

УДК 620.193.013:544.65

И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников

## ОСОБЕННОСТИ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СОЛЕВЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРАХ

*Ключевые слова:* алюминий, электрохимическое и коррозионное поведение, анодное растворение, потенциодинамическая поляризационная кривая, ток коррозии, потенциал коррозии, наноразмерные прекурсоры.

*Исследовано электрохимическое поведение алюминия (99,5%) в солевых растворах, содержащих нитрат-ионы, в широком диапазоне концентраций ( $10^{-5}$ -1,0 моль/л). Изучено влияние состава и концентрации растворов на анодное растворение и коррозионные характеристики алюминиевого электрода.*

*Keywords:* aluminium, electrochemical and corrosion behavior, anodic dissolution, potentiodynamic polarization curve, corrosion current, and corrosion potential, nanosized precursors.

*The electrochemical behavior of aluminium (99,5%) in saline solutions, containing nitrate-ions, of wide interval of concentrations ( $10^{-5}$ -1,0 mol/l) has been investigated. The influence of solution composition and concentration on the anodic solution and corrosion characteristics of aluminium electrode has been also studied.*

### Введение

Согласно литературным данным [1-6] и результатам предыдущих работ [7-9], влияние нитратных ионов на анодное и коррозионное поведение алюминия неоднозначно. Известно [1,2,6], что ион  $\text{NO}_3^-$  является активирующим анионом, поскольку в нитратных растворах достигается критический потенциал питтингообразования, но в то же время, в таких средах наблюдается значительная протяженность области пассивного состояния алюминия, что позволяет использовать добавки нитратов в качестве ингибиторов коррозии.

В данной работе получены новые экспериментальные данные по влиянию состава и концентрации нитратсодержащих электролитов на параметры анодной поляризации и электрохимические характеристики алюминиевого электрода. Результаты работы могут быть полезны 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 (в том числе наноразмерных) оксидной керамики, адсорбентов, носителей катализаторов. Кроме того, полученные экспериментальные данные представляют интерес для более точного описания механизма анодного окисления и коррозионного разрушения поверхностных оксидных пленок на алюминии.

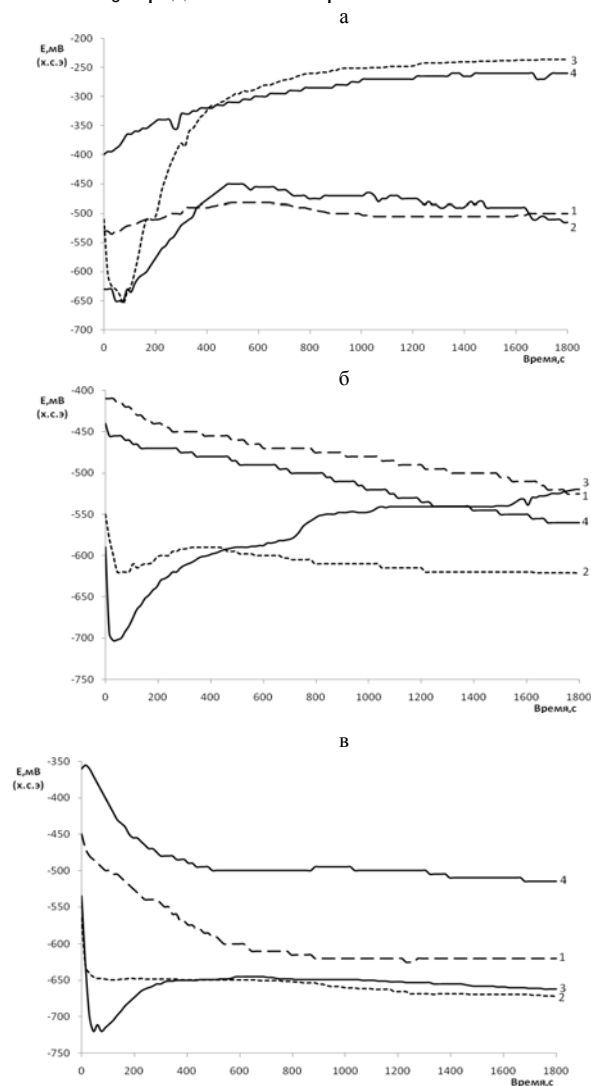
### Экспериментальная часть

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 см<sup>2</sup> (остальную поверхность изолировали коррозионно-стойкой эмалью ЭП-773) в естественно аэрируемый солевой раствор. Электрохимические измерения, расчет коррозионных параметров, подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в предыдущих работах [7-8].

### Результаты и их обсуждение

Изменение потенциала алюминиевого электрода

от времени в исследуемых растворах, содержащих ионы  $\text{NO}_3^-$  представлено на рис.1.



**Рис. 1 – Хронопотенциограммы алюминия А5 (99,5%) в нитратных растворах: 1 –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; 2 –  $\text{KNO}_3$ ; 3 –  $\text{NaNO}_3$ ; 4 –  $\text{HNO}_3$ . Концентрация раствора, моль/л: а –  $10^{-5}$ ; б –  $10^{-3}$ ; в –  $10^{-1}$**

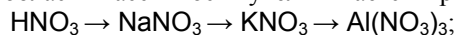
Изменение стационарного потенциала электрода зависит от катионного состава соли и ее концентрации. Так, в диапазоне концентраций растворов  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  моль/л (рис.1б.в) в большинстве случаев (исключение составляет  $\text{NaNO}_3$ ) наблюдается плавное смещение потенциала алюминиевого электрода в сторону более отрицательных значений. В более разбавленных растворах ( $10^{-4}$ - $10^{-5}$  моль/л) потенциал смещается в область положительных значений (рис.1а). Также можно отметить (рис.1), что с увеличением концентрации раствора значения электродного потенциала становятся более электроотрицательными. При этом наиболее отрицательные значения потенциала алюминия в исследуемом диапазоне концентраций зафиксированы в случае раствора нитрата калия (рис. 1).

В целом, влияние концентрации  $\text{NO}_3^-$  на характер изменения потенциала алюминиевого электрода неоднозначно, но прослеживается тенденция его стабилизации в более концентрированных растворах ( $\geq 10^{-3}$  моль/л). Наличие на хронопотенциограммах небольших по амплитуде колебаний электродного потенциала, в большей степени характерных для более разбавленных растворов ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  моль/л), свидетельствует о непрерывности двух сопряженных процессов на поверхности электрода – локального пробоя защитной оксидной пленки и ее зарастивания.

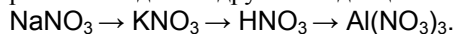
В предыдущих работах [7-9] было показано, что анодная поляризация в нитратных растворах приводит к образованию более стабильной и устойчивой во времени пассивной пленки. Влияние катионного состава и концентрации раствора на кинетику анодного процесса представлено на рис.2

Анализ анодных поляризационных кривых (рис.2) показывает, что в более разбавленных растворах солей ( $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л) потенциал анодно-анионной активации (потенциал, при котором начинается значительный подъем тока) в данных условиях поляризации не достигается (рис.2а). Для более концентрированных растворов ( $\geq 10^{-3}$  моль/л) характерно наличие четко выраженной горизонтальной площадки, соответствующей области пассивности алюминиевого электрода, и резкое увеличение анодного тока после достижения потенциала активации (потенциала питтингообразования) (рис.2б,в). При этом протяженность пассивной области и величина соответствующего ей тока определяются природой и концентрацией раствора. Например, рост тока в пассивной области и некоторое уменьшение ее протяженности с увеличением концентрации раствора характерно для  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{HNO}_3$  (рис.2). В случае же растворов  $\text{KNO}_3$  и  $\text{NaNO}_3$ , наоборот, с увеличением концентрации зафиксировано незначительное уменьшение тока в пассивной области (рис.2).

Результаты показывают, что в диапазоне концентраций  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  моль/л величина анодного тока в области пассивности увеличивается в ряду:



в более концентрированных ( $10^{-1}$ - $1,0$  моль/л) растворах наблюдается другая тенденция:



В диапазоне концентраций  $10^{-3}$ - $1,0$  моль/л значения анодного тока после достижения потенциала активации (подъем тока) увеличиваются в ряду  $\text{NaNO}_3$

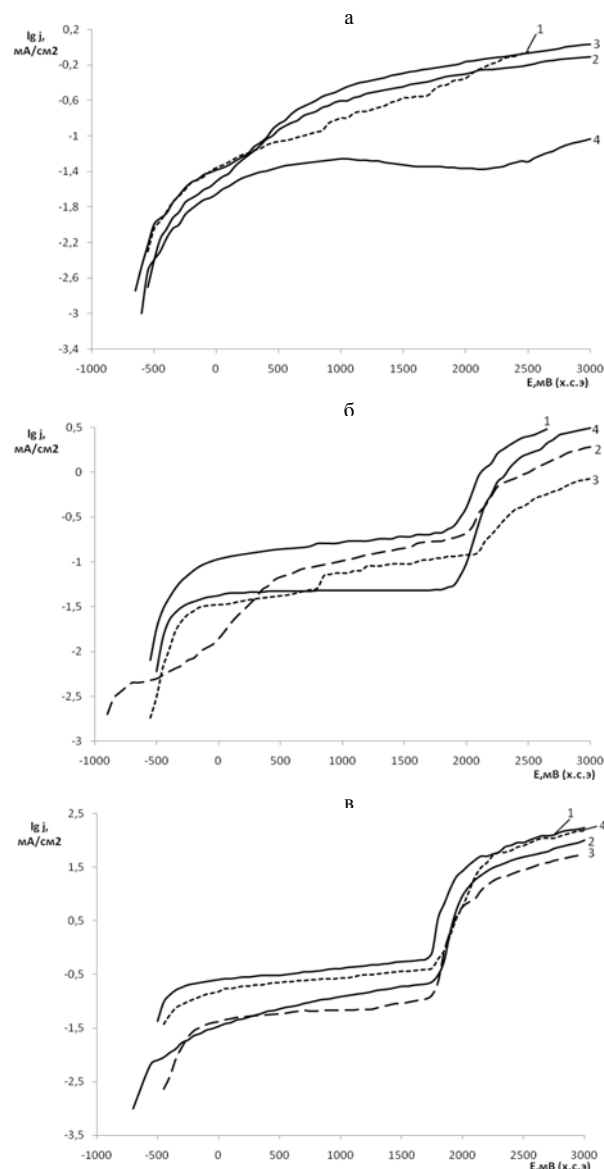


Рис. 2 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в нитратсодержащих растворах: 1 –  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ; 2 –  $\text{KNO}_3$ ; 3 –  $\text{NaNO}_3$ ; 4 –  $\text{HNO}_3$ . Концентрация раствора, моль/л: а –  $10^{-5}$ ; б –  $10^{-3}$ ; в –  $10^{-1}$

Подъем тока на анодных поляризационных кривых (рис. 2б,в) после достижения потенциала активации обусловлен образованием на поверхности алюминия питтингов, что подтверждается результатами микроскопических исследований (рис. 3). Например, при концентрации раствора нитрата натрия  $\geq 10^{-1}$  моль/л в условиях длительной анодной поляризации (3 В) на поверхности образца можно видеть очаги коррозионного поражения (питтинги) (рис.3а), которые имеют шаровидную форму и примерно равную глубину. При одинаковых условиях поляризации питтингообразование более выражено в растворе  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . В этом случае образуются более крупные питтинги, которые также имеют шаровидную форму с четко очерченными краями. При относительно низкой концентрации раствора ( $\geq 10^{-3}$

моль/л) (рис.3б) образуются небольшие единичные питтинги, которые с ростом концентрации увеличиваются в диаметре и становятся более глубокими (рис.3в-д).

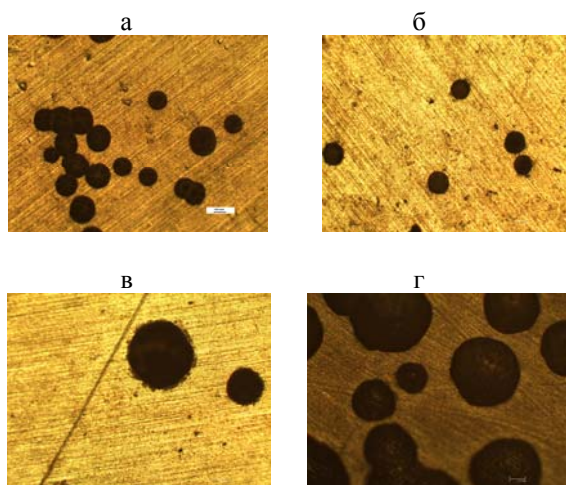


Рис. 3 – Микрофотографии поверхности алюминия (увеличение 56) после анодной поляризации в  $10^{-1}$  М  $\text{NaNO}_3$  (а) и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , моль/л: б –  $10^{-2}$ ; в –  $10^{-1}$ ; г – 1,0

Таблица 1 – Расчетные данные (на основании поляризационных измерений)

| Состав раствора, моль/л                | $\beta_a$ , мВ/дек | $\beta_k$ , мВ/дек | $R_p$ , кОм | $j_{кор}$ , мкА/см <sup>2</sup> | $E_{кор}$ , мВ |
|----------------------------------------|--------------------|--------------------|-------------|---------------------------------|----------------|
| $10^{-5}$ М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 55                 | 80                 | 7,69        | 1,80                            | -600           |
| $10^{-4}$ М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 100                | 50                 | 4,54        | 3,10                            | -600           |
| $10^{-3}$ М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 110                | 90                 | 1,67        | 13,00                           | -560           |
| $10^{-2}$ М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 60                 | 70                 | 0,98        | 14,00                           | -550           |
| $10^{-1}$ М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ | 130                | 120                | 0,55        | 48,00                           | -500           |
| 1,0 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$       | 65                 | 30                 | 0,36        | 25,00                           | -480           |
| $10^{-5}$ М $\text{KNO}_3$             | 180                | 120                | 10,00       | 2,00                            | -550           |
| $10^{-4}$ М $\text{KNO}_3$             | 200                | 320                | 5,23        | 9,00                            | -580           |
| $10^{-3}$ М $\text{KNO}_3$             | 140                | 220                | 13,33       | 3,00                            | -600           |
| $10^{-2}$ М $\text{KNO}_3$             | 220                | 230                | 1,54        | 30,00                           | -660           |
| $10^{-1}$ М $\text{KNO}_3$             | 140                | 190                | 6,67        | 5,00                            | -680           |
| 1,0 М $\text{KNO}_3$                   | 220                | 240                | 6,25        | 8,00                            | -470           |
| $10^{-5}$ М $\text{NaNO}_3$            | 180                | 210                | 10,00       | 3,00                            | -518           |
| $10^{-4}$ М $\text{NaNO}_3$            | 130                | 170                | 10,00       | 3,00                            | -518           |
| $10^{-3}$ М $\text{NaNO}_3$            | 165                | 170                | 13,33       | 2,70                            | -557           |
| $10^{-2}$ М $\text{NaNO}_3$            | 140                | 110                | 23,53       | 1,30                            | -417           |
| $10^{-1}$ М $\text{NaNO}_3$            | 175                | 170                | 5,71        | 6,50                            | -445           |
| 1,0 М $\text{NaNO}_3$                  | 200                | 320                | 40,00       | 1,00                            | -450           |

На основании поляризационных измерений рассчитаны электрохимические параметры процесса: коэффициенты  $\beta_a$ ,  $\beta_k$  (тафельские наклоны анодной и катодной реакций), значения поляризационного сопротивления ( $R_p$ ), тока коррозии ( $j_{кор}$ ) и потенциала коррозии ( $E_{кор}$ ), которые представлены в таблице. Приведенные данные (табл.) показывают, что с увеличением концентрации от  $10^{-5}$  до 1,0 моль/л потенциал коррозии сдвигается в область положительных значений на 70÷120 мВ, и его зависимость от концентрации имеет волнообразный характер, проходя через экстремумы (рис.4). Плотность тока коррозии в исследуемых солях с увеличением концентрации изменяется неоднозначно

и также имеет минимумы и максимумы, особенно ярко выраженные в случае  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{KNO}_3$  (рис. 4, табл. 1). Наименьшие значения коррозионного тока зафиксированы в растворе  $\text{NaNO}_3$  (рис. 4, табл.), а наибольшие – в  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (рис. 4, табл.). Кроме того, влияние концентрации на изменение этого коррозионного показателя минимально также в растворе нитрата натрия: с ростом концентрации  $j_{кор}$  изменяется незначительно (рис. 4, табл.). Таким образом, в ряду исследуемых нитратсодержащих солей для технологий с использованием растворимого алюминиевого анода (химические источники тока, получение водорода, синтез гидроксидных и оксигидроксидных соединений алюминия) с точки зрения минимальной скорости коррозии предпочтительным является раствор  $\text{NaNO}_3$ .

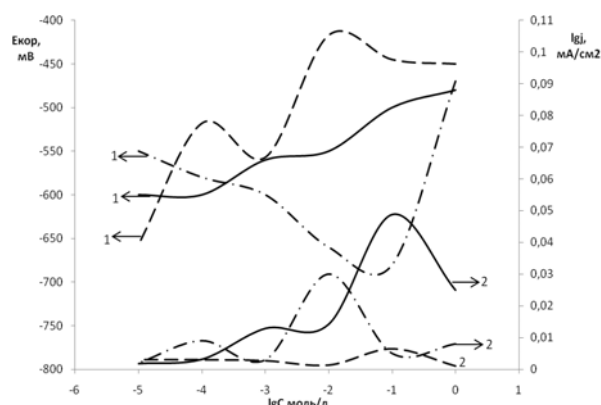


Рис. 4 – Влияние концентрации и состава нитратсодержащих растворов на электрохимические характеристики алюминиевого электрода: 1 – потенциал коррозии ( $E_{кор}$ ); 2 – плотность тока коррозии ( $j_{кор}$ ) в растворах: .....  $\text{KNO}_3$ ; ----  $\text{NaNO}_3$ ; —  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Таким образом, в работе исследовано электрохимическое поведение алюминиевого электрода в водных растворах, содержащих ионы  $\text{NO}_3^-$  в широком диапазоне концентраций ( $10^{-5}$  - 1,0 моль/л), и установлена зависимость ряда электрохимических и коррозионных характеристик от состава и концентрации раствора. Полученные в работе экспериментальные данные интересны для различных практических приложений, предполагающих использование алюминия в качестве анодного материала, и позволяют установить и прогнозировать оптимальные условия поляризации, состав и концентрацию раствора, при которых возможна анодно-анионной активация алюминиевого электрода без существенной потери коррозионной стойкости электрода вследствие локальных коррозионных процессов при воздействии агрессивных анионов.

## Выводы

1. Показана нестабильность оксидной пленки на поверхности алюминиевого электрода в разбавленных ( $<10^{-2}$  моль/л) растворах  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ .
2. В растворах  $\text{NaNO}_3$  исследуемого диапазона концентраций зафиксированы наиболее отри-

пательные значения потенциала алюминия (в условиях разомкнутой цепи).

3. При длительной анодной поляризации (3 В) в растворах с концентрацией  $\geq 10^{-2}$  моль/л на поверхности образца возможно образование очагов коррозионного поражения в виде питтингов шаровидной формы с четко очерченными краями.

4. Наименьшие значения плотности тока коррозии зафиксированы в растворе  $\text{NaNO}_3$ , наибольшие – в  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

5. Для технологий с использованием растворимого алюминиевого анода с позиций минимальной скорости коррозии, а также высокого значения потенциала разомкнутой цепи предпочтительным является раствор  $\text{NaNO}_3$ .

### Литература

1. Я.В. Колотыркин. Влияние анионов на кинетику растворения металлов /Я.В. Колотыркин //Успехи химии. – 1962. – Т. III. – С. 322-325.
2. Анодное поведение алюминия в растворах, содержащих  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KOH}$  /С.Г. Изотова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1985. – Т. LVIII. – № 10. – С. 2362-2365.
3. А.Г. Акимов. О закономерностях образования защитных оксидных слоев в системах металл (сплав) – среда /А.Г. Акимов //Защита металлов. – 1986. – Т. XXII, № 6. – С. 879-886.
4. 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.
5. Т.А. Борисенкова. Анодное поведение алюминия в нейтральных электролитах различного анионного состава /Т.А. Борисенкова, С.А. Калужина //Конденсированные среды и межфазные границы. Т.А. – 2009. – Т. 11, № 2. – С. 106-110.
6. Ю.И. Кузнецов. 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.
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. И.О. Григорьева. 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.
9. И.О. Григорьева. Влияние состава и концентрации нитратсодержащих электролитов на анодное растворение и коррозионное поведение алюминия /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, № 20. – С. 69-72.

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