

УДК 544.65:544.4:661

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА СОЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА КОРРОЗИОННОЕ И АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ

© 2008 Лукашук Т. С., Ларин В. И.

Изучено влияние состава солевых растворов, содержащих хлорид-ионы и ингибиторы коррозии, на потенциал алюминиевого электрода и скорость выделения водорода. Определены оптимальные составы и режимы электролиза, при которых возможно использование алюминия в качестве анодного материала в химических источниках тока с солевым электролитом.

Исследованию процессов, происходящих при взаимодействии алюминия и его сплавов с водными растворами солей, посвящено большое количество работ. Это связано с широким использованием системы алюминий – водный (неводный) раствор соли в промышленности, например, при химической обработке поверхности или при разработке солевых источников тока с алюминиевым анодом. В этих случаях необходимо разработать такой состав электролита, в котором, с одной стороны, алюминий не пассивировался бы, с этой целью в состав солевого электролита вводят ионы – активаторы, например, хлорид-ионы, с другой стороны, коррозия алюминия в таких средах должна быть сведена к минимуму. Удобным и целесообразным способом торможения коррозии является введение в раствор реагентов – добавок, служащих ингибиторами коррозии.

Обобщающая работа, посвященная коррозионному и электрохимическому поведению алюминия и его сплавов в солевых средах, отсутствует, хотя отдельные стороны этого сложного процесса довольно подробно рассматривались, например, в работах [1 – 3]. Проанализировав результаты имеющихся исследований, отметим, что существуют различные теории, описывающие механизм действия ингибиторов. Наиболее распространенной является теория, объясняющая возникновение защитного эффекта вследствие адсорбции веществ на поверхности металла. Причем одни исследователи считают, что адсорбция происходит на всей поверхности [4], другие – что ингибиторы адсорбируются на определенных участках [5]. Исследования авторов [6, 7] позволили установить количественные и качественные соотношения между химической структурой и ингибирующим эффектом многих веществ, применяемых в качестве ингибиторов коррозии.

Следует, однако, отметить, что теории, применяемой для описания механизма действия всех ингибиторов нет, и поэтому при рассмотрении действия того или иного ингибитора необходимо учитывать особенности его поведения в данной среде.

Целью настоящей работы является исследование влияния состава солевых электролитов, содержащих хлорид-ионы и ингибирующие компоненты, на коррозионное и анодное поведение алюминия для разработки оптимального состава солевого электролита для химических источников тока с алюминиевым анодом.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8В, в качестве регистрирующего прибора для автоматической записи кривых служил самопишущий 2-х координатный потенциометр ПДА-1. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлосеребрянный электрод. Потенциалы электрода пересчитывались относительно нормального водородного электрода. Рабочие электроды изготавливались из алюминия марки А-00 (99,7% Al).

Количество водорода, образующегося в результате растворения алюминиевых электродов, определяли следующим образом: выделяющийся газ направлялся через газоподводящую трубку в газосборник - сосуд, заполненный дистиллированной водой. Газосборник был соединён трубкой с ёмкостью, предназначенной для сбора вытесняемой водородом воды. Фиксировались высота столба жидкости, атмосферное давление, температура. Расчёт выделившегося водорода производился по формуле:

$$V_0 = \frac{(p - p_{\text{парц}} - \rho gh) \cdot V \cdot T_0}{T \cdot p_0},$$

где V_0 - объём газа при н.у.; V - объём вытесненной воды; ρ - плотность воды; g - ускорение свободного падения; h - высота столба воды; T - температура в градусах Кельвина, $T_0 = 273$ К; p - атмосферное давление; p_0 - стандартное атмосферное давление; $p_{\text{парц.}}$ - парциальное давление паров воды.

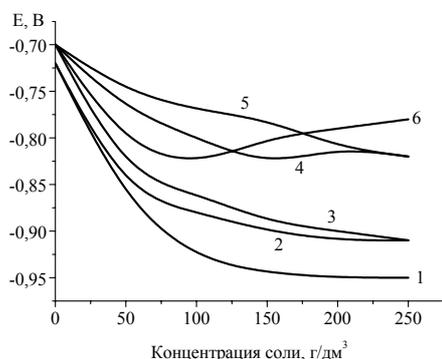


Рис. 1. Зависимость потенциала алюминиевого электрода от концентрации соли: 1 – MgCl_2 , 2 – BaCl_2 , 3 – KCl , 4 – NH_4Cl , 5 – NaCl , 6 – AlCl_3 . $T = 293$ К, $j_a = 100$ А/м².

Наиболее отрицательные значения потенциалов наблюдались в растворах хлорида магния, а наиболее положительные – в растворах хлоридов натрия, аммония и алюминия. С увеличением концентрации электролита потенциал алюминия смещается в сторону отрицательных значений. Максимальная разность потенциалов во всех электролитах составляет $0,08 \div 0,23$ В. В большей степени изменяется потенциал алюминиевого электрода в интервале концентраций от 10 до 50 г/дм³ во всех исследованных электролитах. Например, с увеличением концентрации BaCl_2 , MgCl_2 от 10 до 50 г/дм³ потенциал алюминиевого электрода становится отрицательнее на 0,14 – 0,15 В. С увеличением концентрации солей MgCl_2 , BaCl_2 , KCl , NaCl , NH_4Cl от 50 до 200 г/дм³ потенциал алюминия становится отрицательнее соответственно на 0,08; 0,05; 0,06; 0,04 и 0,06 В. В растворах хлорида алюминия наиболее отрицательное значение потенциала достигается при концентрации соли 100 г/дм³, а затем, пройдя через максимум, потенциал электрода смещается в более положительную область.

Скорость выделения водорода на алюминиевом электроде в растворах AlCl_3 , KCl , NH_4Cl , NaCl , с увеличением концентрации электролита повышается и в растворах хлорида алюминия имеет минимальную величину из перечисленных выше (рис.2, кривые 3, 4, 5, 6). В растворах хлорида магния кривая скорости газовой выделению проходит через максимум при концентрации соли 10 г/дм³ (см. рис.2, кривая 1), затем скорость выделения водорода резко снижается и при концентрации соли 250 г/дм³ составляет 0,1 дм³/м²·час. В растворах хлорида бария скорость выделения водорода с увеличением концентрации соли почти не изменяется (см. рис.2, кривая 2).

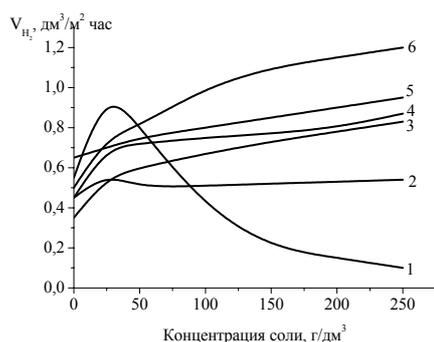


Рис. 2. Зависимость скорости выделения водорода от концентрации соли: 1 – MgCl_2 , 2 – BaCl_2 , 3 – AlCl_3 , 4 – KCl , 5 – NH_4Cl , 6 – NaCl . $T = 293$ К, $j_a = 100$ А/м².

Полученные результаты показывают, что из ряда изучаемых хлоридсодержащих солевых растворов лучшим электролитом для химических источников тока с алюминиевым анодом являются растворы хлорида магния концентрацией 200 – 250 г/дм³, в которых возможно поддерживать наиболее отрицательное значение электродного потенциала алюминия при минимальной скорости коррозии. Поэтому для дальнейших наших исследований был использован раствор MgCl_2 как один из перспективных электролитов для алюминиевого анода и наши дальнейшие эксперименты были посвящены поиску эффективных ингибиторов коррозии алюминия в этом растворе.

На основании литературных и предварительных экспериментальных данных для исследования были выбраны мочевины, тиомочевина, хромат аммония, нитрат цинка, которые вводили в водный раствор хлорида магния в количестве 0,5 – 10 г/дм³. Влияние данных добавок на скорость выделения водорода показано на рис. 3.

Как видно из полученных данных, скорость выделения водорода с увеличением концентрации тиомочевины растет и достигает максимального значения в области концентраций

5–6 г/дм³, а затем незначительно снижается. Остальные добавки в количестве 1 г/дм³ способствуют наибольшему снижению скорости выделения водорода. Дальнейшее повышение концентрации их сопровождается незначительным увеличением газовыделения. Наименьшая скорость выделения водорода достигается при введении в раствор хлорида магния добавки хромата аммония в количестве 4 – 6 г/дм³. При этом потенциал алюминия с увеличением концентрации Zn(NO₃)₂ смещается в положительную сторону, с повышением содержания мочевины - не изменяется, а с ростом концентрации остальных двух добавок имеет место смещение потенциала в отрицательную сторону, в основном при начальных концентрациях. Полученные результаты позволяют исследуемые добавки по эффективности ингибиторной защиты расположить в ряд:

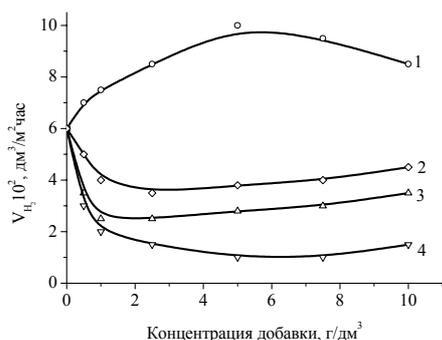
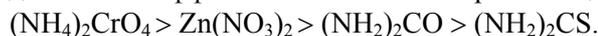


Рис. 3. Влияние добавок на скорость выделения водорода на алюминии в растворе MgCl₂ (250 г/дм³): 1 – (NH₂)₂CS; 2 – (NH₂)₂CO; 3 – Zn(NO₃)₂; 4 – (NH₄)₂CrO₄.

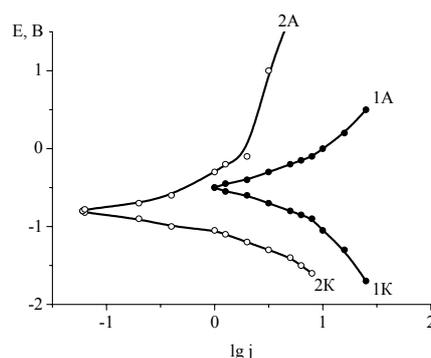


Рис. 4. Потенциодинамические анодные (А) и катодные (К) поляризационные кривые алюминиевого электрода в солевом растворе: 1 – 250 г/м³ MgCl₂; 2 – 250 г/м³ MgCl₂ + 5 г/дм³ (NH₄)₂CrO₄.

В дальнейшем изучалось электрохимическое поведение алюминия в растворе хлорида магния, содержащем 5 г/дм³ хромата аммония. Полученные данные представлены на рис. 4. Поляризационные кривые показывают, что введение (NH₄)₂CrO₄ в водный раствор хлорида магния заметно снижает скорости как анодного, так и катодного процессов. Поскольку воздействие на катодный процесс выражено несколько сильнее, бестоковый потенциал алюминия сдвигается в отрицательную сторону. Ток коррозии при этом снижается на два порядка.

Для оценки возможности использования алюминия в качестве анода в гальванических элементах проведены исследования кинетики растворения в гальваностатических условиях при различных плотностях тока. Для этого использовались растворы, в которых химического растворения алюминия не происходит. Нами установлено, что растворение алюминия в соответствии с законом Фарадея в растворах хлорида магния с добавками хромата аммония происходит при плотности тока $j_a = 50 \text{ А/м}^2$ в растворах с концентрацией 200 г/дм³ MgCl₂ и при $j_a = 150 \text{ А/м}^2$ в растворах с концентрацией 250 г/дм³ MgCl₂. При более низких плотностях тока происходит увеличение выхода по току (ВТ более 100 %) за счет химического растворения алюминия. При более высоких плотностях тока наблюдается быстрое смещение электродного потенциала в сторону положительных значений, при таких условиях алюминий пассивируется и не может быть использован в качестве анода в химических источниках тока.

Таким образом, применение водного раствора хлорида магния с добавками хромата аммония позволяет использовать высокие энергетические возможности алюминия как анодного материала в химических источниках тока при плотностях тока 50 – 150 А/м².

Литература

1. Коровин Н., Клейменов Б. Воздушно-алюминиевые источники тока // Информост. – 2002. – № 6 (24). – С. 13-17.
2. Cooper J.F., Kraftic K.A., McKinley B.J. Current status of the development of the refuelable aluminium-air battery // 18th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. Orlando. 1983. – New York. – 1983. – V.4. – P.1628-1634.

3. Tajima S. Aluminium and manganese as anodes for dry and reserve batteries // Journal of Power Sources. – 1984. – V.11, № 1-2. – P.155-161.
4. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техніка, 1981. – 183 с.
5. Ингибиторы коррозии /Рахманкулов Д. Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Калимуллин А.А. – Уфа: Государственное изд-во научно-техн. л-ры “Реактив”, 1997. – Т. 1. – 296 с.
6. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1978. – 184 с.
7. Кузнецов Ю.И. Ингибиторы коррозии в конверсионных покрытиях. - // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. - № 2. – С. 119 – 125.

Поступила в редакцию 3 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). T. S. Lukaschuk, V. I. Larin. The influence of saline solution composition on corrosive and anodic aluminium behaviour.

The influence of saline solution composition containing chloride-ions and corrosion inhibitor on aluminium electrode potential and hydrogen reduction velocity has been studied. The optimum of composition and regime range for electrolysis that guarantee the use of aluminium as an anodic material for storage batteries with liquid electrolyte has been determined.