

УДК 544.65:544.4:661

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

© 2009 Т. С. Лукащук, В. И. Ларин

Работа посвящена изучению коррозионного поведения чистого алюминия (А-0, А-00), а также его сплавов марок АМЦ, АМГ, Д-16 и В-95 в растворах гидроксида натрия. Показано, что скорость коррозии изученных алюминиевых сплавов выше по сравнению с чистым алюминием. Это объясняется тем, что примеси, присутствующие в сплавах, создают электрохимическую неоднородность поверхности и тем самым усиливают процесс разрушения. Определено, что наиболее сильное разрушающее действие оказывают присадки меди (сплавы В-95 и Д-16). Установлено, что коррозия как алюминия, так и его сплавов в растворах гидроксида натрия идёт по электрохимическому механизму с катодным контролем.

Ключевые слова: алюминий, алюминиевые сплавы, кинетические закономерности, лимитирующая стадия.

Широкое применение алюминия и его сплавов в различных отраслях промышленности требует изучения их коррозионных свойств в различных средах. Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов зависит как от количества примесей или специально введенных в сплав добавок, так и от качества покрывающей его защитной пленки.

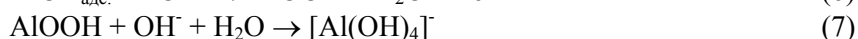
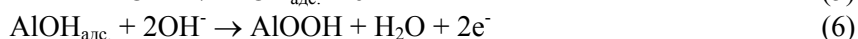
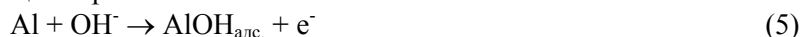
Исследованию коррозионных процессов, происходящих при взаимодействии алюминия и его сплавов с водными растворами оснований (щелочей) посвящено большое количество работ [1-5]. В большинстве из них рассмотрен механизм коррозии алюминиевых сплавов в щелочных средах, который трактуется как электрохимический с позиций теории локальных элементов [1-3]. Хотя, например, существует мнение, что коррозия алюминия и его сплавов возникает из-за механического давления внутри поверхностных слоёв металла, вызванного диффузией водорода в основную массу [4]. Паутовым В.Н., Лупенко Г.К. и др. [5, 6] исследованы кинетические характеристики реакции растворения Al и его сплава Д-16 в растворах NaOH различной концентрации. Антроповым Л.И., Фатеевым Ю.Ф. и др. [7, 8] проведено электрохимическое исследование катодного и анодного процессов, происходящих при растворении алюминия марки А8 в растворах КОН различной концентрации. Сделан вывод о том, что алюминий растворяется по электрохимическому механизму с анодным контролем. В области pH 11 – 12 происходит переход Al из активного в пассивное состояние. При pH ≤ 11,5 катодными реакциями являются:



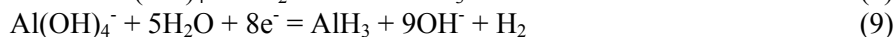
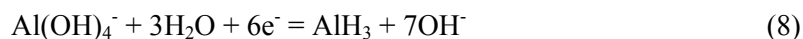
Анодный процесс можно представить в виде следующих реакций :



Авторы считают, что в растворах с pH < 12 скорость образования оксидной плёнки (реакция 3) больше скорости ее растворения (реакция 4), поэтому скорость коррозии Al контролируется стадией удаления с поверхности металла плёнок гидроксида. Реакция растворения гидроксида, в свою очередь, лимитируется диффузией. В растворах с pH ≥ 12 порядок реакции относительно OH⁻-ионов равен 1. Анодный процесс протекает по схеме :



При этом стадия (7) является замедленной. Выделение водорода на алюминии происходит непосредственно из воды и лимитируется стадией разряда. Удаление атомов водорода с поверхности осуществляется рекомбинацией, т.е. имеет место механизм Фольмера-Тафеля. Кроме того, в растворах КОН при pH > 12 на поверхности алюминия возможно образование гидридных соединений, которые могут являться промежуточным продуктом в процессе выделения водорода :



Выведены эмпирические уравнения :

$$\lg j = a + b \cdot \text{pH} \text{ и } \varepsilon_{\text{ст.}} = c + d \cdot \text{pH},$$

где j – сила анодного тока, $\varepsilon_{\text{ст.}}$ – величина стационарного потенциала электрода.

Величина коэффициентов a и b в этих уравнениях зависит от чистоты металла, концентрации O_2 и OH^- -ионов.

Это далеко не полный обзор работ, посвященных исследованию коррозии алюминия и его сплавов со щелочными реагентами. Однако, несмотря на продолжающиеся исследования в данной области, представления о процессах, происходящих в системе алюминий – щелочная среда, имеют самый общий характер, что недостаточно для решения прикладных задач.

Целью данной работы явилось изучение коррозионного поведения чистого алюминия (А-0, А-00), а также его сплавов АМЦ, АМГ, Д-16 и В-95 в растворах гидроксида натрия.

Цилиндрические электроды изготавливались из алюминия марок А-0 (99,6% Al), А-00 (99,7% Al) и из сплавов АМЦ, АМГ, Д-16 и В-95. Подготовка поверхности электродов перед каждым опытом включала в себя механическое полирование, травление в 5 моль/л растворе NaOH, обработку в разбавленном растворе HNO_3 с многократным промыванием дистиллированной водой после каждой операции.

В качестве величины, характеризующей скорость коррозии, использовался массовый показатель (K_m), который равен массе растворившегося металла с единицы площади поверхности в единицу времени ($\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$). Количество перешедшего в раствор алюминия определялось спектрофотометрически по методике [9] с алюминоном. Контроль величины pH растворов при спектрофотометрическом определении алюминия осуществлялся с помощью pH-метра 673М. Рассчитанное среднее квадратичное отклонение результатов измерения (S) при спектрофотометрическом определении скорости реакции составило $1,2 \cdot 10^{-6}$, величина дисперсии (D) – $1,5 \cdot 10^{-12}$, при доверительной вероятности (P) = 0,95.

Поляризационные исследования проводили с помощью “игольчатого” электрода длиной 1 см, площадь поверхности которого составляла $0,5 \text{ см}^2$. В качестве вспомогательного электрода использовался плоский медный электрод, расположенный коаксиально рабочему электроду. Площадь поверхности вспомогательного электрода во много раз превышала площадь поверхности рабочего электрода. В качестве регистрирующего прибора для автоматической записи j, E – и E, τ – кривых, как в случае химического растворения алюминия и его сплавов, так и при анодной их поляризации в различных режимах работы потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8, служил самопишущий 2-х координатный потенциометр ПДА-1. В качестве электрода сравнения использовался оксидно-ртутный, заполненный соответствующим водным раствором NaOH. Измерение локальных температурных эффектов (ΔT) производилось на электротермографической установке [10].

Во всех исследованных растворах NaOH измеренный потенциал алюминиевого электрода положительнее рассчитанного значения равновесного потенциала алюминия в щелочной среде $E_0 = -2,35 \text{ В}$ [11]. Характер изменения потенциала электрода с момента погружения подготовленного образца свидетельствует о разрушении присутствующей на поверхности естественной оксидной плёнки (рис. 1). Затем происходит образование новой динамической оксидной плёнки, характеристикой которой является установившееся значение стационарного потенциала. Потенциалы коррозии исследованных сплавов несколько выше потенциалов коррозии чистого алюминия. Потенциалы сплавов, содержащих в своем составе большие количества меди, более положительны.

Скорость коррозии изученных алюминиевых сплавов выше по сравнению с чистым алюминием (таблица 1). Это объясняется тем, что примеси, присутствующие в сплавах, создают электрохимическую неоднородность поверхности и тем самым усиливают процесс разрушения. Наиболее сильное разрушающее действие оказывают присадки меди (сплавы В-95 и Д-16).

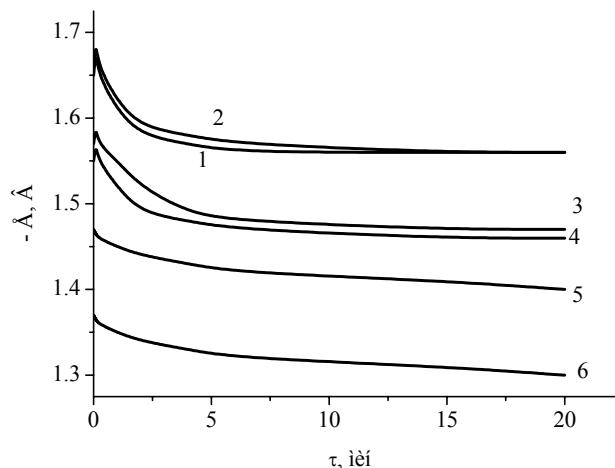


Рис. 1. Изменение потенциала электрода во времени в растворе гидроксида натрия (5 моль/л) при $T = 298\text{K}$: 1 – А-0; 2 – А-00; 3 – АМЦ; 4 – АМГ; 5 – В-95; 6 – Д-16.

Таблица 1. Скорость коррозии алюминия и его сплавов в растворе NaOH различных концентраций

Концентрация NaOH, моль/л	Скорость коррозии сплава, $K_m \cdot 10^{-5}$, кг/м ² ·с					
	А-00	А-0	АМЦ	АМГ	В-95	Д-16
0,05	0,4	0,5	1,0	1,1	1,7	1,8
0,1	1,5	1,6	1,9	2,1	2,8	2,9
0,75	3,7	3,7	3,8	4,0	4,2	4,5
1,5	5,2	5,2	5,5	5,6	6,2	6,6
5,0	7,3	7,4	7,8	8,0	8,3	8,7

Зависимости скорости коррозии алюминия марки А-00 и сплава Д-16 в растворах гидроксида натрия от температуры представлены на рис.2.

Как видно, с ростом температуры скорость коррозии алюминиевых сплавов значительно увеличивается, причем это влияние выражено сильнее для сплавов, содержащих в своем составе значительное количество легирующих компонентов. Это объясняется тем, что растворение алюминиевых сплавов происходит с большим выделением тепла по сравнению с чистым алюминием, поэтому температура на границе металл-раствор существенно отличается от температуры в объеме раствора.

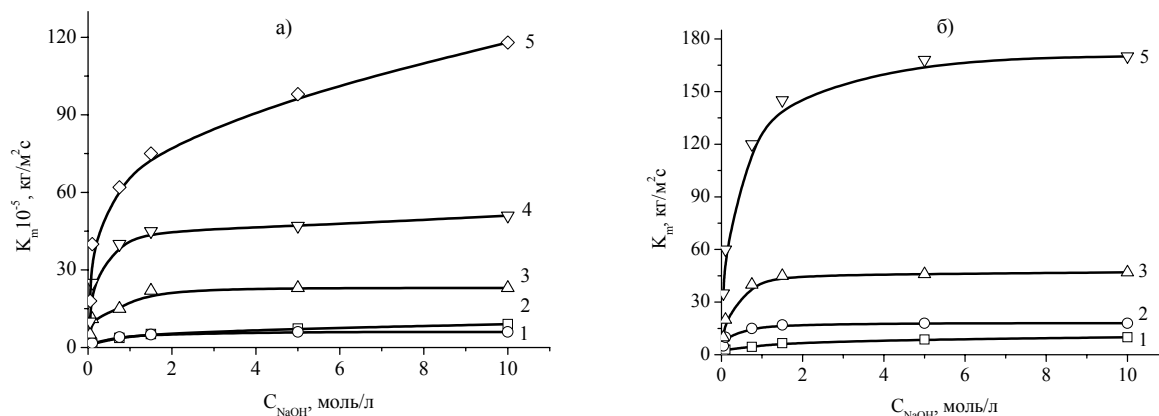


Рис. 2. Скорость коррозии алюминия (а) и его сплава Д-16 (б) в растворах NaOH различных концентраций в зависимости от температуры (К): 1 – 298; 2 – 313; 3 – 328; 4 – 343; 5 – 358.

Разность между температурой на поверхности электрода и в объёме раствора есть локальный температурный эффект электродной реакции (ΔT). Локальный температурный эффект реакции является суммой теплот ионизации металла, образования поверхностных оксидных соединений, образования гидроксокомплексов алюминия. Нами установлено, что температурные эффекты для сплавов алюминия имеют более высокие значения по сравнению с чистым алюминием (рис.3). Это можно объяснить с позиций классической теории гетерогенной электрохимической коррозии металлов [12], согласно которой участки анодных и катодных реакций на поверхности электрода пространственно разделены. Такое разделение анодной и катодной реакций энергетически выгодно, так как они локализуются на тех участках, где их прохождение облегчено (энергия активации меньше). Эти участки поверхности отличаются по своим физическим и химическим свойствам и являются микрогальваническими элементами. В случае алюминиевых сплавов добавки элементов, на которых восстановление водорода происходит с меньшим перенапряжением, чем на алюминии, (Cu, Fe), становятся катодными участками. Восстановление водорода при этом проходит с большей скоростью. Увеличение скорости катодной реакции вызывает ускорение растворения алюминия. Таким образом, скорость образования оксидной пленки также увеличивается, что отражается на локальном температурном эффекте. Характерно, что большее увеличение ΔT наблюдается для сплава Д-16, имеющего в своем составе до 5% меди.

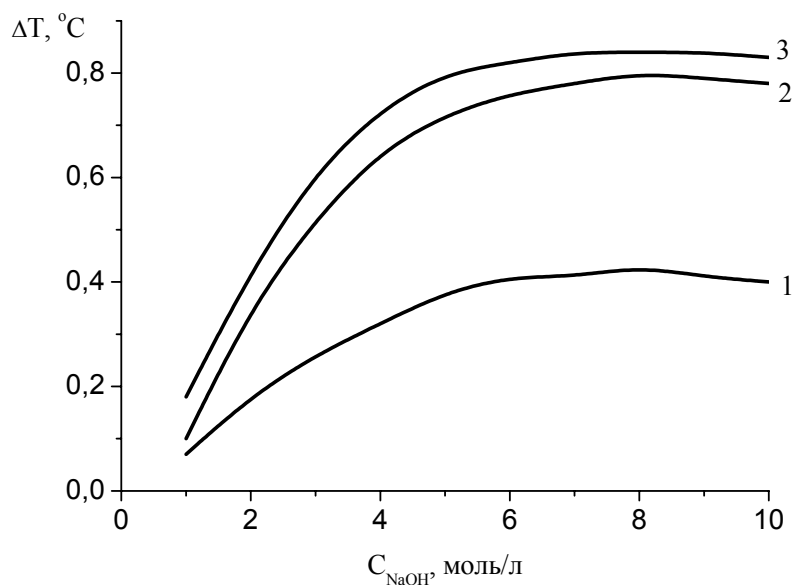


Рис. 3. Зависимости $\Delta T - C_{\text{NaOH}}$ при химическом разрушении алюминия (1) и его сплавов В-95 (2) и Д-16 (3). $T = 298 \text{ K}$.

На рис.4 представлены зависимости $\Delta T - \tau$ при различных температурах электролита, из которых видно большое несовпадение температуры в объёме раствора и на границе раздела фаз. Например, для сплава Д-16 температурный градиент возрастает примерно в 25 раз при возрастании температуры раствора гидроксида натрия от 303 К до 353 К.

Для определения контролирующего процесса общей реакции в гальванодинамическом режиме со скоростью развёртки 25 мА/мин были сняты экспериментальные (реальные) поляризационные кривые. Исходя из полученных данных были построены диаграммы Эванса, на основании которых определяли потенциалы и токи коррозии для всех изучаемых сплавов (таблица 2).

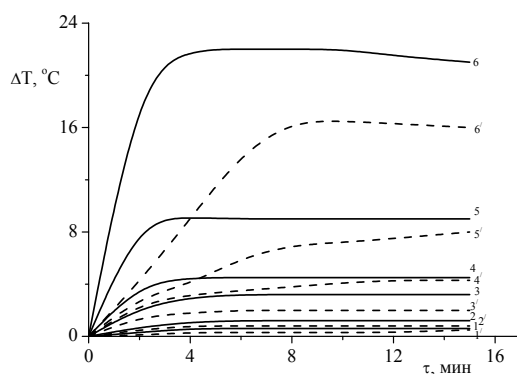


Рис. 4. Зависимость $\Delta T - \tau$ при растворении сплава Д-16 (кривые 1-6) и В-95 (кривые 1'-6') при температурах (К): 1, 1' - 303; 2, 2' - 313; 3, 3' - 323; 4, 4' - 333; 5, 5' - 343; 6, 6' - 353.

Таблица 2. Потенциалы и токи коррозии сплавов алюминия

Параметры	Сплав				
	А-00	АМГ	АМЦ	В-95	Д-16
Потенциал коррозии $E_{корр}, В$	-1,5	-1,4	-1,4	-1,35	-1,3
Ток коррозии, $j_{корр}, А/М^2$	10,0	4,0	3,0	3,5	6,0

Совпадение экспериментального значения стационарного потенциала и $E_{корр.}$, полученного из «идеальных» поляризационных кривых, соответствует очень небольшому значению омического сопротивления в данной системе ($R \approx 0$). Движущая сила коррозионного процесса в системе полностью расходуется на преодоление поляризационных сопротивлений анодного и катодного процессов, в результате чего на всей поверхности корродирующего металла устанавливаются потенциалы, близкие по значению к $E_{ст}$.

Если обозначить сопротивление отдельных стадий через: R – омическое сопротивление раствора, P_a – анодная поляризуемость, P_k – катодная поляризуемость, то степень контроля общего процесса данной стадии будет равна, соответственно, для анодного, катодного процессов и омического сопротивления:

$$C_a = \frac{P_a}{R + P_a + P_k} \cdot 100\% = \frac{\Delta V_a}{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}} \cdot 100\% ;$$

$$C_k = \frac{P_k}{R + P_a + P_k} \cdot 100\% = \frac{\Delta V_k}{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}} \cdot 100\% ;$$

$$C_R = \frac{R}{R + P_a + P_k} \cdot 100\% = \frac{\Delta V_R}{(V_k)_{обр} - (V_a)_{обр}} \cdot 100\% .$$

Рассчитанные величины степеней контроля для всех изучаемых сплавов лежат в интервалах: $C_R = 3,2 \div 5,4 \%$; $C_a = 17,7 \div 20,6$; $C_k = 74,4 \div 76,9$. Следовательно, коррозия как алюминия, так и его сплавов в растворах гидроксида натрия идёт по электрохимическому механизму с катодным контролем (в этом случае $R \approx 0$, $\Delta V_k > \Delta V_a$).

Полученные данные дают возможность осуществлять направленный выбор марки сплава при изготовлении деталей из алюминия для работы в щелочных средах.

Литература:

1. Ключкова Л. Л. Изучение коррозии и анодного растворения алюминия и его сплавов в щелочных растворах // Сборник научных трудов Московского энергетического института. – 2008. – № 135. – С. 72 – 82.

2. Батаронов И. Л., Гусев А. Л., Литвинов Ю. В., Харченко Е.Л., Шалимов Ю. Н. О механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 11. – С. 118 – 126.
3. Лурье Б.А., Чернышев А.Н., Перова Н.Н. Кинетика взаимодействия алюминия с водой и водными растворами щелочей // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17, вып.6. – С.1453-1458.
4. Schlueter H.-J., Zuechner H., Braun R. Diffusion of Hydrogen in Aluminium // Z. Phys. Chem.(Munich). – 1993. – V.181, № 1–2. – P.103-110.
5. Паутов В.Н., Лупенко Г.К., Стениловская Д.А. Изучение механизма и кинетики окисления алюминия в щелочном растворе. Новосибирский электротехн. ин-т. – Новосибирск, 1984 – 12с. – Деп. в НИИТЭХИМ г. Черкассы № 556хп-Д84.
6. Лупенко Г.К., Паутов В.Н., Андросова Е.Б. Механизм и кинетика растворения алюминиевого сплава Д-16 в щёлочи ; Новосибирский электротехн. ин-т. – Новосибирск, 1984 – 14с. Деп. в НИИТЭХИМ г. Черкассы № 557хп –Д84.
7. Фатеев Ю.Ф., Вржосек Г.Г., Антропов Л.И. Исследование механизма растворения алюминия в растворах щелочей // Электродные процессы и методы их изучения. Тр. 2^й-Укр. респ. конф. по электрохимии. Новомосковск. 1977. – Киев –1978. – С.134-137.
8. Фатеев Ю.Ф., Вржосек Г.Г., Антропов Л.И. О коррозии алюминия в растворах щелочей // Вестник КПИ. Сер. хим. машиностр. и технолог. – 1979, вып.16. – С.60-63.
9. Молот Л.А. Аналитическая химия алюминия. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971. – 135с.
10. Устройство для определения температурных эффектов на границе электрод-раствор А.с. СССР. МКИ / В.И. Ларин, С.В. Поливанцев, Д.Н.Грицан (СССР) - № 1348666; Заявлено ; Опубл. в Бюл. № 40. – 1987.
11. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М. «Химия». – 1989. – С. 272.
12. Жук. Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: «Металлургия», 1976. – 472 с.

Поступила в редакцию 15 июля 2009 г.

Т. С. Лукашук, В. И. Ларин. Корозійна поведінка алюмінію та його сплавів у розчинах гідроксиду натрію.

Роботу присвячено вивченню корозійної поведінки алюмінію (А-0, А-00) та його сплавів марок АМЦ, АМГ, Д-16 і В-95 у розчинах гідроксиду натрію. Показано, що швидкість корозії алюмінієвих сплавів, що вивчалися, вище порівняно з чистим алюмінієм. Це пояснюється тим, що домішки, присутні у сплавах, створюють електрохімічну неоднорідність поверхні і тим самим підсилюють процес руйнування. Визначено, що найсильнішу руйнуючу дію здійснюють присадки міді (сплави В-95 і Д-16). Встановлено, що корозія як алюмінію, так і його сплавів у розчинах гідроксиду натрію відбувається за електрохімічним механізмом з катодним контролем.

Ключові слова: алюміній, алюмінієві сплави, кінетичні закономірності, лімітуюча стадія.

T. S. Lukashuk, V. I. Larin. Corrosion of aluminum and its alloys in solutions of sodium hydroxide.

This paper is devoted to study of corrosion of pure aluminum (A-0, A-00) and its alloys Amn, Amg, D-16 and B-95 in solutions of sodium hydroxide. It was established that the rate of corrosion of the investigated aluminium alloys is higher than of pure aluminium. It is explained in the following way. The admixtures presented in alloys create electrochemical heterogeneity of a surface and thus enforce the destruction. It was determined, that copper doping (alloys B-95, D-16) have the strongest destroying influence. The corrosion of both aluminium and its alloys goes via the electrochemical mechanism with the cathode control in the solutions of sodium hydroxide.

Key words: aluminium, aluminium alloys, corrosion, kinetic regularities, limited stage.