

ПАССИВАЦИЯ И ЛОКАЛЬНАЯ АКТИВАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

© 2011 Т. А. Борисенкова, С. А. Калужина

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 06.12.2011 г.

Аннотация. Исследованы процессы пассивации и локальной активации алюминия в водных растворах (рН=4,2—8,5) под действием неорганических и органических добавок различной концентрации. Установлена аналогия в анодном поведении алюминия в присутствии Na_2SO_4 , KNO_3 , глицина и α -аланина в средах, близких к нейтральным, где металл находится в пассивном состоянии. Доказано агрессивное действие Cl^- , Gly^- , $\alpha\text{-Ala}^-$ -ионов по отношению к алюминию в слабощелочных электролитах, вызывающее локальную активацию металла. Полученные результаты интерпретированы на основе современных теорий конкурентной адсорбции и нуклеофильного замещения.

Ключевые слова: алюминий, аминокислоты, пассивация, локальная активация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в различных отраслях промышленности используют конструкционные материалы на основе алюминия, контактирующие с водными средами, включающими как неорганические, так и органические примеси [1]. Последние могут оказывать существенное влияние на характер разрушения алюминия или его сплавов, вызывая, главным образом, различные виды локальной коррозии. Среди них особую значимость имеет процесс питтингообразования, который может развиваться как в условиях саморастворения металла, так и в режиме его анодной поляризации (локальная активация (ЛА)), где действие иона-активатора совмещено со сдвигом потенциала в положительную сторону.

В литературе [2, 3] достаточно широко представлены сведения о закономерностях ЛА алюминия в средах с неорганическими добавками, хотя и они зачастую противоречивы и не систематизированы. Значительно меньше изучены процессы коррозионного разрушения алюминия в растворах с органическими примесями, которые в настоящее время приобретают все большее распространение. В связи с этим целью настоящей работы явилось исследование анодного поведения алюминия в электролитах, близких к нейтральным, с варьирующим содержанием неорганических (сульфат натрия, нитрат калия, хлорид натрия) и органических

(глицин, α -аланин) веществ для выявления общих закономерностей и особенностей процессов пассивации и локальной активации металла в изученных системах.

МЕТОДИКА

Объектом исследования служил стационарный электрод из алюминия (99,9%). Перед каждым опытом поверхность металла подвергали механической обработке (шлифовке на наждачной бумаге с уменьшающимся радиусом зерна, с последующей полировкой на фильтровальной бумаге) и промывке дистиллированной водой.

В качестве рабочих электролитов были использованы близкие к нейтральным растворы Na_2SO_4 ($0,7 \cdot 10^{-4}$ — $0,7 \cdot 10^{-1}$ М; рН = 4,9—5,2), KNO_3 ($1,0 \cdot 10^{-4}$ — $1,0 \cdot 10^{-1}$ М; рН = 4,6—5,4), NaCl ($1,7 \cdot 10^{-4}$ — $1,7 \cdot 10^{-1}$ М; рН = 4,8—5,6), а также водные и слабощелочные среды с добавками глицина ($1,3 \cdot 10^{-4}$ — $1,3 \cdot 10^{-1}$ М; рН = 4,8—5,8; рН = 8,5) и α -аланина ($1,1 \cdot 10^{-4}$ — $1,7 \cdot 10^{-1}$; рН = 4,2—5,8; рН = 8,5), которые готовили из реактивов марки «ч.д.а.» и «х.ч.» на дистиллированной воде. Контроль рН рабочей среды в каждом опыте осуществляли на приборе рН-метр N 5123. Эксперименты проводили в трехэлектродной электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при свободном доступе воздуха. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный

электрод ($E = +0,20$ В). Все значения потенциалов в работе пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.).

Для установления закономерностей анодного поведения алюминия в изученных растворах различного состава был использован комплекс физико-химических исследований, которые включали потенциодинамический и хроноамперометрический методы, совмещенные с микроскопическим контролем поверхности электрода.

Электрохимические эксперименты осуществляли при температуре 20 ± 2 °С на потенциостате РС-Compact. После погружения электрода в рабочий электролит и выдержки его в последнем в течение 10 мин, снимали анодную поляризационную кривую (АПК) со скоростью развертки потенциала $v_p = 0,2$ В/мин, последовательно смещая потенциал электрода в область положительных значений. При получении хроноамперограмм (ХАГ) первичную обработку электрода проводили по описанной выше методике, после чего образец поляризовали анодно при различных значениях потенциалов вблизи потенциала локальной активации ($E_{ЛА}$) (который фактически отвечает потенциалу образования первых метастабильных питтингов), и регистрировали изменение тока во времени. При этом характер полученных зависимостей $i = f(\tau)$ является критерием типа разрушения поверхности электрода.

Электрохимические исследования были дополнены визуальным контролем состояния поверхности рабочего электрода до и после каждого эксперимента (анодной поляризации или хроноамперометрических измерений) на микроскопах МБС-2 (при увеличении $\times 7$) и МИМ-7 (при увеличении $\times 500$). По топографии поверхности определяли степень поражения металла в исследуемых растворах. Кроме того, визуальный контроль поверхности рабочего электрода, качественный и количественный химический анализ продуктов, находящихся на ней, осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии совмещенным с энергодисперсионным анализом (СЭМ/ЭДА) на приборе JEOL 6380LV с приставкой INCA Energy-250 [4].

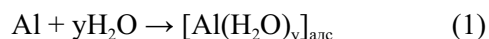
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании результатов проведенных комплексных исследований среди рабочих растворов были выделены две группы: I — не вызывающие ЛА и II — вызывающие ЛА алюминия. В первую группу вошли водные растворы Na_2SO_4 , KNO_3 , глицина, α -аланина ($\text{pH} = 4,2\text{—}5,8$), во вторую —

водные растворы NaCl ($\text{pH} = 4,8\text{—}5,6$) и слабощелочные ($\text{pH} 8,5$) среды с добавками глицина и α -аланина, где последние доминируют в виде анионов.

Рассмотрим данные электрохимических экспериментов, полученные в первой группе растворов. Последние показали, что во всем концентрационном диапазоне изученных добавок Na_2SO_4 и KNO_3 алюминий не подвергается ЛА при анодной поляризации. Это подтверждается дополнительными хроноамперометрическими исследованиями, согласно которым зависимости i - τ при всех потенциалах имеют вид кривых спада, характерный для пассивного состояния металла. В водных растворах глицина и α -аланина, где аминокислоты (АК) присутствуют в цвиттер-ионной форме [1], Al согласно электрохимическим данным также сохраняет пассивное состояние. Результаты микроскопических наблюдений топографии поверхности металла после снятия АПК в растворах анализируемой группы свидетельствуют об отсутствии на ней локальных коррозионных поражений.

Интересно отметить, что во всех изученных системах скорость анодного процесса при фиксированном потенциале почти не зависит от концентрации добавки. Это позволяет предположить, что SO_4^{2-} и NO_3^- -ионы, а также цвиттер-ионы АК не участвуют в анодном процессе на алюминии. Отсюда следует, что пассивирующий слой, вследствие высокого химического сродства Al к кислороду [2, 3], образуется при взаимодействии металла с водой по схеме:



Несмотря на кажущееся сходство в анодном поведении Al в растворах анализируемой группы, причины наблюдаемых в ней эффектов для систем, содержащих неорганические и органические добавки, различны. В первом случае — это специфическая адсорбция анионов на окисленной поверхности металла [5], во втором — прочные межмолекулярные водородные связи, возникающие между амино- и карбоксильной группами ($\text{NH}_3^+ \cdots \text{OOC}^-$) цвиттер-формы АК и преобладающие над взаимодействиями с окисленной поверхностью алюминия [6]. По этим обстоятельствам элементы S и N не были обнаружены на поверхности металла методом СЭМ/ЭДА даже в достаточно концентрированных растворах Na_2SO_4 , KNO_3 и α -аланина.

Установив причины стабильного состояния алюминия в первой группе растворов, перейдем к рассмотрению второй группы растворов, где ме-

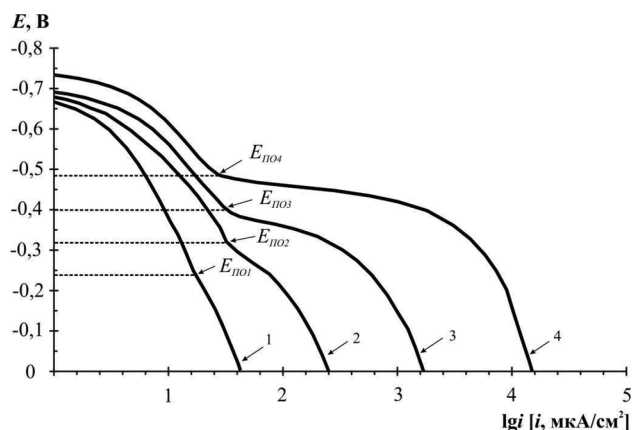
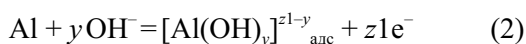


Рис. 1. АПК алюминия в $1,7 \cdot 10^{-4}$ (1), $1,7 \cdot 10^{-3}$ (2), $1,7 \cdot 10^{-2}$ (3) и $1,7 \cdot 10^{-1}$ (4) М растворах NaCl ($v_p = 0,2$ В/мин, $t = 20$ °С). $E_{поп1} - E_{поп4}$ — значения потенциалов питтингообразования в системах с соответствующими концентрациями

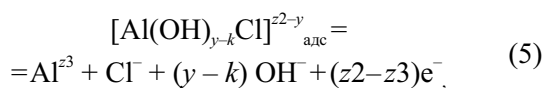
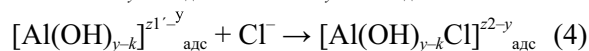
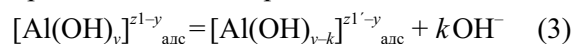
галл в условиях анодной поляризации подвергается ЛА. К ней, прежде всего, относятся хлоридсодержащие среды, в которых ЛА поверхности алюминия обнаружена электрохимическими (рис. 1) и микроскопическими исследованиями во всем изученном интервале концентраций NaCl.

Полученные результаты были интерпретированы с позиций концепции «жестких и мягких кислот и оснований» и модели нуклеофильного замещения [5, 7, 8]. Обобщение экспериментальных данных и известных из литературы сведений позволило предположить следующий стадийный механизм ЛА:

- образование пассивирующей пленки на поверхности металла:



- процесс питтингообразования:



согласно которому в ходе взаимодействия пассивного металла с агрессивными компонентами раствора образуются поверхностные адсорбированные комплексы, косвенным подтверждением существования которых на поверхности алюминия является зафиксированный ЭДА на ней элемент Cl (табл. 1). В дальнейшем формирующиеся на поверхности Al комплексы переходят в объем электролита, что облегчает процесс ЛА.

Оценка лимитирующей стадии ЛА алюминия (на основе положений формальной кинетики:

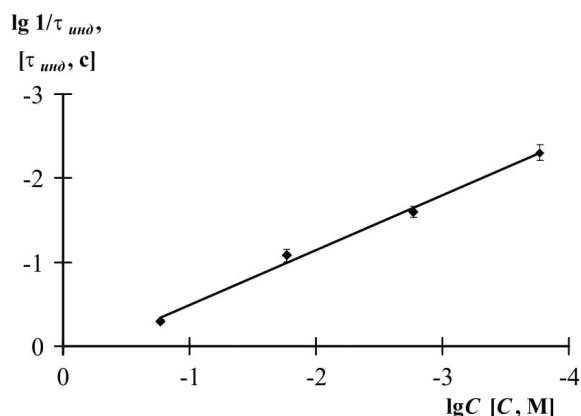


Рис. 2. Влияние концентрации NaCl на скорость процесса ЛА ($1/\tau_{инд}$, где $\tau_{инд}$ — индукционный период) алюминия

$1/\tau_{инд} = k \cdot C_{Cl}^n$ [8] (в предположении, что $1/\tau_{инд}$ пропорциональна скорости процесса ЛА, а $\tau_{инд}$ — индукционный период)) показывает, что $n_{Cl} = d(\lg 1/\tau_{инд})/d \lg C_{Cl} = 0,7 \rightarrow 1$ (рис. 2) [8]. Последнее предполагает возможность принять, что лимитирующей стадией представленного выше процесса является стадия (4): ассоциация комплекса $[Al(OH)_{y-k}]_{адс}^{z1-y}$ с хлорид-ионами.

Таблица 1. Элементы, присутствующие на поверхности алюминия после вольтамперометрических исследований в $1,7 \cdot 10^{-1}$ М растворе NaCl и $1,1 \cdot 10^{-1}$ М растворе α -аланина при 20°С, и их весовой процент

	Энергодисперсионный анализ	
	Элемент	Весовой %
NaCl $1,7 \cdot 10^{-1}$ М	Al	38.06
	O	47.47
	Cl	11.59
	Na	1.89
	Si	0.99
α -Ala $1,1 \cdot 10^{-1}$ М	Al	69.48
	O	17.70
	N	0.78
	C	6.95
	Si	5.10

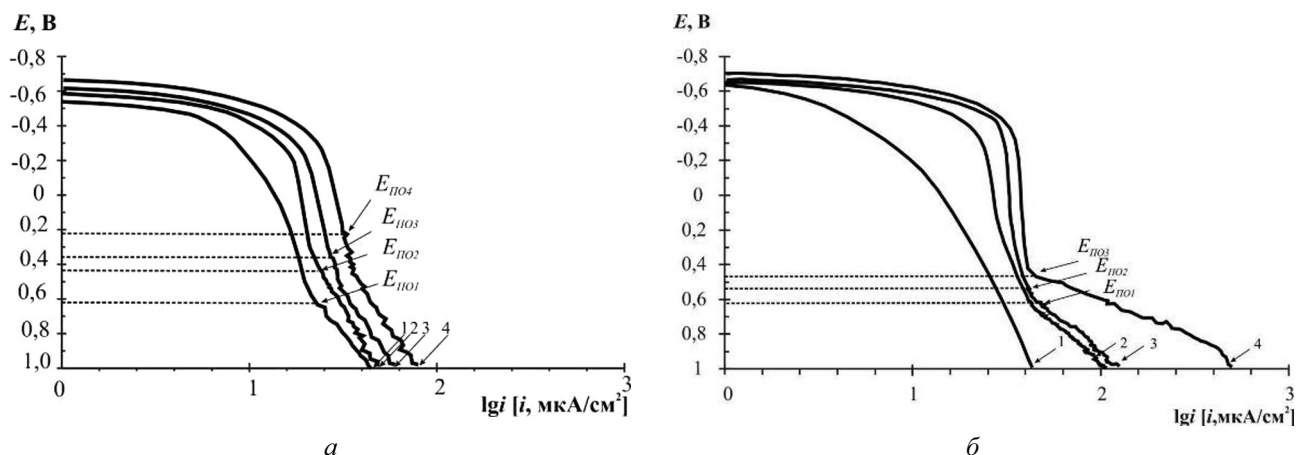
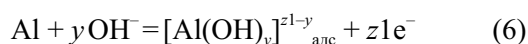


Рис. 3. АПК алюминия в $1,3 \cdot 10^{-4}$ М (1), $1,3 \cdot 10^{-3}$ М (2), $1,3 \cdot 10^{-2}$ М (3), $1,3 \cdot 10^{-1}$ М (4) растворах глицина pH 8,5 (а); $1,1 \cdot 10^{-4}$ М (1), $0,7 \cdot 10^{-1}$ М (2), $1,4 \cdot 10^{-1}$ М (3), $1,7 \cdot 10^{-1}$ М (4) растворах α -аланина pH 8,5 (б) ($v_p = 0,2$ В/мин, $t = 20$ °С). $E_{п01} - E_{п04}$ — значения потенциалов питтингообразования в системах с соответствующими концентрациями

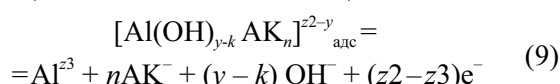
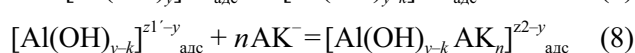
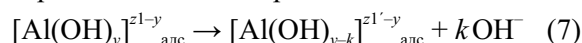
И, таким образом, ЛА алюминия в присутствии хлорид-ионов представляет собой реакцию нуклеофильного замещения ассоциативного типа [7].

В связи с имеющимися литературными данными о высокой комплексообразующей и адсорбционной способности АК [1, 9], особый интерес представлял анализ анодного поведения алюминия в системах, в которых АК присутствуют в анионной форме. С этой целью был проведен цикл исследований, аналогичных рассмотренным выше, в слабощелочных растворах АК с фиксированным значением pH 8,5 (рис. 3). Показано, что Al во всех изученных системах подвергается ЛА, но в различных концентрационных зонах. Так ЛА наблюдается в растворах с Gly^- в диапазоне концентраций от $1,3 \cdot 10^{-4}$ до $1,3 \cdot 10^{-1}$ М, а в системах с $\alpha-Ala^-$ локальное разрушение поверхности Al проявляется лишь при $C_{\alpha-Ala} \geq 0,6 \cdot 10^{-1}$ М. Такой эффект, вероятно, связан с различиями в строении изученных АК и их адсорбционной и комплексообразующей способностью. При этом следует отметить, что диаметр и глубина питтингов, образовавшихся на алюминии под действием АК, значительно меньше, чем в растворах NaCl ($h = 3 - 6$ мкм, тогда как в присутствии хлорид-ионов эта величина составляет около 12 мкм). Вместе с тем и в электролитах с органическими добавками механизм ЛА соответствует модели нуклеофильного замещения и во многом аналогичен описанному выше для хлорид-ионов. Общая схема процесса ЛА включает следующие стадии:

- образование пассивирующей пленки на поверхности металла:



- процесс питтингообразования :



При этом существенным отличием приведенного механизма является изменение контролирующей стадии процесса, роль которой выполняет диссоциация исходного комплекса $[Al(OH)_y]^{z1-y}_{алс}$ (7). Последнее коррелирует с данными формально-кинетического анализа, согласно которым $n_{AK} = d(\lg 1/\tau_{инд})/d \lg C_{AK} \approx 0,2 \rightarrow 0$ (рис. 4). Косвенным доказательством предложенного механизма является зафиксированный методом ЭДА элемент N, что подтверждает существование адсорбированного азотсодержащего соединения на поверхности алюминия (табл. 1). Таким образом, ЛА на алюминии в присутствии анионов АК представляет собой реакцию нуклеофильного замещения диссоциативного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплекса физико-химических исследований получены систематизированные данные об анодном поведении алюминия в серии водных растворов с неорганическими и органическими добавками при pH = 4,2—8,5.

Установлена аналогия в анодном поведении алюминия в средах с добавками SO_4^{2-} и NO_3^- -ионов, где металл не подвергается локальной активации за счет образования на его поверхности пассивирующей пленки, обладающей специфической анионной адсорбцией.

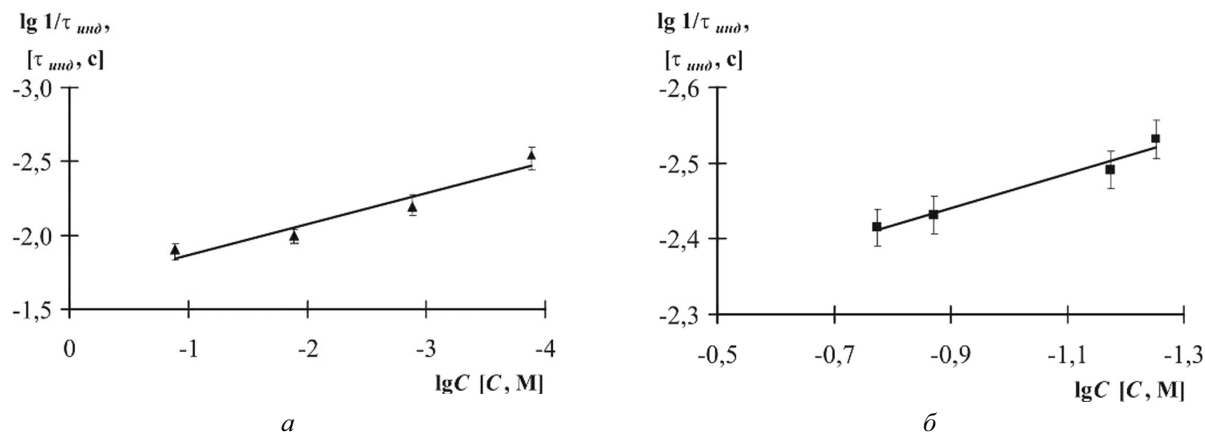


Рис. 4. Влияние концентрации глицинат- (*а*) и α -аланинат-ионов (*б*) на скорость процесса ЛА ($1/\tau_{\text{инд}}$, где $\tau_{\text{инд}}$ — индукционный период) алюминия в растворах с рН 8,5

Показано, что цвиттер-ионы аминокислот, благодаря прочным межмолекулярным водородным связям, возникающим между амино- и карбоксильной группами и преобладающим над взаимодействиями с окисленной поверхностью алюминия, не оказывают заметного влияния на анодное поведение металла, который находится в устойчивом пассивном состоянии при рН вблизи изоэлектрической точки (рН=4,2—5,8; pI=6,0).

Доказано агрессивное действие ионов Cl^- , Gly^- , $\alpha\text{-Ala}^-$ по отношению к алюминию, которое вызывает его ЛА. Алюминий подвергается локальному разрушению при всех исследованных концентрациях NaCl ($E_{\text{ЛА}}$ разблагораживается от $-0,30$ В ($C(\text{Cl}^-) = 1,7 \cdot 10^{-4}$ М) до $-0,48$ В ($C(\text{Cl}^-) = 1,7 \cdot 10^{-1}$ М) и глицина ($E_{\text{ЛА}}$ смещается от $0,60$ В ($C(\text{Gly}^-) = 1,3 \cdot 10^{-4}$ М) до $0,20$ В ($C(\text{Gly}^-) = 1,3 \cdot 10^{-1}$ М)), в системах с α -аланинат-ионами этот эффект проявляется лишь при $C_{\alpha\text{-Ala}^-} \geq 0,6 \cdot 10^{-1}$ М ($E_{\text{ЛА}}$ изменяется от $0,80$ В ($C(\alpha\text{-Ala}^-) = 0,6 \cdot 10^{-1}$ М) до $0,42$ В ($C(\alpha\text{-Ala}^-) = 1,7 \cdot 10^{-1}$ М)).

На основе современных теорий конкурентной адсорбции и нуклеофильного замещения высказаны предположения о механизмах ЛА алюминия, подтвержденные независимыми физико-химическими методами (электрохимическими и СЭМ/ЭДА). При этом в присутствии хлорид-ионов про-

цесс ЛА представляет собой реакцию нуклеофильного замещения ассоциативного типа, а в присутствии анионов АК — диссоциативного типа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасевич М. Р., Орлов С. Б., Школьников Е. И. Электрохимия полимеров. М.: Наука, 1990. 238 с.
2. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
3. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л.: Химия, 1966. С. 504.
4. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. М.: Техносфера, 2008. 232 с.
5. Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3. С. 229.
6. Garcia A. R., Barros R. B., Fidalgo A. // Langmuir. 2007. V. 23. P. 10164.
7. Кузнецов Ю. И., Валуев И. А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. №.3. С. 424.
8. Кузнецов Ю. И. // Защита металлов. 2001. Т. 37. №. 5. С. 485.
9. Никитченко Е. В., Калужина С. А., Андреева Н. П. // Защита металлов. 2006. Т. 42. № 3. С. 279.

Борисенкова Татьяна Анатольевна — аспирант первого года обучения химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (920) 2191038, e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru

Калужина Светлана Анатольевна — д.х.н., профессор кафедры физической химии Воронежского государственного университета; тел.: (4732) 208914, e-mail: kaluzhina@vmail.ru

Borisenkova Tatiana A. — the post-graduate student of the first year of training of chemical faculty, Voronezh State University; tel.: (920) 2191038, e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru

Kaluzhina Svetlana A. — grand PhD (chemistry sciences), professor of physical chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (4732) 208914, e-mail: kaluzhina@vmail.ru