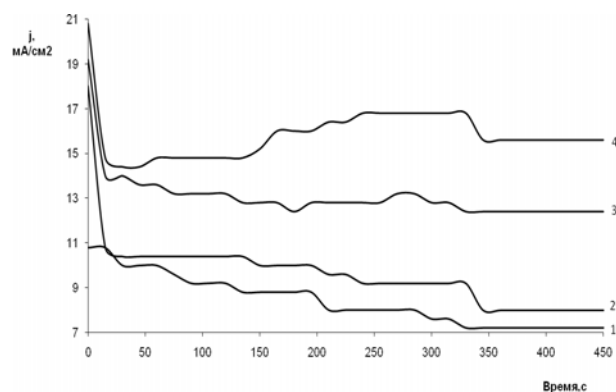


Рис. 3 – Хроноамперограммы включения, снятые на алюминиевом электроде А5 (99,5%) в растворе 1М КОН + 10⁻¹ М КНО₃ при потенциалах (х.с.э.), В: 1 – 0,8; 2 – 1,2; 3 – 1,6; 4 – 2,0

Подтверждается также и адсорбционный механизм локальной активации алюминия [13-14], связанный с адсорбцией активирующего аниона на отдельных участках поверхности металла и дефектах оксидной пленки с последующим переходом в раствор образующихся комплексных гидроксо соединений, содержащих этот активирующий анион. Подщелачивание нитратного раствора способствует затруднению анодно-анионной активации, а увеличение концентрации NO₃⁻ ионов облегчает этот процесс. Дальнейшее увеличение содержания ионов OH⁻ в нитратном растворе затрудняет адсорбцию ионов NO₃⁻ и способствует возрастанию дефектности пассивной оксидной пленки [2].

Результаты коррозионных испытаний нитратсодержащих щелочных растворах представлены в таблице. Можно видеть (табл., рис.4), что добавка щелочи (КОН) в раствор КНО₃ (1,0 моль/л) сдвигает потенциал коррозии в сторону более отрицательных значений: при малой концентрации щелочи (10⁻³ моль/л) - на 260 мВ, при значительных концентрациях - на 800-900 мВ. Коррозионный ток при этом значительно возрастает (табл., рис.4). Например, при добавлении относительно небольшого количества

щелочи (10⁻³-10⁻² моль/л) ток коррозии, по сравнению с исходным чистым раствором нитрата калия, возрастает в 5-6 раз; дальнейшее увеличение щелочной добавки (10⁻¹-1,0 моль/л) приводит к увеличению коррозионного тока в 25-30 раз, и эти значения тока сопоставимы с таковыми, полученными в чистых растворах КОН (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты коррозионных испытаний

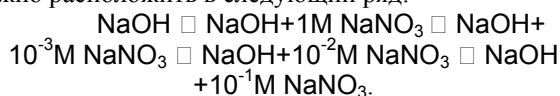
Состав раствора моль/л	β _а , В/дек • 10 ⁻³	β _к , В/дек • 10 ⁻³	Е _{стац} мВ	j _{кор} , мА/см ²	Е _{кор} мВ
1М КНО ₃	220	240	-470	0,008	-460
1М КНО ₃ + 10 ⁻³ М КОН	80	70	-720	0,04	-720
1М КНО ₃ + 10 ⁻² М КОН	40	90	-720	0,48	-1240
1М КНО ₃ + 10 ⁻¹ М КОН	90	180	-1440	2,00	-1300
1М КНО ₃ + 1М КОН	80	220	-1460	2,50	-1360
1 М КОН	100	50	-750	2,00	-700
1М КОН + 10 ⁻³ М КНО ₃	40	70	-1650	0,90	-1600
1М КОН + 10 ⁻² М КНО ₃	30	80	-1640	0,80	-1600
1М КОН + 10 ⁻¹ М КНО ₃	100	220	-1590	3,70	-1520
1М NaOH	125	200	-1440	8,80	-1200
1М NaOH + 10 ⁻³ М NaNO ₃	70	70	-1610	3,70	-1500
1М NaOH + 10 ⁻² М NaNO ₃	70	120	-1560	3,40	-1460
1М NaOH + 10 ⁻¹ М NaNO ₃	70	110	-1450	2,30	-1550
1М NaOH + 1М NaNO ₃	80	100	-1350	4,40	-1230

В таблице представлены также результаты поляризационных измерений в нитратсодержащих средах, в которых в качестве исходного взят раствор щелочи (КОН или NaOH). Можно видеть, что добавление нитрата калия в исходный раствор КОН (1,0 моль/л) смещает потенциал коррозии в сторону более отрицательных значений на 700-900 мВ (табл.). При этом коррозионный ток при малых концентрациях соли (10⁻³-10⁻² моль/л) уменьшается, по сравнению с исходным раствором КОН (1,0 моль/л), в 2,2-2,5 раза; а при значительных концентрациях КНО₃ (10⁻¹-1,0 моль/л) незначительно возрастает – в 1,25-1,85 раза (табл.).

В нитратсодержащих растворах другого состава (NaOH+NaNO₃) при сопоставимых значениях потенциала коррозии значения коррозионного тока в 3-4 раза выше, чем в растворах КОН+ КНО₃ (табл.). Причем зависимость тока коррозии от концентрации добавки нитратной соли в растворах NaOH+NaNO₃ имеет более сложный вид (табл.). При добавлении нитрата натрия в раствор щелочи плотность тока коррозии, по сравнению с исходным чистым раствором NaOH (1,0 моль/л), уменьшается: при малых концентрациях соли (10⁻³-10⁻² моль/л) ~ в 2,5 раза; при концентрации добавки 10⁻¹ моль/л ~ в 4 раза; а при наибольшей концентрации нитратной

соли (в условиях данного исследования – 1,0 моль/л) – в 2 раза (табл.).

Таким образом, по значению плотности тока коррозии исследуемые составы (при фиксированной концентрации исходного раствора NaOH 1,0 моль/л) можно расположить в следующий ряд:



Сравнивая различные нитратсодержащие щелочные среды (рис.4) и анализируя зависимость коррозионных параметров от концентрации щелочной добавки можно отметить следующее. Для всех исследованных растворов при добавлении щелочи характерно смещение потенциала коррозии в сторону более электроотрицательных значений, при этом более резко он изменяется в случае $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$ и проходит через минимум при концентрации добавки 10^{-1} моль/л (рис.4). Наибольшее значение коррозионного тока и его наиболее резкое изменение наблюдается в случае $\text{KNO}_3 + \text{NaOH}$ при концентрации щелочной добавки $\square 10^{-1}$ моль/л (рис.4). Наименьшие значения тока коррозии, а также его наименьшие изменения в зависимости от концентрации щелочной добавки зафиксированы в случае $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$ (рис.4).

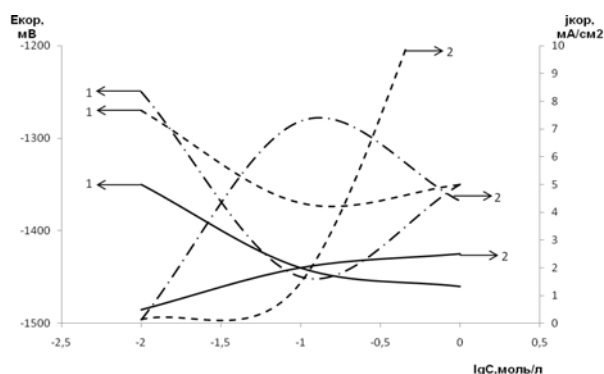


Рис. 4 – Влияние концентрации щелочной добавки на электрохимические характеристики алюминиевого электрода: 1 – потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$); 2 – плотность тока коррозии ($j_{\text{кор}}$): — $\text{KNO}_3 + \text{KOH}$; — $\text{KNO}_3 + \text{NaOH}$; - - - $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$

Таким образом, в работе исследовано анодное и коррозионное поведение алюминиевого электрода в различных щелочных нитратсодержащих растворах и установлена зависимость ряда электрохимических характеристик от состава раствора, природы и концентрации добавки. Полученные экспериментальные данные могут быть полезны для выбора оптимального состава и концентрации раствора, а также режима поляризации, при которых алюминиевый электрод находится в устойчивом активном состоянии и имеет место максимальный выход продуктов его анодного растворения, в том числе и нанообъектов, оксо-гидроксосоединений алюминия, являющихся в ряде случаев прекурсорами композиционных металлокерамических материалов

различного функционального и конструкционного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. Колотыркин, Я.В. Влияние анионов на кинетику растворения металлов /Я.В. Колотыркин //Успехи химии. – 1962. – Т. III. – С. 322-325.
2. Анодное поведение алюминия в растворах, содержащих KNO_3 и KOH /С.Г. Изотова [и др.] // ЖПХ – 1985. – Т. LVIII. – № 10. – С. 2362-2365.
3. Акимов, А.Г. О закономерностях образования защитных оксидных слоев в системах металл (сплав) – среда /А.Г. Акимов //Защита металлов. – 1986. – Т. XXII, № 6. – С. 879-886.
4. Борисенкова, Т.А. Анодное поведение алюминия в нейтральных электролитах различного анионного состава / Т.А. Борисенкова, С.А. Калужина //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, № 2. – С. 106-110.
5. Кузнецов, Ю.И. О депассивации алюминия в нейтральных растворах /Ю.И. Кузнецов, Л.И. Попова, Ю.Б. Макарычев //Журнал прикладной химии. – 1986. – Т. LIX. – № 5. – С. 1005-1011.
6. О механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов /И.Л. Батаронов [и др.] //International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology. – 2007. – № 1 (655). – С. 118-126.
7. Григорьева, И.О. и др. Электрохимическое поведение алюминия в электролитах, содержащих сульфат и хлорид натрия //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. № 11. – С. 149-155.
8. Григорьева, И.О. и др. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в хлоридсодержащих электролитах //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. № 11. – С. 160-166.
9. Григорьева, И.О. Анодное и коррозионное поведение алюминия в нитратсодержащих электролитах /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 7. – С. 275-278.
10. Григорьева, И.О. Электрохимическое поведение алюминия в растворах нитрата калия /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 9. – С. 233-234.
11. Григорьева, И.О. и др. Влияние состава солевых хлоридсодержащих электролитов на электрохимическое и коррозионное поведение алюминия //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 11. – С. 231-234.
12. Григорьева, И.О. и др. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксидов калия и лития //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 14. – С. 199-202.
13. Peri, J.V. Infrared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of γ -alumina / J.V. Peri //J. Phys. Chem. -1965. – V. 69, № 1. – P. 211-219.
14. Peri, J.V. A Model for the Surface of γ -alumina / J.V. Peri //J. Phys. Chem. -1965. – V. 69, № 1. – P. 220-230.