

КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Е.Ю. Польшина, С.П. Шавкунов.

Методом электродного импеданса исследована кинетика протекания электрохимических реакций на алюминиевом электроде в серной кислоте. Предложена эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) для описания границы раздела фаз Al-раствор и разработана методика определения параметров этой модели в зависимости от условий проведения опыта.

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия алюминия имеет различный механизм в зависимости от условий и агрессивности среды и может приводить к возникновению аварийных ситуаций на производстве с причинением серьезного ущерба.

Для проведения научных исследований по выяснению механизма коррозионных и электрохимических реакций на Al-электродах в водных средах использовали постоянно и переменные токовые методы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы измерения: гравиметрический метод, метод измерения поляризационного сопротивления, метод получения вольтамперных поляризационных кривых (ПК), метод электродного импеданса.

Для снятия ПК и для исследования кинетики протекания электрохимических реакций на алюминиевом электроде переменноточным методом использовали универсальный автоматизированный прибор для электрохимических исследований «Solartron-1280C».

Поляризационные измерения проводили при потенциодинамических условиях со скоростью 1-5 мВ/с в интервале потенциалов от -0,9 В до -0,2 В. Поляризационное сопротивление реакции определяли вблизи равновесного потенциала со сдвигом в катодную и анодную область на 0,02 В.

Импедансные измерения проводили при контролируемом потенциале в диапазоне частот от 0,01 до 7000 Гц. Амплитуда переменного сигнала составляла 0,01 В.

Вычисление скорости коррозии проводили по теории Штерна Гири. Для проведения длительных коррозионных испытаний использовали автоматизированную систему сбора данных. Испытания проводили с применением измерительного комплекса американской фирмы Rohback Cosasco System.

Это оборудование представляет собой интегрированную систему, в которую входят

датчики коррозии, устройства дистанционного сбора данных «CORRATER RDS» (УДСД), переносной прибор для сбора данных (CORRODATA MATE II).

Измерение скорости коррозии методом линейной поляризации производят путем измерения тока при наложении на электроды, помещенные в проводящую электрический ток коррозионную среду, небольшой разницы потенциалов (+- 9мВ).

Прибор УДСД перед основными измерениями проводит компенсацию разности потенциалов между электродами, определяет сопротивление раствора, оценивает инбаланс, и устанавливает катодную и анодную поляризацию для измерения тока коррозии. Полное управление измерительным комплексом осуществляется в операционной среде Windows с использованием программного обеспечения «CORRDATA PLUS». Измерение скорости коррозии проводили через каждые 2 часа в герметичной ячейке в условиях деаэрации раствора аргоном или без деаэрации.

При реализации весового метода (гравиметрия) предварительно взвешенный образец металла или сплава (образец-свидетель) помещают в коррозионную среду, по истечении заданного срока экспозиции извлекали, очищали от продуктов коррозии и определяли потерю массы. По изменению массы образца свидетеля рассчитывают интегральную скорость коррозии металла в (г/м²·ч) либо (условно) на глубину проникновения коррозии (мм/год).

Для исследования процессов, протекающих на алюминии в среде серной кислоты, был использован метод наложения на систему переменного тока определенной частоты. При этом получали пространственную линию данных Z' , Z'' от $\lg(w)$, где Z' , Z'' - активная и реактивная составляющие импеданса в Ом·см², w - круговая частота.

Участок частотной зависимости составляющих импеданса (ЧЗСИ) моделировали эквивалентной электрической схемой (ЭЭС),

содержащей элемент постоянной твердой фазы (CPE).

Такая схема представлена на рисунке 1, где R_0 – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление окисной пленки, R_p – поляризационное сопротивление переноса заряда, C_d – емкость двойного электрического слоя (ДЭС), CPE – элемент постоянной твердой фазы.

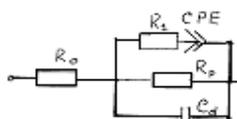


Рисунок 1. ЭЭС для моделирования электродного импеданса Al-электрода в растворах серной кислоты

Импеданс элемента CPE представлен в виде: $Z = 1/(Q(j\omega)^\alpha)$, где $j = \sqrt{-1}$, Q – коэффициент пропорциональности, выраженный в фарадах, α – показатель степени частоты, который меняется от -1 до 1. Если $\alpha = 1$, то Z имеет размерность импеданса емкости. Если $\alpha = 0,5$, то мы получаем схему, содержащую элемент Варбурга. Если $\alpha = -1$, то Z имеет размерность импеданса индуктивности.

Ячейка: ЯЭС-2 представляет собой стеклянный сосуд с рабочим объемом раствора - 70 мл. Перед использованием ячейку отмывали концентрированной серной кислотой с перекисью водорода (температура смеси 60°C) и промывали сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой.

Растворы: в работе использовались водные растворы 0,1н серной кислоты.

Электроды: в качестве электродов для электрохимических и поляризационных измерений использовали алюминиевую проволоку цилиндрической формы, содержание основного металла - 99%. Для гравиметрических измерений использовали Al в виде пластинок общей площадью 14,5 см², содержание основного металла – 99,7%. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены испытания по изучению электрохимического поведения алюминия в серной кислоте методом ПК. Исследования проводили в условиях наличия и отсутствия кислорода, предварительно пропуская инертный газ аргон. Результаты представлены на рисунке 2.

Как видно из рисунка значение равновесного потенциала (-0,7В) свидетельствует о

наличии оксидной пленки, которая защищает металл от действия агрессивной среды [1].

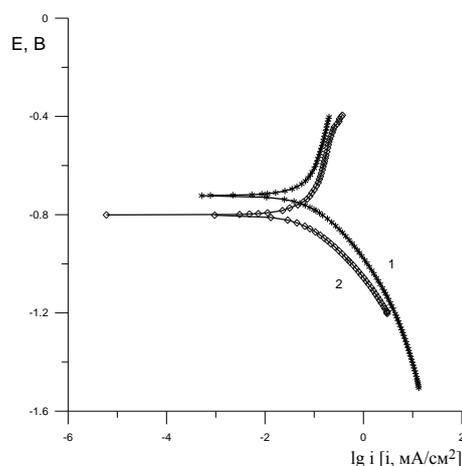


Рисунок 2. ПК алюминия в растворе 0.1 н H₂SO₄: 1 - в кислоте; 2 - в кислоте с инертным газом

Равновесный потенциал алюминиевого электрода в кислоте без кислорода сдвинут в катодную область, что свидетельствует о частичном растворении защитной пленки и изменении ее физико-химических свойств.

В среде с аргоном скорости катодной реакции ниже по сравнению с кислотой, в которой присутствует кислород, который способен восстанавливаться на электроде, а скорость анодного растворения металла выше.

Из поляризационных кривых были рассчитаны коэффициенты уравнения Тафеля, которые составили в катодной и анодной областях потенциалов соответственно $b_k=0,179$ В, $b_a=0,204$ В. Эти значения коэффициентов свидетельствуют о существовании плотной оксидной пленки на поверхности алюминия: В среде с аргоном эти значения несколько ниже и равны: $b_k=0,16942$ В, $b_a=0,194$ В.

На основе данных гравиметрии и метода линейной поляризации, были рассчитаны скорости коррозии, представленные в таблице 1.

Значение R_k оценивали вблизи равновесного потенциала электрода по отношению изменения потенциала и тока. Как видно из таблицы 1, скорость коррозии в кислой среде с естественной аэрацией, рассчитанная по теории Штерна-Гири составили 0,37 мм/год, в среде аргона $V_{кор}=0,297$ мм/год. Рассчитанная по потере массы $V_{кор}$ в среде с аргоном выше, чем в среде кислоты, в которой присутствует кислород, поскольку удалить полностью продукты коррозии не всегда удается. Различие скоростей коррозии, рассчитанных по методу Штерна-Гири и гравиметрии связа-

ны с протеканием параллельно химического взаимодействия алюминия с кислотой, что подтверждается данными по волюмометрическому определению выделяющего объема водовода на алюминии в серной кислоте при анодной поляризации.

Таблица 1

Данные о скоростях коррозии алюминия, рассчитанные разными методами.

Среда	R _к (Ом)	V _{кор} (мм/год)	Гравиметрия (мм/год)	
			Электроды	Образцы свидетели
чистой кислоте				
H ₂ SO ₄	1130	0,370	0,23-0,33	0,13-0,23
в среде с инертным газом				
H ₂ SO ₄	753	0,297	0,35-0,63	—

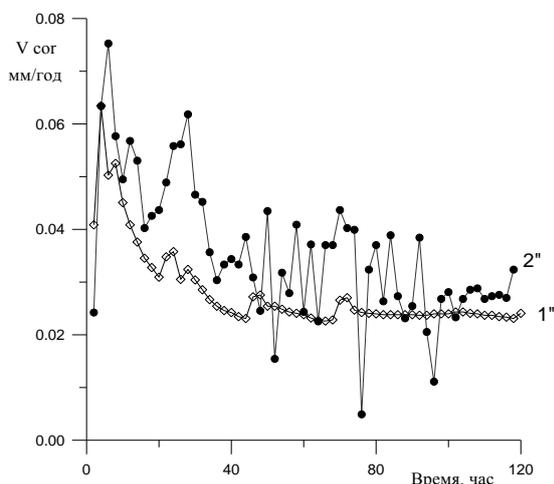


Рисунок 3. Зависимость скорости коррозии алюминиевых электродов от времени в H₂SO₄; 1" - с естественной аэрацией, 2" - с аргонном

С помощью УДСД получены данные, представленные на рисунках 3,4 характеризующие коррозионные показатели алюминия в серной кислоте от времени испытаний.

Как видно из рисунка 3 в кислой среде с естественной аэрацией и в среде с инертным газом зависимость V_{кор} от времени имеет убывающий характер, так же как и в нейтральных средах при этом наблюдается слабая зависимость от перемешивания.

Кислород, присутствующий в растворе, легко окисляет алюминий, образуя пленку, которая защищает его от коррозии. Растворенный кислород участвует в восстановлении оксидной пленки, которая растворяется при контакте с коррозионной средой

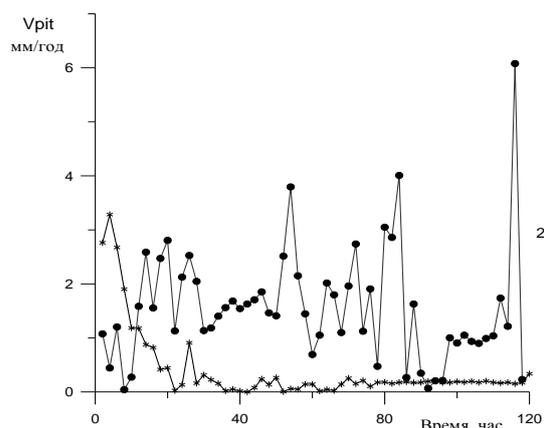


Рисунок 4. Зависимость питтингового индекса алюминиевых электродов от времени в H₂SO₄; 1 - с естественной аэрацией, 2 - с аргонном

Осцилляции V_{кор} для алюминиевых электродов в деаэрированной кислоте связаны с разрушением оксидного слоя и взаимодействием металла с кислотой. В среде где нет O₂ пленка формируется с новыми свойствами и другим стехиометрическим соотношением между металлом и кислородом.

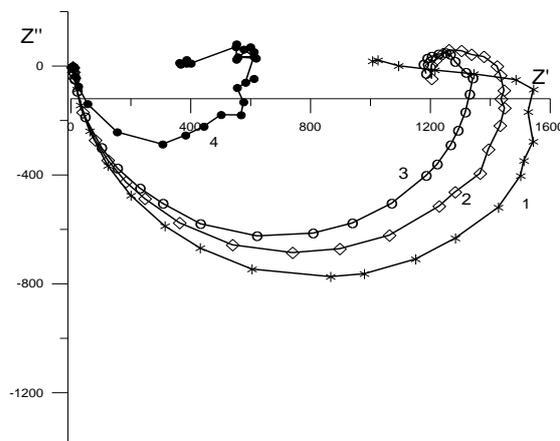


Рисунок 5. Спектр импеданса в H₂SO₄ с естественной аэрацией при катодной поляризации: 1 – -759 мВ; 2 – -770 мВ; 3 – -800 мВ; 4 – -900 мВ

Изменение питтингового индекса во времени представлено на рисунке 4. Как видно из графика в среде с аргонном и с естественной аэрацией питтинговый индекс свидетельствует о протекании язвенной коррозии.

Для исследования электрохимических процессов на алюминии в серной кислоте провели импедансные измерения. Общий вид полученных зависимостей в координатах комплексной плоскости представлен на рисунках 5, 6 для катодной и анодной поляризации электрода, соответственно.

Проекция импеданса системы на комплексную плоскость представляет собой две полуокружности с заходом Z'' в положительную область значений. Это явление связано с появлением псевдоиндуктивности на границе раздела фаз [2]. Коррозия алюминия в кислоте протекает с образованием питтинговых язв на пленке. Поэтому целесообразно описывать полученные данные импеданса на основе элемента СРЕ, связанного с появлением трансмиссионного импеданса [3].

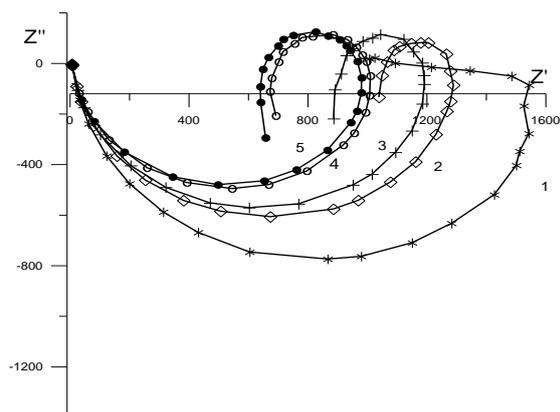


Рисунок 6. Спектр импеданса в H_2SO_4 с естественной аэрацией при анодной поляризации: 1 – -759 мВ; 2 – -700 мВ; 3 – -600 мВ; 4 – -500 мВ; 5 – -400 мВ

С помощью программы, написанной на языке Pascal, были рассчитаны параметры

ЭЭС (рисунок 1), которые представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы R_p уменьшается с ростом анодной поляризации, что связано с уменьшением энергии активации окисления алюминия

Емкость двойного электрического слоя C_d также уменьшается. Сопротивление поверхностной пленки R_1 растет до значения 3.7 кОм, а затем падает, что указывает на увеличение расстояния между обкладками ДЭС.

Коэффициент Q при условиях когда отсутствует ток в системе выше, чем при малой анодной поляризации, а затем начинает расти.

Коэффициент α растет и приближается к -1, что указывает на наличие в системе псевдоиндуктивности, которая связана с процессами в порах.

При катодной поляризации R_p падает, также как и R_1 . Емкость двойного слоя тоже уменьшается. Коэффициент Q сначала уменьшается, как и при анодной поляризации, а затем начинает расти. Коэффициент α падает и стремится к -0.8, что свидетельствует о сложном характере реакций протекающих на электроде. Возможен переход алюминия в промежуточную степень окисления +2 или +1 с образованием гидридов или других переходных форм существования металла.

Таблица 2

Зависимость параметров ЭЭС условий поляризации алюминиевого электрода

Условия		R_0 (Ом*см ²)	R_p (Ом*см ²)	C_d (мкФ/см ²)	R_1 (Ом*см ²)	Q (Ом ⁻¹ см ² с ^{α})	α
Е (мВ)	I (мА/см ²)						
Анодная поляризация							
-758	0	7,8	1597	44,35	742	28,47	-0,22
-700	0,009	7,82	1255	38,85	2167	5,8	-0,77
-600	0,018	7,78	1169	32,95	3717	142	-0,98
-500	0,028	7,85	997	28,55	2768	361	-1,05
-400	0,034	7,84	970	22,75	1675	416	-0,89
Катодная поляризация							
-770	-0,01	7,8	1428	21,59	1609	25,4	-0,59
-800	-0,017	7,95	1286	18,85	1981	17,03	-0,63
-900	-0,061	7,8	601	9,68	528	35,5	-0,74

ВЫВОДЫ

1. Проведено изучение коррозионного поведения алюминия в растворе серной кислоты в условиях катодной и анодной поляризации.

2. Показано, что на электроде даже в условиях катодной и анодной поляризации протекают два параллельных процесса. Это соб-

ственно электрохимические стадии, связанные с переносом заряда через границу фаз и реакции химического взаимодействия металла с кислотой.

3. Скорость коррозии алюминия в кислоте составляет порядка 0,3 мм/год и носит питтинговый характер.

4. На основании импедансных измерений выявлено, что с ростом анодной поляри-

зации R_p , C_d падают, что связано с тостом толщины пленки и увеличением ее пористости. Коэффициент α для элемента твердой фазы стремиться к -1, что указывает на наличие псевдоиндуктивности, которая проявляет себя на низких частотах.

5. При увеличении катодной поляризации R_p , C_d , R_1 уменьшаются, что говорит о изменении структуры и физико-химических свойств поверхностной пленки и, возможно степени окисления алюминия.

6. Коэффициент α , в условиях катодной поляризации стремится к -0,8 говорит о воз-

можности существования алюминия в переходных степенях окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зарцын И.Д., Самарцев В.М., Маршаков И.К. Кинетика выделения водорода и изменение анодного потенциала алюминия при активации хлорид - ионами // Защита металлов. 1994. т.30, № 1. - С. 45-47.
2. Chu-nan Cao. // Electrochim. Acta. 1990. V.35. № 5. P.831-836.
3. Mansfeld F. Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys // Technical report. 1999. № 26. 77 с

КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНЫХ СРЕДАХ

С.П. Шавкунов, Е.Ю. Польшина

В работе представлены данные по изучению коррозионного поведения алюминия в растворах щелочей NaOH, KOH и LiOH. Выявили, что в среде LiOH скорость коррозии ниже, чем в других щелочах, что связано с низкой растворимостью алюминатов лития по сравнению с алюминатами других щелочных металлов. Исследована кинетика протекания электрохимических реакций на алюминиевом электроде методом электродного импеданса в щелочных средах с разным pH. На основе эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) рассчитаны параметры модели.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий является коррозионноустойчивым металлом в нейтральных и кислотах растворах за счет образования на поверхности оксидной пленки. В щелочах эта пленка способна растворяться, при этом резко возрастает скорость коррозии.

В работе проведены исследования о влиянии катиона щелочного металла на коррозионное и электрохимическое поведение алюминия в этих растворах с использованием определенного набора постоянно и переменноточковых методов измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались следующие методы: весовой метод, метод измерения поляризационного сопротивления, метод получения вольтамперных поляризационных кривых (ПК). Для выяснения кинетики реакций протекающих на электроде использовали метод электродного импеданса.

Спектр импеданса моделировали с помощью эквивалентной электрической схемы (ЭЭС), содержащей элемент постоянной твердой фазы (СРЕ)

Так как в 0,1 н. растворах щелочей измерить импеданс не удастся из-за химического взаимодействия алюминия с щелочью, опыты проводили в растворах постоянной ионной силы с добавлением щелочи к раствору серной кислоты до заданного значения pH. Диапазон изменения pH от 8-12. В подщелачиваемых растворах pH определяли с помощью стеклянного электрода. Оценку pH больше 10 проводили дополнительным титрованием.

Волькумометрические измерения при контролируемом токе (или без тока) проводили в специальной ячейке, в которой объем выделяющегося водорода определяли методом вытеснения исследуемого раствора электролита из мерного сосуда. При этих опытах алюминиевый электрод анодно поляризовали постоянным током, вспомогательным электродом служил платиновый электрод большой площади.