

И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников, Ахмади Дарякенари Мохаммад Хасан

ЛОКАЛЬНАЯ КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Ключевые слова: алюминий, анодная поляризация, локальная активация, питтинговая коррозия, потенциал активации (потенциал питтингообразования), питтинг, межкристаллитная коррозия, кристаллографический питтинг.

Исследовано электрохимическое поведение чистого алюминия (99,5%) в водных растворах электролитов, содержащих Cl-ионы. Изучено влияние природы и концентрации растворов на параметры анодной поляризации и коррозионные характеристики алюминиевого электрода.

Keywords: aluminium, anodic polarization, local activation, pitting corrosion, activation potential (potential of pitting formation), pitting, intercrystallite corrosion, crystallographic pitting.

The electrochemical behavior of pure aluminium (99,5%) in aqueous electrolyte solutions, containing Cl-ions, has been investigated. The influence of the nature and solution concentration on the parameters of anodic polarization and corrosion characteristics of aluminium electrode has been also studied.

Введение

Известно [1-4], что локальная коррозия (точечная, питтинговая) является характерным видом разрушения алюминия и его сплавов и наблюдается, в основном, в нейтральных водных средах, содержащих галогенид-ионы, в частности, хлорид-ионы. Отмечается [1-4], что питтинговая коррозия является следствием нарушения пассивного состояния в отдельных точках поверхности металла.

При анодной поляризации алюминия в средах, содержащих хлорид, был открыт [5] критический потенциал – потенциал пробоя или потенциал питтингообразования ($E_{по}$), положительнее которого локально нарушается пассивное состояние и происходит точечная коррозия, которая автокаталитически поддерживается вследствие изменения состава раствора в вершине питтинга [3]. Согласно [6], при достижении соответствующего $E_{по}$ локальная коррозия возникает не только в присутствии галогенид-ионов, но и других одновалентных анионов – NO_3^- , BO_3^- , PO_3^- , SCN^- , MnO_4^- .

Также известно [3,7], что питтинговая коррозия алюминия может происходить по границам зерен, и при малом содержании примесей на алюминии (чистотой 99,95 %) может развиваться межкристаллитная коррозия.

Данная работа проведена с целью получения дополнительной информации о влиянии анионного состава, концентрации и pH растворов на скорость анодного растворения алюминия, условия пассивации и локальной активации, вид и характер коррозионных поражений, а также уточнения механизма локальной коррозии металла в условиях анодной поляризации.

Экспериментальная часть

В качестве рабочего образца был использован электрод из алюминия марки А5 (99,50 %) в виде пластины размером 1,5x4,5 см с рабочей поверхностью 1 см².

Поляризационные измерения проводились в трехэлектродной электролитической ячейке (платиновый электрод в качестве вспомогательного, насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭЛВ-1 ($E=0,222В$) в качестве электрода сравнения) при

комнатной температуре (22-25⁰С) и свободном доступе воздуха в потенциодинамическом (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) и гальваностатическом режимах с использованием потенциостата П-5848.

Поляризационные измерения сопровождались микроскопическими исследованиями состояния поверхности рабочего электрода до и после поляризации на металлографическом микроскопе Альтами MET 5 (исследования в проходящем свете в светлом поле, в отраженном свете по методам светлого и темного поля и по методу поляризации), а также на сканирующем электронном микроскопе Evex Mini-sem 5x3000.

Электрохимические измерения, расчет коррозионных параметров, подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в работах [8-9].

Результаты и их обсуждение

Согласно [6], питтинговая коррозия на поверхности алюминия зарождается и развивается только в растворах, содержащих одновалентные анионы, что объясняется особенностями одностадийного растворения. При этом развитие питтингов на поверхности чистого металла преимущественно определяется ориентацией кристаллографических плоскостей, и в большинстве сред питтинговая коррозия развивается на плоскости (100) [7,10]. С ростом концентрации раствора и повышением электродного потенциала питтингообразования кристаллографическая форма питтинга видоизменяется [6].

По данным [6] в растворах хлоридов потенциал питтингообразования ($E_{по}$) резко понижен по сравнению с его значением в дистиллированной воде (2,0 В) и составляет в среднем 250÷400 мВ (в диапазоне концентраций хлорид-ионов 10⁻³-10⁻¹ моль/л). Согласно [6], чем выше концентрация хлорид-ионов, тем ниже $E_{по}$ и выше плотность тока в состоянии полной пассивности (табл.1). С ростом концентрации хлорида также снижаются и потенциалы коррозии (E_k) и репассивации ($E_{рп}$) (табл.1).

Таблица 1 – Электрохимические параметры алюминиевого электрода в растворах NaCl [6]

Концентрация NaCl, моль/л	Потенциал, мВ			$j_{пр}$, мкА/см ²
	E_K	$E_{по}$	$E_{рп}$	
0,02	425	420	440	18
0,1	410	416	415	13
0,01	360	351	370	12
0,001	320	266	305	6

Влияние одновалентных анионов на параметры анодной поляризации и коррозионное поведение алюминия рассматривали на примере хлоридов и нитратов. Характерные потенциодинамические анодные кривые в исследованных растворах (10^{-3} М и 10^{-2} М) представлены на рис.1. В области пассивности (в диапазоне потенциалов от равновесного до +1,5 В) в растворах хлоридов значения тока анодного растворения значительно выше (на 2-2,5 порядка), чем в нитратах, и наблюдается четкая тенденция его значительного роста с увеличением концентрации хлорид-иона (кривые 5-10 на рис.1), что отмечалось ранее в наших работах [11-12].

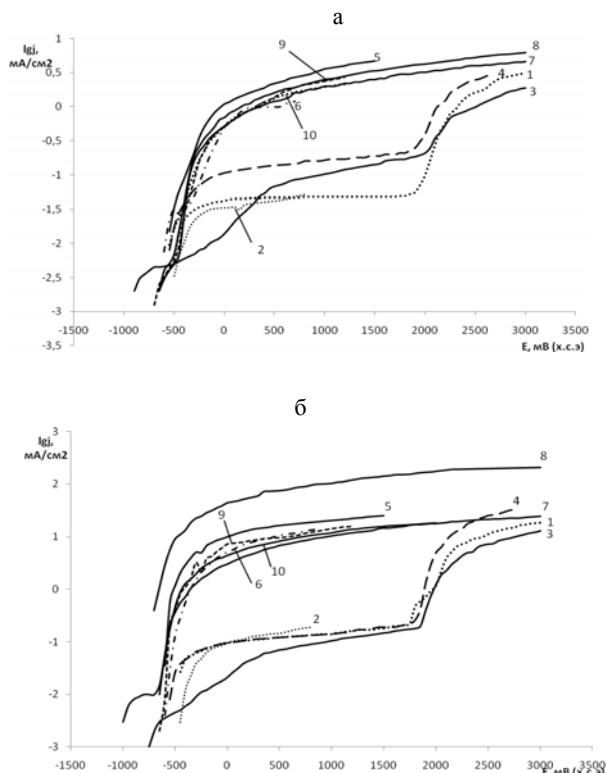


Рис. 1 – Анодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%): 1 – HNO_3 ; 2 – $NaNO_3$; 3 – KNO_3 ; 4 – $Al(NO_3)_3$; 5 – HCl ; 6 – $NaCl$; 7 – KCl ; 8 – $MgCl_2$; 9 – $BaCl_2$; 10 – NH_4Cl . Концентрация растворов, моль/л: а – 10^{-3} ; б – 10^{-2}

Хлорид-ионы активируют процесс анодного растворения алюминия, что приводит к локальному разрушению поверхностной защитной оксидно-гидроксидной пленки и увеличению скорости саморастворения металла [13-15]. Анодно-анионная активация в хлоридных и других галогенидных растворах сопровождается локальной депассивацией с

образованием питтингов на поверхности металла [13]. В присутствии активирующих анионов, таких как Cl^- , процесс депассивации обратим [13]. Однако, при взаимодействии активирующих анионов с поверхностью пассивирующего оксида эта обратимость утрачивается и локально депассивируемые участки становятся местом зарождения питтингов [16].

После длительной анодной поляризации (до 3 В) в растворах содержащих Cl^- -ионы, на поверхности алюминиевого электрода присутствуют характерные локальные очаги коррозионного разрушения, на размеры и форму которых значительное влияние оказывает концентрация аниона в растворе (рис.2). Например, относительно небольшие и не столь многочисленные питтинги, возникающие при анодной поляризации в растворах относительно небольшой концентрации (10^{-3} моль/л), в более концентрированных средах разрастаются в обширные язвенные разрушения с сильно растравленными краями, вытянутые в направлении прокатки (рис.2).

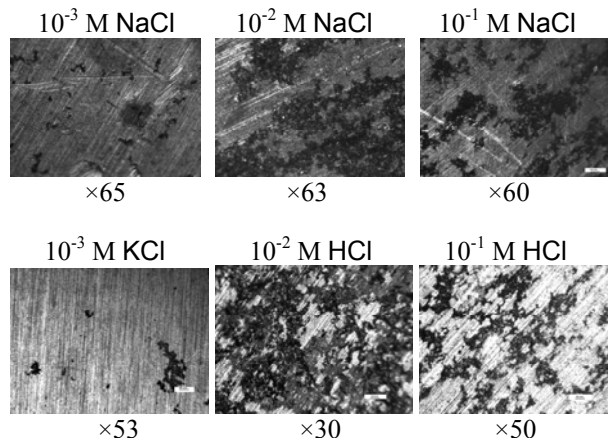


Рис. 2 – Микрофотографии поверхности алюминиевого электрода после анодной поляризации в растворах, содержащих ионы Cl^-

В отличие от хлоридов с потенциалом питтингообразования, отрицательным по отношению к нормальному водородному электроду, в растворах нитратов $E_{по}$ достигает 1500-2000 мВ. Для растворов, содержащих NO_3^- -ионы, характерно наличие четко выраженной горизонтальной площадки, соответствующей области пассивности и резкое увеличение анодного тока после достижения $E_{по}$ (или потенциала анодно-анионной активации) алюминиевого электрода (кривые 1-4 на рис.1)

Кроме того, в растворах нитратов увеличение концентрации NO_3^- в меньшей степени влияет на значения тока в пассивной области (кривые 1-4 на рис.1). Если в растворах хлоридов прослеживается четкая тенденция к росту тока с ростом содержания Cl^- -ионов (кривые 5-10 на рис.1), то в нитратах наблюдается противоположная картина – уменьшение тока в области пассивности с ростом концентрации NO_3^- -ионов, что наблюдалось нами ранее [17-18].

Подъем тока на анодных поляризационных кривых (кривые 1-4 на рис.1) обусловлен локальной активацией электрода и, вследствие этого, образованием на его поверхности отдельных питтингов, наличие которых подтверждается результатами микроскопических исследований (рис.3). При концентрации раствора 10^{-3} моль/л (в условиях длительной анодной поляризации и достижения потенциала активации) на поверхности алюминия образуются единичные питтинги, имеющие шаровидную форму с четко очерченными краями и примерно одинаковую глубину. С ростом содержания нитрат-ионов увеличивается количество питтингов и их размеры (диаметр и глубина). Кроме того, на размеры питтингов оказывает влияние природа и катионный состав раствора. Так, после анодной поляризации в азотной кислоте в 10^{-3} М растворе диаметр питтингов составляет от 350 до 500 мкм, в 10^{-2} М HNO_3 – от 600 до 1000 мкм, в 1,0 М HNO_3 – от 800 до 1300 мкм (рис.3). В $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ размеры питтингов составляют при концентрации раствора 10^{-3} М – от 120 до 190 мкм, при 10^{-2} М – от 350 до 420 мкм, при 10^{-1} М – от 700 до 1200 мкм, при 1,0 М – от 600 до 1400 мкм. В отличие от этих растворов в NaNO_3 питтинги мельче, в среднем 360-400 мкм (при наличии отдельных питтингов с диаметром около 500 мкм).

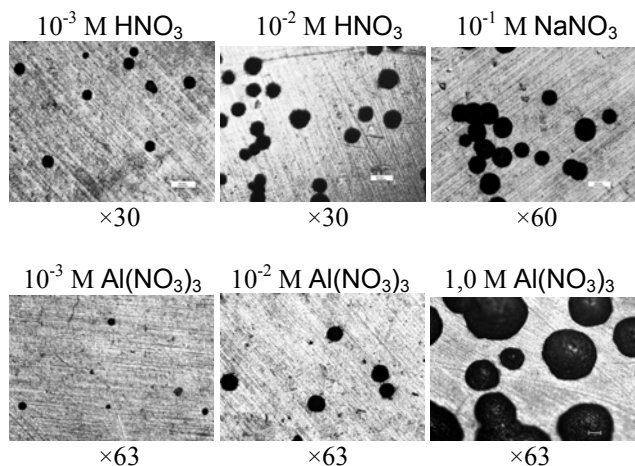


Рис. 3 – Микрофотографии поверхности алюминиевого электрода после анодной поляризации в растворах, содержащих ионы NO_3^-

В качестве двухвалентных анионов в работе исследовали ионы SO_4^{2-} . Согласно [8,19-22], в нейтральных водных растворах сульфатов в широком диапазоне концентраций (10^{-5} -1,0 моль/л) алюминий находится в пассивном состоянии. Кинетика анодного процесса в растворах, содержащих ионы SO_4^{2-} (рис.4), также как и в присутствии NO_3^- , в малой степени зависит от концентрации раствора, особенно в начальный период поляризации электрода (от равновесного потенциала до 200 мВ). При поляризации алюминия $\square$ 200 мВ в более разбавленных средах ($<10^{-1}$ моль/л) имеет место нестабильность образования оксидной пленки на поверхности электрода, т.е. протекание непрерывных и взаимосвязанных процессов – растворения и роста оксидного слоя. В более концентрированных

растворах процесс образования пассивной пленки на поверхности электрода становится более стабильным и устойчивым во времени.

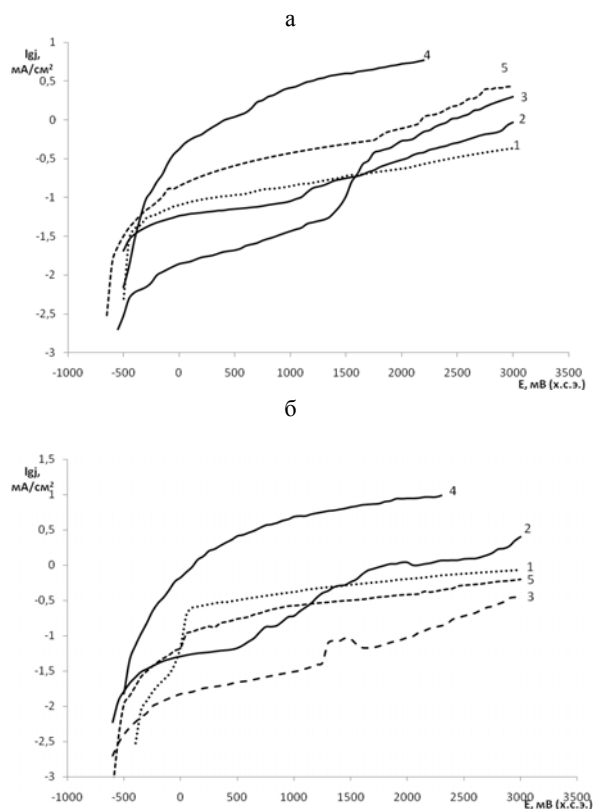


Рис. 4 – Анодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%): 1 – H_2SO_4 ; 2 – Na_2SO_4 ; 3 – K_2SO_4 ; 4 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 5 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Концентрация растворов, моль/л: а – 10^{-3} ; б – 10^{-2}

Согласно результатам работы [6], в 10^{-2} М растворах, содержащих 2-4-валентные анионы (Na_2CO_3 , K_2CrO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NaHCO_3 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, H_3PO_4), а также в 1 М H_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2CrO_4 при анодной поляризации до 8 В питтинговая коррозия не наблюдалась. Согласно данным микроскопических наблюдений в настоящей работе, в H_2SO_4 , Na_2SO_4 и K_2SO_4 в исследованном диапазоне концентраций растворов (10^{-5} -1,0 моль/л) после снятия анодной поляризационной кривой (до 3 В) очагов коррозионных поражений также замечено не было. Что касается $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, то в этих растворах при малой концентрации ($<10^{-2}$ моль/л) на поверхности металла были выявлены очаги коррозионных поражений в виде язв (рис.5).

Анодный процесс на алюминии в сульфатных растворах, особенно в начальной стадии, по всей видимости [6], можно рассматривать как множественное чередование точечного растворения и пассивации по всей поверхности. Но характерного глубокого локального растворения, свойственного питтинговой коррозии в концентрированных средах ($\square 10^{-2}$ моль/л), не выявлено. Таким образом, определенное содержание анионов SO_4^{2-} в той или иной мере оказывает ингибирующее действие на питтинговую коррозию, повышая потенциал

активации (питтингообразования), либо полностью исключая ее зарождение.

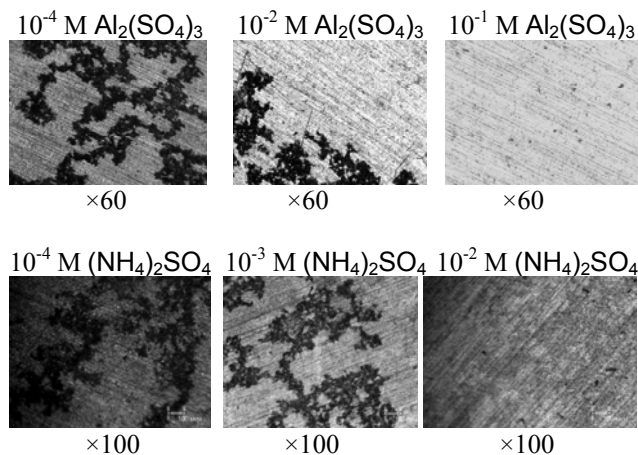


Рис. 5 – Микрофотографии поверхности алюминиевого электрода после анодной поляризации в растворах, содержащих ионы SO_4^{2-}

Такие же закономерности наблюдаются и при анодной поляризации алюминия в растворах фосфатов, содержащих двухвалентные (HPO_4^{2-}) и трехвалентные (PO_4^{3-}) анионы (рис.6). При этом в растворах с трехвалентным анионом PO_4^{3-} (H_3PO_4 и Na_3PO_4) ток в области пассивности выше, чем в Na_2HPO_4 (с двухвалентным анионом HPO_4^{2-}) (рис.6).

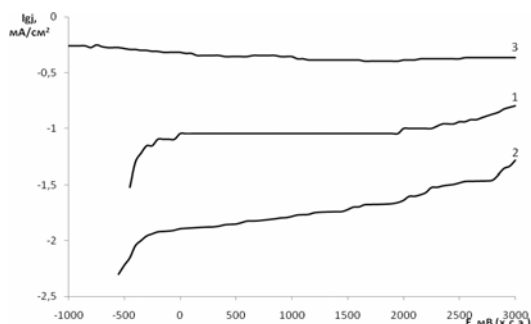


Рис. 6 – Анодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в 10^{-2} М растворах: 1 – H_3PO_4 ; 2 – Na_2HPO_4 ; 3 – Na_3PO_4

Таким образом, в работе рассмотрены вопросы, связанные с условиями нарушения пассивности и коррозионного поражения при анодной поляризации алюминиевого электрода в водных растворах, содержащих одно- (Cl^- , NO_3^-), двух- (SO_4^{2-} , HPO_4^{2-}) и трехвалентные анионы (PO_4^{3-}). Показано наличие язвенной коррозии, преимущественно ориентированной по границам зерен металла, в растворах, содержащих хлорид-ионы, а также в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($\square 10^{-2}$ моль/л). Показано, что в растворах нитратов, имеющих потенциал питтингообразования 1,5-2,0 В, на поверхности электрода имеет место бесструктурная сферическая форма питтинга, на размеры которого (диаметр, глубина) существенное влияние оказывает природа, концентрация и катионный состав электролита.

Литература

1. Коррозия. Справочное издание: Пер. с англ. /Под ред. Л.Л. Шрайера. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы: Пер. с нем. /Г. Кеше. Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
3. Синавский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. -2-е изд., пер. и доп. /В.С. Синавский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
4. Сторчай Е.И. К вопросу о питтинговой коррозии алюминиевых сплавов /Е.И. Сторчай, А.В. Туковская //Защита металлов. – 1965. – Т. 1, № 3. – С. 293-296.
5. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов /Я.М. Колотыркин //Успехи химии. – 1962. – Т. 31, № 3. – С. 322-335.
6. Синавский В.С. Закономерности развития питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и ее взаимосвязь с коррозией под напряжением //Защита металлов. – 2001. – Т.37. – № 5. – С. 521-530.
7. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов /Ю.Р. Эванс. – М.: Машгиз, 1962. – 856 с.
8. Григорьева И.О. 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.
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. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов /В.В. Скорчеллетти. – Л.: Химия, 1973. – 263 с.
11. Григорьева И.О. Электрохимическое поведение алюминия в хлоридсодержащих электролитах /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. – № 11. – С.160-166.
12. Григорьева И.О. 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.
13. Назаров А.П. Анодное растворение алюминия в присутствии галогенид-ионов /А.П. Назаров, А.П. Лисовский, Ю.Н. Михайловский //Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 1. – С.13-19.
14. Анионная активация алюминия при анодном растворении в галидсодержащих средах /В.М. Самарцев [и др.] //Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 760-767.
15. Зарцын И.Д. 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.
16. Фрейман А.И. Стабильность и кинетика развития питтингов /А.И. Фрейман //Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – 1985. – Т.ХI. – С. 3-71.
17. 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.
18. 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.233-236.

19. 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
20. 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.
21. Григорьева И.О. 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.
22. Григорьева И.О. Влияние катионного состава и концентрации сульфатсодержащих электролитов на электрохимические характеристики алюминиевого анода /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, А.С. Зифиров //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т.16, № 23. – С. 207-209.

© **И. О. Григорьева** – канд. хим. наук, доцент 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; **Ахмади Дарякенари Мохаммад Хасан** – аспирант КНИТУ.