

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ НА ЛОКАЛЬНУЮ АКТИВАЦИЮ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ NaCl

© 2012 Т. А. Минакова, С. А. Калужина

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

Поступила в редакцию 13.01.2012 г.

Аннотация. Исследована природа разрушения алюминия в хлоридсодержащих средах при различных гидродинамических и температурных условиях с использованием комплекса физико-химических методов. Показано, что в изученных растворах NaCl наблюдается локальная активация алюминия, однако параметры образующихся питтингов и природа продуктов анодного окисления, формирующихся на поверхности металла, существенно меняются в зависимости от температуры и гидродинамического режима.

Ключевые слова: алюминий, локальная активация, хлорид натрия, температура, гидродинамические условия.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий широко используется как основа конструкционных материалов при изготовлении трубопроводов, деталей буровых установок, теплообменного оборудования и др., где осуществляется контакт твердой фазы со средами различного состава [1, 2]. Для определения рационального способа защиты таких систем необходимо иметь четкие представления о виде коррозионного разрушения алюминия и его механизме в соответствующих условиях. Особый интерес представляет локальная анодно-анионная активация (ЛА) алюминия, возникающая в присутствии различных агрессивных ионов, которая может усиливаться или тормозиться под действием температуры и варьировании гидродинамического режима. Хлориды, часто встречающиеся в качестве примесей в водоохлаждаемых системах [3], как показали проведенные ранее исследования ЛА алюминия в серии водных растворов неорганических солей [4], отличаются наибольшей агрессивностью даже при комнатной температуре. Вполне очевидна значимость термического и гидродинамического факторов в данном процессе, что и определило цель настоящей работы, в которой предпринята попытка детального анализа ЛА алюминия в растворах NaCl в соответствующих условиях.

МЕТОДИКА

Объектами исследования служили стационарный алюминиевый электрод (Al 99,99%, ориентация

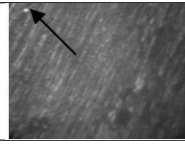
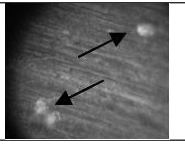
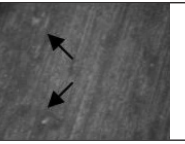
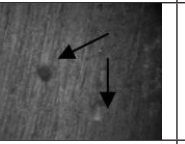
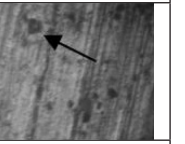
—, $S = 0,24 \text{ см}^2$) и вращающийся дисковый алюминиевый электрод (Al 99,99%, ориентация \perp , $S = 0,20 \text{ см}^2$). Перед каждым опытом поверхность металла подвергали механической обработке (шлифовке на наждачной бумаге с уменьшающимся радиусом зерна, с последующей полировкой на фильтровальной бумаге) и промывке дистиллированной водой.

В качестве рабочего электролита был использован 10^{-3} М NaCl (рН 5,2), который готовили из реактива марки «х.ч.» на дистиллированной воде. Выбор концентрации раствора был обусловлен полученными ранее результатами исследования [4], согласно которым при данной концентрации NaCl питтинообразование (ПО) на алюминии протекает со средней интенсивностью. Контроль рН рабочей среды в каждом опыте осуществляли на приборе рН-метр N 5123 с точностью до $\pm 0,1$.

Эксперименты проводили в классической электролитической трехэлектродной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством. В опытах при повышенных температурах (в диапазоне от 35 до 70 °С) ячейку помещали в термостат (водяная баня LW-4 (точность поддержания температуры $\pm 1 \text{ °С}$)), а при температуре 5 °С охлаждение достигали введением в систему смеси воды со льдом (точность поддержания температуры $\pm 2 \text{ °С}$).

Потенциалы рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения ($E = +0,20 \text{ В}$), который помещался в электро-

Таблица 1. Микрофотографии поверхности стационарного электрода из Al после снятия АПК в растворе 10^{-3} М NaCl при различных температурах (стрелками обозначены локальные поражения)

$t, ^\circ\text{C}$	5	20	40	50	60
МИМ-7 ($\times 500$)					
Глубина питтингов, мкм	<3	3	3—6	6	3—12

литический ключ, заполненный рабочим раствором при комнатной температуре и заканчивающийся капилляром Габера — Луггина. Все приведенные в работе значения потенциалов пересчитаны на шкалу нормального водородного электрода (н.в.э.). Термодиффузионным потенциалом в рассматриваемом случае пренебрегали в силу его малости ($\sim 10^{-9}$ в/град) [5]. В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод.

Влияние гидродинамических условий исследовали на вращающемся дисковом электроде при скоростях вращения 650, 800, 1000 и 1200 об/мин. Определение числа оборотов проводили с помощью генератора тока, предварительно откалиброванного по тахометру ТЧ-10Р. Погрешность фиксирования оборотов не превышала 10%.

Для установления закономерностей анодного поведения алюминия в изучаемой системе были использованы электрохимические (потенциодинамический и хроноамперометрический) методы, совмещенные с микроскопическим контролем поверхности электрода.

Электрохимические эксперименты осуществляли на потенциостате ИРС-Сомракт. 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 его 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 ($E_{\text{ЛА}}$) [2, 6], и регистрировали изменение тока во времени. При этом характер полученных зависимостей $i = f(\tau)$ является критерием типа разрушения поверхности электрода [6].

Электрохимические исследования были дополнены визуальным контролем состояния поверх-

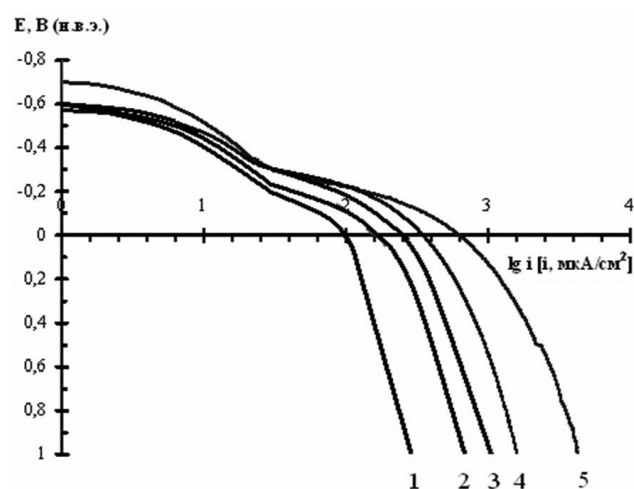
ности рабочего электрода до и после каждого эксперимента (снятия АПК или хроноамперометрических измерений) на микроскопах МБС-2 (при увеличении $\times 7$) и МИМ-7 (при увеличении $\times 500$). По топографии поверхности определяли степень поражения металла в исследуемых растворах (количество и глубину питтингов).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В соответствии с задачами настоящей работы были проведены исследования влияния температурного и гидродинамического режима на кинетику ЛА алюминия в водном растворе 10^{-3} М NaCl (рН 5,2).

Анализ полученных данных показал, что повышение температуры стимулирует процесс ЛА стационарного алюминиевого электрода с образованием устойчивых питтингов, глубина и диаметр которых возрастают (табл. 1).

АПК алюминия в растворе 10^{-3} М NaCl при различных температурах представлены на рис. 1. На основе их анализа, дополненного хроноамперометрическими исследованиями, были определе-

**Рис. 1.** АПК алюминия в растворе 10^{-3} М NaCl при 5 °С (1), 20 °С (2), 35 °С (3), 50 °С (4) и 60 °С (5) ($v_p = 0,2$ В/мин)

ны основные количественные характеристики процесса ЛА металла [6] (табл. 2): потенциал ПО ($E_{ПО}$), потенциал ЛА ($E_{ЛА}$), стойкость к ЛА ($\Delta E_{ЛА} = E_{ЛА} - E_{КОР}$), индукционный период ПО ($\tau_{инд}$). Под величиной $E_{ЛА}$ в соответствии с литературными данными [2, 6] понимается определяемый хроноамперометрически потенциал образования первого метастабильного питтинга.

С ростом температуры от 5 до 60 °С значения $E_{ПО}$ и $E_{ЛА}$ смещаются в более отрицательную область, и стойкость алюминия к ЛА уменьшается (табл. 2). Отдельно стоит упомянуть, что $E_{ЛА}$ разблагораживается от -0,22 В до значений, совпадающих с потенциалом коррозии металла ($E_{КОР} = -0,70$ В) (табл. 2). Последняя ситуация представляет особый интерес, т.к. оказывается, что при $t = 60$ °С ПО вызвано действием только температурного фактора (в отсутствие анодной поляризации).

Как известно [7], самопроизвольное превращение оксидно-гидроксидной пленки на алюминии, представляющей собой аморфный гидроксид алюминия $Al(OH)_3$ (или согласно современным представлениям $[AlO_x(OH)_y(H_2O)_z]$ [8]) или кристаллический байерит $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$, в менее гидратированную пленку — бемит $AlOON$, $Al_2O_3 \cdot H_2O$ — происходит при критической температуре, равной 60—70 °С. Можно полагать, что этим эффектом и обусловлено то обстоятельство, что при 60 °С питтинги на металле фиксируются уже при $E_{КОР}$, т.е. ЛА переходит в питтинговую коррозию. В этом случае, температура начинает выступать дополнительным активатором процесса локального разрушения алюминия с образованием питтингов сферической формы. Данный факт подтверждают и зависимости потенциал — время, снятые в условиях саморастворения, согласно которым активация металла начинается через 8 мин при 60 °С и

Таблица 2. Количественные характеристики процесса ЛА алюминия в растворе 10^{-3} М NaCl ($t = 5-60$ °С)

$t, ^\circ C$	$E_{кор}, В$ (н.в.э.)	$E_{ПО}, В$ (н.в.э.)	$E_{ЛА}, В$ (н.в.э.)	$\Delta E_{ЛА}, В$ (н.в.э.)	$\tau_{инд}^{-1}$ с ⁻¹
5	-0,58	-0,20	-0,22	0,36	34
20	-0,60	-0,25	-0,32	0,28	25
35	-0,60	-0,33	-0,36	0,24	22
50	-0,60	-0,34	-0,36	0,24	21
60	-0,70	-0,34	-0,70	0,00	—

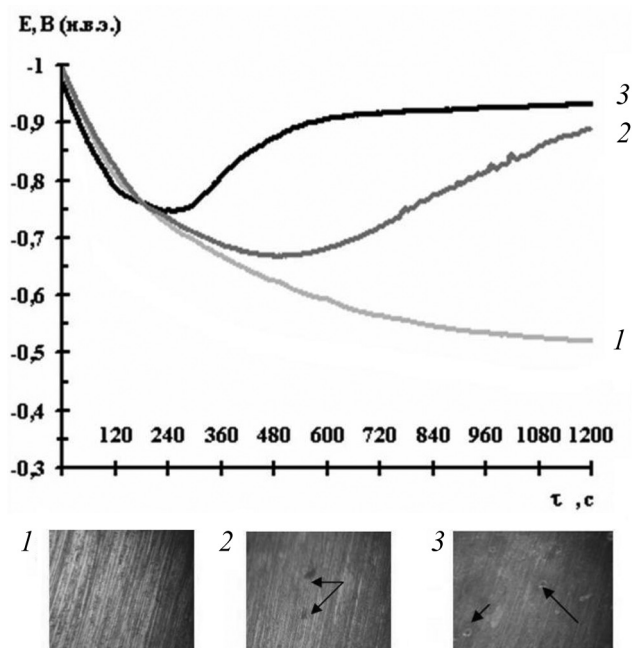


Рис. 2. Зависимость потенциал-время саморастворяющегося Al в 10^{-3} М растворе NaCl при температурах 50 °С (1), 60 °С (2) и 70 °С (3) и микрофотографии ($\times 500$) его поверхности (стрелками обозначены локальные поражения)

через 4 мин при 70 °С после погружения металла в водный раствор NaCl без дополнительной анодной поляризации (рис. 2).

Полученные в данной работе зависимости $1/\tau_{инд} = f(T)$ (рис. 3) (в предположении, что $1/\tau_{инд}$ пропорциональна скорости процесса ЛА [4]), следующие закону Аррениуса, позволяют в рамках температурно-кинетического метода [5] оценить природу лимитирующей стадии в многостадийном процессе зарождения питтинга на алюминии. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации ПО составляет $W = 7,7$ кДж/моль (рис. 3), что пред-

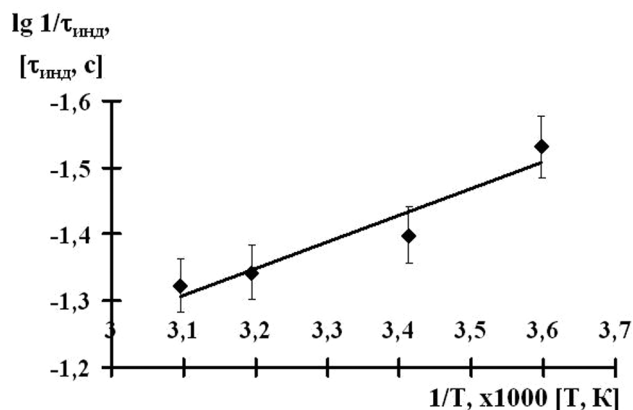


Рис. 3. Влияние температуры на скорость ЛА ($1/\tau_{инд}$) алюминия в водном растворе 10^{-3} М NaCl

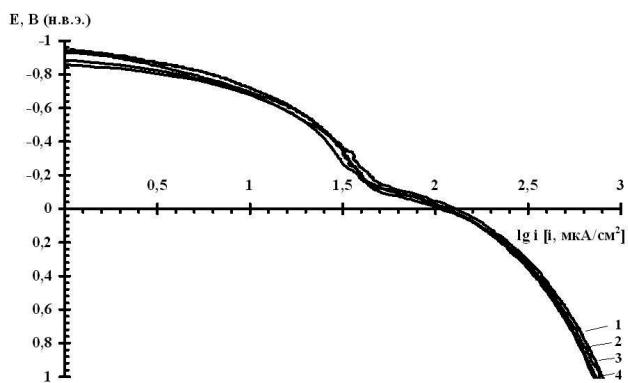


Рис. 4. АПК алюминия в растворе 10^{-3} М NaCl при 650 (1), 800 (2), 1000 (3) и 1200 (4) об/мин ($v_p = 0,2$ В/мин, $t = 20$ °С)

полагает решающую роль адсорбции Cl^- -ионов в процессе и коррелирует с результатами предыдущих исследований [4] и литературными данными [9].

Отсутствие диффузионных ограничений в процессе зарождения питтинга установлено дополнительными исследованиями на вращающемся дисковом электроде. Согласно последним, скорость анодного процесса на алюминии и $E_{\text{ЛА}}$ практически не зависят от скорости вращения электрода (в диапазоне 650—1200 об/мин) (рис. 4). Это позволяет подтвердить предложенный ранее [4] адсорбционный механизм ЛА алюминия.

ВЫВОДЫ

С использованием комплекса физико-химических методов исследована природа разрушения алюминия в хлоридсодержащих водных средах при различных температурных и гидродинамических условиях.

Показано, что в изученном растворе 10^{-3} М NaCl в диапазоне температур 5—50 °С наблюдается ЛА стационарного алюминиевого электрода. Однако параметры образующихся питтингов и природа продуктов анодного окисления, формирующихся на поверхности металла существенно меняются в зависимости от температуры, повышение которой интенсифицирует процесс ЛА алюминия, а в зоне 60—70 °С вызывает питтинговую коррозию саморастворяющегося металла.

Вместе с тем на вращающемся дисковом электроде (в диапазоне 650—1200 об/мин) при фиксированной температуре 20 °С не обнаружено влияния гидродинамического фактора на кинетику анодного процесса алюминия и зону его локального поражения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Revie R. W.* Uhlig's Corrosion Handbook. John Wiley & Sons, 2000. 1391 p.
2. *Улиг Г. Г., Реву П. У.* Коррозия и борьба с ней: введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 454 с.
3. *Герасимов В. В.* Коррозия алюминия и его сплавов. М.: Металлургия, 1967. 113 С.
4. *Борисенкова Т. А., Калужина С. А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 2. С. 132.
5. *Калужина С. А.* Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. 192 с.
6. *Фрейман Л. И.* // Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники. 1985. Т. 11. С. 3.
7. *Розенфельд И. Л., Ронжин М. Н., Педанова В. Г.* // Защита металлов. 1972. Т. 8. С. 560.
8. *Branzoi V., Golgovici F., Branzoi F.* // 15th Int. Corrosion Congress. Granada. 2002. № 391.
9. *Foroulis Z. A., Thubrikar M. J.* // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 1296.

Минакова Татьяна Анатольевна — аспирант 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

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

Minakova Tatiana A. — the post-graduate student Department of Chemistry, Voronezh State University; tel.: (920) 2191038, e-mail: tatiana_bor_vrn@mail.ru