

УДК 620.193.013:544.65

И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников, А. С. Зифиров

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЯ

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое поведение, анодная поляризация, кислые электролиты, ток коррозии, потенциал коррозии.

Исследовано электрохимическое поведение алюминия (99,5%) в растворах неорганических кислот в широком диапазоне концентраций (10^{-5} -1,0 моль/л). Изучено влияние состава и концентрации растворов на анодное растворение и коррозионные характеристики алюминиевого электрода.

Keywords: aluminium, electrochemical behavior, anodic polarization, acidic electrolytes, corrosion current, corrosion potential.

The electrochemical behavior of aluminium (99,5%) in inorganic acidic solutions of wide interval of concentrations (10^{-5} -1,0 mol/l) has been investigated. The influence of solution composition and concentration on the anodic solution and corrosion characteristics of aluminium electrode has been also studied.

Введение

Экспериментальные работы по исследованию электрохимического поведения алюминия и его сплавов в кислых растворах электролитов проводятся, прежде всего, с точки зрения коррозии данных объектов как основных конструкционных материалов, используемых в различных отраслях техники. Но не исключена возможность эффективного применения алюминия в качестве анода в химических источниках тока (ХИТ) с воздушными электродами (активным компонентом воздушного электрода является кислород) в кислой среде. В настоящее время воздушно-алюминиевые ХИТ интенсивно разрабатываются, и наряду с традиционными щелочными или солевыми источниками тока, существуют системы и с кислыми электролитами [1-2].

В данной работе проведены исследования электрохимических процессов на алюминии (99,5%) в растворах на основе неорганических кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) в широком интервале концентраций (10^{-5} -1,0 моль/л).

Полученный экспериментальный материал представляет интерес как с точки зрения коррозионного поведения металла, так и при оптимизации процесса анодного растворения алюминия в различных перспективных технологиях – химические источники тока, получение водорода (алюмоводородная энергетика), синтез гидроксидных и оксигидроксидных соединений алюминия, в том числе наноразмерных, как прекурсоров оксидной керамики, адсорбентов и носителей катализаторов.

Экспериментальная часть

Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью смещения потенциала 2 мВ/с при полном погружении плоских (1,5x4,5 см) 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, расчет коррозионных параметров, а также подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в работах [3-4].

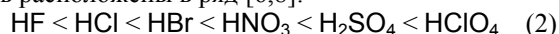
Результаты и их обсуждение

Согласно [5], зависимость между величиной стационарного потенциала и pH среды (в диапазоне 1-6) при 38⁰С описывается уравнением:

$$E_{\text{стац}} = -0,26 - 0,063 \text{ pH} \quad (1)$$

С ростом pH до 5,5-6,0 скорость коррозии возрастает значительно и в большей степени, чем при уменьшении pH ниже 4; при pH 6-8 чистый алюминий пассивируется. Согласно [6], в кислых галогенидных средах снижение pH среды смещает стационарный потенциал алюминия в область положительных значений до потенциала питтингообразования. В связи с тем, что в кислых растворах толщина оксидной пленки мала (по сравнению с пленкой в нейтральной среде) и ощутимо влияние электродного потенциала на разность потенциалов в слое Гельмгольца на границе пленка-электролит, плотность анодного тока определяется этой разностью потенциалов и будет зависеть не только от pH среды, но и от потенциала электрода [7].

Степень увеличения скорости анодного растворения (коррозии) алюминия с понижением pH зависит от природы кислоты: например, в разбавленных растворах соляной и серной кислот при pH<3 скорость коррозии алюминия увеличивается незначительно [5]. По снижению степени активности к алюминию кислоты могут быть расположены в ряд [6,8]:



Согласно [7], присутствие хлорид-ионов в сернокислом электролите приводит к резкому увеличению анодного тока и смещению потенциала алюминия до потенциала питтингообразования.

Увеличение концентрации ионов Cl^- сдвигает в отрицательную сторону участок независимости потенциала от тока и увеличивает скорость окисления металла. Еще больший эффект оказывает введение в сернокислый электролит F^- -ионов [7].

Ранее, в работе [3] было показано, что анодные поляризационные кривые алюминиевого электрода, полученные в растворах HCl (10^{-5} -1,0 моль/л) идентичны кривым, снятым в нейтральных солевых растворах NaCl [9], и сделано заключение, что в исследуемом интервале концентраций рабочих растворов кинетика анодного растворения в большей степени определяется природой хлорид-иона, а не кислотностью среды. Согласно [10], анодные характеристики алюминиевого электрода зависят не от pH в объеме электролита, а от его значения в приэлектродном слое в процессе растворения. В хлоридсодержащих растворах, включая и кислые растворы HCl [3,9,11-12], плотность тока анодного растворения алюминия возрастает с увеличением концентрации раствора и уменьшения pH. В растворах хлоридов металл подвергается локальной активации, о чем свидетельствует возникновение обширных очагов коррозии в виде язв при концентрации раствора $\geq 10^{-2}$ моль/л и длительной анодной поляризации (рис. 1).

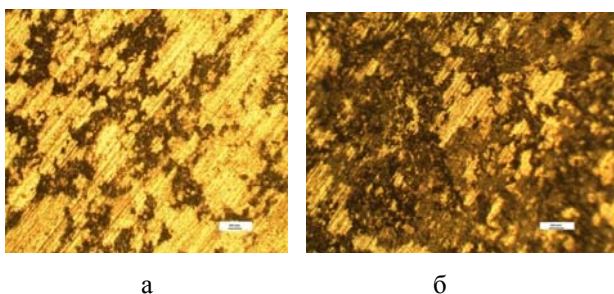


Рис. 1 – Микрофотографии (увеличение 50) поверхности алюминия после анодной поляризации в растворе HCl , моль/л: а – 10^{-2} ; б – 10^{-1}

Результаты работы [3] также показывают, что в растворах H_2SO_4 значения плотности тока анодного растворения значительно ниже (в среднем в 500 раз), чем в растворах соляной кислоты той же концентрации, и на поверхности образцов после анодной поляризации в растворах серной кислоты (в диапазоне поляризации до 3 В) коррозионных разрушений не наблюдается. Кроме того, в отличие от хлоридсодержащих растворов концентрация сульфат-иона в меньшей степени влияет на кинетику анодного процесса.

Согласно [13], активирующее действие хлоридов, связанное с трансформацией оксидной пленки, обусловлено адсорбцией на поверхности электрода хлорид-иона, полностью или частично вытесняющего пассивирующий кислород. В результате этого металл приобретает способность переходить в раствор в виде комплекса с анионом Cl^- . Данный процесс становится возможным только при достижении определенного потенциала и на тех участках поверхности, где концентрация хлорид-ионов достигает некоторого критического значения и зависит

от природы металла и раствора [13-15]. Как было показано ранее [5], хлорид-ион адсорбируется на оксидной пленке, образуя хемосорбционные соединения с алюминием, которые гидролизуются, и продукты гидролиза способствуют ее разрушению и депассивации металла. Кроме того, при анодной поляризации алюминия увеличивается скорость саморастворения металла, т.е. отрицательный дифференц-эффект, что также способствует разрушению защитной пленки [5,13,16-17].

Другой вид имеют анодные поляризационные кривые, снятые в растворе азотной кислоты (рис. 2). На кривых (рис.2) наблюдается протяженная горизонтальная площадка, соответствующая области пассивности, а при достижении потенциала активации (потенциал, при котором начинается подъем тока) анодный ток резко возрастает. Подъем тока обусловлен образованием на поверхности алюминия питтингов, что подтверждается микроскопическими исследованиями (рис. 3). Увеличение концентрации раствора HNO_3 приводит к возрастанию анодного тока и некоторому уменьшению протяженности пассивной области и значения потенциала активации (рис. 2).

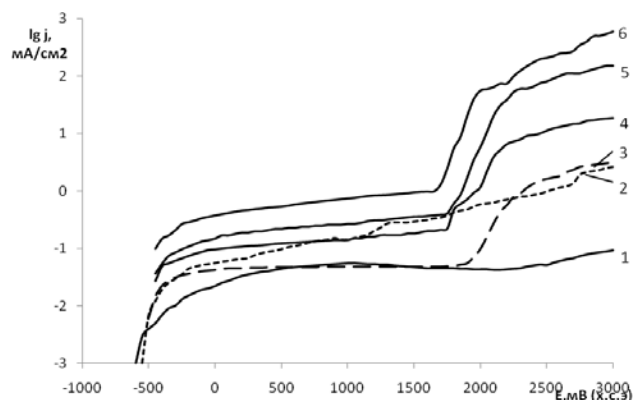


Рис. 2 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе HNO_3 , моль/л: 1 – 10^{-5} (рН* 4,65-4,80); 2 – 10^{-4} (рН 3,74-3,95); 3 – 10^{-3} (рН 2,77-2,83); 4 – 10^{-2} (рН 2,03-2,04); 5 – 10^{-1} (рН 1,14-1,203); 6 – 1 (рН 0,13-0,14)

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

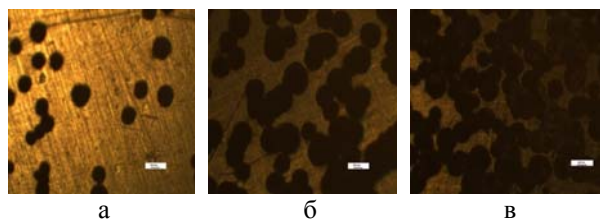


Рис. 3 – Микрофотографии (увеличение 30) поверхности алюминия после анодной поляризации в растворе HNO_3 , моль/л: а – 10^{-2} ; б – 10^{-1} ; в – 1,0

Хронопотенциограммы в растворах кислот, снятые в отсутствии внешнего тока (рис. 4), дают наглядное представление о динамике процессов пассивации и растворения алюминиевого электрода.

Можно видеть (рис. 4), что изменение потенциала алюминиевого электрода зависит от природы и концентрации кислоты – в растворах HCl зафиксированы наиболее отрицательные значения потенциала, а его менее отрицательные значения характерны для растворов HNO₃. В наиболее разбавленных растворах исследуемых кислот (в условиях эксперимента концентрация раствора составляет 10⁻⁵-10⁻⁴ моль/л) после резкого скачка потенциала электрода в отрицательную сторону следует его плавное изменение в более положительную область ~ на 150-250 мВ (рис. 4а). Это, по всей видимости, свидетельствует о повторной пассивации поверхности и об отсутствии активно функционирующих очагов коррозии. В более концентрированных растворах (10⁻³-1,0 моль/л) потенциал электрода смещается в область более отрицательных значений, что указывает на облегчение процесса активации поверхности алюминия (рис. 4б).

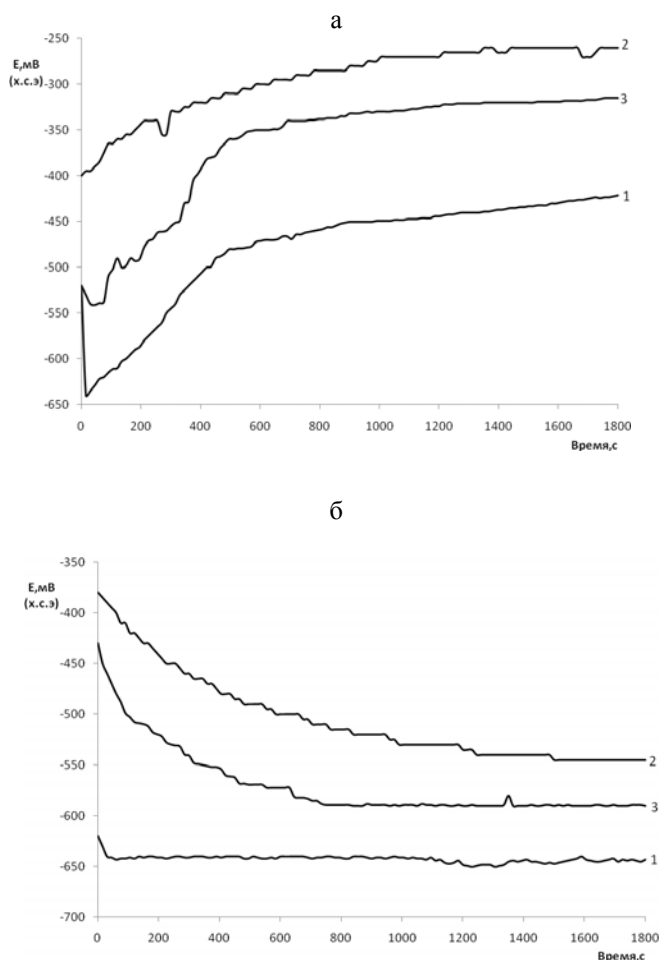


Рис. 4 – Хронопотенциогаммы алюминия А5 (99,5%) в растворах кислот: 1 – HCl; 2 – HNO₃; 3 – H₂SO₄. Концентрация раствора, моль/л : а – 10⁻⁵; б – 10⁻²

На основании поляризационных измерений рассчитаны электрохимические параметры процесса (табл.): коэффициенты β_a , β_k (тафелевские наклоны анодной и катодной реакций), значения поляризационного сопротивления (R_p), тока коррозии

($j_{кор}$) и потенциала коррозии ($E_{кор}$). С увеличением концентрации кислоты потенциал коррозии незначительно смещается в сторону отрицательных значений в случае HCl, а в растворах H₂SO₄ и HNO₃ облагораживается на 100-150 мВ (табл.). В диапазоне концентраций 10⁻⁵-10⁻³ моль/л значения тока коррозии во всех исследуемых кислотах сопоставимы и изменяются незначительно. Дальнейшее увеличение концентрации до 10⁻² моль/л (табл.) способствует значительному росту коррозионного тока в растворах HNO₃ (в 4 раза) и HCl (в 7 раз). При концентрации HCl выше 10⁻² моль/л (табл.) происходит еще более резкое возрастание данного показателя. В целом, в интервале концентрации раствора от 10⁻³ до 1,0 моль/л ток коррозии увеличивается в H₂SO₄ в 5 раз, в HNO₃ – в 10 раз, в HCl ~ в 400 раз (табл. 1).

Таблица 1 – Расчетные данные (на основании поляризационных измерений)

Состав и концентрации раствора, моль/л	β_a , мВ/дек	β_k , мВ/дек	R_p , Ом	$j_{кор}$, мА/см ²	$E_{кор}$, мВ
10 ⁻⁵ М H ₂ SO ₄	95	65	6451,6	2,60	-650
10 ⁻⁴ М H ₂ SO ₄	75	60	4761,9	3,04	-590
10 ⁻³ М H ₂ SO ₄	80	160	2000,0	11,59	-500
10 ⁻² М H ₂ SO ₄	150	190	1724,1	21,14	-500
10 ⁻¹ М H ₂ SO ₄	65	105	1000,0	17,45	-500
1,0 М H ₂ SO ₄	140	130	500,0	58,61	-540
10 ⁻⁵ М HCl	95	160	5882,3	4,40	-600
10 ⁻⁴ М HCl	70	120	3571,4	5,38	-600
10 ⁻³ М HCl	45	45	2500,0	3,91	-595
10 ⁻² М HCl	40	155	500,0	27,65	-600
10 ⁻¹ М HCl	20	40	17,9	324,64	-650
1,0 М HCl	55	60	8,3	1497,16	-655
10 ⁻⁵ М HNO ₃	100	170	16666,7	1,64	-600
10 ⁻⁴ М HNO ₃	70	70	10000,0	1,52	-540
10 ⁻³ М HNO ₃	105	150	2777,8	9,67	-500
10 ⁻² М HNO ₃	215	115	833,3	39,09	-495
10 ⁻¹ М HNO ₃	250	100	555,5	55,90	-450
1,0 М HNO ₃	260	50	178,6	102,10	-460
1 М HNO ₃ + 10 ⁻³ М NaCl	300	65	1562,5	14,87	-490
1 М HNO ₃ + 10 ⁻² М NaCl	100	45	231,6	58,27	-515
1 М HNO ₃ + 10 ⁻¹ М NaCl	110	50	500,0	29,89	-530
1 М HNO ₃ + 1 М NaCl	40	30	172,4	43,23	-600

В работе [3] при исследовании влияния добавок хлорида натрия в растворы кислот было экспериментально показано, что введение хлорид-ионов (10⁻² моль/л) в раствор H₂SO₄ (1,0 моль/л) приводит к значительному увеличению (почти на два порядка) анодного тока и смещению в область более отрицательных значений участка независимости потенциала от тока. Таким образом, присутствие хлорид-ионов в сернокислом электролите способствует активации алюминиевого электрода. При значительной концентрации хлорид-

ионов в растворе серной кислоты (1,0 моль/л) возникает затруднение адсорбции ионов SO_4^{2-} по сравнению с ионами Cl^- и увеличение дефектности защитной оксидной пленки, вследствие чего на поверхности электрода имеют место и пассивные, и активные участки, на которых возможен локальный пробой защитной оксидной пленки.

Другая картина наблюдается в смешанных растворах на основе азотной кислоты (рис.5). Введение 10^{-3} - 10^{-1} моль/л NaCl не влияет на кинетику анодного процесса (кривые 1-3 на рис.5). Только значительная концентрация соли (1,0 моль/л) приводит к изменению вида поляризационной кривой (кривая 4 на рис.5). При длительной анодной поляризации, выше потенциала активации (потенциала питтингообразования), на поверхности всех образцов наблюдаются коррозионные разрушения в виде питтингов, характерных для чистых растворов HNO_3 (рис. 3). При этом концентрация хлорид-ионов и режим поляризации в значительной степени определяют характер коррозионного разрушения: вид и форму питтингов, их число и размеры.

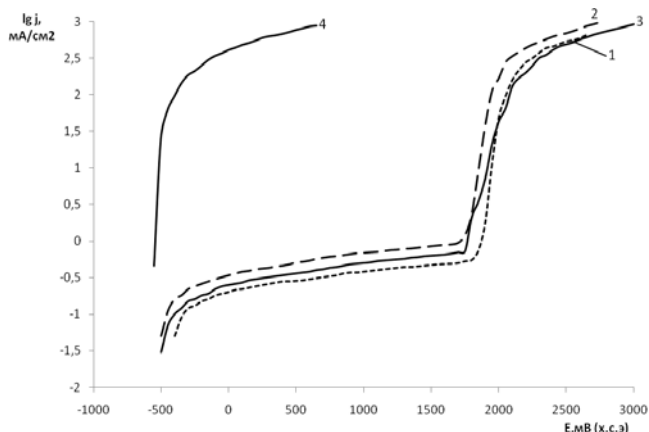


Рис. 5 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в HNO_3 (1,0 моль/л) с разным содержанием NaCl , моль/л: 1 – 10^{-3} ; 2 – 10^{-2} ; 3 – 10^{-1} ; 4 – 1,0

Результаты коррозионных испытаний (табл. 1) показывают, что добавка хлорида натрия в раствор азотной кислоты сдвигает потенциал коррозии в область более отрицательных значений на 0,5-1,0 В. Характерно, что введение хлорида в раствор HNO_3 не столь значительно увеличивает коррозионный ток (в 2-3,5 раза), по сравнению с чистым раствором азотной кислоты (табл. 1).

Таким образом, в работе изучено электрохимическое поведение алюминиевого электрода в водных растворах неорганических кислот и установлена зависимость ряда электрохимических и коррозионных характеристик от состава и концентрации кислого раствора. Полученные экспериментальные данные позволяют прогнозировать оптимальный состав, концентрацию раствора и условия поляризации, способствующие анодно-анионной активации электрода и снижению коррозионных показателей, в частности тока коррозии,

в различных практических приложениях, предполагающих использование алюминия в качестве анодного материала.

Литература

- Н.В. Коровин. Химические источники тока с воздушными электродами /Н.В. Коровин //Электрохимическая энергетика. – 2001. – Т. 1, № 1,2. – С. 16-23.
- А.М. Скундин. Использование алюминия в низкотемпературных химических источниках тока /А.М. Скундин, Н.В. Осетрова //Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5, № 1. – С. 3-15.
- И.О. Григорьева. Анодное поведение алюминия в кислых хлорид- и сульфатсодержащих растворах с широким диапазоном концентраций /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. № 12. – С. 123-128.
- И.О. Григорьева. 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.
- В.В. Герасимов. Коррозия алюминия и его сплавов / В.В. Герасимов. – М: Металлургия, 1967. – 116с.
- S.C. Makwana. Corrosion of Aluminium in the Mixture of Acid Solutions /S.C. Makwana, N.K. Patel, G.C. Vora //J. Indian Chem. Soc. – 1974. – V. LI. – P. 1051-1052.
- В.М. Самаричев. Кинетика анодного окисления алюминия в кислых галогеносодержащих травителях /В.М. Самаричев //Электрохимическая анодная обработка материалов: Тез. докл. I Всесоюз. конф. по электрохимии, Иваново, 23-25 нояб. 1988 г. – С.780.
- N. Chandra. Corrosion of Supperpurity Aluminium in Deacrated Mineral Acid /N. Chandra, S. Dhar, B.K. Saxena //Bulletin of Electrochemistry. – 1990. – V. VI, № 5. – P. 487-491.
- И.О. Григорьева. Электрохимическое поведение алюминия в электролитах, содержащих сульфат и хлорид натрия /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. № 11. – С. 149-155.
- 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.
- И.О. Григорьева. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в хлоридсодержащих электролитах /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. № 11. – С. 160-166.
- И.О. Григорьева. Влияние состава солевых хлоридсодержащих электролитов на электрохимическое и коррозионное поведение алюминия /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Г.Т. Ахмадишина //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т.15, № 12. – С. 44-47.
- Г.В. Акимов. Электрохимическое поведение алюминия в растворах с различными анионами /Г.В. Акимов, Е.Н. Палеолог // Исследования по коррозии металлов: Тр. ИРХ АН СССР. Вып.2. – М.: АН СССР, 1951. – С.22-41.
- Коррозия. Справочное издание /Под ред. Л.Л. Шрайера. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632с.
- W. Vedder. Aluminum + Water Reaction /W. Vedder, D.A. Vermilyea //Trans. Faraday Soc. – 1969. V.65, № 554. – P.561-564.
- Анионная активация алюминия при анодном растворении в галидсодержащих средах /В.М. Самарцев

[и др.] //Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 760-767.

17. И.Д. Зарцын. Кинетика выделения водорода и изменение анодного потенциала алюминия при активации хлорид-

ионами /И.Д. Зарцын, В.М. Самарцев, И.К. Маршаков // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 45-47.

© **И. О. Григорьева** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, iren-grigor@mail.ru; iren@kstu.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **А. С. Зифиров** – магистрант КНИТУ.