

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_{po}), 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_{po} локальная коррозия возникает не только в присутствии галогенид-ионов, но и других одновалентных анионов - NO_3^- , VO_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 1,5x4,5см 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 сопровождалось 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 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_{po}) резко понижен по сравнению с его значением в дистиллированной воде (2,0 В) и составляет в среднем $250 \div 400$ мВ (в диапазоне концентраций хлорид-ионов 10^{-3} - 10^{-1} моль/л). Согласно [6], чем выше концентрация хлорид-ионов, тем ниже E_{po} и выше плотность тока в состоянии полной пассивности (табл.1). С ростом концентрации хлорида также снижаются и потенциалы коррозии (E_k) и репассивации (E_{rp}) (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_{po}	E_{rp}
0,02	425	420	440	18	0,1
0,1	410	416	415	13	
0,01	360	351	370	12	0,001
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]. а б Рис. 1 - Анодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%): 1 - HNO₃; 2 - NaNO₃; 3 - KNO₃; 4 - Al(NO₃)₃; 5 - HCl; 6 - NaCl; 7 - KCl; 8 - MgCl₂; 9 - BaCl₂; 10 - NH₄Cl. 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). 10-3 М NaCl 10-2 М NaCl 10-1 М NaCl ×65 ×63 ×60 10-3 М KCl 10-2 М HCl 10-1 М HCl ×53 ×30 ×50 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 NO₃⁻-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 NO₃⁻ 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 NO₃⁻-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 HNO₃ - от 600 до 1000 мкм, в 1,0 М HNO₃ - от 800 до 1300 мкм (рис.3). В Al(NO₃)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 NaNO₃ питтинги мельче, в среднем 360-400 мкм (при наличии отдельных питтингов с диаметром около 500 мкм). 10-3 М HNO₃ 10-2 М HNO₃ 10-1 М NaNO₃ ×30 ×30 ×60 10-3 М Al(NO₃)₃ 10-2 М Al(NO₃)₃ 1,0 М Al(NO₃)₃ ×63 ×63 ×63 Рис. 3 - Микрофотографии поверхности алюминиевого электрода после анодной поляризации в растворах, содержащих ионы NO₃⁻ В качестве двухвалентных анионов в работе исследовали ионы SO₄²⁻. 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 SO₄²⁻ (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 $\xi > 200$ 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. а б 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 ($\xi > 10^{-2}$ 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. 10-4 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10-2 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 10-1 М $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $\times 60 \times 60 \times 60$ 10-4 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10-3 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 10-2 М $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $\times 100 \times 100 \times 100$ 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

(PO43-). Показано наличие язвенной коррозии, преимущественно ориентированной по границам зерен металла, в растворах, содержащих хлорид-ионы, а также в $Al_2(SO_4)_3$ и $(NH_4)_2SO_4$ ($\approx 10^{-2}$ моль/л). Показано, что в растворах нитратов, имеющим 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.