

Введение Электрохимическое поведение алюминия в водных растворах электролитов представляет интерес как с точки зрения его использования в качестве коррозионно-стойкого конструкционного материала, так и с точки зрения возможности и перспективности его применения в качестве активного анода в химических источниках тока или в электрохимической технологии синтеза устойчивых гидроксо- и оксигидроксо- соединений алюминия как прекурсоров (в том числе наноразмерных) оксидной керамики, адсорбентов, носителей катализаторов. В настоящей работе оценено влияние катионного состава сульфатсодержащих электролитов (диапазон концентраций 10^{-5} - $1,0$ моль/л) на анодное растворение и коррозионные характеристики алюминия (99,5%). Данная работа является продолжением исследований [1-4] по электрохимическому и коррозионному поведению алюминия в водных и смешанных растворах электролитов различной природы, состава, концентрации и pH с позиции систематизации известных и выявления дополнительных фундаментальных и прикладных аспектов. Полученные экспериментальные данные позволяют упорядочить представления о механизме анодного растворения алюминия, демонстрируют влияние компонентов, концентрации и pH раствора, условий поляризации на кинетику и параметры процессов активации и пассивации и значения коррозионных показателей (ток и потенциал коррозии, вид и характер поражений на поверхности электрода). Результаты работы могут быть полезны для решения вопросов, связанных с анодно-анионной активацией и пассивацией алюминия в водных растворах электролитов, при реализации различных практических приложений, предполагающих использование алюминия в качестве анодного материала. Экспериментальная часть Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью смещения потенциала 2 мВ/с при полном погружении плоских ($1,5 \times 4,5$ 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, подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в работах [5-6]. Результаты и их обсуждение В предыдущих работах [3,5] было показано, что в растворах сульфатов (Na_2SO_4 и K_2SO_4) в широком диапазоне концентраций (10^{-5} - $1,0$ моль/л) алюминиевый электрод находится в пассивном состоянии. Согласно [3], в начальный период поляризации кинетика анодного процесса в малой степени зависит от концентрации раствора; при дальнейшей поляризации (≥ 200 мВ), зависимость скорости анодного растворения от содержания сульфата в растворе носит неоднозначный характер – в разбавленных растворах (10^{-5} - 10^{-4} моль/л) значения анодного тока максимальны, а в более концентрированных ($\geq 10^{-2}$ моль/л) они минимальны. Это свидетельствует о стабилизации процесса образования оксидной пленки с

ростом концентрации раствора. Катодный процесс при этом не зависит от концентрации сульфата в растворе [3]. Результаты электрохимических исследований (потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые) в сульфатсодержащих растворах с различным катионным составом представлены на рис.1 (для сравнения представлены также поляризационные кривые, снятые в растворах серной кислоты соответствующих концентраций). Можно видеть (рис.1), что поведение алюминиевого электрода в других сульфатсодержащих растворах, в частности $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и H_2SO_4 , аналогично таковому, наблюдаемому в растворах Na_2SO_4 и K_2SO_4 [3,5]. На протяжении всего исследуемого диапазона концентраций (10^{-5} - $1,0$ моль/л) скорость анодной и катодной реакций возрастает в ряду (рис.1): $\text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, причем это различие наиболее ярко выражено при концентрации раствора $\geq 10^{-3}$ моль/л (рис.1б,в).

а б в Рис. 1 – Поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворах: 1 – K_2SO_4 ; 2 – Na_2SO_4 ; 3 – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 4 – H_2SO_4 . Концентрация раствора, моль/л: а – 10^{-5} ; б – 10^{-3} ; в – 10^{-1}

Электрохимические параметры (тафелевские наклоны анодной и катодной реакций β_a и β_k , поляризационное сопротивление R_p , ток коррозии $j_{\text{кор}}$ и потенциал коррозии $E_{\text{кор}}$), рассчитанные на основании результатов поляризационных измерений (рис.1) приведены в таблице. Представленные значения тафелевских коэффициентов β_a и β_k (табл.), свидетельствуют о существовании относительно устойчивой оксидной пленки в более концентрированных средах (10^{-2} - $1,0$ моль/л) – в этом диапазоне концентраций значения наклонов анодной и катодной реакций во всех исследуемых растворах близки между собой и относительно стабильны. Полученные данные (табл. 1, рис.2) показывают, что с ростом концентрации исследуемых растворов от 10^{-5} до $1,0$ моль/л потенциал коррозии ($E_{\text{кор}}$) смещается в область более отрицательных значений (на 150 мВ) только в Na_2SO_4 , в то время, как в других растворах – в сторону более положительных значений: в меньшей степени в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на $35 \div 55$ мВ, $50 \div 100$ мВ в K_2SO_4 и $100 \div 150$ мВ в H_2SO_4 . Изменение другого коррозионного показателя, тока коррозии ($j_{\text{кор}}$), в исследуемом диапазоне концентраций также в той или иной степени зависит от состава и pH раствора (табл. 1, рис.2). Так, в растворах K_2SO_4 и Na_2SO_4 с ростом содержания соли ток коррозии меняется незначительно, кривые зависимости « $j_{\text{кор}}$ – концентрация» для этих растворов идентичны (рис.2). Кроме того, для данных растворов характерно уменьшение величины тока коррозии в более концентрированных средах ($\geq 10^{-2}$ моль/л) (рис.2, табл.1). В случае $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ наблюдается другая картина – рост $j_{\text{кор}}$ ($\sim$ в 2 раза) при концентрации раствора $\leq 10^{-2}$ моль/л (рис.2, табл.). Для сравнения – в H_2SO_4 с изменением концентрации от 10^{-5} до $1,0$ моль/л ток коррозии возрастает более, чем в 20 раз (табл. 1), что наблюдалось нами ранее [7].

Таблица 1 – Расчетные данные (на основании поляризационных измерений)

Состав раствора, моль/л	β_a , мВ/дек	β_k , мВ/дек	R_p , кОм	$j_{\text{кор}}$, мА/см ²	$E_{\text{кор}}$, мВ
10^{-5} М Na_2SO_4	414	238	36,5	1,8	

-500 10⁻⁴ M Na₂SO₄ 89 143 12,5 1,9 -560 10⁻³ M Na₂SO₄ 91 111 9,9 2,2 -600 10⁻² M Na₂SO₄ 83 91 48,3 1,8 -610 10⁻¹ M Na₂SO₄ 100 125 24,1 1,0 -620 1,0 M Na₂SO₄ 50 83 22,6 0,6 -650 10⁻⁵ M K₂SO₄ 170 120 50,0 0,6 -600 10⁻⁴ M K₂SO₄ 160 150 11,4 3,0 -500 10⁻³ M K₂SO₄ 310 210 10,5 5,0 -600 10⁻² M K₂SO₄ 90 110 2,86 0,8 -700 10⁻¹ M K₂SO₄ 110 150 15,4 2,0 -640 10⁻⁵ M Al₂(SO₄)₃ 120 130 3,6 7,6 -570 10⁻⁴ M Al₂(SO₄)₃ 130 100 3,3 7,4 -590 10⁻³ M Al₂(SO₄)₃ 150 100 2,9 8,8 -540 10⁻² M Al₂(SO₄)₃ 90 90 2,5 7,8 -540 10⁻¹ M Al₂(SO₄)₃ 125 130 1,8 15,0 -535 10⁻⁵ M H₂SO₄ 95 65 6,45 2,60 -650 10⁻⁴ M H₂SO₄ 75 60 4,76 3,04 -590 10⁻³ M H₂SO₄ 80 160 2,0 11,59 -500 10⁻² M H₂SO₄ 150 190 1,72 21,14 -500 10⁻¹ M H₂SO₄ 65 105 1,0 17,45 -500 1,0 M H₂SO₄ 140 130 0,50 58,61

Рис. 2 – Влияние состава и концентрации раствора на электрохимические характеристики алюминия: 1 – потенциал коррозии (Е_{кор}); 2 – плотность тока коррозии (j_{кор}) ----- K₂SO₄; -- Na₂SO₄; –•–•– Al₂(SO₄)₃

Зафиксированный в предыдущих работах [3,5] факт преобладания процесса образования и стабилизации поверхностной оксидной пленки на поверхности алюминия над процессом ее растворения при анодной поляризации электрода с ростом содержания сульфата (начиная с концентрации раствора $\geq 10^{-2}$ моль/л) подтверждается результатами микроскопических наблюдений топографии поверхности металла после снятия анодной поляризационной кривой. Например, при длительной анодной поляризации электрода в Al₂(SO₄)₃ можно видеть наличие локальных коррозионных поражений в виде язв при концентрации раствора $\leq 10^{-2}$ моль/л (рис.3а,б). а б

Рис. 3 – Микрофотографии (увеличение 50) поверхности алюминия после анодной поляризации в растворе Al₂(SO₄)₃, моль/л: а -10⁻⁴; б -10⁻²; в -10⁻¹

Изменение потенциала алюминиевого электрода в растворах Al₂(SO₄)₃ в условиях разомкнутой цепи (рис.4) дают представление о динамике растворения и пассивирования его поверхности. Можно видеть, что в наиболее разбавленных средах (10⁻⁵-10⁻⁴ моль/л) стационарный потенциал электрода плавно смещается в сторону более положительных значений (на 120-200 мВ) и через 20-30 минут процесса выходит на свое постоянное значение (кривые 1,2 на рис.4). В растворах большей концентрации ($\geq 10^{-3}$ моль/л) после незначительного первоначального подъема в область положительных значений наблюдается уменьшение электродного потенциала в сторону отрицательных значений (кривые 3-5 на рис.4).

Рис. 4 - Хронопотенциограммы алюминия А5 (99,5%) в Al₂(SO₄)₃, моль/л: 1 - 10⁻⁵; 2 - 10⁻⁴; 3 - 10⁻³; 4 - 10⁻²; 5 - 10⁻¹

Анализ представленных хронопотенциограмм также показывает, что увеличение концентрации соли способствует более быстрой стабилизации потенциала электрода и его смещению в область более отрицательных значений – в исследованном диапазоне концентраций это смещение составляет 150-200 мВ (рис.4). Это свидетельствует, что и в условиях разомкнутой цепи рост концентрации раствора способствует образованию более стабильной защитной оксидной пленки на поверхности алюминия. Таким образом, в работе изучено электрохимическое поведение алюминиевого

электрода в водных сульфатсодержащих электролитах и установлена зависимость ряда электрохимических и коррозионных характеристик от природы, состава и концентрации раствора. Полученные в настоящей работе результаты подтверждают неоднозначное влияние аниона SO_4^{2-} на электрохимические свойства чистого алюминия – стабильные, устойчивые во времени пассивные оксидные слои формируются в более концентрированных средах ($\geq 10^{-2}$ моль/л), что, по видимому, связано с адсорбцией в начальный период времени кислородсодержащих фрагментов на поверхности металла и их дальнейшую трансформацию.