

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 544.653.2:546.62

DOI 10.55421/1998-7072_2025_28_1_50

О. А. Салмина, А. Н. Ахметова, А. Ф. Дресвянников

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО АНОДА В ХЛОРИДСОДЕРЖАЮЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ И ЕГО КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ключевые слова: алюминий, флуктуации электродного потенциала, частота колебаний, хлорид –ионы.

Проведены исследования электрохимического поведения алюминия в хлоридсодержащей среде. Электрод из алюминия поляризовали посредством потенциостата-гальваностата в гальваностатическом режиме при плотности тока от 0 до 400 мкА/см². Для оценки электрохимического поведения алюминиевого анода проводили анализ хронопотенциограмм, полученных в процессе анодной поляризации и при её отсутствии. Определяли минимальное и максимальное значение потенциала, его среднее значение, усредненные амплитуду и частоту колебаний в течение заданного отрезка времени поляризации. На хронопотенциограммах при отсутствии поляризации ($j = 0$) имеют место колебания электродного потенциала с частотой 0,18 Гц. При малых плотностях тока (1–5 мкА/см²) частота колебаний потенциала лежит в пределах 0,18 - 0,25 Гц, что может косвенно свидетельствовать о некотором количестве участков поверхности металла, на которых протекают периодические процессы активации - пассивации, сопровождаемые образованием отдельных очагов коррозии. При дальнейшем росте плотности тока (7 – 50 мкА/см²) фиксируются флуктуации потенциала практически того же диапазона частот: 0,18-0,28 Гц, при дрейфе среднего значения потенциала в сторону более положительных значений. При этом отмечается возникновение некоторого числа стабильно функционирующих локальных очагов коррозии на поверхности исследуемых образцов. Амплитуда колебаний лежит в пределах 10±4 мВ и уменьшается только при росте плотности тока до 400 мкА/см². Анализ полученных результатов сделать заключение об усредненном значении частоты колебаний потенциала порядка 0,2 Гц при сохранении амплитуды и смещении средних значений потенциала в область более положительных значений с ростом плотности тока. Последнее может быть связано с периодическим нарушением сплошности пассивного слоя, сопровождаемым в случае относительно высоких плотностей анодного тока (>10 мкА/см²) устойчивым развитием очагов коррозии, подтвержденным микроизображениями поверхности металла.

О. А. Salmina, A. N. Akhmetova, A. F. Dresvyannikov

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF ALUMINUM ANODE IN A CHLORIDE-CONTAINING ELECTROLYTE AND ITS QUANTITATIVE CHARACTERISTICS

Key words: aluminum, electrode potential fluctuations, oscillation frequency, chloride ions.

The electrochemical behavior of aluminum in a chloride-containing medium was studied. An aluminum electrode was polarized using a potentiostat-galvanostat in the galvanostatic mode at a current density of 0 to 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. To assess the electrochemical behavior of the aluminum anode, chronopotentiograms obtained during anodic polarization and in its absence were analyzed. The minimum and maximum values of the potential, its average value, averaged amplitude and frequency of oscillations during a given period of polarization time were determined. In the chronopotentiograms in the absence of polarization ($j = 0$), oscillations of the electrode potential with a frequency of 0.18 Hz are observed. At low current densities (1–5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), the frequency of potential oscillations lies in the range of 0.18 - 0.25 Hz, which may indirectly indicate a certain number of metal surface areas on which periodic activation-passivation processes occur, accompanied by the formation of individual corrosion foci. With further increase of current density (7 – 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) fluctuations of potential of practically the same frequency range are recorded: 0.18-0.28 Hz, with drift of average potential value towards more positive values. At the same time, occurrence of some number of stably functioning local corrosion centers on the surface of the studied samples is noted. The amplitude of oscillations is within 10±4 mV and decreases only with increase of current density to 400 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Analysis of the obtained results allows to draw a conclusion about average value of frequency of potential oscillations of about 0.2 Hz with preservation of amplitude and shift of average potential values towards more positive values with increase of current density. The latter can be connected with periodic violation of continuity of passive layer, accompanied in case of relatively high densities of anodic current (>10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) by stable development of corrosion centers, confirmed by microimages of metal surface.

Введение

Электрохимическое поведение алюминия и его сплавов является предметом большого количества публикаций, поскольку естественно образованная оксидная пленка может обеспечить превосходную защиту от коррозии в дополнение к преимуществам, вытекающим из низкой плотности алюминия. Среди них выделяются исследования электрохимического поведения алюминия в растворах с различным pH,

проливающие свет на его влияние на скорость коррозионного процесса [1-6]. Кроме того, немало работ посвящено оценке влияния ионов металлов [7-9] а также структуре оксидного слоя и его полупроводниковым свойствам [2]. В качестве электрохимических методов исследования обычно используются измерения потенциала разомкнутой цепи (ОСР), поляризационные кривые, электрохимический импеданс. Так, например, в растворе хлоридов с ацетатным буфером установлено,

что при катодной поляризации оксидная пленка становится проницаемой для протонов в присутствии буфера [1]. В исследовании, описанном в [4], использовалась рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) для изучения влияния pH на толщину пленки оксида алюминия и содержание ионов в растворе хлорида натрия. Были обнаружены доказательства формирования более толстых оксидных пленок в крайних точках стабильности оксидов, а содержание хлоридов в оксидной пленке оказалось максимальным при pH 3,8.

Измерения флуктуаций электрохимических характеристик (электрохимического шума) широко используются для определения характеристик и мониторинга коррозионных процессов в течение последних 40 лет. Проанализировано множество систем, включая алюминий и его сплавы [10-12], покрытия на металлических подложках [13-16]. Повышенный интерес к анализу электрохимических шумов обусловлен в основном возможностью проведения измерений *in situ* [17, 18].

Электрохимическое поведение алюминия чистотой 99,7% изучалось в растворе, содержащем хлорид-ионы, при этом оценивалось влияние pH на коррозию, индуцированную хлорид-ионами. Кроме того, определялась возможность использования электрохимического шума в качестве метода диагностики. Анализ данных электрохимического шума обычно проводят во временной и частотной областях, а результаты сравнивают с результатами, полученными из разных источников. Характеристики изменения потенциала разомкнутой цепи с течением времени применяются для объяснения механизма протекающих процессов.

Известно [3, 4, 19-25], что электрохимические характеристики алюминиевого электрода зависят от условий анодного растворения, в частности, состава и концентрации электролита, а также величины поляризующего тока. В галогенидсодержащих средах алюминий подвергается локальной коррозии, течение которой сопровождается изменением, в некоторых случаях квазипериодическим, значений потенциала во времени. В этой связи представляет интерес исследование влияния поляризующего тока, начиная с малых значений, на коррозионно-электрохимическое поведение алюминия в растворах хлоридов, которые являются наиболее коррозионно-агрессивными средами, в том числе, и среди всех галогенидов.

Экспериментальная часть

Исследования проводили с использованием потенциостата-гальваностата IPC-Pro и стеклянной трехэлектродной ячейки объемом 100 см³. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод марки ЭЛВ 1-М, в качестве вспомогательного - платиновый проволочный электрод.

В качестве рабочего электрода был выбран алюминий марки А7. Образцы размером 10x50 мм обезжиривали раствором 10% кальцинированной

соды, неоднократно промывали дистиллированной водой.

Коррозионной средой служил водный раствор NaCl с концентрацией 0,1 моль/л. Анодную поляризацию алюминиевого электрода с рабочей поверхностью 1 см² проводили в диапазоне плотностей тока 0 - 400 мкА/см². Время поляризации составляло 1 час. В течение всех экспериментов фиксировали значения потенциала исследуемого электрода. При этом оценивали статистические характеристики: минимальное и максимальное значение потенциала, его среднее значение, усредненные амплитуду и частоту колебаний в течение заданного отрезка времени поляризации. Состояние поверхности алюминия после поляризации оценивали по микрофотографиям, которые сделаны с использованием оптического микроскопа Nikon eclipse LV 100 при увеличении до 1000X.

На хронопотенциограммах при отсутствии поляризации ($j = 0$) имеют место колебания электродного потенциала с частотой порядка 0,18 Гц. При малых плотностях тока (1–5 мкА/см²) частота колебаний потенциала лежит в пределах 0,18- 0,25 Гц, что может косвенно свидетельствовать о некотором числе участков поверхности металла, на которых протекают периодические процессы активации - пассивации, сопровождаемые образованием отдельных очагов коррозии (фото на рис.1).

При дальнейшем росте плотности тока (7 – 50 мкА/см²) фиксируются флуктуации потенциала практически того же диапазона частот 0,18-0,28 Гц, при дрейфе среднего значения потенциала в сторону более положительных значений. При этом отмечается возникновение некоторого количества стабильно функционирующих локальных очагов коррозии на поверхности исследуемых образцов. Амплитуда колебаний лежит в пределах 10±4 мВ и уменьшается практически только при росте плотности тока до 400 мкА/см².

Результаты исследований

Исследование изменения потенциала алюминиевого электрода и его стохастических характеристик в широком диапазоне плотностей тока позволяет более детально изучить протекание электрохимической коррозии алюминия в растворе хлорида натрия. Частотные характеристики, рассчитываемые на основе анализа хронопотенциограмм, основываются на оценке примерного периода колебаний потенциала в течение заданных интервалов времени поляризации продолжительностью 60 с.

Измеренные величины экстремальных и средних значений электродного потенциала, а также усредненные значения частоты его колебаний сведены в таблицу 1. Фрагменты хронопотенциограмм и микрофотографии поверхности алюминия после поляризации при указанных условиях представлены на рис 1.

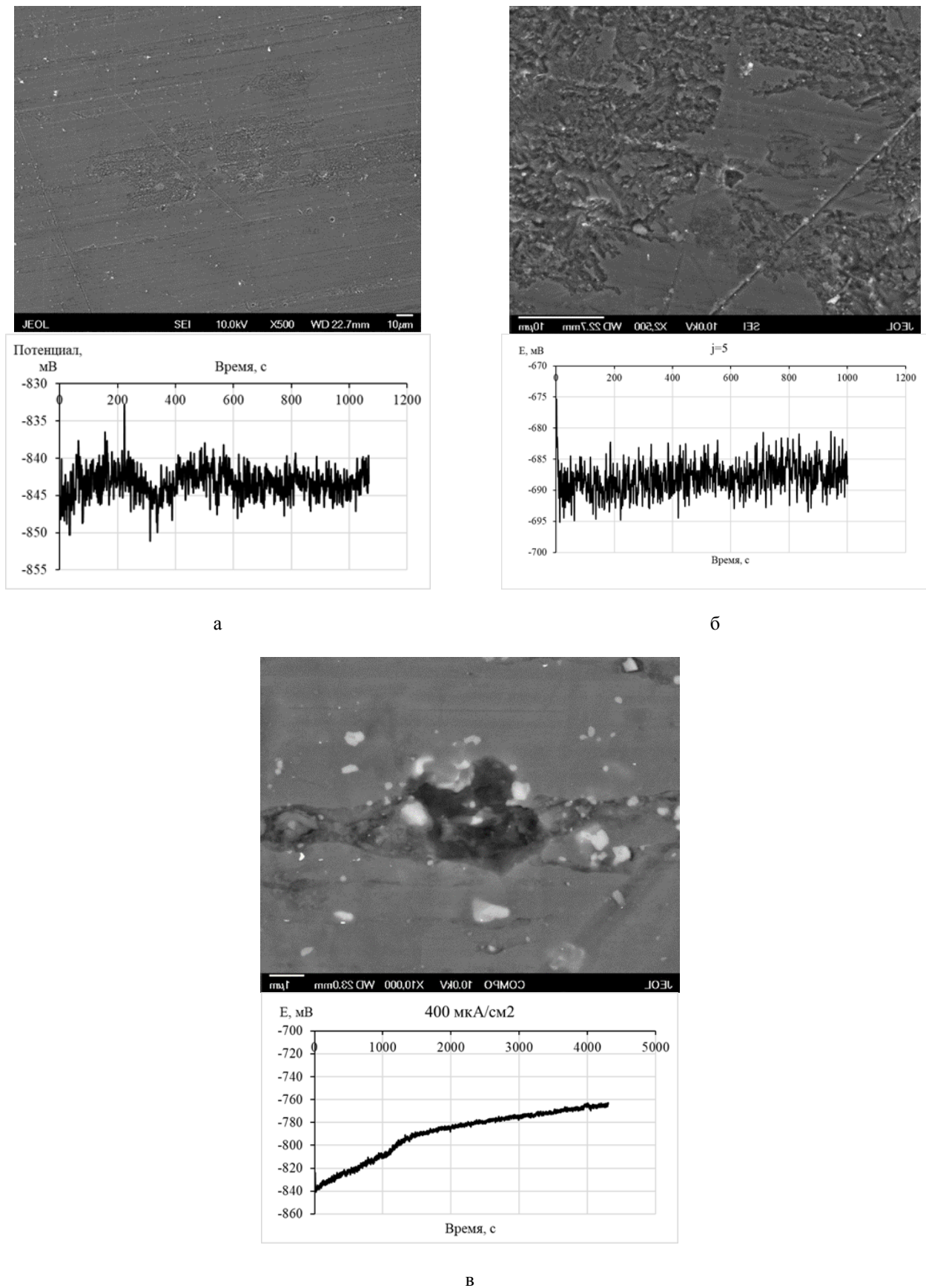


Рис. 1 – Микроизображения поверхности и хронопотенциограммы алюминия А7 в растворе 0,1 М NaCl, плотность анодного тока j , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$: а) 0; б) 5; в) 400

Fig. 1 – Microimages of the surface of the chronopotentiogram of aluminum A7 in a 0.1 M NaCl solution, anode current density j , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$: а) 0; б) 5; в) 400

Таблица 1 – Результаты количественной оценки хронопотенциограмм алюминиевого электрода в 0,1 M NaCl

Table 1 – Results of quantitative evaluation of chronopotentiograms of aluminum electrode in 0,1 M NaCl

№ п/п	Плотность поляризующего тока, мкА/см ²	Период времени поляризации, с	Потенциал алюминиевого электрода E, мВ			Амплитуда, E _{max} - E _{min}	Усредненная частота колебаний потенциала, Гц
			E _{max}	E _{min}	E _{ср}		
1	0	3600	-839,5	-850,32	-844,91	10,82	0,18
2	1		-683,46	-692,01	-686,24	8,55	0,25
3	3		-688,35	-698,83	-693,59	10,48	0,21
4	5		-684,46	-694,77	-689,62	10,31	0,22
5	7		-825,67	-835,95	-830,81	10,28	0,18
6	30		-838,5	-847,91	-843,21	9,41	0,217
7	50		-841,52	-853,03	-847,28	11,51	0,2
8	70		-828,42	-843,27	-835,85	14,85	0,28
9	90		-834,01	-843,86	-838,94	9,85	0,18
10	400		-833,94	-839,45	-836,7	5,51	0,26

Заключение

Анализ стохастических характеристик хронопотенциограмм с учетом смещения среднего значения потенциала алюминиевого электрода и частоты колебаний, а также их зависимости от плотности поляризующего тока, позволяет сделать заключение о практически неизменном усредненном значении частоты колебаний потенциала при сохранении амплитуды и смещении средних значений потенциала в область более положительных значений с ростом плотности тока. Последнее может быть связано с периодическим нарушением сплошности постоянно формируемого пассивного слоя, сопровождаемым в случае относительно высоких плотностей анодного тока, устойчивым развитием очагов коррозии, подтвержденным микроизображениями поверхности металла.

Литература

1. K. Nişancıoğlu, H. Holtan, Electrochim. Acta, 24, p. 1229 (1979).
2. T. Hurlen, H. Lian, O.S. Odegard, T. Valant, Electrochim. Acta, 29, p. 579 (1984).
3. H.J.W. Lenderink, M. van der Linden, J.H.W. de Wit, Electrochim. Acta, 38, p. 1989 (1993).
4. A. Kolics, A.S. Besing, P. Baradlai, R. Haasch, A. Wieckowski, J. Electrochem. Soc., 148, p. B251 (2001).
5. F. Verpoort, T. Haemers, P. Roose, J.P. Maes, Appl. Spectr., 53, p. 1528 (1999).
6. A.M. AlMayouf, Corr. Prev. Control, 43, p. 68 (1996).
7. G. Burri, W. Luedi, O. Haas, J. Electrochem. Soc., 136, p. 267 (1989).
8. J.-F. Equey, S. Müller, J. Desilvestro, O. Haas, J. Electrochem. Soc., 139, p. 1499 (1992).
9. C.B. Breslin, A.L. Rudd, Corros. Sci., 42, p. 1023 (2000).
10. M. Pagitsas, D. Sazou, J. Electroanal. Chem., 471, p. 132 (1999).
11. J.C. Uruchurtu, J.L. Dawson, Corrosion, 43, p.19 (1987).
12. J.W. Isaac, K.R. Hebert, J. Electrochem. Soc., 146, p. 502 (1999).
13. F. Mansfeld, H. Xiao, L.T. Han, C.C. Lee, Prog. Org. Coat., 30, p. 89 (1997).

14. F. Mansfeld, C.C. Lee, J. Electrochem. Soc., 144, p. 2068 (1997).
15. H. Greisiger, T. Schauer, Prog. Org. Coat., 39, p. 31 (2000).
16. D.J. Mills, S. Mabbutt, Prog. Org. Coat., 39, p. 41 (2000).
17. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R. Osuna, Electrochim. Acta, 47, p. 1415 (2002).
18. F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, Electrochim. Acta, 46, p. 3651 (2001).
19. A. Nagiub, F. Mansfeld, Corros. Sci., 43, P.2001 (2001).
20. И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Вестник Казанского технологического университета, 14, 160-166 (2011).
21. В.В. Герасимов, Коррозия алюминия и его сплавов, Металлургия, Москва, 1967, 114 с.
22. Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, Вісник Харківського національного університету, 820, 16 (39), 328-331 (2008).
23. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R. Osuna, Electrochim. Acta, 47, Article 1415 (2002).
24. J. Smulko, K. Darowicki, A. Zieliński, Electrochim. Acta, 47, Article 1297 (2002).
25. A. Bautista, U. Bertocci, F. Huet, J. Electrochem. Soc., 148, Article B412 (2001).

References

1. K. Nişancıoğlu, H. Holtan, Electrochim. Acta, 24, p. 1229 (1979).
2. T. Hurlen, H. Lian, O.S. Odegard, T. Valant, Electrochim. Acta, 29, p. 579 (1984).
3. H.J.W. Lenderink, M. van der Linden, J.H.W. de Wit, Electrochim. Acta, 38, p. 1989 (1993).
4. A. Kolics, A.S. Besing, P. Baradlai, R. Haasch, A. Wieckowski, J. Electrochem. Soc., 148, p. B251 (2001).
5. F. Verpoort, T. Haemers, P. Roose, J.P. Maes, Appl. Spectr., 53, p. 1528 (1999).
6. A.M. AlMayouf, Corr. Prev. Control, 43, p. 68 (1996).
7. G. Burri, W. Luedi, O. Haas, J. Electrochem. Soc., 136, p. 267 (1989).
8. J.-F. Equey, S. Müller, J. Desilvestro, O. Haas, J. Electrochem. Soc., 139, p. 1499 (1992).
9. C.B. Breslin, A.L. Rudd, Corros. Sci., 42, p. 1023 (2000).
10. M. Pagitsas, D. Sazou, J. Electroanal. Chem., 471, p. 132 (1999).
11. J.C. Uruchurtu, J.L. Dawson, Corrosion, 43, p. 19 (1987).
12. J.W. Isaac, K.R. Hebert, J. Electrochem. Soc., 146, p. 502 (1999).
13. F. Mansfeld, H. Xiao, L.T. Han, C.C. Lee, Prog. Org. Coat., 30, p. 89 (1997).

14. F. Mansfeld, C.C. Lee, J. Electrochem. Soc., 144, p. 2068 (1997).
15. H. Greisiger, T. Schauer, Prog. Org. Coat., 39, p. 31 (2000).
16. D.J. Mills, S. Mabbutt, Prog. Org. Coat., 39, p. 41 (2000).
17. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R. Osuna, Electrochim. Acta, 47, p. 1415 (2002).
18. F. Mansfeld, Z. Sun, C.H. Hsu, Electrochim. Acta, 46, p. 3651 (2001).
19. A. Nagiub, F. Mansfeld, Corros. Sci., 43, P. 2001 (2001).
20. I.O. Grigorieva, A.F. Dresvyannikov, Herald of Kazan Technological University, 14, 160-166 (2011).
21. V.V. Gerasimov, Corrosion of Aluminum and Its Alloys, Metallurgy, Moscow, 1967, 114 p.
22. T.S. Lukashchuk, V.I. . Larin, News of Kharkiv National University, 820, 16 (39), 328-331 (2008).
23. A. Aballe, M. Bethencourt, F.J. Botana, M. Marcos, R. Osuna, Electrochim. Acta, 47, Article 1415 (2002).
24. J. Smulko, K. Darowicki, A. Zieliński, Electrochim. Acta, 47, Article 1297 (2002).
25. A. Bautista, U. Bertocci, F. Huet, J. Electrochem. Soc., 148, Article B412 (2001).

© **О. А. Салмина** – аспирант кафедры Технологии электрохимических производств (ТЭП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, SalminaOA@kstu.ru; **А. Н. Ахметова** – к.т.н., доцент кафедры ТЭП, КНИТУ; **А. Ф. Дресвянников** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой ТЭП, КНИТУ, alfedr@kstu.ru.

© **О. А. Salmina** – PhD-student, Department of Electrochemical Production Technology (EPT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, SalminaOA@kstu.ru; **A. N. Akhmetova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the EPT department, KNRTU; **A. F. Dresvyannikov** – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Head of the EPT department, KNRTU, alfedr@kstu.ru.