

Введение Галогенид-ионы являются классическими активаторами и вызывают локальную депассивацию алюминия [1-3]. При анодном растворении в галогенидсодержащих средах наблюдается резкое возрастание тока при достижении определенного потенциала алюминиевого электрода, который определяют как потенциал анодно-анионной активации $E_{акт}$ [2,4-5], положительнее которого локально нарушается пассивное состояние металла. Согласно [4-7], анодно-анионная активация, сопровождаемая резким возрастанием тока, связана с вытеснением галогенид-ионами пассивирующих молекул воды или ионов OH^- , адсорбированных на поверхности алюминия. Целью данной работы является исследование электрохимического поведения алюминия в водных галогенидсодержащих средах в зависимости от анионного состава и концентрации раствора, установление кинетических закономерностей пассивации электрода и его локальной активации. Экспериментальная часть В качестве рабочего образца был использован электрод из алюминия марки А5 (99,50 %) в виде пластины размером 1,5х4,5см с рабочей поверхностью 1 см² (остальную поверхность изолировали коррозионно-стойкой эмалью ЭП-773). Поляризационные измерения проводились в трехэлектродной электролитической ячейке (платиновый электрод в качестве вспомогательного, насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭЛВ-1 ($E=0,222V$) в качестве электрода сравнения) при комнатной температуре (22-25^oC) и свободном доступе воздуха в потенциодинамическом (скорость развертки потенциала 2 мВ/с) режиме. Поляризационные измерения сопровождались микроскопическими исследованиями состояния поверхности рабочего электрода до и после поляризации на металлографическом микроскопе Альтами МЕТ 5 и сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX с интегрированной системой энергодисперсионного анализа (ЭДС) с возможностью определения элементного состава зоны исследования образца (в точке, по линии, по площади в реальном времени). Подготовка рабочего электрода, электрохимические измерения, расчет коррозионных параметров проводились согласно стандартным методикам, изложенным в предыдущих работах [8-9]. Результаты и их обсуждение Первоначально исследовали влияние природы галогенид-иона и его концентрации на кинетику анодного растворения алюминия в солевых галогенидсодержащих растворах. Анодные поляризационные кривые рабочего электрода, снятые в потенциодинамическом режиме, имеют характерный вид (рис.1), наблюдаемый нами ранее в хлоридсодержащих растворах различного состава и pH [10-12]. При этом природа аниона оказывает существенное влияние на величину анодного тока. В относительно разбавленных средах (10⁻⁵-10⁻² моль/л) значения плотности тока анодного растворения существенно выше в растворах KBr и KI, чем в KCl и KF (рис.1а,б). Однако, в более концентрированных средах ($\geq 10^{-1}$ моль/л) картина несколько меняется - плотность анодного тока уменьшается от хлоридов к бромидам и иодидам, и далее к фторидам (рис.1в).

Можно также отметить (рис.1-2), что с ростом концентрации галогенида имеет место значительный рост плотности тока анодного растворения, что также наблюдалось в хлоридсодержащих растворах [10-12]. а б в Рис. 1 - Анодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%): 1 - KBr, 2 - KCl, 3 - KF, 4 - KI. Концентрация раствора, моль/л: а - 10^{-5} ; б - 10^{-3} ; в - 10^{-1} Анодные поляризационные кривые (рис.1) указывают на интенсивное протекание анодного процесса при определенных потенциалах активации $E_{акт}$, значения которых приведены в табл.1. Согласно [2], активированное состояние характеризуется независимостью потенциала электрода от плотности анодного тока, при этом стационарные поляризационные кривые прямого и обратного хода совпадают. С ростом концентрации галогенид-иона в растворе потенциал активации уменьшается (табл.1). Аналогичные результаты были получены ранее другими исследователями [2], которые установили, что потенциал активации линейно уменьшается с увеличением активности хлорид, бромид- и иодид-ионов. На основании этих данных, а также рассматривая активированный алюминий как квазиобратимый по галогенид-ионам электрод, авторы [2] получили для него уравнение: $E_{акт} = E_{0акт} - b \lg a_{г}$, (1) где $E_{0акт}$ - потенциал активации алюминия при $a_{г}=1$, коэффициент $b = 0,102 \pm 0,012$ В. Таблица 1 - Экспериментальные значения потенциала активации в растворах галогенидов

Состав раствора	$E_{акт}$ при концентрации галогенид-иона, моль/л:
10^{-5}	1300
10^{-4}	150 -200 -550 -650 -700
10^{-3}	KCl -400 -450 -600 -600 -700 -750
10^{-2}	KF 750 50 -250 -700 -650 -
10^{-1}	600
1,0	KI 2000 1400 300 -50 -150 -450
NH_4I	- - 2000 1750 1700 1600

Величина потенциала активации зависит от природы галогенид-иона (табл.1) и уменьшается в ряду $I^- > Br^- > F^- > Cl^-$. Таким образом, согласно полученным результатам, $E_{акт}$ уменьшается с увеличением кристаллографического радиуса галогенид-иона. Подобная тенденция была также отмечена в исследовании [2]. Интересно отметить, что в случае иодида аммония наблюдается другая картина (рис.2) - потенциал активации алюминиевого электрода имеет высокие значения и почти не зависит от концентрации раствора в диапазоне от 10^{-3} до 1,0 моль/л (табл.1). Рис. 2 - Анодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в NH_4I , моль/л: 1 - 10^{-5} ; 2 - 10^{-4} ; 3 - 10^{-3} ; 4 - 10^{-3} ; 5 - 10^{-1} ; 6 - 1,0 В большинстве случаев [1-2,4-7] анодно-анионную активацию связывают с локальным разрушением, поэтому электрохимические измерения были дополнены микроскопическими исследованиями с целью выяснения характера коррозионного поражения поверхности электрода после анодной поляризации. Активация алюминиевого электрода в 10^{-3} М растворе галогенида сопровождается образованием блестящих питтингов, вытянутых в направлении прокатки и имеющих примерно одинаковую глубину (до 10 мкм). Такие относительно небольшие и не столь многочисленные питтинги в более концентрированных средах, с более высоким рН до 7-8 единиц (табл.2), разрастаются в обширные язвенные разрушения с сильно растравленными краями и шероховатой внутренней поверхностью

(рис.3). Таблица 2 - Экспериментальные значения pH в растворах галогенидов

Состав раствора	pH при концентрации галогенид-иона, моль/л:
10 ⁻⁵ 10 ⁻⁴ 10 ⁻³ 10 ⁻² 10 ⁻¹ 1,0	KBr 7,39-6,48 6,76-6,35 7,40-6,93 7,62-7,69 7,08-7,7 5,77-5,51
KF 7,08-6,55 7,12-7,07 7,35-8,05 8,07-9,14 7,59-8,56 7,41-7,15	KI 5,99-6,36 5,03-4,83 5,87-5,39 6,26-5,93 6,31-7,92 6,47-7,7

□ Первое значение pH - до анодной поляризации, второе - после снятия анодной поляризационной кривой Согласно микроскопическим исследованиям (рис.3), на поверхности образцов после активации в 0,1 М средах наблюдаются обширные очаги коррозионных разрушений, занимающие от 40-50% (иодиды) до 65-85% (бромиды, фториды) исследуемой поверхности. Характер разрушений на поверхности алюминия определяется природой аниона. Например, в бромидсодержащих растворах (рис.3а,б) язвенная коррозия преимущественно ориентирована по границам зерен металла, т.е. имеет место межкристаллитная коррозия. Подобный тип локальной коррозии получил название «кристаллографический питтинг» или «межкристаллитный питтинг» [13], и она обычно развивается по кристаллографическим плоскостям (100). В растворах фторидов (рис.3в,г) такой четкости кристаллографической ориентации не наблюдается. В работе [13] показано, что кристаллографическое развитие коррозии при одновременном межзеренном поражении свидетельствует о том, что коррозия, развиваясь преимущественно по границам кристаллитов, захватывает также значительный приграничный слой. Согласно [13-14], с повышением электродного потенциала и ростом концентрации раствора кристаллографическая форма питтинга видоизменяется. Действительно, в средах, содержащих иодид-ионы, в которых значения E_{акт} выше, чем в остальных галогенидах, наблюдается другой характер коррозионных разрушений (рис.3д,е). В этом случае развивается так называемый «туннельный питтинг» смешанного типа со следами кристаллографической ориентации [13]. Согласно [2], переход алюминия при анодной поляризации в активированное состояние определяется адсорбционными процессами на границе раздела металл-раствор. Галогенид-ионы взаимодействуют с поверхностным оксидно-гидроксидным слоем и частично его растворяют. При этом создаются условия для внедрения агрессивных компонентов раствора (галогенид-ионы) в поры пассивного слоя и дальнейшего их проникновения к поверхности металла. Анодно-анионная активация может сопровождаться различным характером разрушения электрода в зависимости от исходной структуры оксидно-гидроксидного слоя и концентрации галогенид-ионов [2].

0,1 М KBr а б × 2750 × 4200 0,1 М KF в г × 2350 × 2350 0,1 М KI д е × 2300 × 4000

Рис. 3 - Микрофотографии поверхности алюминиевого электрода после анодной поляризации в 0,1 М растворе галогенида

В работе [15] процесс локальной активации алюминия рассматривается с позиций модели нуклеофильного замещения [16], на основе которой схема механизма анодной активации выглядит следующим образом:

$[Al(OH)_3]_{адс} = [Al(OH)_2]_{+адс} + OH^-$ (2) $[Al(OH)_2]_{+адс} + \Gamma^-_{адс} \rightarrow [Al(OH)_2\Gamma]_{адс}$ (3)
 $[Al(OH)_2\Gamma]_{адс} = Al^{3+} + \Gamma^- + 2 OH^-$ (4) Согласно приведенной схеме при взаимодействии пассивного металла с галогенидами (Γ) образуются адсорбированные комплексы ($[Al(OH)_2\Gamma]_{адс}$). Существование подобных комплексов подтверждается в работе [15] результатами рентгеноспектрального микроанализа, согласно которым в составе слоя продуктов анодной реакции был обнаружен хлор. Кроме того, эти комплексные соединения в рамках концепции жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) [17-19] являются вполне устойчивыми [15]. При диссоциации ($[Al(OH)_2\Gamma]_{адс}$) в растворе внутри питтинга образуются Al^{3+} и галогенид-ион (Γ^-), которые далее переходят в объем электролита и облегчают процесс локальной анодной активации [15]. В настоящей работе микроскопические исследования на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX были дополнены данными энергодисперсионного микроанализа. В табл.3 приведены результаты микроанализа элементного состава зоны исследования образца (зона исследования выделена на соответствующей микрофотографии на рис.3). Наличие элемента F (23,6-26,5% - табл.3) косвенно подтверждает его внедрение в поры оксидно-гидроксидного слоя и возможность существования комплексного соединения ($[Al(OH)_2\Gamma]_{адс}$). Кроме фтора в слое почти в таком же количестве присутствует кислород (19,5-22,8% - табл.3) и в меньшем количестве - другой компонент электролита, калий (0,7-1,6% - табл.3). Однако после анодной поляризации в KBr в составе оксидного слоя (табл.3) на алюминиевом электроде компонентов электролита не зафиксировано.

Таблица 3 - Результаты микроанализа элементного состава поверхности алюминиевого электрода после анодной поляризации в 0,1 М растворе среда № фото № зоны элемент

концентрация, %	погрешность, %	KBr а	1	Al	98,8	0,2	Mg	1,2	2,4	2	Al	98,6	0,2	Mg	1,4	1,9	6	1	Al	87,5	0,2	Fe	5,3	1,7	Si	6,2	1,8	Mg	1,0	3,1	2	Al	92,1	0,2	Mg	1,2	2,4	O	6,7
3,0	KF а	2	Al	52,3	0,2	F	23,6	0,7	O	19,5	0,8	Si	2,9	1,4	Mg	1,0	2,4	K	0,7	2,3	3	Al	49,1	0,7	O	22,8	2,3	F	26,5	2,3	K	1,6	5,0						

На рис.4 представлены анодные и катодные поляризационные кривые, а в табл.4 рассчитанные на их основании электрохимические параметры процесса - β_a и β_k (тафелевские наклоны анодной и катодной реакций), R_p (поляризационное сопротивление), $j_{кор}$ и $E_{кор}$ (ток и потенциал коррозии). Приведенные данные наглядно демонстрируют влияние природы аниона и его концентрации на эти параметры. а б в Рис. 4 - Анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%): 1 - KF, 2 - KI, 3 - KCl, 4 - KBr. Концентрация раствора, моль/л: а - 10^{-3} ; б - 10^{-2} ; в - 10^{-1}

Анализ полученных результатов (рис.4, табл.4) выявил следующие закономерности: 1) в диапазоне концентраций галогенид-ионов 10^{-3} - 10^{-1} моль/л скорость анодной реакции минимальна в KI; 2) в относительно концентрированных средах ($>10^{-2}$ моль/л) наблюдается сближение значений катодного тока во всех исследуемых растворах галогенидов, следовательно,

кинетика катодного процесса в этих растворах в меньшей степени зависит от анионного состава; 3) значения коэффициентов β_a и β_k свидетельствуют о существовании относительно устойчивой оксидной пленки в растворах с концентрацией галогенид-иона $\sim 10^{-3}$ моль/л; 4) природа аниона и его концентрация в большей степени влияют на величину тафелевского наклона анодной кривой, чем на β_k ; 5) с ростом концентрации галогенид-иона имеет место тенденция к уменьшению тафелевских коэффициентов как анодной, так и катодной реакции в растворах хлоридов и иодидов, и, наоборот, в растворах фторидов и бромидов эти значения (β_a и β_k) несколько увеличиваются.

Таблица 4 - Расчетные данные (на основании поляризационных измерений) Состав раствора Электрохимические параметры β_a , мВ/дек - β_k , мВ/дек - $E_{кор}$ мВ R_p , кОм $j_{кор}$, мкА/см²

10 ⁻⁵ М KBr	167	167	652	5,0	12,0	10 ⁻⁴ М KBr	105	105	628	10,0	6,0
10 ⁻³ М KBr	400	111	681	5,0	12,0	10 ⁻² М KBr	98	110	602	3,33	18,0
10 ⁻¹ М KBr	125	61	795	0,63	99,0	1,0 М KBr	295	114	434	5,0	12,0
10 ⁻⁵ М KCl	120	90	600	72,7	0,3	10 ⁻⁴ М KCl	140	130	800	42,1	0,7
10 ⁻³ М KCl	340	170	700	20,0	4,0	10 ⁻² М KCl	160	140	1000	4,0	8,0
10 ⁻¹ М KCl	200	60	700	1,67	12,0	1,0 М KCl	160	20	760	1,18	40,0
10 ⁻⁵ М KF	286	59	757	25,0	3,0	10 ⁻⁴ М KF	167	100	783	12,5	5,0
10 ⁻³ М KF	167	52	838	5,0	12,0	10 ⁻² М KF	400	105	1008	1,0	6,0
10 ⁻¹ М KF	189	79	1270	0,91	68,0	1,0 М KF	295	114	434	0,06	96,9
10 ⁻⁵ М KI	167	167	602	10,0	6,0	10 ⁻⁴ М KI	167	105	664	5,0	12,0
10 ⁻³ М KI	167	43	760	5,0	12,0	10 ⁻² М KI	400	185	656	1,11	55,0
10 ⁻¹ М KI	167	105	695	3,33	18,0	1,0 М KI	28	167	479	10,0	6,0
10 ⁻⁴ М NH ₄ I	71	71	599	1,67	9,3	10 ⁻³ М NH ₄ I	71	125	648	1,67	11,8
10 ⁻² М NH ₄ I	95	50	747	1,43	10,0	10 ⁻¹ М NH ₄ I	121	135	631	14,3	1,9
1,0 М NH ₄ I	43	333	480	2,5	6,6						

Коррозионные показатели ($E_{кор}$, $j_{кор}$, R_p) также зависят от природы галогенида и его концентрации (табл.4). Так, с ростом содержания галогенид-иона потенциал коррозии ($E_{кор}$) алюминиевого электрода смещается в область отрицательных значений на 100-150 мВ в растворах KBr и KCl (табл.4). В случае иодида и фторида (табл.4) зависимость $E_{кор}$ от концентрации раствора носит более сложный и неоднозначный характер. В диапазоне концентраций от 10⁻⁵ до 10⁻¹ моль/л потенциал коррозии становится более отрицательным: на 100-150 мВ в KI и NH₄I, и на 400 мВ в KF. Однако дальнейший рост содержания галогенида способствует смещению $E_{кор}$ в область более положительных значений - на 170-200 мВ в случае иодида и более значительно, на 700 мВ, в случае фторида (табл.4). Значения плотности тока коррозии ($j_{кор}$) во всех исследуемых более разбавленных (10⁻³ до 10⁻² моль/л) растворах галогенидов сопоставимы и изменяются незначительно (табл.4). В более концентрированных средах $j_{кор}$ существенно возрастает (исключение составляет раствор иодида аммония). Например, в 10⁻¹ М KCl и KF ток коррозии увеличивается, по сравнению с исходным раствором (10⁻⁵ М), в 20-25 раз, а в одномолярном растворе хлорида и фторида $j_{кор}$ возрастает более, чем на два порядка (табл.4). В случае иодида и бромида калия наблюдается другая тенденция - $j_{кор}$ проходит через максимум при концентрации 10⁻² и 10⁻¹

моль/л, соответственно, и далее падает до значения, зафиксированного в исходном растворе (10^{-5} М). Иная ситуация имеет место в растворе иодида другого катионного состава (NH_4I) - в этом случае $j_{\text{кор}}$ в меньшей степени зависит от содержания галогенида. В растворах высокой концентрации ($\sim 10^{-2}$ моль/л) значения тока коррозии минимальны (табл.4). Таким образом, переход алюминия в активное состояние при анодной поляризации в галогенидсодержащих средах определяется адсорбционными процессами на границе раздела металл-раствор. В зависимости от исходной структуры пассивного оксидно-гидроксидного слоя, состава и концентрации раствора активация может сопровождаться различным характером разрушения электрода. Полученные в работе экспериментальные данные, отражающие влияние агрессивных анионов на потенциал активации (питтингообразование) в режиме анодной поляризации, условия нарушения пассивности и коррозионного поражения электрода в водных растворах в присутствии галогенид-ионов, представляют интерес для поиска путей торможения локальной коррозии алюминия. Кроме того, они могут быть использованы при оптимизации процесса анодного растворения в различных перспективных технологиях, в частности, при создании химических источников тока, а также при получении микро- и наноразмерных частиц гидроксида и оксида алюминия [20].