

Введение Влияние нитрат-ионов на электрохимическое и коррозионное поведение алюминия изучалось в ряде работ [1-4]. В частности, в работе [2] проведены исследования по влиянию нитратов на анодную поляризацию алюминиевого электрода в щелочной среде. Анализ полученных результатов выявил следующие моменты: 1) предельная плотность тока анодного окисления алюминия растет с увеличением концентрации щелочи и мало зависит от количества нитрат-ионов в растворе; 2) с увеличением концентрации соли наблюдается тенденция к уменьшению тока в пассивной области; 3) зафиксирована значительная протяженность области пассивного состояния алюминия. Данные, полученные в работе [4], позволили установить аналогию в анодном поведении алюминия в нейтральных водных средах, содержащих SO_4^{2-} и NO_3^- -ионы. Но, в отличие от сульфатных растворов, в растворах KNO_3 с ростом концентрации соли потенциал свободной коррозии сдвигается в сторону более отрицательных значений. Таким образом, влияние нитрат-ионов на электрохимическое поведение алюминиевого электрода носит двойственный характер: с одной стороны ион NO_3^- является активирующим анионом [1-2,5], но в тоже время, благодаря достаточно протяженной области пассивного состояния, которая доходит в нитратных растворах до значительно более высоких значений потенциалов, чем в хлоридных [2,4,6-8], добавки нитратов можно использовать в качестве ингибиторов коррозии [2]. Следует отметить, что, экспериментальных данных по влиянию кислотности, состава и концентрации нитратсодержащих электролитов на электрохимические и коррозионные характеристики алюминия явно не достаточно, прежде всего, по той причине, что они получены для относительно концентрированных растворов и в узком диапазоне концентраций. В данной работе, которая является продолжением цикла исследований анодного и коррозионного поведения алюминиевого электрода в растворах, содержащих ионы NO_3^- [9-10], получены новые экспериментальные данные по влиянию состава и концентрации нитратсодержащих растворов на механизм анодной поляризации и электрохимические характеристики алюминиевого электрода. Результаты данной работы представляют несомненный интерес для исследования коррозии алюминия, а также для разработки резервных химических источников тока с алюминиевым анодом. Кроме того, подобная информация может быть весьма полезной при разработке технологии получения устойчивых гидроксидных и оксидных соединений алюминия как наноразмерных прекурсоров различных конструкционных и функциональных металлокерамических и керметных материалов. Экспериментальная часть Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью смещения потенциала 2 мВ/с при полном погружении плоских (1,5x4,5см) 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, а также подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, подробно изложенным в предыдущих работах [9-10]. По результатам поляризационных измерений методами экстраполяции тафелевских участков поляризационных кривых и поляризационного сопротивления определяли и рассчитывали параметры коррозионного процесса – потенциал и плотность тока коррозии, а также поляризационное сопротивление. Результаты и их обсуждение В предыдущих работах [9-10] было показано, что в водных растворах нитратов (NaNO_3 , KNO_3) увеличение содержания соли оказывает влияние на значения тока в пассивной области в меньшей степени, чем в хлоридсодержащих растворах. Если в растворах хлоридов прослеживается четкая тенденция к росту тока при увеличении концентрации Cl^- -ионов [8,11], то в растворах нитратов наблюдается противоположная картина – уменьшение тока в области пассивности с ростом содержания NO_3^- -ионов [9-10]. Но с другой стороны увеличение концентрации нитратного раствора (особенно это характерно для KNO_3) приводит к уменьшению протяженности области пассивности, смещая потенциал активации в сторону менее положительных значений [9-10]. Влияние добавок щелочи (NaOH) в исследуемые растворы NaNO_3 и KNO_3 [9-10] изменяет характер анодной поляризации алюминия – с увеличением щелочной добавки возрастает плотность тока в пассивной области и протяженность этой области. Для получения полной картины в настоящей работе провели дополнительные исследования по влиянию природы и концентрации щелочной добавки в солевых нитратсодержащих растворах на электрохимические и коррозионные характеристики алюминия. Влияние добавок щелочи KOH на анодную поляризацию алюминиевого электрода в растворах KNO_3 представлено на рис.1. Приведенные экспериментальные данные (рис.1) аналогичны результатам, полученным нами ранее при добавлении NaOH (10^{-2} ÷ $1,0$ моль/л) в солевые растворы натратов фиксированной концентрации ($1,0$ моль/л) – NaNO_3 [9] и KNO_3 [10]. Рис. 1 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе KNO_3 ($1,0$ моль/л) с разным содержанием KOH , моль/л: 1 - 0 (pH^* 6,66-5,83); 2 - 10^{-3} (pH 11,31-10,42); 3 - 10^{-2} (pH 11,86-10,78); 4 - 10^{-1} (pH 12,82-11,93); 5 - 1 (pH 13,71-13,7) *Первое значение pH – до анодной поляризации, второе – после снятия анодной поляризационной кривой При малом содержании KOH (10^{-3} моль/л – кривая 2 на рис.1) вольтамперная характеристика алюминиевого электрода идентична кривой, полученной в чистом растворе KNO_3 (кривая 1 на рис.1), но значения тока в пассивной области в растворе с добавкой щелочи значительно выше, чем в растворе KNO_3 без добавки (кривые 1,2 на рис.1). Дальнейшее увеличение концентрации щелочи (кривые 3-5 на рис.1) приводит к увеличению протяженности области пассивности с одновременным возрастанием плотности тока в этой области до значений, зафиксированных в растворе 1M KOH [12]. Подъем тока на анодных

поляризационных кривых, особенно заметный в чистом растворе KNO_3 и при небольших количествах добавки щелочи (кривые 1-3 на рис.1), обусловлен появлением и развитием на поверхности алюминиевого электрода питтингов – микроочагов локальной активации. В следующей серии экспериментов исследовали влияние нитрат-ионов на анодную поляризацию в растворах щелочей – к раствору KOH или NaOH фиксированной концентрации (1,0 моль/л) добавляли определенные количества соответствующей нитратсодержащей соли (рис.2). Рис. 2 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе KOH (1,0 моль/л) с разным содержанием KNO_3 , моль/л: 1 - 0; 2 - 10^{-3} ; 3 - 10^{-2} ; 4 - 10^{-1} ; 5 - 1. Анализ поляризационных кривых (рис.2) показывает незначительное влияние нитрат-ионов на анодную поляризацию алюминиевого электрода, хотя при добавлении значительного количества KNO_3 (1,0 моль/л) зафиксировано некоторое снижение плотности тока в пассивной области и уменьшение протяженности этой области (кривая 5 на рис.2). Подобная картина наблюдается и при добавлении эквивалентных количеств NaNO_3 в 1М раствор NaOH . Полученные данные подтверждают результаты работы [2] и показывают, что предельная плотность тока почти не зависит от концентрации нитрат-ионов в растворах щелочей, хотя и наблюдается некоторое снижение тока в пассивной области с увеличением содержания добавки нитратной соли (рис.2). На рис.3 представлены хроноамперограммы включения, которые соответствуют анодной поляризации алюминиевого электрода в растворе 1М KOH + 10^{-1} М KNO_3 при различных потенциалах. Приведенные данные показывают, что при определенных значениях потенциала (в данном растворе $\sim 1,6-2,0$ В) характер зависимости «ток – время» несколько изменяется (кривая 4 на рис.3) – после падения тока имеет место его некоторый рост, что указывает на увеличение скорости анодного процесса (хотя и не столь значительное). Колебания тока, наблюдаемые на хроноамперограммах (рис.3), свидетельствуют о динамичности состояния поверхности алюминиевого электрода в области питтингообразования – непрерывность взаимосвязанных процессов локального «пробоя» и зарастивания, «залечивания» оксидной пленки. Полученные экспериментальные данные подтверждают положения, развитые в работе [2], о нестабильности состояния алюминиевого электрода в нитратсодержащих щелочных растворах в области питтингообразования. В таких электролитах при определенных условиях анодной поляризации на поверхности алюминиевого электрода имеются как пассивные, так и активные участки, на которых возможен процесс питтингового растравливания. При этом потенциал питтингообразования зависит от состава и концентрации раствора, а также от условий анодной поляризации, которые обуславливают вероятность образования определенного количества микроочагов активации. Рис. 3 – Хроноамперограммы включения, снятые на алюминиевом электроде А5 (99,5%) в растворе 1М KOH + 10^{-1} М KNO_3

при потенциалах (х.с.э.), В: 1 – 0,8; 2 – 1,2; 3 – 1,6; 4 – 2,0 Подтверждается также и адсорбционный механизм локальной активации алюминия [13-14], связанный с адсорбцией активирующего аниона на отдельных участках поверхности металла и дефектах оксидной пленки с последующим переходом в раствор образующихся комплексных гидроксосоединений, содержащих этот активирующий анион. Подщелачивание нитратного раствора способствует затруднению анодно-анионной активации, а увеличение концентрации NO_3^- ионов облегчает этот процесс. Дальнейшее увеличение содержания ионов OH^- в нитратном растворе затрудняет адсорбцию ионов NO_3^- и способствует возрастанию дефектности пассивной оксидной пленки [2]. Результаты коррозионных испытаний нитратсодержащих щелочных растворах представлены в таблице. Можно видеть (табл., рис.4), что добавка щелочи (KOH) в раствор KNO_3 (1,0 моль/л) сдвигает потенциал коррозии в сторону более отрицательных значений: при малой концентрации щелочи (10⁻³ моль/л) - на 260 мВ, при значительных концентрациях - на 800-900 мВ. Коррозионный ток при этом значительно возрастает (табл., рис.4). Например, при добавлении относительно небольшого количества щелочи (10⁻³-10⁻² моль/л) ток коррозии, по сравнению с исходным чистым раствором нитрата калия, возрастает в 5-6 раз; дальнейшее увеличение щелочной добавки (10⁻¹-1,0 моль/л) приводит к увеличению коррозионного тока в 25-30 раз, и эти значения тока сопоставимы с таковыми, полученными в чистых растворах KOH (табл. 1).

Таблица 1 – Результаты коррозионных испытаний

Состав раствора	моль/л	β_a , В/дек	β_k , В/дек	Естац мВ	жкор, мА/см ²	Екор мВ
1М KNO_3	220	240	-470	0,008	-460	1М
$\text{KNO}_3 + 10^{-3}\text{M KOH}$	80	70	-720	0,04	-720	1М
$\text{KNO}_3 + 10^{-2}\text{M KOH}$	40	90	-720	0,48	-1240	1М
$\text{KNO}_3 + 10^{-1}\text{M KOH}$	90	180	-1440	2,00	-1300	1М
$\text{KNO}_3 + 1\text{M KOH}$	80	220	-1460	2,50	-1360	1 М
KOH	100	50	-750	2,00	-700	1М
$\text{KOH} + 10^{-3}\text{M KNO}_3$	40	70	-1650	0,90	-1600	1М
$\text{KOH} + 10^{-2}\text{M KNO}_3$	30	80	-1640	0,80	-1600	1М
$\text{KOH} + 10^{-1}\text{M KNO}_3$	100	220	-1590	3,70	-1520	1М
NaOH	125	200	-1440	8,80	-1200	1М
$\text{NaOH} + 10^{-3}\text{M NaNO}_3$	70	70	-1610	3,70	-1500	1М
$\text{NaOH} + 10^{-2}\text{M NaNO}_3$	70	120	-1560	3,40	-1460	1М
$\text{NaOH} + 10^{-1}\text{M NaNO}_3$	70	110	-1450	2,30	-1550	1М
$\text{NaOH} + 1\text{M NaNO}_3$	80	100	-1350	4,40	-1230	В

В таблице представлены также результаты поляризационных измерений в нитратсодержащих средах, в которых в качестве исходного взят раствор щелочи (KOH или NaOH). Можно видеть, что добавление нитрата калия в исходный раствор KOH (1,0 моль/л) смещает потенциал коррозии в сторону более отрицательных значений на 700-900 мВ (табл.). При этом коррозионный ток при малых концентрациях соли (10⁻³-10⁻² моль/л) уменьшается, по сравнению с исходным раствором KOH (1,0 моль/л), в 2,2-2,5 раза; а при значительных концентрациях KNO_3 (10⁻¹-1,0 моль/л) незначительно возрастает – в 1,25-1,85 раза (табл.). В нитратсодержащих растворах другого состава ($\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$) при сопоставимых значениях потенциала коррозии значения коррозионного тока в 3-4 раза выше, чем в растворах $\text{KOH} + \text{KNO}_3$ (табл.). Причем

зависимость тока коррозии от концентрации добавки нитратной соли в растворах $\text{NaOH}+\text{NaNO}_3$ имеет более сложный вид (табл.). При добавлении нитрата натрия в раствор щелочи плотность тока коррозии, по сравнению с исходным чистым раствором NaOH (1,0 моль/л), уменьшается: при малых концентрациях соли (10^{-3} - 10^{-2} моль/л) ~ в 2,5 раза; при концентрации добавки 10^{-1} моль/л ~ в 4 раза; а при наибольшей концентрации нитратной соли (в условиях данного исследования – 1,0 моль/л) – в 2 раза (табл.). Таким образом, по значению плотности тока коррозии исследуемые составы (при фиксированной концентрации исходного раствора NaOH 1,0 моль/л) можно расположить в следующий ряд: $\text{NaOH} \succ \text{NaOH}+1\text{M NaNO}_3 \succ \text{NaOH}+10^{-3}\text{M NaNO}_3 \succ \text{NaOH}+10^{-2}\text{M NaNO}_3 \succ \text{NaOH}+10^{-1}\text{M NaNO}_3$. Сравнивая различные нитратсодержащие щелочные среды (рис.4) и анализируя зависимость коррозионных параметров от концентрации щелочной добавки можно отметить следующее. Для всех исследованных растворов при добавлении щелочи характерно смещение потенциала коррозии в сторону более электроотрицательных значений, при этом более резко он изменяется в случае $\text{NaNO}_3+\text{NaOH}$ и проходит через минимум при концентрации добавки 10^{-1} моль/л (рис.4). Наибольшее значение коррозионного тока и его наиболее резкое изменение наблюдается в случае KNO_3+NaOH при концентрации щелочной добавки $\succ 10^{-1}$ моль/л (рис.4). Наименьшие значения тока коррозии, а также его наименьшие изменения в зависимости от концентрации щелочной добавки зафиксированы в случае KNO_3+KOH (рис.4).

Рис. 4 – Влияние концентрации щелочной добавки на электрохимические характеристики алюминиевого электрода: 1 – потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$); 2 – плотность тока коррозии ($j_{\text{кор}}$):

— KNO_3+KOH ; — — — KNO_3+NaOH ; — • — • $\text{NaNO}_3+\text{NaOH}$ Таким образом, в работе исследовано анодное и коррозионное поведение алюминиевого электрода в различных щелочных нитратсодержащих растворах и установлена зависимость ряда электрохимических характеристик от состава раствора, природы и концентрации добавки. Полученные экспериментальные данные могут быть полезны для выбора оптимального состава и концентрации раствора, а также режима поляризации, при которых алюминиевый электрод находится в устойчивом активном состоянии и имеет место максимальный выход продуктов его анодного растворения, в том числе и нанообъектов, оксо-гидроксосоединений алюминия, являющихся в ряде случаев прекурсорами композиционных металлокерамических материалов различного функционального и конструкционного назначения.