УДК 620.193.013

ОСОБЕННОСТИ АНОДНОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМ pH В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА НАТРИЯ И ГЛИЦИНА

Т. А. Минакова, С. А. Калужина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 26.03.12 г.

Аннотация. Изучено анодное поведение алюминия в водных растворах (pH = 4.8—8.5) хлорида натрия и глицина различной концентрации. Показано, что в присутствии цвиттер-ионов глицина (при pH 4.8—5.8) металл находится в пассивном состоянии, которое нарушается под действием Cl^- и Gly^--ионов лишь в слабощелочных электролитах (pH 8.5), вызывая локальную активацию поверхности металла. Полученные результаты интерпретированы на основе современных теорий конкурентной адсорбции, комплексообразования и нуклеофильного замещения.

Ключевые слова: алюминий, хлорид натрия, глицин, локальная активация.

Abstract. The anodic behavior of aluminum in NaCl and glycine aqueous solutions (pH = 4.8—8.5) with different concentration was investigated. It was shown that at presence glycine zwitter-ions (pH 4.8—5.8) metal was in a passive state, but under action Cl^- and Gly^--ions in alkaline solution (pH 8.5) undergo by metal surface local destructions. Under this type of corrosion products was essentially differenced with dependence at pH, concentration and thermal conditions. The obtained experimental results were interpreted according to modern theories of competitive adsorption, complexing and nucleophilic substitution.

Keywords: aluminum, sodium chloride, glycine, local activation.

ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о влиянии природы анионов на процесс локального разрушения поверхности окисленного алюминия по-прежнему привлекает внимание исследователей в связи со сложностью его механизма и необходимостью учета состава поверхностных пленок, которые изучены недостаточно. Прогрессивным шагом при анализе этого вопроса были работы Г. В. Акимова, который одним из первых высказал и обосновал предположение о механизме коррозионного процесса на алюминии в присутствии хлорид-ионов как при саморастворении, так и при анодной поляризации [1]. В настоящей работе предпринята попытка решить данную проблему на основе систематизированных исследований анодного поведения алюминия в серии растворов с добавками не только неорганических (хлорид натрия), но и органических (глицин) веществ, которые широко применяются в современной прикладной электрохимии и коррозии для выявления общих и специфических закономерностей протекающих в них процессов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

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 промыванию дистиллированной водой.

В качестве рабочих электролитов были использованы близкие к нейтральным растворы NaCl (диапазон концентраций $1.7 \cdot 10^{-4}$—$1.7 \cdot 10^{-1}$ М; pH = 4.8—5.6), а также водные (pH = 4.8—5.8) и слабощелочные (pH = 8.5) среды с добавками глицина (интервал концентраций $1.3 \cdot 10^{-4}$—$1.3 \cdot 10^{-1}$ М), которые готовили из реактивов марки «ч.д.а.» и «х.ч.» на дистиллированной воде. Контроль pH рабочего электролита в каждом опыте осуществляли на приборе pH-метр N 5123 с точностью ±0.1. 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.). В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод.

Для получения достоверных результатов использовали комплекс независимых физико-химических методов (электрохимические и микроскопические методы, энергодисперсионный анализ, pH-метрия).

© Минакова Т. А., Калужина С. А., 2012

Электрохимические эксперименты осуществляли при температуре 20±2 °С на потенциостате IPC-Compact с частотным анализатором FRA с помощью программного обеспечения Equivalent Circuits Solver (Ver 1.2) и включали два типа измерений: снятие вольтамперометрических и хроноамперометрических кривых, используемых в дальнейшем для оценки количественных характеристик питтингообразования (ПО) алюминия. Первичной стадией эксперимента служило снятие вольтамперометрических кривых, измерение которых проводились в следующей последовательности. После погружения электрода в рабочий электролит и выдержки его в последнем в течение 10 мин, снимали потенциодинамическую анодную вольтамперограмму со скоростью развертки потенциала $\upsilon_р$ = 0.2 В/мин в область положительных значений. Резкий рост анодного тока на вольтамперограмме позволяет определить потенциал ПО ($E_{ПО}$) — критическое значение потенциала, положительнее которого проявляется активирующее действие используемых в системе анионов.

Однако следует различать $E_{ПО}$, при котором питтинг работает устойчиво, от потенциала локальной активации (ЛА), который характеризует начальную стадию ПО, т.е. появление самого первого метастабильного питтинга. Для понимания механизма депассивации металлов, теории и практики ингибиторной защиты именно потенциал ЛА ($E_{ЛА}$) имеет первостепенную важность [2]. $E_{ЛА}$ был определен методом хроноамперометрии. При получении хроноамперограмм (ХАГ) первичную обработку электрода проводили по описанной выше методике, после чего образец поляризовали анодно при различных значениях потенциалов вблизи потенциала ЛА, и регистрировали изменение тока во времени. При этом характер полученных зависимостей $i = f(\tau)$ является критерием типа разрушения поверхности электрода [3]: экспоненциальное уменьшение анодного тока характеризует пассивное состояние металла, рост — активирование поверхности, флуктуации — ЛА. По данным анализа ХАГ, были определены основные количественные характеристики процесса ПО металла [3]: потенциал ЛА ($E_{ЛА}$), стойкость к ЛА ($\Delta E_{ЛА} = E_{ЛА} - E_{КОР}$), индукционный период ПО ($\tau_{инд}$) и скорость процесса ЛА металла (величина, пропорциональная $1/\tau_{инд}$).

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

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В хлоридсодержащих средах ПО поверхности алюминия в условиях анодной поляризации обнаружена электрохимическими (рис. 1) и микроскопическими (табл. 1) исследованиями во всем изученном интервале концентраций NaCl. Как было отмечено выше, большой вклад в изучение механизма активирующего действия хлоридов внес Г.В. Акимов, который уже 1951 году связывал его с разрушением оксидной пассивирующей пленки при достижении определенного потенциала, обусловленного адсорбцией на поверхности хлоридиона, вытесняющего кислород [1]. Не отрицая данной концепции, результаты, полученные в настоящей работе, были интерпретированы с позиций теории «жестких и мягких кислот и оснований» (ЖМКО) и модели нуклеофильного замещения [2, 5, 6], что усложняет общую схему механизма процесса ПО алюминия, включая следующие стадии:

— *образование пассивирующей пленки на поверхности металла:*

$$Al + yOH^- = [Al(OH)_y]^{z1-y}_{адс} + z1e^- \quad (1)$$

— *процесс питтингообразования:*

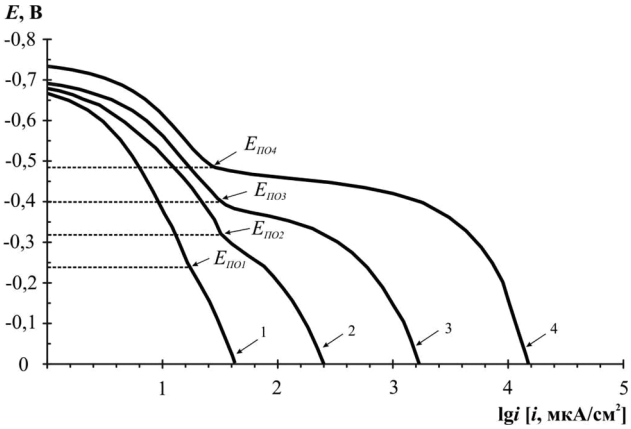


Рис. 1. Вольтамперограммы алюминия в $1.7\cdot10^{-4}$ М (*1*), $1.7\cdot10^{-3}$ М (*2*), $1.7\cdot10^{-2}$ М (*3*) и $1.7\cdot10^{-1}$ М (*4*) растворах NaCl (υ_p = 0.2 В/мин, t = 20°С)

$$[Al(OH)_y]^{z1-y}_{адс} = [Al(OH)_{y-k}]^{z1'-y}_{адс} + kOH^- \quad (2)$$

$$[Al(OH)_{y-k}]^{z1'-y}_{адс} + Cl^- \rightarrow [Al(OH)_{y-k}Cl]^{z2-y}_{адс} \quad (3)$$

$$[Al(OH)_{y-k}Cl]^{z2-y}_{адс} =$$

$$= Al^{z3} + Cl^- + (y-k)OH^- + (z2-z3)e^- \quad (4)$$

Согласно последним в ходе взаимодействия пассивного металла с агрессивными компонентами раствора образуются поверхностные адсорбированные комплексы состава $[Al(OH)_{y-k}Cl]^{z2-y}$ (вероятно, дигидроксихлорид алюминия $Al(OH)_2Cl$), косвенным подтверждением существования которых на поверхности алюминия является зафиксированный на ней методом ЭДА элемент Cl (табл. 2). При этом согласно концепции ЖМКО это соединение является устойчивым, поскольку образовано жесткой кислотой и жестким основанием (в рамках принципа Пирсона Al^{3+}, $AlCl_3$, Al_2O_3 являются жесткими кислотами, а OH^-, Cl^- — жесткими основаниями) [2]. В дальнейшем формирующиеся на поверхности алюминия растворимые комплексы переходят в объем электролита, что облегчает процесс ПО.

Для уточнения лимитирующей стадии описанного выше механизма ПО алюминия была построена зависимость $\lg 1/\tau_{инд}$ от $d\lg C_{Cl^-}$ (рис. 2). На основе положений формальной кинетики: $1/t_{инд} = kC^n_{Cl^-}$ [5, 6]. Следовательно,

$$n_{Cl^-} = d(\lg 1/\tau_{инд})/d\lg C_{Cl^-} = 0.7 \rightarrow 1.$$

Полученные данные предполагают возможность принять, что лимитирующей стадией представленного выше процесса ПО является стадия (3): ассо-

Таблица 1

Микрофотографии поверхности Al после вольтамперометрических исследований в изученных растворах (стрелками обозначены локальные поражения)

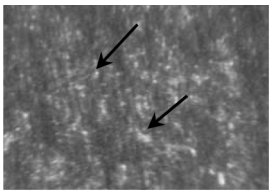
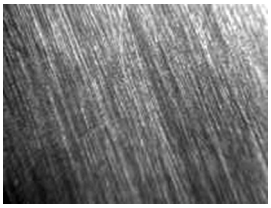
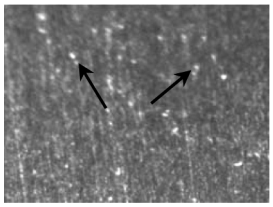
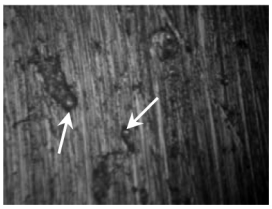
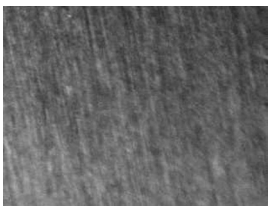
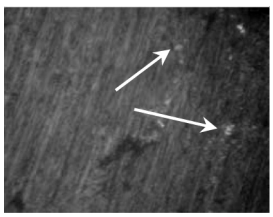
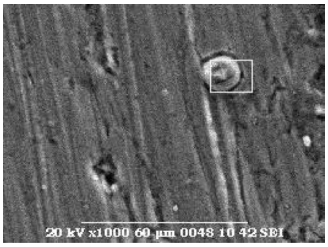
	NaCl $1.7\cdot10^{-1}$ M (pH 5.6)	Gly $1.3\cdot10^{-1}$ M (pH 5.8)	Gly $1.3\cdot10^{-1}$ M (pH 8.5)
МБС-2 (×7)			
МИМ-7 (×500)			
Глубина питтингов	~ 12 мкм	—	~ 6 мкм

Таблица 2

Элементы, присутствующие на поверхности алюминия (в выделенных зонах) после вольтамперометрических исследований в $1.7\cdot10^{-1}$ M растворе NaCl при 20°C, и их весовой процент

	Энергодисперсионный анализ		Микрофотография поверхности по данным СЭМ
	Элемент	Весовой %	
NaCl $1.7\cdot10^{-1}$ M	Al	38.06	
	O	47.47	
	Cl	11.59	
	Na	1.89	
	Si	0.99	

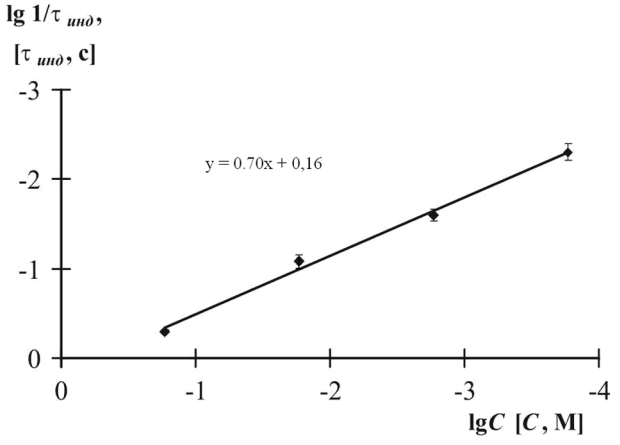


Рис. 2. Влияние концентрации NaCl на скорость процесса ЛА (1/τинд) алюминия

циации комплекса $[Al(OH)_{y-k}]^{z1'-y}_{адс}$ с хлорид-ионами. Отсюда следует, что ПО алюминия в присутствии хлорид-ионов представляет собой реакцию нуклеофильного замещения ассоциативного типа [5, 6].

Обратимся к анализу анодного поведения алюминия в присутствии глицина при различных pH, что существенно влияет на диссоциативные процессы, в которых участвует глицин, его наиболее устойчивую ионную форму и эффективность действия на пассивный алюминий органических соединений. Экспериментальные результаты, полученные в водных растворах глицина (pH 4.8—5.8), где аминокислота (АК) присутствует в цвиттер-ионной форме [7] показывают, что, согласно электрохимическим данным (рис. 3), алюминий в этих системах находится в пассивном состоянии. Данное заключение подтверждается микроскопическими наблюдениями топографии поверхности металла после снятия вольтамперограмм (табл. 1), свидетельствующими об отсутствии на ней локальных коррозионных поражений. Интересно отметить, что в изученных растворах скорость анодного процесса при фиксированном потенциале почти не зависит от концентрации органической добавки (рис. 4). Это позволяет предположить, что цвиттер-ионы глицина не участвуют в анодном процессе на алюминии, и пассивирующий слой, вследствие высокого химического сродства Al к кислороду [8], образуется при взаимодействии металла с водой по схеме:

$$Al + y\,H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_y]_{адс} \qquad (5)$$

Возможной причиной наблюдаемого эффекта могут служить прочные межмолекулярные водородные связи, возникающие между амино- и карбоксильной группами ($NH_3^+ \cdots {}^-OOC$) цвиттер-формы АК и преобладающие над взаимодействием этих групп с окисленной поверхностью алюминия [7].

В связи с имеющимися литературными данными о высокой комплексообразующей и адсорбционной способности глицина [7,9], особый интерес представлял анализ анодного поведения алюминия в системах, в которых изученная АК присутствует в анионной форме. С этой целью был проведен цикл исследований, аналогичных рассмотренным выше, в слабощелочных растворах с фиксированным значением pH 8.5 и варьирующими концентрациями глицина (рис. 5). Анализ полученных данных показал, что алюминий подвергается ПО в растворах с Gly^- во всем диапазоне изученных концентраций от $1.3 \cdot 10^{-4}$ М до $1.3 \cdot 10^{-1}$ М. При этом следует отметить, что диаметр и глубина питтингов, образовавшихся на алюминии под действием глицина, значительно меньше, чем в растворах NaCl (h = 3—6 мкм, тогда как в присутствии хлорид-ионов эта величина составляет около 12 мкм (табл. 1)). Вместе с тем и в электролитах с органическими добавками механизм ПО соответ-

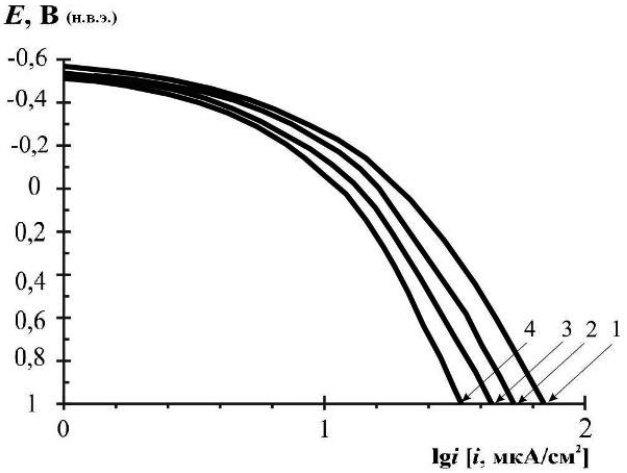


Рис. 3. Вольтамперограммы алюминия в $1.3 \cdot 10^{-4}$ М (*1*), $1.3 \cdot 10^{-3}$ М (*2*), $1.3 \cdot 10^{-2}$ М (*3*), $1.3 \cdot 10^{-1}$ М (*4*) растворах глицина (v_p = 0.2 В/мин, t = 20 °С)

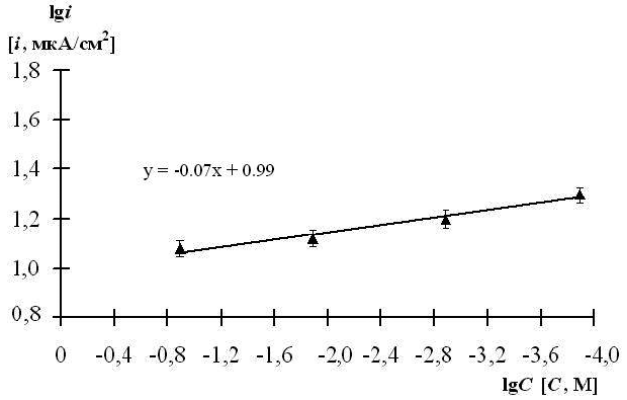


Рис. 4. Влияние концентрации глицина на скорость анодного процесса алюминия при потенциале E = 0.00 В

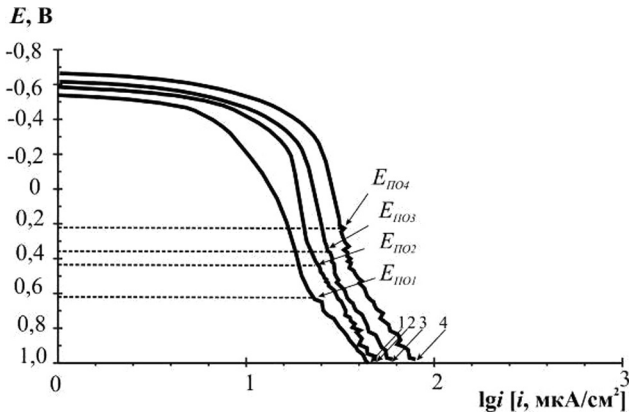


Рис. 5. Вольтамперограммы алюминия в $1.3\cdot10^{-4}$ М (1), $1.3\cdot10^{-3}$ М (2), $1.3\cdot10^{-2}$ М (3), $1.3\cdot10^{-1}$ М (4) растворах глицина pH 8.5 (υ_p = 0.2 В/мин, t = 20°C)

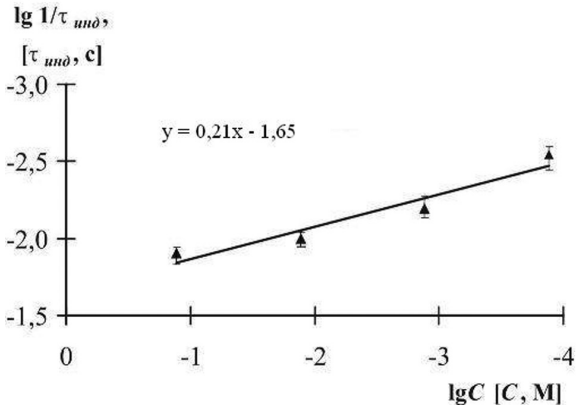


Рис. 6. Влияние концентрации глицинат-ионов на скорость процесса ЛА (1/τинд) алюминия

ствует модели нуклеофильного замещения [2, 5, 6] и во многом аналогичен описанному выше для хлорид-ионов. Обобщение экспериментальных результатов и сравнение их с известными из литературы сведениями позволило высказать предположение о следующей схеме стадийного механизма ПО алюминия, включающей:

— *образование пассивирующей пленки на поверхности металла:*

$$Al + yOH^- = [Al(OH)_y]^{z1-y}{}_{адс} + z1e^- \quad (6)$$

— *процесс питтингообразования :*

$$[Al(OH)_y]^{z1-y}{}_{адс} \rightarrow [Al(OH)_{y-k}]^{z1'-y}{}_{адс} + kOH^- \quad (7)$$

$$[Al(OH)_{y-k}]^{z1'-y}{}_{адс} + Gly^- = [Al(OH)_{y-k}Gly]^{z2-y}{}_{адс} \quad (8)$$

$$[Al(OH)_{y-k}Gly]^{z2-y}{}_{адс} = \\ = Al^{z3} + Gly^- + (y-k)OH^- + (z2-z3)e^- \quad (9)$$

Специфика данной системы состоит в том, что поверхностные комплексы $[Al(OH)_{y-k}Gly]^{z2-y}{}_{адс}$ представляют собой соединение — дигидроксоглицинат алюминия $Al(OH)_2Gly$ [10], достаточно растворимое в щелочной среде. Этот эффект приводит к изменению контролирующей стадии процесса ПО, роль которой в последнем случае выполняет диссоциация исходного комплекса $[Al(OH)_y]^{z1-y}{}_{адс}$ (7). Полученные данные коррелируют с результатами формально-кинетического анализа, согласно которым $n_{Gly^-} = d(\lg 1/\tau_{инд})/\,d\lg C_{Gly^-} \approx 0.2 \rightarrow 0$ (рис. 6), откуда следует, что ПО на алюминии в присутствии анионов Gly^- представляет собой реакцию нуклеофильного замещения диссоциативного типа [5, 6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе комплекса физико-химических исследований получены систематизированные данные об анодном поведении алюминия в серии водных растворов с неорганическими (NaCl) и органическими (глицин) добавками при pH = 4.8—8.5.

Показано, что цвиттер-ионы глицина не оказывают заметного влияния на анодное поведение металла, который находится в устойчивом пассивном состоянии при pH = 4.8—5.8, то есть вблизи изоэлектрической точки (pI = 5.97). Возможной причиной наблюдаемого эффекта могут служить прочные межмолекулярные водородные связи, возникающие между амино- и карбоксильной группами и преобладающие над взаимодействием этих групп с окисленной поверхностью алюминия.

Доказано агрессивное действие ионов Cl^- и Gly^- по отношению к алюминию, которое вызывает его локальную активацию при всех исследованных концентрациях NaCl (pH 4.8—5.8) и глицина (pH 8.5) (от $1.3\cdot10^{-4}$ М до $1.7\cdot10^{-1}$ М).

На основе современных теорий конкурентной адсорбции, комплексообразования и нуклеофильного замещения высказаны предположения о механизмах ПО алюминия, подтвержденные независимыми физико-химическими методами (электрохимическими и сканирующей электронной микроскопией, совмещенной с энергодисперсионным анализом). При этом в присутствии хлорид-ионов процесс ПО представляет собой реакцию нуклеофильного замещения ассоциативного типа, а в присутствии анионов глицина — диссоциативного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акимов Г. В.* Основы учения о коррозии и защите металлов / Г. В. Акимов. — М: Металлургия, 1946. — 402 с.

2. *Кузнецов Ю. И.* Растворение металлов, его ингибирование и принцип Пирсона II / Ю. И. Кузнецов // Защита металлов. — 1995. — Т. 31, №3. — С. 229—239.

3. *Фрейман Л. И.* Стабильность и кинетика развития питтингов / Л. И. Фрейман // Итоги науки и техники:

Коррозия и защита от коррозии. — 1985. — Т. 11. С. 3—71.

4. *Рид С. Дж. Б.* Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С. Дж. Б. Рид. — М.: Техносфера, 2008. — 232 с.

5. *Кузнецов Ю. И.* О роли анионов в кинетике зарождения питтинга на железе в водных растворах / Ю. И. Кузнецов, И. А. Валуев // Электрохимия. — 1984. — Т. 20, №3. — С. 424—427.

6. *Кузнецов Ю. И.* Роль концепции комплексообразования в современных представлениях об инициировании и ингибировании питтингообразования на металлах / Ю. И. Кузнецов // Защита металлов. — 2001. — Т. 37, №5. — С. 485—490.

7. *Тарасевич М. Р.* Электрохимия полимеров / М. Р. Тарасевич, С. Б. Орлов, Е. И. Школьников — М.: Наука, 1990. — 238 с.

8. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Г. Кеше. — М.: Металлургия, 1984. — 400 с.

9. *Никитченко Е. В.* Особенности электрохимического поведения меди в щелочных растворах в присутствии аланина / Е. В. Никитченко, С. А. Калужина, Н. П. Андреева // Защита металлов. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 279—284.

10. *Болотин С. Н.* Координационная химия природных аминокислот / С. Н. Болотин. — М.: Издательство ЛКИ, 2008. — 240 с.

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

Минакова Татьяна Анатольевна — аспирант второго года обучения химического факультета Воронежского государственного университета; тел.: (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

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