

Д. А. Сатараяев, Е. В. Петрова, А. Ф. Дресвянников,
Л. И. Кашфразьева

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРАТ-, ХЛОРИД- ИОНЫ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Ключевые слова: алюминий, анодное растворение, циклическая вольтамперная кривая, нитрат-ионы, хлорид ионы, лантан (III), диспрозий (III), неодим (III), цирконий (IV), магний (II).

Потенциодинамическим и хронопотенциометрическим методами исследовано электрохимическое поведение алюминия А5 (99,5 %) в среде 0,5 М NaCl в присутствии нитрат-ионов и ионов циркония (IV), магния (II), диспрозия (III), неодима (III) и лантана (III) при скоростях развертки потенциала 1 и 10 мВ/с. Анодные поляризационные кривые исследуемых растворов имеют вид, аналогичный таковым для чистого раствора NaCl, наблюдаемым при значительных концентрациях 0,5 – 1,0 М. Введение в электролит, как нитрата лантана, так и нитрата магния приводит к смещению потенциала коррозии алюминия в сторону положительных значений на 30–90 мВ, также, как и потенциалов пассивации и пробоя. Разность между потенциалами пассивации и пробоя составляет 20–40 мВ при всех скоростях развертки. Введение указанных соединений в электролит увеличивает время пробоя оксидной пленки на алюминии, в большей степени при введении в раствор $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. В растворе, содержащем шестиводный нитрат магния, после преодоления оксидного барьера при скорости развертки 10 мВ/с отмечен рост скорости растворения алюминия, не наблюдаемый при других скоростях развертки. Можно сделать заключение о протекании процесса растворения алюминиевого электрода с большей скоростью при 10 мВ/с. На циклических поляризационных кривых алюминия в растворе (0,007 М La^{3+} + 0,045 М Zr^{4+} + 0,5 М NaCl) обнаруживается участок активно-пассивного растворения металла и возможного выделения активного кислорода. При скорости развертки 50 мВ/с зафиксирован более длительный интервал флуктуаций тока. Рассчитанное количество электричества, характеризующее данный процесс, составляет 7,82 мКл/см². Введение в электролит нитрата магния вызывает гашение флуктуаций тока. Данный эффект можно объяснить ингибированием нитрат-ионами процесса питтингообразования.

D. A. Satarayev, E. V. Petrova, A.F. Dresvyannikov,
L. I. Kashfrazzyeva

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ALUMINUM IN AQUEOUS SOLUTIONS CONTAINING NITRATE AND CHLORIDE IONS AND RARE-EARTH METALS

Keywords: aluminum, anodic dissolution, cyclic voltammogram, nitrate ions, chloride ions, lanthanum (III), dysprosium (III), neodymium (III), zirconium (IV), magnesium (II).

The electrochemical behavior of A5 aluminum (99.5%) in a 0.5 M NaCl solution in the presence of nitrate ions and zirconium(IV), magnesium(II), dysprosium(III), neodymium(III), and lanthanum(III) at potential sweep rates of 1 and 10 mV/s. The anodic polarization curves of the studied solutions resemble those of pure NaCl solution observed at high concentrations of 0.5–1.0 M. The introduction of both lanthanum nitrate and magnesium nitrate into the electrolyte leads to a shift of the aluminum corrosion potential toward positive values by 30–90 mV, as well as shifts in the passivation and breakdown potentials. The difference between the passivation and breakdown potentials is 20–40 mV at all scan rates. The introduction of these compounds into the electrolyte increases the breakdown time of the oxide film on aluminum, to a greater extent when $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ is introduced into the solution. In a solution containing magnesium nitrate hexahydrate, after overcoming the oxide barrier at a scan rate of 10 mV/s, an increase in the dissolution rate of aluminum was observed, which was not observed at other scan rates. It can be concluded that the dissolution process of the aluminum electrode proceeds at a higher rate at 10 mV/s. On the cyclic polarization curves of aluminum in a solution (0.007 M La^{3+} + 0.045 M Zr^{4+} + 0.5 M NaCl), a region of active-passive metal dissolution and possible active oxygen evolution is detected. At a scan rate of 50 mV/s, a longer interval of current fluctuations was observed. The calculated charge density characterizing this process is 7.82 $\mu C/cm^2$. The introduction of magnesium nitrate into the electrolyte causes the current fluctuations to cease. This effect can be explained by the inhibition of the pitting formation process by nitrate ions.

Введение

Согласно современной теории анодного растворения, металлическая поверхность рассматривается как единый электрод, на котором протекают реакции ионного обмена, описываемые методами химической кинетики [1]. Элементарный акт реакции перехода иона Me^{z+} в электролит в исследовании [2] представлен схемой, отражающей последовательность стадий: хемосорбция аниона A^q - ионизация комплекса $(MeA)^{-p+q}$ с переходом в раствор - химическое преобразование комплекса в растворе, например, его

диссоциация. В результате анионы, оказав активизирующее действие, регенерируются.

Вода, адсорбирующаяся на поверхности металла, играет основную роль в образовании фазового оксида при анодной поляризации металла в водных растворах. Схему адсорбционного взаимодействия молекул воды с атомами металла предложил Я. М. Колотыркин. [3]. Современная теория пассивности металлов декларирует, что снижение скорости анодных процессов и уменьшение скорости коррозии металла связано преимущественно со специфической адсорб-

цией кислорода на поверхности металла с повышенной активностью [3]. Связь адсорбата с металлом настолько прочна, что связь анионов с раствором становится незначительной. Этим и обусловлено существенное уменьшение анодного тока. Усиление диссоциативной адсорбции воды с ростом потенциала приводит к блокированию все менее активных участков поверхности металла [4].

Известно, что природа и активность анионов, присутствующих в проводящей жидкой среде, изменяет скорость процессов растворения металла в пассивирующем слое с неоднородным составом. Известно, что оксидные или гидроксидные пленки на алюминии обладают как ионной, так и электронной проводимостью [5].

Компоненты раствора, в частности анионы, могут проникать в пленку и даже удерживаться, накапливаясь в ней [6]. Такие ионы подразделяют на капиллярно-удерживаемые в порах слоя и структурные, которые составляют 50-60 % общего количественного содержания анионов в оксиде. Независимо от pH раствора и температуры по сорбционной способности к алюминиевой анодной пленке анионы располагаются в некоторый ряд [7]: $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{H}_2\text{O}$.

Поверхность металла представляет собой совокупность граней разнообразно ориентированных кристаллитов с различной энергией связи [8]. Процесс транспассивации зарождается преимущественно на гранях кристаллитов с большей активностью, далее распространяется и на менее активные участки. При взаимодействии анионов с поверхностью оксидной пленки на металле на локально депассивируемых участках образуются характерные ямки травления или питтинги.

В исследованиях [9-11] процесс образования очагов растворения на поверхности алюминия описывается, как результат протекания гетерогенных реакций замещения анионов в адсорбционном комплексе. Данный процесс лимитируется химическим взаимодействием, а не физической сорбцией или диффузией, о чем свидетельствуют значения энергии активации.

Влияние различных анионов и катионов на анодное растворение алюминия подробно изучено в работах [12-15]. Доказано также [16], что алюминий при взаимодействии с нейтральными водными растворами переходит в пассивное состояние. Это заключение основано на экспериментальных данных и демонстрирует указанный эффект в системах, содержащих ионы SO_4^{2-} и NO_3^- . Анодные поляризационные кривые алюминия (зафиксированные от потенциала коррозии) в растворах, содержащих сульфат- и нитрат-ионы, имеют аналогичную форму. Присутствие как нитрат-ионов, так и прочих анионов, в условиях анодной поляризации может ингибировать процесс локальной активации поверхности электрода из алюминия. Однако, в относительно концентрированных ($\geq 10^{-1}$ моль/л) растворах нитратов наблюдается потенциал, по достижении которого на поверхности алюминия начинается формирование локальных поверхностных дефектов (питтингов). Согласно этим представлениям, в нитратсодержащих растворах при

анодной поляризации на поверхности алюминия могут возникать как пассивные, так и активные участки, на которых возможно образование локальных очагов разрушения (питтингов).

Однако, несмотря на большое количество публикаций, отсутствуют однозначные представления о закономерностях анодного растворения алюминия, особенно в средах, содержащих анионы и катионы различной природы и концентрации. Изучение процессов анодного растворения алюминия, в средах содержащих микс анионов и катионов, в том числе, редкоземельных элементов, имеет практический и теоретический интерес в связи с возможностью их использования при получении прекурсоров оксидов и других химических соединений [17-18]. Однако научная литература, посвященная данной теме, крайне немногочисленна и не дает полной информации о закономерностях анодного растворения алюминия в подобных средах в условиях анодной поляризации.

Экспериментальная часть

Объектом исследования является стационарный электрод из алюминия марки А5 (99,50%) в виде плоских пластин с рабочей поверхностью 1 см^2 . В качестве электролитов использовали растворы, состоящие из нитратов циркония, магния, лантана, диспрозия и неодима в среде 0,5 М NaCl, которые готовили из соответствующих реактивов марки «ч.д.а.» путем растворения навески кристаллического вещества в дистиллированной воде.

Для установления закономерностей анодного поведения алюминия в исследуемых растворах использовали потенциодинамический метод (скорость развортки 1, 5, 10, 50 мВ/с). Поляризационные измерения проводили в электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при температуре $20,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ и естественной аэрации. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения - насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭЛВ-1 ($E=+0,222\text{В}$).

Поляризация рабочего электрода и соответствующие измерения обеспечивали с помощью потенциостата Р-2Х.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Различия в значениях наклона поляризационных кривых обусловлены прежде всего разницей в катионном составе исследуемых сред, а также несущественным различием значений их электрической проводимости.

Для алюминия в растворах с концентрацией ионов РЗЭ 0,005М и 0,01М, можно отметить близкий характер вольтамперных кривых, которые демонстрируют достаточно активное растворение анода. Отличие заключается в электрохимическом поведении алюминиевого электрода в зависимости от содержания ионов РЗЭ в эквимольных растворах с одинаковым соотношением базовых компонентов. Это указывает, в числе прочего, на некоторое влияние природы катиона (рис.1).

Анализ циклической поляризационной кривой алюминия, полученной в электролите состава 0,045 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 М $La(NO_3)_3$ + 0,5 М NaCl при скорости развертки потенциала 50 мВ/с (рис. 2), показал, что на кривой наблюдаются отчетливые флуктуации

тока. Они служат индикатором периодического процесса активации и пассивации, разворачивающегося на поверхности электрода. Однако, для раствора 0,045 $Zr(NO_3)_4$ + 0,047 $Mg(NO_3)_2$ + 0,006 М $La(NO_3)_3$ + 0,5 М NaCl максимальный гистерезис имеет место при 100 мВ/с.

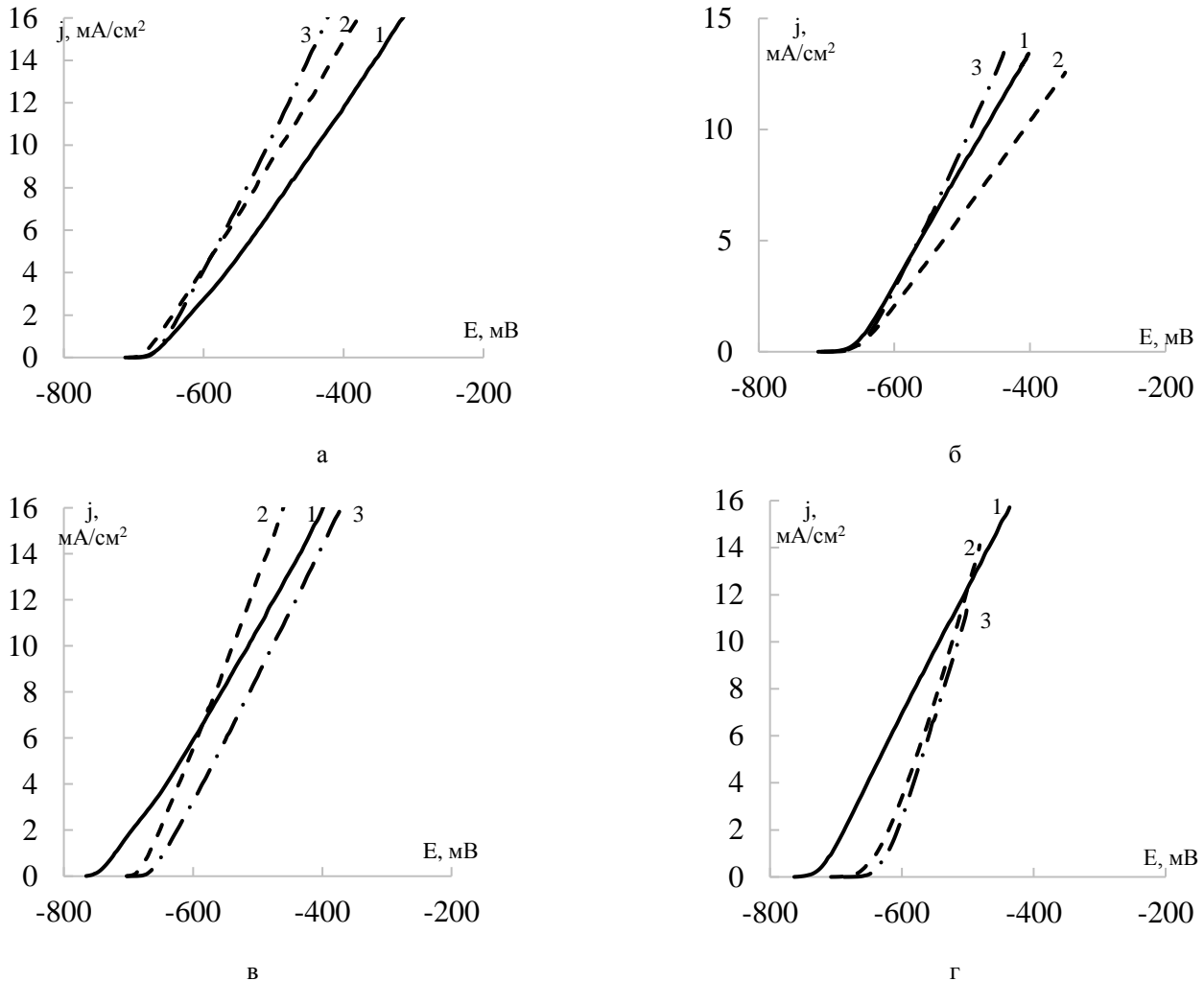


Рис. 1 – а - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 М $La(NO_3)_3$, 2 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 М $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,005 М $Dy(NO_3)_3$; б - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 1 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,012 М $La(NO_3)_3$, 2 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,011 М $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,010 М $Dy(NO_3)_3$; в - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 10 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 М $La(NO_3)_3$, 2 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 М $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,005 М $Dy(NO_3)_3$; г - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 10 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,012 М $La(NO_3)_3$, 2 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,011 М $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,010 М $Dy(NO_3)_3$

Fig. 1 – а - Anodic potentiodynamic polarization curves of aluminum A5 (99.5%) at a potential scan rate of 1 mV/s in a 0.5 mol/l NaCl solution containing ions: 1 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.006 M $La(NO_3)_3$, 2 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.006 M $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.005 M $Dy(NO_3)_3$; б - Anodic potentiodynamic polarization curves of aluminum A5 (99.5%) at a scan rate of 1 mV/s in a 0.5 mol/l NaCl solution containing ions: 1 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.012 M $La(NO_3)_3$, 2 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.011 M $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.010 M $Dy(NO_3)_3$; в - Anodic potentiodynamic polarization curves of aluminum A5 (99.5%) at a scan rate of 10 mV/s in a 0.5 mol/l NaCl solution containing ions: 1 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.006 M $La(NO_3)_3$, 2 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.006 M $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.005 M $Dy(NO_3)_3$; г - Anodic potentiodynamic polarization curves of aluminum A5 (99.5%) at a scan rate of 10 mV/s in a 0.5 mol/l NaCl solution containing ions: 1 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.012 M $La(NO_3)_3$, 2 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.011 M $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.010 M $Dy(NO_3)_3$

Объяснение этого эффекта может лежать в плоскости изменения ионного состава электролита, в частности, увеличения концентрации нитрат-ионов вследствие введения нитрата магния. Повышенное содержание NO_3^- -ионов в растворе приводит в целом к замедлению процесса образования локальных очагов растворения на поверхности алюминия. Кроме того, наблюдается существенное расширение диапазона потенциалов, в котором вероятность пробоя оксидной пленки минимизируется.

Следует отметить, что с увеличением скорости развертки изменяется анодная составляющая циклической вольтамперной кривой (рис. 2,3). Это может свидетельствовать о необратимости процесса ионизации и, возможно, изменении стехиометрического соотношения металл-кислород в составе поверхностного растворимого комплекса.

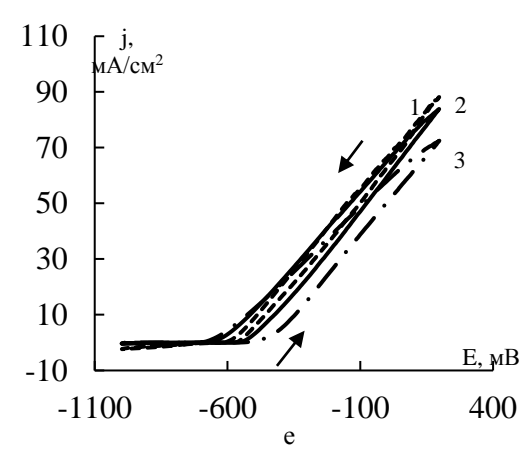
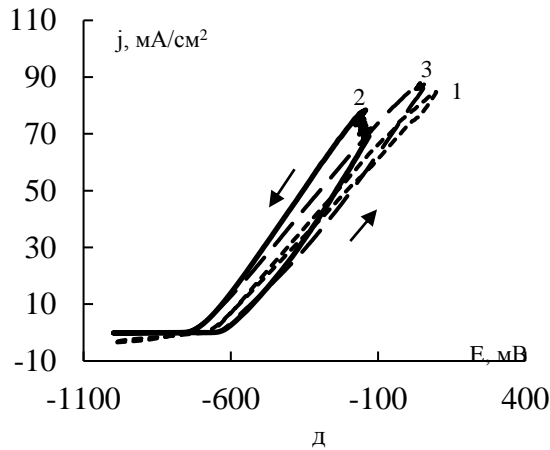
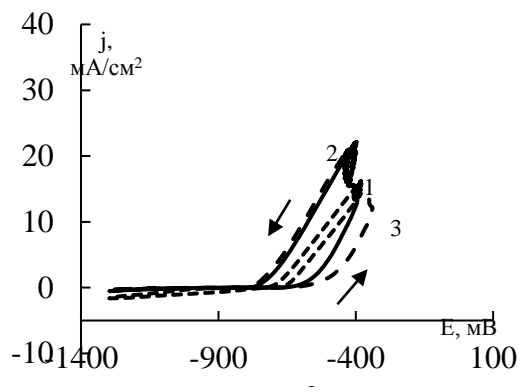
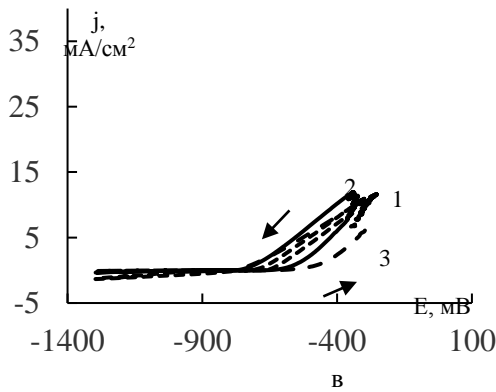
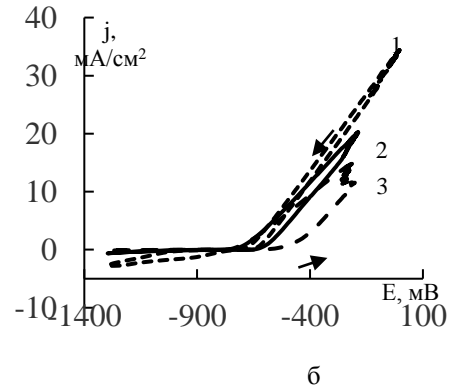
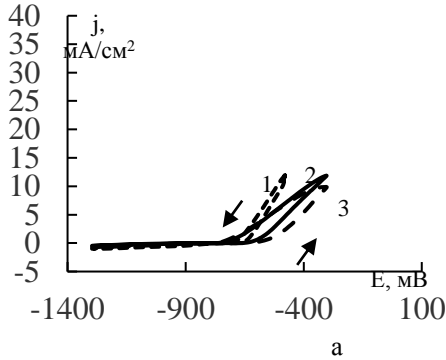


Рис. 2 – Циклические поляризационные кривые алюминия при скоростях развертки потенциала 1 - 10 мВ/с; 2 - 50 мВ/с; 3 - 100 мВ/с в растворах: а - 0,03 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,005 М $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl ; б - 0,03 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0101 М $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl ; в - 0,03 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,006 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl ; г - 0,03 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0112 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl ; д - 0,045 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,006 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl ; е - 0,045 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,006 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + 0,047 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 0,5 М NaCl

Fig. 2 – Cyclic polarization curves of aluminum at potential scan rates of 1 - 10 mV/s; 2 - 50 mV/s; 3 - 100 mV/s in solutions: а - 0.03 M $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.005 M $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ + 0.5 M NaCl ; б - 0.03 M $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.0101 M $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ + 0.5 M NaCl ; в - 0.03 M $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.006 M $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ + 0.5 M NaCl ; г - 0.03 M $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.0112 M $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ + 0.5 M NaCl ; д - 0.045 M $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.006 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + 0.5 M NaCl ; е - 0.045 M $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0.006 M $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + 0.047 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 0.5 M NaCl

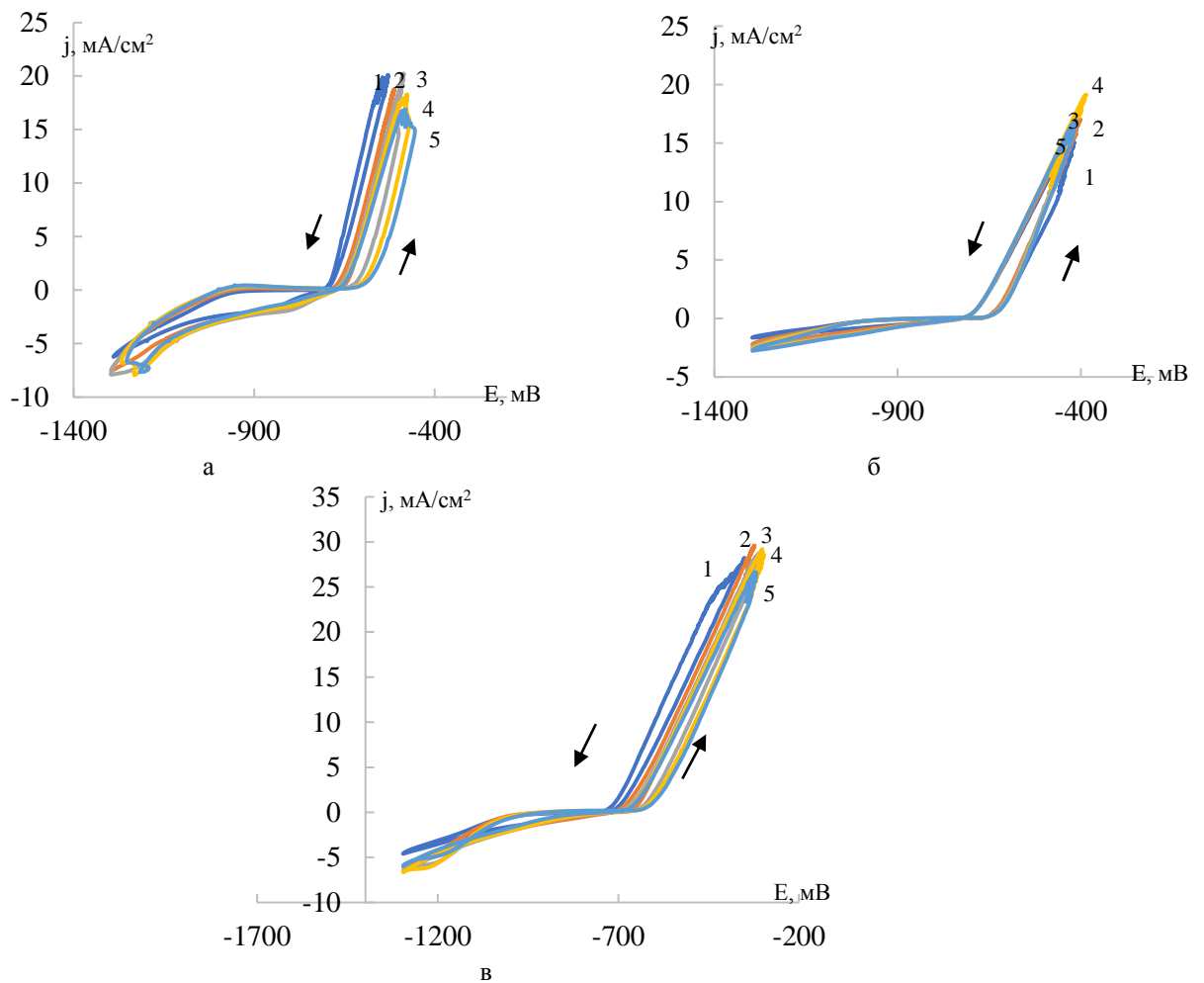


Рис. 3 – Циклические поляризационные кривые алюминия при скорости развертки потенциала 10 мВ/с – 5 циклов: а - 0,03 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,0101 М $Dy(NO_3)_3$ + 0,5 М NaCl; б - 0,03 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,0112 М $Nd(NO_3)_3$ + 0,5 М NaCl; в - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,012 М $La(NO_3)_3$ + 0,5 М NaCl

Fig. 3 – Cyclic polarization curves of aluminum at a potential scan rate of 10 mV/s – 5 cycles: a - 0.03 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.0101 M $Dy(NO_3)_3$ + 0.5 M NaCl; b - 0.03 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.0112 M $Nd(NO_3)_3$ + 0.5 M NaCl; c - 0.030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.012 M $La(NO_3)_3$ + 0.5 M NaCl

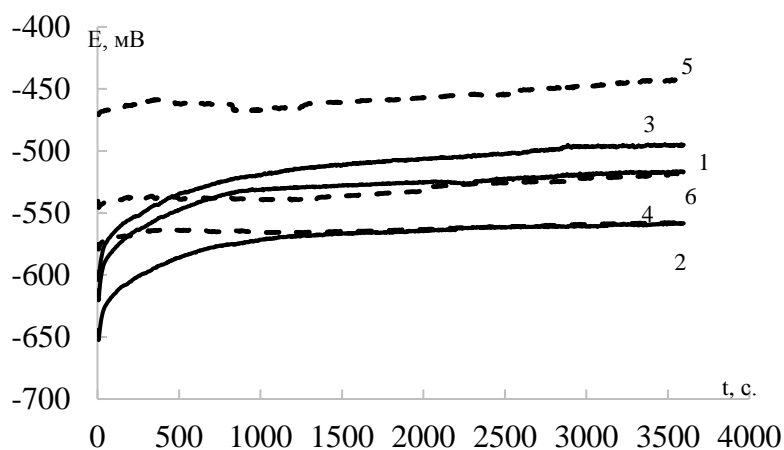


Рис. 4 – Изменение потенциала алюминиевого электрода во времени в растворах NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,045 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,012 М $La(NO_3)_3$, 2 - 0,045 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,011 М $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0,045 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,010 М $Dy(NO_3)_3$, 4 - 0,045 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 М $La(NO_3)_3$, 5 - 0,045 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 М $Nd(NO_3)_3$, 6 - 0,045 М $Zr(NO_3)_4$ + 0,005 М $Dy(NO_3)_3$

Fig. 4 – Change in the potential of the aluminum electrode over time in 0.5 mol/L NaCl solutions containing ions: 1 - 0.045 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.012 M $La(NO_3)_3$, 2 - 0.045 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.011 M $Nd(NO_3)_3$, 3 - 0.045 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.010 M $Dy(NO_3)_3$, 4 - 0.045 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.006 M $La(NO_3)_3$, 5 - 0.045 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.006 M $Nd(NO_3)_3$, 6 - 0.045 M $Zr(NO_3)_4$ + 0.005 M $Dy(NO_3)_3$

Хронопотенциограммы свидетельствуют о некоторой пассивации алюминиевого анода в исследуемых растворах, сопровождающейся локальной депассивацией (пробоем) (рис. 4). Это косвенно констатирует и сдвиг циклических вольтамперограмм в сторону более положительных потенциалов при циклировании, с проявлением флуктуаций тока (рис. 2-3).

Использование растворов с разным катионным составом при прочих равных количествах других ионов демонстрируют различные результаты в плане морфологических особенностей растворяющейся поверхности (рис. 5 а,б,в). Очевидно, что наиболее крупные очаги растворения наблюдаются в случае присутствия в электролите ионов La (III) (рис. 5 а). В случае присутствия в электролите ионов Nd(III), Dy(III) растворение алюминия протекает локально с формированием более мелких по размерам очагов

растворения (рис. 5 б,в). В любом случае анодное растворение алюминия протекает неравномерно, с локализацией процесса и формированием специфических ямок травления. Можно также отметить, что растворение алюминия сопровождается выделением водорода, которое также вносит свой вклад в колебания электрохимических величин.

Значения выхода по току и константы Тафеля в процессе электролиза при синтезе разных систем в исследуемых растворах представлены в таблице 2. Значения коэффициентов Тафеля свидетельствуют о стадийности переноса электронов анодного процесса растворения алюминия.

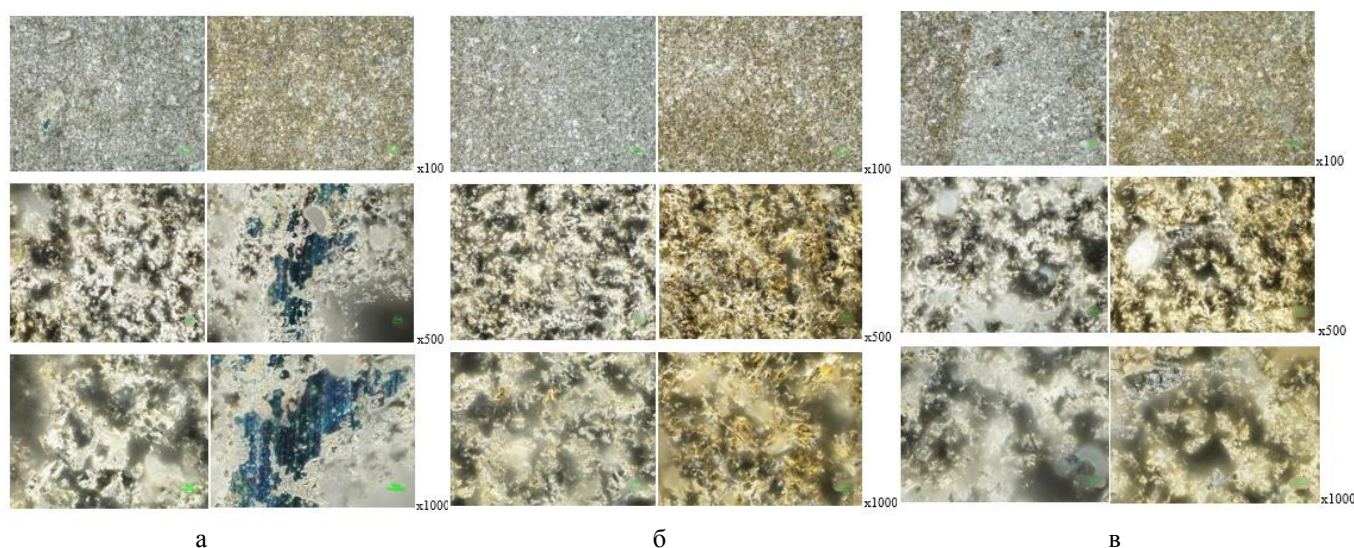


Рис. 5 – Микроизображение электрода (50^x) после электролиза в растворах: а - 0,03 М Zr(NO₃)₄ + 0,0115 М La(NO₃)₃ + 0,5 М NaCl; б - 0,03 М Zr(NO₃)₄ + 0,0112 М Nd(NO₃)₃ + 0,5 М NaCl; в - 0,03 М Zr(NO₃)₄ + 0,0112 М Dy(NO₃)₃ + 0,5 М NaCl

Fig. 5 – Microimage of the electrode (50x) after electrolysis in solutions: а - 0.03 M Zr(NO₃)₄ + 0.0115 M La(NO₃)₃ + 0.5 M NaCl; б - 0.03 M Zr(NO₃)₄ + 0.0112 M Nd(NO₃)₃ + 0.5 M NaCl; в - 0.03 M Zr(NO₃)₄ + 0.0112 M Dy(NO₃)₃ + 0.5 M NaCl

Таблица 2 - Зависимости выхода по току и коэффициентов Тафеля от состава электролита

Table 2 - Dependences of current efficiency and Tafel coefficients on the electrolyte composition

	m до, г	m по- сле, г	Δm, г	I, A	t, час	S, м ²	q Al, г/(а ч)	m теор, г	ВТ, %	b (10 мВ/с), мВ	b (1 мВ/с), мВ
Al-Zr-Dy (0,005 M)	13,88	9,77	4,11	2	5,03	0,027	0,336	3,38	122	19,75	12,08
Al-Zr-Dy (0,01 M)	14,55	10,70	3,85	2	4,73	0,028	0,336	3,18	121	15,19	10,26
Al-Zr-Nd (0,005 M)	14,17	10,09	4,08	2	5,03	0,027	0,336	3,38	121	21,48	24,19
Al-Zr-Nd (0,01 M)	14,55	10,70	3,85	2	4,73	0,028	0,336	3,18	121	15,99	12,20
Al-Zr-La (0,005 M)	14,32	10,42	3,90	2	5,03	0,028	0,336	3,38	115	20,93	17,96
Al-Zr-La (0,01 M)	14,24	10,40	10,40	2	4,73	0,028	0,336	3,18	121	19,84	17,61

Анодный выход по току превышает 100%, что традиционно для алюминия в агрессивных (хлорид-, нитрат- содержащих средах), поскольку процесс анодного растворения обусловлен протеканием, как

электрохимических, так и химических реакций металла с раствором. Обычно превышение выхода по току при анодном растворении металла связывают с отрицательным дифференц-эффектом, причины которого указаны выше.

Выводы

На основании результатов исследований можно заключить:

Анодные поляризационные кривые алюминия в исследуемых растворах имеют вид, аналогичный таковым для чистого раствора NaCl, наблюдаемым при значительных концентрациях (0,5 – 1,0 М).

Введение в электролит, как нитрата лантана, так и нитрата магния, приводит к смещению потенциала коррозии алюминия в сторону положительных значений на 30-90 мВ в случае исследуемых растворов, также, как и потенциалов пассивации и пробоя. Разность между потенциалами пассивации и пробоя составляет 20-40 мВ при всех скоростях развертки. Введение указанных соединений в электролит увеличивает время пробоя оксидной пленки на алюминии, в большей степени при введении в раствор $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$.

В электролите, содержащем шестиводный нитрат магния, после преодоления оксидного барьера при скорости развертки 10 мВ/с, отмечен рост скорости растворения алюминия, не наблюдаемый при других скоростях развертки. Можно сделать заключение о протекании процесса ионизации алюминиевого анода в исследуемом растворе со скоростью, адекватной скорости развертки потенциала.

На циклических поляризационных кривых алюминия в растворе 2 (0,007 М La^{3+} + 0,045 Zr^{4+} + 0,5 М NaCl) обнаруживается участок активно-пассивного растворения металла и вероятного выделения активного кислорода. При скорости развертки 50 мВ/с зафиксирован более длительный интервал флуктуаций тока. Рассчитанное количество электричества, характеризующее данный процесс, составляет 7,82 мКл/см².

Введение в электролит нитрата магния способствует гашению флуктуаций тока. Данный эффект можно объяснить ингибированием нитрат - ионами процесса питтингообразования.

Электрохимическое поведение алюминия в исследуемых средах в большей степени обусловлено анионным составом электролита.

Литература

1. Попов Ю.А., *Журнал физической химии*, 81, 8, 1502-1510 (2007).
2. Попов Ю.А., *Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой* / М.: Наука, 1995. 200 с..
3. Попов Ю.А., *Успехи химии*, 74, 5, 435-451 (2005).
4. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М., *Итоги науки и техники. Электрохимия*, 7, 5-64 (1971).

5. Perez N., *Kluwers academic publishers*, 353 (2004).
6. Боговяленский А.Ф., Ишмуратова Ф.С., Сейфуллина Ф.С., *Защита металлов*, 13, 3, 366-369 (1977).
7. Белогов Т.В., *Защита металлов*, 4, 5, 475-479 (1968).
8. Фрейман А.И., *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии*, 9, 3-71 (1985).
9. Кузнецов Ю.И., Попова Л.И., Макарычев Ю.Б., *Журнал прикладной химии*, 5, 1005-1011 (1986).
10. Кузнецов Ю.И., *Защита металлов*, 20, 3, 359-372 (1984).
11. Попов Ю.А., *Защита металлов*, 43, 3, 231-234 (2007).
12. Лукашук Т.С., Ларин В.И., *Вестник Харьковского нац. универ. Сер. Химия*, 820, 16 (39), 328-331 (2008).
13. Борисенкова Т.А., Калужина С.А., *Конденсированные среды и межфазные границы*, 11, 2, 106-109 (2009).
14. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Ахмадишина Г.Т., *Вестник казанского технологического университета*, 15, 23, 64-67 (2012).
15. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Ахмадишина Г.Т., *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 4, 257-261 (2013).
16. Ghali E., *A John and Wiley & sons, inc. publication*, 718 (2010).
17. Dresvyannikov A. F., Petrova E.V., Kashfrazieva L.I., Khairullina A.I., *Glass Physics and Chemistry*, 49, 2, 28-34 (2023).
18. Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Kashfrazieva L.I., *Glass Physics and Chemistry*, 50, 6, 660-667 (2024).

References

1. Popov Yu.A., *Russian Journal of Physical Chemistry A.*, 81, 8, 1502-1510 (2007).
2. Popov Yu.A., *Theory of interaction of metals and alloys with a corrosion-active environment* / М.: Nauka, 1995. 200 p.
3. Popov Yu.A., *Russian Chemical Reviews*, 74, 5, 435-451 (2005).
4. Kolotyркиn Ya.M., Florianovich G.M., *Results of science and technology. Electrochemistry*, 7, 5-64 (1971).
5. Perez N., *Kluwers academic publishers*, 353 (2004).
6. Bogoyavlensky A.F., Ishmuratova F.S., Seifullina F.S., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 13, 3, 366-369 (1977).
7. Belogov T.V., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 4, 5, 475-479 (1968).
8. Freiman A.I., *Results of Science and Technology. Corrosion and Corrosion Protection*, 9, 3-71 (1985).
9. Kuznetsov Yu.I., Popova L.I., Makarychev Yu.B., *Russian Journal of Applied Chemistry*, 5, 1005-1011 (1986).
10. Kuznetsov Yu.I., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 20, 3, 359-372 (1984).
11. Popov Yu.A., *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 43, 3, 231-234 (2007).
12. Lukashchuk T.S., Larin V.I., *Bulletin of the Kharkov National University. Series: Chemistry*, 820, 16 (39), 328-331 (2008).
13. Borisenkova T.A., Kaluzhina S.A., *Condensed Matter and Interphases*, 11, 2, 106-109 (2009).
14. Grigorieva I.O., Dresvyannikov A.F., Akhmadishina G.T., *Herald of Kazan Technological University*, 15, 23, 64-67 (2012).
15. Grigorieva I.O., Dresvyannikov A.F., Akhmadishina G.T., *Herald of Technological University*, 16, 4, 257-261 (2013).
16. Ghali E., *A John and Wiley & sons, inc. publication*, 718 (2010).
17. Dresvyannikov A. F., Petrova E.V., Kashfrazieva L.I., Khairullina A.I., *Glass Physics and Chemistry*, 49, 2, 28-34 (2023).
18. Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Kashfrazieva L.I., *Glass Physics and Chemistry*, 50, 6, 660-667 (2024).

© Д. А. Сатараев – асп. каф. Аналитической химии, сертификации и менеджмента качества (АХСМК), КНИТУ, dimasataraev@gmail.com; Е. В. Петрова – д.х.н., доц. той же кафедры, katrin-vv@mail.ru; А. Ф. Дресвянников – д.х.н., проф. той же кафедры, alfedr@kstu.ru; Л. И. Кашфразьева – к.х.н., асс. той же кафедры, kashfrazieva_lesea@mail.ru.

© D. A. Satarayev – PhD-student of the Department of Analytical Chemistry, Certification and Quality Management (ACCQM), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, dimasataraev@gmail.com; E. V. Petrova – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Associate Professor of the ACCQM department, KNRTU, katrin-vv@mail.ru; A. F. Dresvyannikov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor of the ACCQM department, KNRTU, alfedr@kstu.ru; L. I. Kashfrazieva – PhD (Chemical Sci.), Assistant of the ACCQM department, KNRTU, kashfrazieva_lesea@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 03.02.26.

Дата принятия рукописи в печать – 16.03.26.