

УДК 620.193.013:544.65

И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ФОСФАТА НАТРИЯ

Ключевые слова: алюминий, электрохимическое поведение, анодная поляризация, потенциодинамический метод, наноразмерные прекурсоры.

Исследовано электрохимическое поведение алюминия (99,5%) в растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с добавками неорганических веществ. Изучено влияние добавок щелочи (NaOH) и хлорид-ионов (NaCl) на анодное растворение и коррозионные характеристики алюминиевого электрода.

Keywords: aluminium, electrochemical behavior, anodic polarization, potentiodynamic method, nanosized precursors.

The electrochemical behavior of aluminium (99,5%) in $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ solutions with additions of inorganic substances has been investigated. The influence of NaOH and NaCl additions on the anodic solution and corrosion characteristics of aluminium electrode has been also studied.

Введение

В настоящее время в различных технологиях используются алюминиевые аноды, эффективно работающие в водных растворах электролитов разнообразного состава в широком диапазоне концентраций и pH. При этом в каждом конкретном процессе первостепенное значение играет оптимальный выбор состава электролита и условий электролиза, определяющий условия пассивации и ионизации (активации) электрода. Существенное влияние на анодное растворение алюминия оказывает наличие разнообразных неорганических добавок, которые способны изменять характер пассивации или способствовать локальной активации (коррозии) электрода.

В данной работе проведены исследования электрохимических процессов на алюминии (99,5%) в двенадцативодном растворе трехзамещенного фосфата натрия ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) с неорганическими добавками щелочи (NaOH) и хлорид-ионов (NaCl).

Полученные экспериментальные результаты представляют несомненный интерес для разработки электрохимической технологии синтеза наноразмерных оксо-гидроксо соединений алюминия [1-2] – прекурсоров различных композиционных и керамических материалов [3-5].

Кроме того, информация о влиянии NaCl и NaOH на скорость растворения алюминия в фосфатсодержащих средах полезна и с точки зрения коррозионного поведения металла.

Экспериментальная часть

Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью смещения потенциала 2 мВ/с при полном погружении плоских (1,5x4,5 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, расчет коррозионных параметров, а также подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в работах [6-7].

Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены поляризационные кривые анодного растворения алюминия в 0,1М растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с добавкой хлорида натрия. Данный рисунок наглядно демонстрирует все характерные особенности влияния добавки. В диапазоне концентраций NaCl 10^{-3} - $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л вид анодных кривых (кривые 2-3) практически остается неизменным и характерным для раствора фосфата натрия (кривая 1). Пассивная область довольно протяженная и в исследуемом диапазоне поляризации (от стационарного потенциала до значения $E = 3$ В) резкого изменения анодного тока и соответствующего ему потенциала активации не наблюдается (кривые 1-3 на рис.1). Значения анодного тока в области пассивности в этих растворах (кривые 1-3) относительно невелики (2,1-2,4 мА/см²).

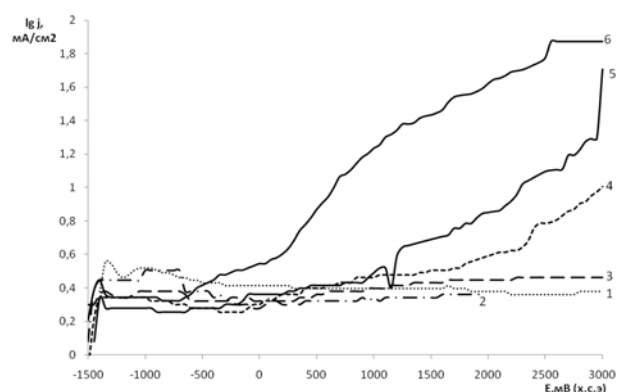


Рис. 1 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в 0,1 М растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с разным содержанием NaCl, моль/л: 1 – 0 (pH 11,17-11,24); 2 – 10^{-2} (pH 11,14-11,09); 3 – $3 \cdot 10^{-2}$ (pH 11,01-10,93); 4 – $5 \cdot 10^{-2}$ (pH 11,07-11,04); 5 – $8 \cdot 10^{-2}$ (pH 11,05-11,00); 6 – 10^{-1} (pH 11,13-11,07)

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

С ростом содержания хлорида натрия ($\square 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при определенном значении потенциала (потенциал активации) ток начинает резко увеличиваться (кривые 4-6 на рис.1), что связано с нарушением целостности защитной оксидной пленки. Такое нарушение сплошности пленки, зафиксированное при концентрации $\text{NaCl } 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, представляет собой единичные локальные пленочные пробои (питтинги) (рис.2а). Дальнейшее увеличение концентрации хлорида в фосфатном растворе (10^{-1} моль/л) способствует увеличению количества и роста питтингов, часть из которых представляют собой язвенные разрушения (рис.2б).

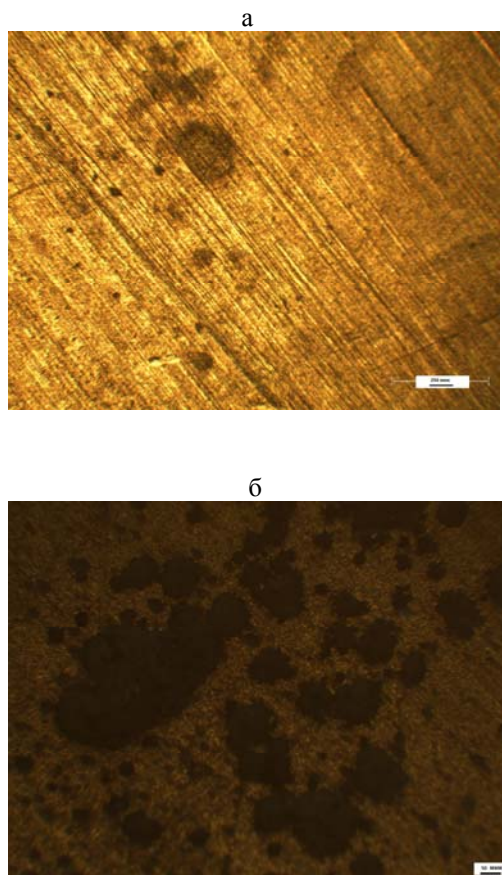


Рис. 2 – Микрофотографии поверхности алюминия после анодной поляризации в 0,1 М растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с разным содержанием NaCl , моль/л: а - $8 \cdot 10^{-2}$ (увеличение 60); б - 10^{-1} (увеличение 260)

С ростом содержания Cl^- -ионов (кривые 4-6 на рис.1) изменяется вид поляризационных кривых – вместо почти горизонтальной площадки, соответствующей области пассивности, появляется наклонный участок, угол наклона которого возрастает с увеличением концентрации NaCl . Кроме того, возрастание количества добавки хлорида натрия в фосфатном растворе приводит к значительному уменьшению потенциала активации ($E_{\text{ак}}$): от значения $E_{\text{ак}} = 2,3$ В (концентрация $\text{NaCl } 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л – кривая 6) до $E_{\text{ак}} = 1,2$ В ($8 \cdot 10^{-2}$ моль/л – кривая 5) и $E_{\text{ак}} = 0,2$ В (10^{-1} моль/л – кривая 4).

Таким образом, присутствие в определенном количестве хлорид-ионов в 0,1 М растворе фосфата

натрия облегчает анодно-анионную активацию алюминиевого электрода, сдвигая потенциал активации (потенциал питтингообразования) в сторону менее положительных значений (рис.1) и вызывая в конечном счете локальное разрушение пассивной оксидной пленки (рис.2). Тем самым подтверждается адсорбционный механизм локальной активации (разрушения) [8-10], предполагающий адсорбцию (хемосорбцию) активирующих анионов на отдельных, наиболее активных участках (порах, дефектах) с последующим образованием и переходом в раствор растворимых комплексных гидроксосоединений с этим анионом.

Влияние добавки хлорид-ионов на изменение стационарного потенциала алюминиевого электрода во времени показано на рис.3. Сразу после погружения электрода во все исследуемые растворы происходит облагораживание его потенциала, наиболее значительное в первые 10 минут; дальнейшее смещение потенциала электрода в сторону более положительных значений несколько замедляется (рис.3). Добавление в раствор фосфата натрия ионов Cl^- способствует некоторому сдвигу потенциала в сторону более положительных значений в среднем на 20-30 мВ (рис.3). На всех хронопотенциограммах (рис.3) отмечаются характерные для хлоридсодержащих растворов колебания (флуктуации) электродного потенциала, правда, не столь значительные, как в растворах хлоридов [11-13]. Эти колебания потенциала связаны с периодически протекающими процессами активации и пассивации. В отсутствии анодной поляризации в рассматриваемом временном промежутке (30 минут) в исследуемых растворах фосфатов с добавкой хлорида пассивационные процессы преобладают над процессами активации, и очагов коррозии не наблюдалось.

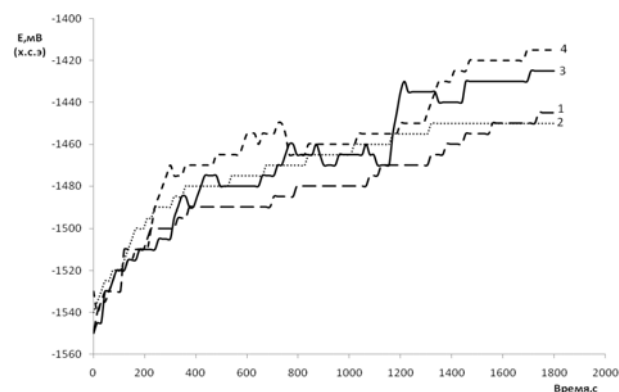


Рис. 3 - Хронопотенциограммы алюминия А5 (99,5%) в 0,1 М растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с разным содержанием NaCl , моль/л: 1 - 0 (рН $\square 11,29-11,31$); 2 - 10^{-3} (рН 11,29-11,30); 3 - 10^{-2} (рН 11,21-11,33); 4 - 10^{-1} (рН 11,13-11,27)

*Первое значение рН – до снятия хронопотенциограммы, второе – после снятия хронопотенциограммы

По результатам поляризационных измерений в исследуемых растворах рассчитаны тафелевские наклоны (коэффициенты β_a и β_c), значения поляризационного сопротивления (R_p), плотности тока

коррозии ($j_{кор}$) и потенциала коррозии ($E_{кор}$). Представленные в таблице данные показывают, что добавка хлорида натрия в раствор $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ приводит к смещению потенциала коррозии в сторону более отрицательных значений на 0,4 В (концентрация добавки 10^{-3} - 10^{-2} моль/л) и 0,9 В (концентрация добавки 10^{-1} моль/л). С увеличением содержания добавки ток коррозии плавно возрастает: введение $NaCl$ в количестве 10^{-2} моль/л способствует возрастанию тока коррозии в 3 раза по сравнению с исходным раствором $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$; дальнейшее увеличение хлорида (10^{-1} моль/л) приводит к его увеличению в 6 раз (табл. 1).

Таблица 1 – Расчетные данные (на основании поляризационных измерений)

Состав и концентрация раствора, моль/л	β_a , мВ/дек	β_k , мВ/дек	R_p , Ом	$j_{кор}$, мА/см ²	$E_{кор}$, мВ
$10^{-1} Na_3PO_4$	45,45	62,5	35,7	0,32	-1460
$10^{-1} Na_3PO_4 + 10^{-3} NaCl$	80	40	71,43	0,24	-1500
$10^{-1} Na_3PO_4 + 10^{-2} NaCl$	190	110	50	0,95	-1500
$10^{-1} Na_3PO_4 + 3 \cdot 10^{-2} NaCl$	90	110	46	1,03	-1550
$10^{-1} Na_3PO_4 + 5 \cdot 10^{-2} NaCl$	35	150	40	1,57	-1550
$10^{-1} Na_3PO_4 + 8 \cdot 10^{-2} NaCl$	50	160	38	1,78	-1500
$10^{-1} Na_3PO_4 + 10^{-1} NaCl$	340	150	33,33	1,95	-1510
$10^{-1} Na_3PO_4 + 10^{-3} NaOH$	150	140	17,86	1,76	-1500
$10^{-1} Na_3PO_4 + 10^{-2} NaOH$	170	140	13,10	2,55	-1500
$10^{-1} Na_3PO_4 + 10^{-1} NaOH$	180	100	9,54	2,93	-1510

В данной работе исследовали также влияние добавки щелочи ($NaOH$) в фосфатный раствор на электрохимические характеристики алюминиевого электрода (рис.4). Введение щелочной добавки в исследуемый раствор в количествах 10^{-3} - 10^{-2} моль/л (кривые 2,3 на рис.4) не приводит к существенному изменению характера анодной поляризации, хотя и отмечается некоторое изменение (в 1,2-1,4 раза) значений анодного тока. Дальнейшее увеличение $NaOH$ (10^{-1} моль/л) в фосфатном растворе способствует возрастанию (~ в 3,0-3,5 раза) значений анодного тока в пассивной области (рис.4).

Результаты коррозионных испытаний (табл.) показывают, что добавка щелочи ($NaOH$) в фосфатный раствор сдвигает потенциал коррозии в более отрицательную сторону на 0,4-0,5 В. При этом ток коррозии плавно возрастает (табл.). Например, по сравнению с исходным (без добавки щелочи) раствором фосфата натрия, коррозионный ток увеличивается в 5,5 раза при концентрации добавки $NaOH$ 10^{-3} моль/л; ~ в 8 раз при введении 10^{-2} М $NaOH$; и ~ в 9 раз при содержании $NaOH$ в растворе фосфата натрия 10^{-3} моль/л (табл.).

Результаты микроскопических исследований

показали, что на всех образцах после анодной поляризации в растворах на основе $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ ($0,1$ моль/л) и $NaOH$ (10^{-3} - 10^{-1} моль/л) питтинги не возникали и отсутствовали какие-либо очаги коррозионного разрушения.

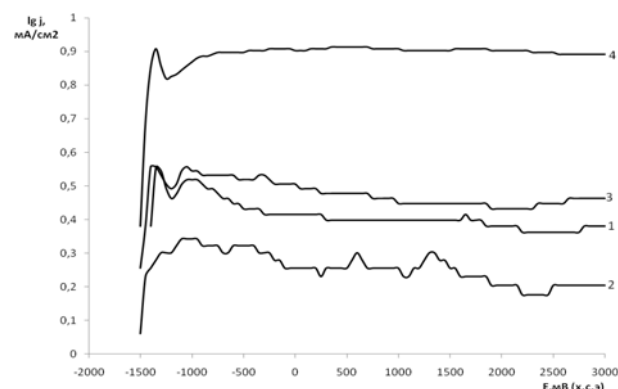


Рис. 4 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в 0,1 М растворе $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ с разным содержанием $NaOH$, моль/л: 1 – 0 (рН 11,17-11,24); 2 – 10^{-3} (рН 12,23-12,24); 3 – 10^{-2} (рН 12,34-12,35); 4 – 10^{-1} (рН 12,73-12,71)

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

На основании полученных результатов можно констатировать, что при анодной поляризации в фосфатсодержащих растворах с добавкой определенного количества хлорид-ионов может протекать питтинговая коррозия при достижении потенциала питтингообразования (потенциала активации). При этом концентрация хлорида и режим поляризации влияет на характер коррозионного разрушения: вид и форму питтингов, их число и размеры.

Таким образом, в работе изучено электрохимическое поведение алюминиевого электрода в водных фосфатсодержащих растворах с неорганическими добавками и установлена зависимость ряда электрохимических и коррозионных характеристик от природы и концентрации добавки. Полученные экспериментальные данные представляют интерес для целенаправленного выбора оптимальных условий ионизации и/или пассивации алюминиевого электрода в различных практических приложениях, в частности при использовании алюминия в качестве анодного материала в электрохимических технологиях получения оксидно-гидроксидных нанообъектов – прекурсоров композиционных керамических материалов различного функционального назначения.

Кроме того, результаты работы могут быть полезны для исследователей-коррозионистов при изучении условий возникновения питтинговой коррозии алюминия и его сплавов.

Выводы

1. Проведены исследования электрохимического и коррозионного поведения алюминиевого электрода в 0,1 М растворе трехзамещенного фос-

фата натрия ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) с неорганическими добавками – NaOH и NaCl .

2. Показано, что добавление в 0,1 М раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ добавки NaCl в количестве $\square 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л изменяет характер анодной поляризации (при достижении потенциала активации идет резкое увеличение тока) и способствует локальному нарушению целостности защитной оксидной пленки.

3. Количество введенной добавки хлорида натрия влияет на значение потенциала активации (потенциала пиктингообразования) – с увеличением концентрации Cl^- -ионов в 10 раз потенциал активации уменьшается (сдвигается в более отрицательную сторону) на 1,0 В, с увеличением хлорид-ионов в 100 раз – на 2,0 В.

4. Добавка хлорида натрия в 0,1 М раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению плотности тока коррозии в 3 раза ($C_{\text{NaCl}} = 10^{-2}$ моль/л) и 6 раз ($C_{\text{NaCl}} = 10^{-1}$ моль/л), сдвигая потенциал коррозии в сторону отрицательных значений на 0,4-0,9 В.

5. Добавка щелочи в 0,1 М раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ способствует смещению потенциала коррозии в отрицательную сторону на 0,4-0,5 В, а также к увеличению плотности тока коррозии в 5,5 раз ($C_{\text{NaOH}} = 10^{-3}$ моль/л), 8 раз ($C_{\text{NaOH}} = 10^{-2}$ моль/л) и 9 раз ($C_{\text{NaOH}} = 10^{-1}$ моль/л) по сравнению с исходным (без добавки) раствором фосфата натрия.

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

1. 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.
2. Ю.Г. Серёдкин. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты – сырьё для производства лейкосапфиров: автореф. дис....канд. технич. наук / Серёдкин Юрий Георгиевич. – М.: МИСиС, 2010. – 25 с.
3. А.Ю. Годымчук. Формирование пористых структур оксида-гидроксида алюминия при его взаимодействии нанопорошка алюминия с водой / А.Ю. Годымчук, В.В., А.П. Ильин // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 5. – С. 69-73.
4. Физико-химические основы синтеза пористых композитных материалов через стадию гидротермального окисления порошкообразного алюминия / С.Ф. Тихов [и др.] // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 682-700.
5. А.Ф. Дресвянников. Физикохимия наноструктурированных алюминийсодержащих материалов / А.Ф. Дресвянников, И.О. Григорьева, М.Е. Колпаков. – Казань: ФЭН, 2007. – 358 с.
6. И.О. Григорьева. Электрохимическое поведение алюминия в электролитах, содержащих сульфат и хлорид натрия / И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников // Вестник КГТУ. – 2011. № 11. – С. 149-155.
7. И.О. Григорьева. 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.
8. Peri, J.V. Infared and Gravimetric Study of the Surface Hydration of γ -alumina / J.V. Peri // J. Phys. Chem. -1965. – V. 69, № 1. – P. 211-219.
9. Peri, J.V. A Model for the Surface of γ -alumina / J.V. Peri // J. Phys. Chem. -1965. – V. 69, № 1. – P. 220-230.
10. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – М.: Мир, 1973. – 444 с.
11. И.О. Григорьева. Анодное поведение алюминия в нейтральных электролитах / И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. – № 7. – С. 153-161.
12. И.О. Григорьева. Электрохимическое поведение алюминия в хлоридсодержащих электролитах с добавками ПАВ / И.О. Григорьева, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 11. – С. 231-234.
13. И.О. Григорьева. 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.

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