

Введение Анодные процессы на алюминии в водных солевых средах являются предметом интенсивного изучения вследствие их перспективного использования в химических источниках тока [1-4], а также в электрохимических технологиях синтеза наночастиц гидроксосоединений алюминия [5-6] как прекурсоров ценных керамических материалов. Анодное растворение алюминия в водных растворах электролитов является очень сложным процессом [7-13], и это в значительной степени обусловлено наличием на его поверхности барьерных оксидно-гидроксидных слоев. Кроме того, на этот процесс влияет большое количество факторов: состав, концентрация, pH и температура раствора, чистота анодного материала, накопление продуктов реакции, перемешивание, добавки активаторов и ингибиторов коррозии [13-14]. Вследствие этого процесс анодного растворения алюминия не поддается описанию с позиций классических представлений электрохимии и простыми уравнениями электрохимической кинетики [7-8,13-14]. Немаловажную роль в формировании и разрушении защитных поверхностных пленок при анодном окислении алюминия играет анионный состав электролита [9,13,15-17]. Однако физико-химическая природа влияния анионов на состав поверхностных слоев на алюминии и механизм инициирования и ингибирования локальной коррозии изучена недостаточно. Целью настоящей работы является исследование анодного растворения алюминия в нейтральных солевых средах в широком диапазоне концентраций (10^{-5} – $1,0$ моль/л), а также влияние анионного состава электролитов на параметры анодной поляризации и коррозионные характеристики алюминиевого электрода. При этом решается задача поиска оптимальных режимов ионизации, при которых поверхность алюминиевого анода поддерживается в устойчивом активном состоянии при сведении к минимуму коррозии (саморастворения) металла, а также имеет место максимальный выход продукта растворения материала электрода. Экспериментальная часть Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью смещения потенциала 2 мВ/с при полном погружении плоских ($1,5 \times 4,5$ 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, а также подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в работах [18-19]. Результаты и их обсуждение В предыдущей работе [18] было показано, что алюминий в водных растворах сульфата натрия в исследуемом диапазоне концентраций (10^{-5} – $5,0$ моль/л) находится в пассивном состоянии, а кинетика анодного процесса в малой степени зависит от концентрации раствора, особенно в начальный период поляризации электрода. Аналогичные результаты получены в настоящей работе при исследовании электрохимического поведения алюминия в растворах сульфата калия. На рис.1 представлены поляризационные

кривые, снятые на алюминиевом электроде в растворах K_2SO_4 . Можно видеть (рис.1), что зависимость скорости анодного процесса от концентрации раствора носит неоднозначный характер: в наиболее разбавленных электролитах (10^{-5} - 10^{-4} моль/л) анодный ток (в данном интервале потенциалов) имеет наибольшие значения. С увеличением содержания соли (до 10^{-3} - 10^{-1} моль/л) наблюдается постепенное снижение анодного тока (рис.1) и стабилизация процесса образования оксидной пленки на поверхности электрода. При этом кинетика катодного процесса не зависит от концентрации сульфата калия в растворе (рис.1). Рис. 1 – Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе K_2SO_4 , моль/л: 1 – 10^{-5} (рН 6,22); 2 – 10^{-4} (рН 6,48); 3 – 10^{-3} (рН 6,48); 4 – 10^{-2} (рН 6,68); 5 – 10^{-1} (рН 6,96) Аналогичную картину зависимости кинетики анодного растворения от концентрации соли можно наблюдать и в солевых растворах нитрата калия (рис.2). В более разбавленных электролитах (10^{-5} - 10^{-4} моль/л) анодные кривые алюминиевого электрода, снятые в исследуемых растворах сульфата калия и нитрата калия идентичны, но значения анодного тока в KNO_3 несколько выше, чем в K_2SO_4 . При дальнейшей поляризации ($\sim 1,5$ В; на рис.2 не показано) в растворах нитрата калия, в отличие от сульфата, наблюдается явно выраженный подъем тока (потенциал, при котором начинается этот подъем, определяется как потенциал активации), и при увеличении концентрации соли потенциал активации смещается в сторону более положительных значений, что и было зафиксировано в предыдущей работе [20]. Подъем тока в растворе нитрата связан с образованием на поверхности электрода отдельных питтингов вследствие ее локальной активации [20]. Но в определенных условиях анодной поляризации присутствие нитрат-ионов так же, как и сульфат-ионов, может оказывать ингибирующее действие на процесс зарождения локальной коррозии [13,20-21]. Рис.2 – Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе KNO_3 , моль/л: 1 – 10^{-5} (рН 5,63-5,44); 2 – 10^{-4} (рН 6,23-5,72); 3 – 10^{-3} (рН 6,33-5,62); 4 – 10^{-2} (рН 6,47-5,67); 5 – 10^{-1} (рН 6,66-5,83); 6 – 1,0 (рН 6,68-5,84) *Первое значение рН – до анодной поляризации, второе – после снятия анодной поляризационной кривой На основании поляризационных измерений были рассчитаны тафелевские наклоны анодной и катодной реакции (коэффициенты β_α и β_k), значения поляризационного сопротивления, тока и потенциала коррозии, представленные в таблице. Значения тафелевских коэффициентов свидетельствуют о существовании относительно устойчивой оксидной пленки в более концентрированных растворах (10^{-3} -1,0 моль/л) исследуемых солей. При этом можно отметить, что наклоны анодных и катодных кривых в растворах сульфата калия несколько меньше, чем в растворах нитрата калия (табл. 1). Таблица 1 – Расчетные данные (на основании поляризационных измерений) Состав раствора моль/л β_α , мВ/ дек β_k , мВ/ дек Естац мВ R_p , кОм $j_{кор}$, мкА/см² $E_{кор}$ мВ

10^{-5} K_2SO_4	170	120	-670	50,0	0,60	-600
10^{-4} K_2SO_4	160	150	-620			

11,4 3,00 -500 10⁻³ K₂SO₄ 310 210 -550 10,5 5,00 -600 10⁻² K₂SO₄ 90 110 -630 2,86 0,80 -700 10⁻¹ K₂SO₄ 110 150 -620 15,4 2,00 -640 10⁻⁵ KNO₃ 180 120 -560 10,0 2,0 -600 10⁻⁴ KNO₃ 200 320 -570 5,26 9,0 -720 10⁻³ KNO₃ 140 220 -570 13,3 3,0 -940 10⁻² KNO₃ 220 230 -660 1,54 30,0 -760 10⁻¹ KNO₃ 140 190 -680 6,67 5,0 -720 1 KNO₃ 220 240 -470 6,25 8,0 -460 10⁻⁵ KCl 120 90 -600 72,7 0,3 -780 10⁻⁴ KCl 140 130 -800 42,1 0,7 -740 10⁻³ KCl 340 370 -700 20,0 4,0 -630 10⁻² KCl 160 140 -995 4,0 8,0 -820 10⁻¹ KCl 200 60 -700 1,67 12,0 -690 1 KCl 160 20 -760 1,18 40,0 -720 Иное

поведение демонстрирует алюминий в растворах хлорида калия (рис.3). В отличие от солей сульфата и нитрата калия в растворе KCl, как и в других хлоридсодержащих растворах [22-23], прослеживается четкая тенденция значительного возрастания анодного тока с увеличением концентрации хлорид-иона (рис.3). Кроме того, в растворах хлорида калия значения тока анодного растворения выше, чем в других исследованных солях, и это различие становится наиболее значительной при увеличении концентрации раствора ($\geq 10^{-2}$ моль/л) (рис.4). Известно [24-26], что в хлоридсодержащих растворах ионы Cl⁻ выступают в роли активаторов анодного растворения алюминия. Подобная анодно-анионная активация поверхности электрода приводит к локальному разрушению защитной оксидно-гидроксидной пленки на поверхности алюминиевого электрода и увеличению скорости процесса саморастворения металла [26]. Кинетика катодного процесса в хлоридсодержащем электролите также в большей степени, чем в сульфатном и нитратном растворе, зависит от концентрации соли (рис.3) – более низкие значения наклона катодной кривой наблюдаются в более концентрированных растворах KCl (10⁻¹-1,0 моль/л). Рис. 3 – Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе KCl, моль/л: 1 – 10⁻⁵ (pH 6,61-6,43); 2 – 10⁻⁴ (pH 6,72-5,72); 3 – 10⁻³ (pH 6,79-6,43); 4 – 10⁻² (pH 6,87-4,94); 5 – 10⁻¹ (pH 7,21-7,03); 6 – 1,0 (pH 7,22-4,96) *Первое значение pH – до анодной поляризации, второе – после снятия анодной поляризационной кривой

Результаты коррозионных исследований (табл.) показывают, что прямая зависимость плотности тока коррозии от концентрации соли характерна только для раствора KCl – с возрастанием содержания ионов Cl⁻ (в диапазоне концентраций от 10⁻⁵ до 1,0 моль/л) коррозионный ток увеличивается более, чем на два порядка (табл.). В других исследованных солевых растворах эта зависимость имеет более сложный вид: например, при увеличении содержания K₂SO₄ от 10⁻⁵ до 10⁻³ моль/л плотность тока коррозии возрастает и достигает своего максимального значения (в исследованном диапазоне концентраций), а в более концентрированных растворах (10⁻²-10⁻¹ моль/л) коррозионный ток уменьшается в 2,5-4 раза по сравнению с его максимальным значением (табл.). По своей величине коррозионный ток, наблюдаемый в растворах K₂SO₄, значительно меньше, чем в растворах KNO₃ и KCl (табл.). Еще более неоднозначная зависимость наблюдается в растворах нитрата калия (табл.) – имеют место два

максимума при тенденции увеличения тока коррозии с возрастанием концентрации соли. Рис. 4 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в солевых растворах (концентрация 10-1 моль/л): 1 – KCl (pH 7,12); 2 – KNO₃ (pH 6,24); 3 – K₂SO₄ (pH 6,96)

Влияние состава раствора на устойчивость пассивного состояния алюминия проявляется в изменении потенциала питтингообразования (критического потенциала, после достижения которого на поверхности металла появляются точечные поражения – питтинги) [16]. Важную роль в иницировании и ингибировании локальной (питтинговой) коррозии играют анионы раствора [9,15-17], которые способны проникать в пористые оксидные слои (полупроводники n-типа) на алюминии и накапливаться в них. Согласно [15-17] депассивация поверхности алюминия (питтингообразование) и ее ингибирование представляется как следствие нуклеофильного замещения лигандов в поверхностном комплексе различными анионами электролита, и реакционная способность анионов определяется прежде всего их поляризуемостью, сольватационными эффектами и гидрофильностью лигандов. Лимитирующей стадией при этом является химический процесс, а не физическая сорбция или диффузия [15-17].

Зарождение и развитие питтинга на поверхности алюминия протекает, прежде всего, в дефектах пассивирующей оксидной пленки вследствие вытеснения кислородсодержащих соединений растворителя агрессивными анионами [16]. Реакцию нуклеофильного замещения (по своей природе электрохимическую и многостадийную) авторы [17] представляют в виде: $[Al(OH)_x]_{адс-x} + \nu \cdot An^- \leftrightarrow [Al(OH)_{x-y} An_{\nu}]_{y-x-\nu+\sigma} + (\sigma-1-\sigma)e$, в которой анионы рассматриваются как нуклеофилы, вступающие во взаимодействие с поверхностными соединениями в слабых местах пассивирующей оксидной пленки, и в конечном счете вытесняющие их [16-17]. При этом обнаружена различная способность анионов конкурировать с гидроксидами в адсорбции при анодной поляризации [15] – анионы Cl⁻, обладающие высокой поляризуемостью, способны относительно легко внедряться в двойной слой и образовывать растворимые соединения с металлом. На это не способны NO₃⁻ и SO₄²⁻, обладающие низкой поляризуемостью, поэтому эти анионы должны концентрироваться в диффузной части двойного слоя и ингибировать питтингообразование в хлоридных растворах [15-17]. Но это не совсем так, поскольку NO₃⁻ в определенных условиях поляризации может ускорять коррозию алюминия и его сплавов [15,19-21]. Исходя из этого авторы [15-17] предполагают, что природа аниона проявляется через его способность выступать лигандом при комплексообразовании. При этом разделение анионов на агрессивные и ингибирующие (яркий пример тому – нитрат) является достаточно условным, хотя гидрофобный анион вряд ли может вызвать питтинг на поверхности алюминия в водной среде [15].

В работе исследовано анодное поведение алюминия в водных нейтральных средах различного анионного

состава. Установлено влияние физико-химической природы и концентрации аниона на параметры анодной поляризации и характеристики коррозионного процесса. Показано, что природа аниона раствора и его концентрация в значительной степени определяет инициирование и ингибирование локальной (питтинговой) коррозии на поверхности алюминиевого электрода в условиях анодной поляризации. Полученные экспериментальные данные позволяют установить оптимальные режимы ионизации алюминиевого анода в водных солевых электролитах для решения ряда прикладных задач (например, синтез оксидно-гидроксидных нанообъектов или разработка ХИТ).