

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

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЕВОГО АНОДА

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое и коррозионное поведение, анодное растворение, потенциодинамическая поляризационная кривая, наноразмерные прекурсоры.

Исследовано электрохимическое поведение алюминия (99,5%) в водных растворах, содержащих сульфат-ионы, 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 and corrosion behavior, anodic dissolution, potentiodynamic polarization curve, nanosized precursors.

The electrochemical behavior of aluminium (99,5%) in aqueous solutions, containing sulphate-ions, 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

Электрохимическое поведение алюминия в водных растворах электролитов представляет интерес как с точки зрения его использования в качестве коррозионно-стойкого конструкционного материала, так и с точки зрения возможности и перспективности его применения в качестве активного анода в химических источниках тока или в электрохимической технологии синтеза устойчивых гидроксо- и оксогидроксо- соединений алюминия как прекурсоров (в том числе наноразмерных) оксидной керамики, адсорбентов, носителей катализаторов.

В настоящей работе оценено влияние катионного состава сульфатсодержащих электролитов (диапазон концентраций 10^{-5} - 1,0 моль/л) на анодное растворение и коррозионные характеристики алюминия (99,5%). Данная работа является продолжением исследований [1-4] по электрохимическому и коррозионному поведению алюминия в водных и смешанных растворах электролитов различной природы, состава, концентрации и pH с позиции систематизации известных и выявления дополнительных фундаментальных и прикладных аспектов. Полученные экспериментальные данные позволяют упорядочить представления о механизме анодного растворения алюминия, демонстрируют влияние компонентов, концентрации и pH раствора, условий поляризации на кинетику и параметры процессов активации и пассивации и значения коррозионных показателей (ток и потенциал коррозии, вид и характер поражений на поверхности электрода). Результаты работы могут быть полезны для решения вопросов, связанных с анодно-анионной активацией и пассивацией алюминия в водных растворах электролитов, при реализации различных практических приложений, предполагающих использование алюминия в качестве анодного материала.

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 изо-

лировали коррозионно-стойкой эмалью ЭП-773) в естественно аэрируемый солевой раствор. Электрохимические измерения, расчет коррозионных параметров, подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в работах [5-6].

Результаты и их обсуждение

В предыдущих работах [3,5] было показано, что в растворах сульфатов (Na_2SO_4 и K_2SO_4) в широком диапазоне концентраций (10^{-5} -1,0 моль/л) алюминиевый электрод находится в пассивном состоянии. Согласно [3], в начальный период поляризации кинетика анодного процесса в малой степени зависит от концентрации раствора; при дальнейшей поляризации (≥ 200 мВ), зависимость скорости анодного растворения от содержания сульфата в растворе носит неоднозначный характер – в разбавленных растворах (10^{-5} - 10^{-4} моль/л) значения анодного тока максимальны, а в более концентрированных ($\geq 10^{-2}$ моль/л) они минимальны. Это свидетельствует о стабилизации процесса образования оксидной пленки с ростом концентрации раствора. Катодный процесс при этом не зависит от концентрации сульфата в растворе [3].

Результаты электрохимических исследований (потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые) в сульфатсодержащих растворах с различным катионным составом представлены на рис.1 (для сравнения представлены также поляризационные кривые, снятые в растворах серной кислоты соответствующих концентраций). Можно видеть (рис.1), что поведение алюминиевого электрода в других сульфатсодержащих растворах, в частности $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_2SO_4 , аналогично таковому, наблюдаемому в растворах Na_2SO_4 и K_2SO_4 [3,5]. На протяжении всего исследуемого диапазона концентраций (10^{-5} -1,0 моль/л) скорость анодной и катодной реакций возрастает в ряду (рис.1): $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, причем это различие наиболее ярко выражено при концентрации раствора $\geq 10^{-3}$ моль/л (рис.1б,в).

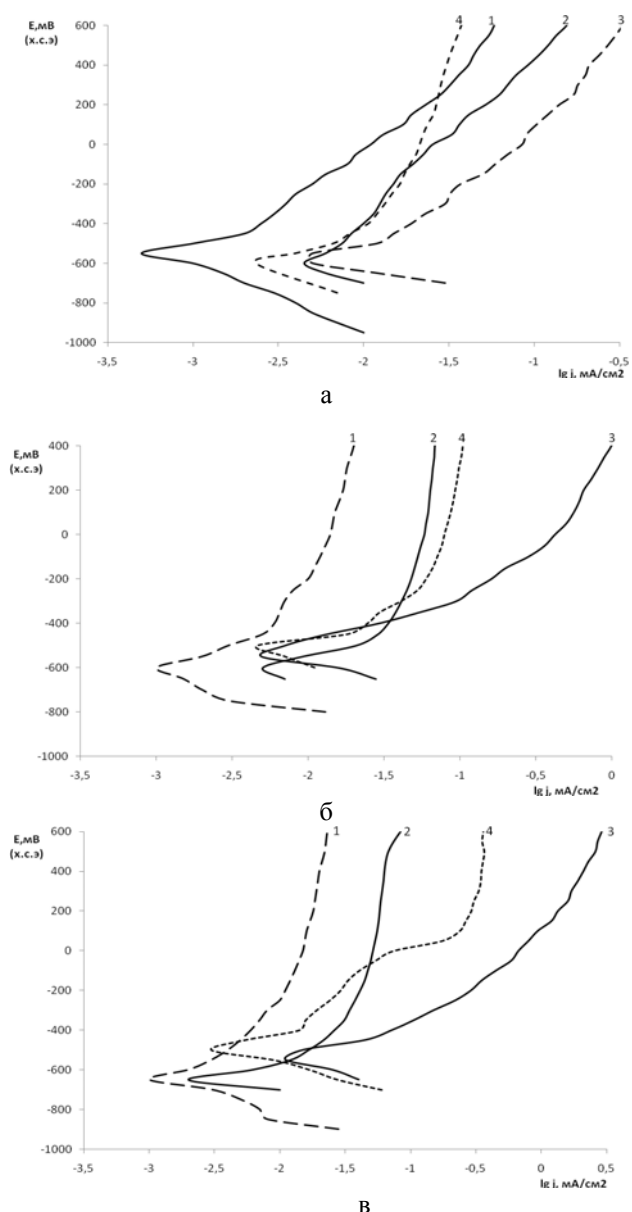


Рис. 1 – Поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворах: 1 – K_2SO_4 ; 2 – Na_2SO_4 ; 3 – $Al_2(SO_4)_3$; 4 – H_2SO_4 . Концентрация раствора, моль/л: а – 10^{-5} ; б – 10^{-3} ; в – 10^{-1}

Электрохимические параметры (тафелевские наклоны анодной и катодной реакций β_a и β_k , поляризационное сопротивление R_p , ток коррозии $j_{кор}$ и потенциал коррозии $E_{кор}$), рассчитанные на основании результатов поляризационных измерений (рис.1) приведены в таблице. Представленные значения тафелевских коэффициентов β_a и β_k (табл.), свидетельствуют о существовании относительно устойчивой оксидной пленки в более концентрированных средах (10^{-2} - $1,0$ моль/л) – в этом диапазоне концентраций значения наклонов анодной и катодной реакций во всех исследуемых растворах близки между собой и относительно стабильны.

Полученные данные (табл. 1, рис.2) показывают, что с ростом концентрации исследуемых растворов от 10^{-5} до $1,0$ моль/л потенциал коррозии ($E_{кор}$) смещается в область более отрицательных значений (на 150 мВ) только в Na_2SO_4 , в то время, как в других растворах – в сторону более положительных значений: в меньшей

степени в $Al_2(SO_4)_3$ на $35 \div 55$ мВ, $50 \div 100$ мВ в K_2SO_4 и $100 \div 150$ мВ в H_2SO_4 . Изменение другого коррозионного показателя, тока коррозии ($j_{кор}$), в исследуемом диапазоне концентраций также в той или иной степени зависит от состава и pH раствора (табл. 1, рис.2). Так, в растворах K_2SO_4 и Na_2SO_4 с ростом содержания соли ток коррозии меняется незначительно, кривые зависимости « $j_{кор}$ – концентрация» для этих растворов идентичны (рис.2). Кроме того, для данных растворов характерно уменьшение величины тока коррозии в более концентрированных средах ($\geq 10^{-2}$ моль/л) (рис.2, табл.1). В случае $Al_2(SO_4)_3$ наблюдается другая картина – рост $j_{кор}$ (~в 2 раза) при концентрации раствора $\leq 10^{-2}$ моль/л (рис.2, табл.). Для сравнения – в H_2SO_4 с изменением концентрации от 10^{-5} до $1,0$ моль/л ток коррозии возрастает более, чем в 20 раз (табл. 1), что наблюдалось нами ранее [7].

Таблица 1 – Расчетные данные (на основании поляризационных измерений)

Состав раствора, моль/л	β_a , мВ/дек	β_k , мВ/дек	R_p , кОм	$j_{кор}$, мА/см ²	$E_{кор}$, мВ
10^{-5} М Na_2SO_4	414	238	36,5	1,8	-500
10^{-4} М Na_2SO_4	89	143	12,5	1,9	-560
10^{-3} М Na_2SO_4	91	111	9,9	2,2	-600
10^{-2} М Na_2SO_4	83	91	48,3	1,8	-610
10^{-1} М Na_2SO_4	100	125	24,1	1,0	-620
$1,0$ М Na_2SO_4	50	83	22,6	0,6	-650
10^{-5} М K_2SO_4	170	120	50,0	0,6	-600
10^{-4} М K_2SO_4	160	150	11,4	3,0	-500
10^{-3} М K_2SO_4	310	210	10,5	5,0	-600
10^{-2} М K_2SO_4	90	110	2,86	0,8	-700
10^{-1} М K_2SO_4	110	150	15,4	2,0	-640
10^{-5} М $Al_2(SO_4)_3$	120	130	3,6	7,6	-570
10^{-4} М $Al_2(SO_4)_3$	130	100	3,3	7,4	-590
10^{-3} М $Al_2(SO_4)_3$	150	100	2,9	8,8	-540
10^{-2} М $Al_2(SO_4)_3$	90	90	2,5	7,8	-540
10^{-1} М $Al_2(SO_4)_3$	125	130	1,8	15,0	-535
10^{-5} М H_2SO_4	95	65	6,45	2,60	-650
10^{-4} М H_2SO_4	75	60	4,76	3,04	-590
10^{-3} М H_2SO_4	80	160	2,0	11,59	-500
10^{-2} М H_2SO_4	150	190	1,72	21,14	-500
10^{-1} М H_2SO_4	65	105	1,0	17,45	-500
$1,0$ М H_2SO_4	140	130	0,50	58,61	-540

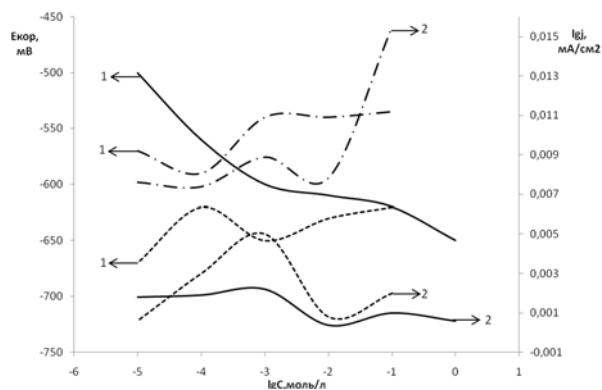


Рис. 2 – Влияние состава и концентрации раствора на электрохимические характеристики алюминия: 1 – потенциал коррозии ($E_{кор}$); 2 – плотность тока коррозии ($j_{кор}$)
 ----- K_2SO_4 ; — Na_2SO_4 ; - · - · - $Al_2(SO_4)_3$

Зафиксированный в предыдущих работах [3,5] факт преобладания процесса образования и стабилизации поверхностной оксидной пленки на поверхности алюминия над процессом ее растворения при анодной поляризации электрода с ростом содержания сульфата (начиная с концентрации раствора $\geq 10^{-2}$ моль/л) подтверждается результатами микроскопических наблюдений топографии поверхности металла после снятия анодной поляризационной кривой. Например, при длительной анодной поляризации электрода в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ можно видеть наличие локальных коррозионных поражений в виде язв при концентрации раствора $\leq 10^{-2}$ моль/л (рис.3а,б).

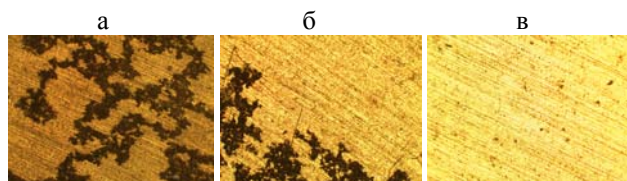


Рис. 3 – Микрофотографии (увеличение 50) поверхности алюминия после анодной поляризации в растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, моль/л: а 10^{-4} ; б 10^{-3} ; в 10^{-1}

Изменение потенциала алюминиевого электрода в растворах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ в условиях разомкнутой цепи (рис.4) дают представление о динамике растворения и пассивирования его поверхности. Можно видеть, что в наиболее разбавленных средах (10^{-5} - 10^{-4} моль/л) стационарный потенциал электрода плавно смещается в сторону более положительных значений (на 120-200 мВ) и через 20-30 минут процесса выходит на свое постоянное значение (кривые 1,2 на рис.4). В растворах большей концентрации ($\geq 10^{-3}$ моль/л) после незначительного первоначального подъема в область положительных значений наблюдается уменьшение электродного потенциала в сторону отрицательных значений (кривые 3-5 на рис.4).

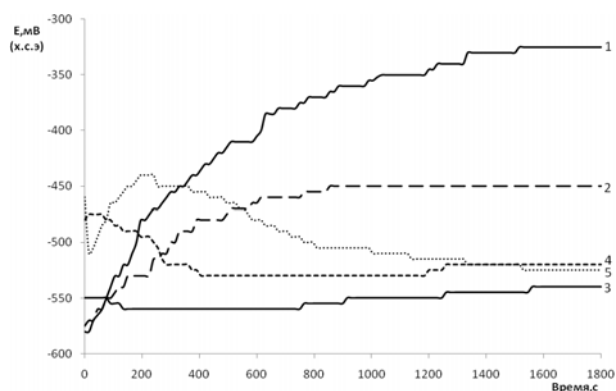


Рис. 4 - Хронопотенциограммы алюминия А5 (99,5%) в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, моль/л: 1 - 10^{-5} ; 2 - 10^{-4} ; 3 - 10^{-3} ; 4 - 10^{-2} ; 5 - 10^{-1}

Анализ представленных хронопотенциограмм также показывает, что увеличение концентрации соли способствует более быстрой стабилизации потенциала электрода и его смещению в область более отрицательных значений – в исследованном диапазоне концентраций это смещение составляет 150-200 мВ (рис.4). Это свидетельствует, что и в условиях разомкнутой цепи рост концентрации раствора способствует образованию более стабильной защитной оксидной пленки на поверхности алюминия.

Таким образом, в работе изучено электрохимическое поведение алюминиевого электрода в водных сульфатсодержащих электролитах и установлена зависимость ряда электрохимических и коррозионных характеристик от природы, состава и концентрации раствора. Полученные в настоящей работе результаты подтверждают неоднозначное влияние аниона SO_4^{2-} на электрохимические свойства чистого алюминия – стабильные, устойчивые во времени пассивные оксидные слои формируются в более концентрированных средах ($\geq 10^{-2}$ моль/л), что, по видимому, связано с адсорбцией в начальный период времени кислородсодержащих фрагментов на поверхности металла и их дальнейшую трансформацию.

Литература

1. 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.
2. И.О. Григорьева. Влияние состава и концентрации нитратсодержащих электролитов на анодное растворение и коррозионное поведение алюминия //И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т.15, № 20. – С. 69-72.
3. И.О. Григорьева. Влияние анионного состава нейтральных солевых электролитов на электрохимические характеристики алюминия //И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Г.Т. Ахмадишина //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т.15, № 23. – С. 64-67.
4. И.О. Григорьева. Влияние природы и состава солевых электролитов на электрохимические характеристики алюминия //И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Г.Т. Ахмадишина //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т.16, № 4. – С. 257-261.
5. 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.
6. 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.
7. И.О. Григорьева. Влияние анионного состава кислых электролитов на электрохимические характеристики алюминия //И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, А.С. Зифиров //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т.16, № 20. – С. 271-275.