

Введение Электрохимическое поведение алюминия в водных средах в присутствии галогенид-ионов (в основном хлорид-ионов) подробно изучалось во многих работах [1-9] и продолжает оставаться предметом интенсивного исследования в настоящее время [10-15]. При анодной поляризации алюминия в таких средах наблюдается ряд особенностей [1-3,6-9]: 1) малая поляризуемость электрода; 2) так называемый отрицательный дифференц-эффект (ОДЭ) - возрастание скорости выделения водорода и саморастворения металла; 3) резкое возрастание тока при достижении некоторого потенциала (потенциал анодно-анионной активации), на который существенное влияние оказывает концентрация активирующих анионов (при низкой концентрации галогенид-ионов электрод активируется локально, при высокой - полностью) [8]; 4) локальная депассивация с образованием питтингов на поверхности алюминиевого электрода [7,16]. При этом в большинстве случаев анионную активацию рассматривают в связи с питтингообразованием [5-9], и резкое возрастание тока связывают с вытеснением галогенид-ионами пассивирующих молекул воды или ионов OH^- [2,17-18]. Несмотря на широкий спектр исследований, механизм анодного растворения барьерных оксидно-гидроксидных слоев трактуется неоднозначно. В этой связи требуются дополнительные данные по влиянию величины pH и состава хлоридсодержащего раствора на скорость растворения алюминия, условия пассивации и локальной активации, вид и характер коррозионных поражений. Целью данной работы является исследование влияния природы, состава и концентрации растворов, содержащих ионы Cl^- , на электрохимические и коррозионные характеристики алюминия. Полученные данные представляют интерес как с точки зрения коррозионного поведения металла, так и при решении вопросов оптимизации анодного растворения алюминия в различных перспективных технологиях - химические источники тока, получение водорода, электрохимический синтез гидроксидных и оксигидроксидных соединений алюминия как прекурсоров оксидной керамики, адсорбентов, носителей катализаторов. Экспериментальная часть В качестве рабочего образца был использован электрод из алюминия марки А5 (99,50 %) в виде пластины размером 1,5x4,5см с рабочей поверхностью 1 см² (остальную поверхность изолировали коррозионно-стойкой эмалью ЭП-773). Поляризационные измерения проводились в трехэлектродной электролитической ячейке (платиновый электрод в качестве вспомогательного, насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭЛВ-1 ($E=0,222\text{В}$) в качестве электрода сравнения) при комнатной температуре (22-25 $^{\circ}\text{C}$) 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 МЕТ 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 5×3000. Электрохимические измерения, расчет коррозионных параметров, подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в работах [19-20]. Результаты и их обсуждение Известно [21], что кислотность раствора в значительной степени влияет на электрохимическое поведение алюминия: минимальная скорость его растворения наблюдается при pH 5-6 и возрастает в более кислых или более щелочных растворах. В связи с этим, в данном исследовании варьировали кислотность раствора (путем подкисления кислотой и подщелачивания щелочью) и проводили электрохимические измерения в 10⁻² М NaCl при четырех значениях pH (2.3, 5.5, 7.3, 9.9). Влияние pH на параметры анодной и катодной поляризации рабочего электрода в растворе хлорида натрия показано на рис.1. На основании поляризационных измерений (рис.1) рассчитывали электрокинетические параметры поляризации и коррозионные показатели алюминия (табл.1), в частности: тафелевские наклоны анодной и катодной реакций (коэффициенты β_a, β_k), значения поляризационного сопротивления (R_p), тока коррозии (j_{кор}) и потенциала коррозии (E_{кор}). Рис. 1 - Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в 10⁻² М NaCl при pH: 1 - 2.3; 2 - 5.5; 3 - 7.3; 4 - 9.9 Можно видеть (рис.1), что кинетика катодной и анодной реакций зависит от кислотности исследуемого раствора, причем в большей степени pH влияет на катодный процесс. Так, в кислой среде (pH 2.3) катодная плотность тока выше, чем в других средах (слабокислой, нейтральной и щелочной) при соответствующих значениях потенциала (рис.1). Рост катодного тока обусловлен протеканием моноэлектронной реакции восстановления воды в нейтральной и щелочной среде и реакций протонного и мономолекулярного разряда в кислой среде [10]. Значения тафелевского наклона β_k (табл.1), особенно в кислой среде (pH 2.3), далеки от теоретически рассчитанных (-120 мВ/дек), по-видимому, за счет протекания в местах выделения водорода реакции взаимодействия гидроксида (образующегося спонтанно) с H⁺ с образованием Al³⁺ (согласно реакции протонного восстановления) [10]: Al(OH₃) + 3 H⁺ ↔ Al³⁺ + 3H₂O. (1) Эта реакционная задержка, которую нельзя интерпретировать с точки зрения диффузионной кинетики, объясняет расхождения в значениях β_k [10]. Кинетика анодного процесса также зависит от pH (рис.1), и в кислой среде (pH 2.3) параметры анодной реакции, так же как и катодной, отличаются от параметров, полученных в нейтральной и щелочной средах. Действительно, в условиях анодной поляризации непрерывно растет кислотная атака и растворение алюминия всегда протекает в соответствии с реакцией [10]: Al → Al³⁺ + 3e⁻. (2) Приведенные в табл.1 данные, показывают, что величина pH после катодной поляризации в кислой среде практически не изменяется, слегка уменьшается в

нейтральной и более значительно снижается в щелочной среде (на 0,8-0,9 единиц). После анодной поляризации рН в кислых растворах хлорида натрия повышается (на 0,5-0,9 единиц), а в других - снижается: ~ на 2 единицы в нейтральной среде и более значительно (более 3 единиц) в щелочной среде (табл.1), в которой формирование оксидно-гидроксидной пленки завершается реакцией взаимодействия с ионами ОНпо реакции [10]: $Al(OH)_3 + OH^- \leftrightarrow Al(OH)_4^-$.

(3) Коррозионные показатели (Екор, jкор, Rp) также зависят от рН хлоридного раствора (табл.1, рис.2). С увеличением рН, при переходе от кислой среды к нейтральной и щелочной потенциал коррозии (Екор) смещается в область более отрицательных значений на 50-80 и 100 мВ, соответственно (рис.2). С уменьшением рН, при переходе от щелочного и нейтрального раствора к кислому, плотность тока коррозии возрастает ~ в 10-14 раз (табл.1, рис.2).

Таблица 1 - Экспериментальные и расчетные значения электрохимических параметров алюминия в 10-2 М NaCl

Электрокинетические и коррозионные параметры	Значения рН 2.3	5.5	7.3	9.9
β_k , мВ/дек	300	240	150	160
β_a , мВ/дек	60	60	90	70
Екор, мВ	-550	-640	-600	-650
jкор (графическое), мкА/см ²	31,6	5,0	7,9	2,5
Rp, кОм	0,3	5,0	5,0	5,0
jкор (расчетное), мкА/см ²	63,4	4,3	5,7	4,2
рН до поляризации	2.3	5.5	7.3	9.9
рН после катодной поляризации	2.39	5.62	7.14	9.03
рН после анодной поляризации	2.81	6.40	6.37	6.49
jкор (графическое) - значение плотности тока коррозии, определенное методом экстраполяцией тафелевских участков поляризационных кривых; jкор (расчетное) - значение плотности тока коррозии, определенное методом поляризационного сопротивления				

Рис. 2 - Влияние рН раствора 10-2 М NaCl на коррозионные характеристики алюминия: 1 - потенциал коррозии (Екор); 2 - плотность тока коррозии (jкор) Хлорид-ионы являются классическими и типичными активаторами (депассиваторами) анодного растворения алюминия. При такой анодно-анионной активации происходит разрушение оксидно-гидроксидной пленки на поверхности электрода, и растворение часто становится локальным [16]. При этом увеличивается скорость выделения газообразного водорода, которое связывают с взаимодействием оголенной поверхности алюминия с раствором, а также скорость саморастворения электрода [9]. При взаимодействии с оксидно-гидроксидным слоем хлорид-ионы частично растворяют его, создавая условия для проникновения компонентов электролита к поверхности металла. Cl--анионы адсорбционно вытесняют или частично замещают на поверхности металла пассивирующие частицы, в частности кислород, с образованием поверхностных комплексов, способных переходить в раствор [5]. Однако такая реакция становится возможной только при достижении потенциала анионной активации и на участках поверхности, где концентрация хлорид-иона достигает некоторого критического значения и зависит от природы самого металла и раствора [5]. Согласно литературным данным [4-9,22] и результатам электрохимических исследований авторов данной статьи [19,23-25], в водных хлоридсодержащих

средах алюминий подвергается локальной активации в диапазоне концентраций 10⁻³-1,0 моль/л NaCl и скорость коррозионного разрушения зависит от концентрации хлорида. Это подтверждается результатами микроскопических исследований поверхности алюминиевого электрода после снятия анодной поляризационной кривой в хлоридных растворах. При длительной анодной поляризации (диапазон изменения потенциала от равновесного до 1,0-1,5 В) на поверхности образцов формируется неравномерная шероховатая пленка с блестящим питтингом, заметным при визуальном осмотре. Характерно, что образующиеся при анодной поляризации питтинги вытянуты в направлении прокатки и имеют примерно одинаковую глубину (до 10 мкм). Некоторые питтинги представляют собой язвенные разрушения с сильно растравленными краями и шероховатой внутренней поверхностью. Такой характер разрушений наблюдается на поверхности образцов, поляризованных в 10⁻² М NaCl во всем исследуемом диапазоне pH (рис.3), т.е. в данных условиях поляризации обусловлен природой и концентрацией аниона и не зависит от pH раствора. а б в

Рис. 3 - Микрофотографии (увеличение 60) поверхности алюминия после анодной поляризации в 10⁻² М NaCl при pH: а - 2.3; б - 7.3; в - 9.9 Таким образом, анодное растворение алюминия в Cl⁻-содержащих растворах сопровождается локальной депассивацией с образованием питтингов на поверхности металла [7].

Вследствие гидролиза ионов Al³⁺ (реакция 4) происходит подкисление прианодного пространства, а также электролита внутри и около питтинга [7].
 $Al^{3+} + yH_2O \rightarrow [Al(OH)_n(H_2O)_m]^{3-n} + nH^+ + (y-m)H_2O$. (4) Депассивация начинается на наиболее активных участках поверхности металла, далее в этот процесс вовлекаются и менее активные участки [11]. В активизирующих анионах, таких как Cl⁻, процесс депассивации обратим [7,11]. Согласно [26], эта обратимость утрачивается при взаимодействии активизирующих анионов с поверхностью пассивирующего оксида и локально депассивируемые участки становятся местом зарождения питтингов. Отрицательный дифференц-эффект при анодной поляризации связывают с кислотной коррозией Al в активном питтинге [6-7] $2Al + 6H_3O^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2 + 6H_2O$, (5) с вытеснением Cl⁻-ионами пассивирующих молекул воды или ионов OH⁻, адсорбированных на поверхности алюминия [18], а также с наводороживанием алюминия с образованием и последующим разложением поверхностных гидридных фаз [7]. Согласно [7], гидрид Al присутствует в местах локальной депассивации анода (питтинги) и его образование происходит вследствие катодного процесса: $Al + 3H_2O + 3e^- \leftrightarrow AlH_3 + 3OH^-$. (6) Будучи термодинамически неустойчивым при потенциалах анодного растворения алюминия, AlH₃ может анодно окисляться или гидролизироваться до Al(OH)₃. Суммарная реакция саморастворения Al сводится к простому уравнению [7]: $2Al + 6H_2O = 2 Al(OH)_3 + 3H_2$. (7) Рис. 4 - Потенциодинамические анодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в 0,1 М Na₂SO₄ после 1 ч предварительной анодной поляризации в 0,1 М NaCl при плотности тока, мА/см²:

1- 0; 2 - 5, 3 - 10, 4 - 15 Присутствие на поверхности рабочего образца гидридной фазы оказывает влияние на анодное поведение электрода. На рис.4 представлены поляризационные кривые, снятые в 0,1 М Na₂SO₄, после предварительной анодной гальваностатической поляризации образцов в растворе хлорида натрия (10⁻¹ моль/л) токами 5, 10, 15 мА/см² и их последующей выдержке на воздухе более суток. Такая предварительная подготовка приводила к появлению гидроксида на поверхности алюминия. Можно видеть (рис.4), что значения предельного тока растворения электродов с гидридной фазой значительно выше, чем в случае образцов без предварительной обработки. С ростом тока предварительной поляризации в 0,1 М NaCl увеличивается количество гидроксида и ток растворения в 0,1 М Na₂SO₄ (рис.4). Электрохимические измерения были дополнены микроскопическими исследованиями (рис.5). На поверхности образцов наблюдаются обширные очаги коррозионного разрушения, занимающие 65-75 % исследуемой поверхности. Анализ полученных результатов (рис.5) показал наличие язвенной коррозии, преимущественно ориентированной по границам зерен металла, т.е. можно говорить о межкристаллитной коррозии на поверхности алюминия. В литературе [27] подобный тип локальной коррозии получил название «кристаллографический питтинг». Согласно [27], локальная (питтинговая) коррозия на поверхности алюминия зарождается и развивается в растворах, содержащих одновалентные анионы (это объясняется особенностями одностадийного растворения), и обычно происходит по кристаллографическим плоскостям (100). С повышением электродного потенциала и ростом концентрации кристаллографическая форма питтинга видоизменяется. По мнению [28], межкристаллитная коррозия чистого алюминия и малолегированных сплавов имеет кристаллографическую форму и определяется особенностями процесса рекристаллизации. В этом случае высокоугловые границы растущих рекристаллизованных зерен накапливают значительное число вакансий, которые частично коагулируют. Это приводит к термодинамической неустойчивости границ, вблизи которых электродный потенциал приближается к потенциалу коррозии в активном состоянии [28].

а б
x 1800 x 3850 в г x 1800 x 2600

Рис. 5 - Микрофотографии поверхности алюминия после анодной поляризации в 0,1 М Na₂SO₄ после 1 ч предварительной анодной поляризации в 0,1 М NaCl при плотности тока, мА/см²: а,б - 5; в,г - 15

Согласно [8], активное состояние алюминия при анодной поляризации возникает при наличии значительного внешнего поляризующего тока, приводящего к заметному омическому падению потенциала в порах оксидного слоя. И характер разрушения поверхности электрода определяется соотношением скоростей растворения дна поры и ее стенок, образованных оксидно-гидроксидной пленкой. При этом переход алюминия в активированное состояние определяется адсорбированными процессами на границе раздела

металл-раствор. И в зависимости от исходной структуры пленки, концентрации хлорид-ионов активация может сопровождаться различным характером разрушения электрода [8]. Таким образом, в работе рассмотрены вопросы, связанные с условиями нарушения пассивности и коррозионного поражения алюминиевого электрода в водных растворах в присутствии хлорид-ионов