

УДК 620.193.013:544.65

И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников, Г. Т. Ахмадишина

ВЛИЯНИЕ АНИОННОГО СОСТАВА НЕЙТРАЛЬНЫХ СОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМИНИЯ

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое поведение, анодная поляризация, потенциодинамический метод, ток и потенциал коррозии, наноразмерные частицы.

Исследовано электрохимическое поведение (99,5%) в нейтральных солевых электролитах различной концентрации, отличающихся анионным составом. Изучено влияние анионного состава и концентрации раствора на параметры анодной поляризации и коррозионные характеристики алюминиевого электрода.

Keywords: aluminium, electrochemical behavior, anodic polarization, potentiodynamic method, corrosion current and potential, nanosized particles.

The electrochemical behavior of aluminium (99,5%) in neutral saline solutions with different anion's composition has been investigated. The influence of anion's composition and concentration on the anodic polarization and corrosion characteristics of aluminium electrode has been also studied.

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 (1,5х4,5 см) образцов из алюминия А5 (99,5%) с рабочей поверхностью 1 см² (остальную поверхность изолировали коррозионно-стойкой эмалью ЭП-773) в естественно азрируемый 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 K₂SO₄. 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).

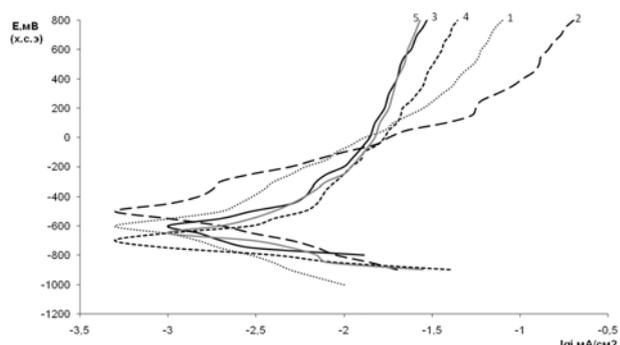


Рис. 1 – Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе K_2SO_4 , моль/л: 1 – 10^{-5} (рН 6,22); 2 – 10^{-4} (рН 6,48); 3 – 10^{-3} (рН 6,48); 4 – 10^{-2} (рН 6,68); 5 – 10^{-1} (рН 6,96)

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 ($\square 1,5$ 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].

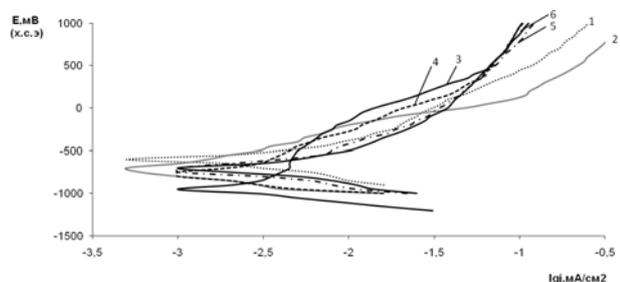


Рис.2 – Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе KNO_3 , моль/л: 1 – 10^{-5} (рН 5,63-5,44); 2 – 10^{-4} (рН 6,23-5,72); 3 – 10^{-3} (рН 6,33-5,62); 4 – 10^{-2} (рН 6,47-5,67); 5 – 10^{-1} (рН 6,66-5,83); 6 – 1,0 (рН 6,68-5,84)

*Первое значение рН – до анодной поляризации, второе – после снятия анодной поляризационной кривой

На основании поляризационных измерений были рассчитаны тафельские наклоны анодной и

катодной реакции (коэффициенты β_a и β_k), значения поляризационного сопротивления, тока и потенциала коррозии, представленные в таблице. Значения тафельских 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_a , мВ/дек | β_k , мВ/дек | $E_{стац}$, мВ | R_p , кОм | $j_{кор}$, мкА/см ² | $E_{кор}$, 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 |
| $10^{-3} K_2SO_4$ | 310 | 210 | -550 | 10,5 | 5,00 | -600 |
| $10^{-2} K_2SO_4$ | 90 | 110 | -630 | 2,86 | 0,80 | -700 |
| $10^{-1} K_2SO_4$ | 110 | 150 | -620 | 15,4 | 2,00 | -640 |
| $10^{-5} KNO_3$ | 180 | 120 | -560 | 10,0 | 2,0 | -600 |
| $10^{-4} KNO_3$ | 200 | 320 | -570 | 5,26 | 9,0 | -720 |
| $10^{-3} KNO_3$ | 140 | 220 | -570 | 13,3 | 3,0 | -940 |
| $10^{-2} KNO_3$ | 220 | 230 | -660 | 1,54 | 30,0 | -760 |
| $10^{-1} KNO_3$ | 140 | 190 | -680 | 6,67 | 5,0 | -720 |
| 1 KNO_3 | 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 ($\square 10^{-2}$ 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).

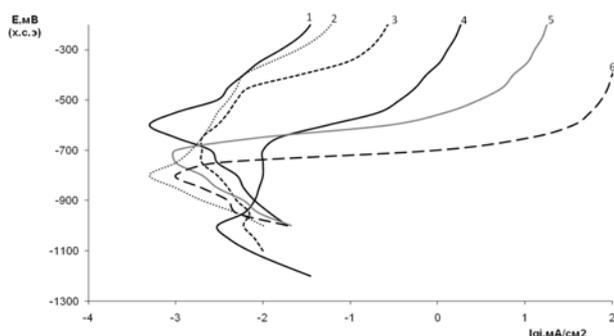


Рис. 3 – Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе КСl, моль/л: 1 – 10^{-5} (рН 6,61-6,43); 2 – 10^{-4} (рН 6,72-5,72); 3 – 10^{-3} (рН 6,79-6,43); 4 – 10^{-2} (рН 6,87-4,94); 5 – 10^{-1} (рН 7,21-7,03); 6 – 1,0 (рН 7,22-4,96)

*Первое значение рН – 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 КСl – с возрастанием содержания ионов Сl⁻ (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 K_2SO_4 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 K_2SO_4 , значительно меньше, чем в растворах KNO_3 и КСl (табл.).

Еще более неоднозначная зависимость наблюдается в растворах нитрата калия (табл.) – имеют место два максимума при тенденции увеличения тока коррозии с возрастанием концентрации соли.

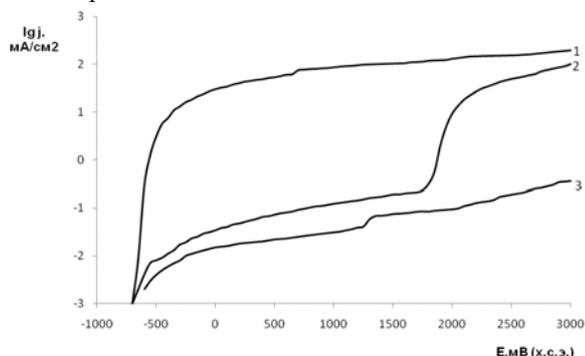
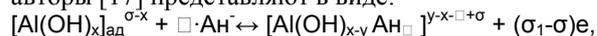


Рис. 4 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в солевых растворах (концентрация 10^{-1} моль/л): 1 – КСl (рН 7,12); 2 – KNO_3 (рН 6,24); 3 – K_2SO_4 (рН 6,96)

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:



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 Сl⁻, обладающие высокой поляризуемостью, способны относительно легко внедряться в двойной слой и образовывать растворимые соединения с металлом. На это не способны NO_3^- и SO_4^{2-} , 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 NO_3^- 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].

Заключение

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 иницирование 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).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

- Cooper, J.F. Current status of the development of the refuelable aluminium- air battery /J.F. Cooper, K.A. Kraftic //18th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. Orlando. – 1983. – New York. – 1983. – V.4. – P.1628-1634.
- Tajima, S. Aluminium and manganese as anodes for dry and reserve batteries /S. Tajima //Journal of Power Sources. – 1984. – V.11, № 1-2. – P. 155-161.
- Коровин, Н.В. Воздушно-алюминиевые источники тока /Н.В. Коровин, Б.В. Клейменов //Информост «Радиоэлектроника и телекоммуникации» –24. – 2002, № 6(24). – С. 13-17.
- Скундин, А.М. Использование алюминия в низкотемпературных химических источниках тока /А.М. Скундин, Н.В. Осетрова //Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5, № 1. – С.3-15.
- Серёдкин, Ю.Г. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты – сырья для производства лейкоапфиров: автореф. дис...канд. технич. наук /Серёдкин Юрий Георгиевич. – М.:МИСиС, 2010. – 25 с.
- Наноразмерные частицы гидроксидов и оксидов алюминия, полученные электрохимическим и химическим способами /Е.В. Петрова [и др.] //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2009. № 6. – С. 55-67.
- Фрискина, М.М. Электрохимическое поведение Al и Mg в хромо-кислых растворах /М.М. Фрискина //Журнал прикладной химии АН СССР. – 1988. –15 с. Деп. в ВИНТИ. 27.09.88, № 7158-В 88.
- Zaku, Ahmad. Kinetics of anodic and cathode polarization of aluminium and its alloys /Ahmad Zaku //Anti – Corros. Meth. and Mater. – 1986. – № 33. – P. 11-14.
- Колотыркин, Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов /Я.М. Колотыркин //Успехи химии. – 1962. – Т. III. – С.322-325.
- Колотыркин, Я.М. Аномальные явления при растворении металлов / Я.М. Колотыркин, Г.М. Флорианович //Итоги науки и техники. Электрохимия. – 1971. – Т. VII. – С.5-64.
- Колотыркин, Я.М. Успехи и задачи развития теории коррозии /Я.М. Колотыркин //Защита металлов. – 1980. – Т. XVI, № 6. – С.660 - 673.
- Акимов, А.Г. О закономерностях образования защитных оксидных слоев в системах металл (сплав) – среда /А.Г. Акимов //Защита металлов. – 1986. – Т. XXII, № 6. – С.879 - 886.
- О механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов / И.Л. Батаронов [и др.] //International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology. – 2007. – № 1 (655). - С. 118-126.
- Коровин, Н.В. Уравнение анодной поляризационной кривой алюминия в растворе калиевой щелочи /Н.В. Коровин, Б.И. Адамсон //Электрохимия. – 1989. –Т.25, № 7. – С. 985-988.
- Кузнецов, Ю.И. Роль анионов раствора при депассивации алюминия и ингибировании коррозии /Ю.И. Кузнецов //Защита металлов. – 1984. – Т. XX, № 3. – С.359 - 372.
- 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.
- Кузнецов, Ю.И. Роль поверхностных реакций замещения в ингибировании локальной коррозии металлов /Ю.И. Кузнецов //Защита металлов. – 1987. – Т. XXIII, № 5. – С.739 - 747.
- 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.
- 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.
- 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.
- Анодное поведение алюминия в растворах, содержащих KNO₃ и KOH /С.Г. Изотова [и др.] //Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. LVIII, № 10. – С. 2362-2365.
- Григорьева, И.О. Коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в хлоридсодержащих электролитах /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011, № 11. – С. 160-166.
- 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.
- 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.
- Анионная активация алюминия при анодном растворении в галидсодержащих средах /В.М. Самарцев [и др.] //Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 760-767.
- Зарцын, Е.А. 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.

© **И. О. Григорьева** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, iren-grigor@mail.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, alfedr@kstu.ru; **Г. Т. Ахмадишина** – магистрант КНИТУ.