

УДК 621.357

Д.С. Сидоренко¹, Г.Г. Тульский¹, В.Д. Калугин², Н.С. Опалева¹, В.В. Тютюник²

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА РАСТВОРОВ НА СКОРОСТЬ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

¹Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,²Национальный университет гражданской защиты Украины, г. Харьков

Представлены результаты сравнительного анализа влияния компонент растворов на скорость электрохимического растворения Al в конвективном и гидродинамическом режимах с результатами расчетов кинетических параметров в условиях конвективного режима. Установлена стойкая корреляция воздействия компонент растворов на характер изменения скоростей электролитического растворения в конвективном и гидродинамическом режимах по данным гравиметрии и динамической вольтамперометрии.

Введение

Изучение влияния состава раствора на величину скорости и стадийные электрохимические процессы при химическом растворении Al и его сплавов остается актуальным направлением в электрохимии и материаловедении. Существуют фундаментальные данные о зависимости E_{Me} , $V_{раств}$ и других характеристик от pH среды [1–4], которые получены в условиях естественного конвективного (неперемешиваемого) режима. Однако этих данных недостаточно для создания общей картины о природе процессов, происходящих при растворении Al. Поэтому в случае гравиметрических исследований (ГМИ) растворения Al мы предложили ускорить диффузионную составляющую процесса (гидродинамический режим), а также использовать различные окислители, активаторы и ингибиторы [5]. Цель данной работы состояла в установлении влияния этих факторов как на результаты гравиметрии (V), так и кинетические характеристики, полученные методом динамической вольтамперометрии (ДВАМ), т.е. в установлении корреляции кинетических параметров процесса растворения металла, полученных двумя независимыми методами.

Экспериментальная часть

Электрохимические исследования выполнены в режиме ДВАМ, на потенциостате П-5827 с электронным регистратором КСП-4. Электрод сравнения – каломельный. Обработку Al-электродов перед измерениями проводили по методикам [6]. Относительная ошибка графоаналитических расчетов кинетических параметров составляла не более 1,5–2,0%. Растворы для исследований готовили объемным методом, из реактивов квалификации "хч" или "чда", на бидистиллированной воде.

Анализ полученных результатов

Влияние Ох-компонент (H^+ , H_2O , $S_2O_8^{2-}$, Cu^{2+}), активаторов (Cl^-) и ингибиторов ($C_2H_4(OH)_2$) на скорость химического растворения

Al в условиях конвективного ($\omega=0$) и гидродинамического ($\omega \gg 0$) режимов, представлено на рис. 1. Из рис. видно, что в кислых растворах (кривые 1, 2, 3) процесс электрохимического растворения реализуется за счет диффузии, поскольку при переходе из конвективного в гидродинамический режим величина V резко возрастает, и практически мало меняется в щелочных средах (кривые 4, 5, 6). Для Al процесс окисления в диффузионном режиме проявляется в области кислых растворов, а кинетический, контролируемый комплексобразованием, в области щелочных сред [5, 6].

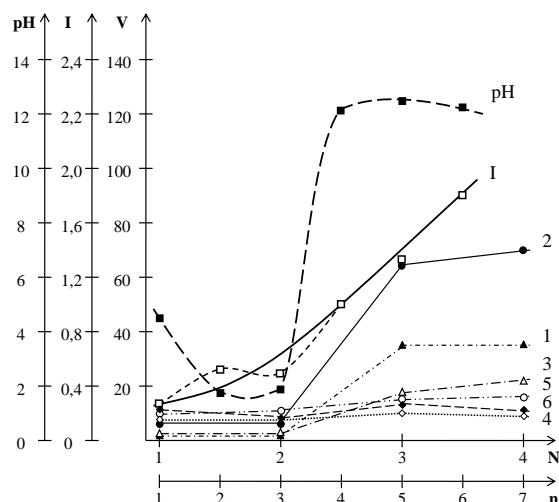


Рис. 1. Зависимости: V от номера измерения (N); I от номера раствора (n); pH от номера раствора (n). Состав растворов (Моль/л): 1 – 0,05M $CuSO_4$, 0,05M $NaCl$; 2 – 0,05M $CuSO_4$, 0,05M $NaCl$, 0,10M $Na_2S_2O_8$; 3 – 0,05M $CuSO_4$, 0,05M $NaCl$, 0,10M $Na_2S_2O_8$, 8,4M $(CH_2OH)_2$; 4 – 1,00M $NaOH$; 5 – 1,00M $NaOH$, 0,10M $Na_2S_2O_8$; 6 – 1,00M $NaOH$, 0,10M $Na_2S_2O_8$, 0,50M $NaCl$. Измерения: 1, 2 – $V - N$ (при $\omega=0$); 3, 4 – $V - N$ (при $\omega=500$ об/мин). Температура: 298,3K

Специфическое влияние кислотности среды на V проявляется в существенной нелинейности на отдельных участках. О зависимости V от I :

величина I влияет на величину V только в случае, если I определяется присутствием в растворе сильно диссоциирующего окислителя или эффективного лиганда. В условиях пассивации Al даже в растворах кислот с высокими значениями I процесс растворения металла не имеет места.

В связи со сказанным выполнены ДВАМ исследования с целью получить электрохимические параметры процесса растворения Al в условиях принудительной поляризации. Рассчитанные величины $i_{кор.}^0$ и

$i_{кор.}$ сопоставлены с величинами V , рассчитанными из данных ГМИ. Результаты представлены в таблице только для щелочных растворов. В области кислых растворов просматривается совершенно четкая корреляция между $i_{кор.}$ и $i_{кор.}^0$ при изменении состава раствора (наличие активатора, окислителя, ингибитора) и его кислотности. В щелочных средах (п.п. 1 – 6) жестко проявляется корреляция как между $i_{кор.}^0$ и $i_{кор.}$, так и между $i_{кор.}$ и $V(\omega=0)$ и $V(\omega \gg 0)$.

Таблица. Результаты ДВАМ и ГМИ в различных растворных системах

№ п/п	Состав раствора, Моль/л	рН (кислотность)	I (ионная сила)	Электрохимические параметры		Химическое растворение	
				$i_{кор.}^0$, А/см ²	$i_{кор.}$, А/см ²	$V_{кор.}(\omega=0)$, мг/см ² ·час	$V_{кор.}(\omega=700)$, мг/см ² ·час
1.	1,00M NaOH	12,00	1,00	$0,11 \cdot 10^{-2}$	$0,35 \cdot 10^{-1}$	7,26	9,95
2.	1,00M NaOH + 0,50M NaCl	12,35	1,50	$0,74 \cdot 10^{-3}$	$0,34 \cdot 10^{-1}$	7,10	6,62
3.	1,00M NaOH + 0,10M Na ₂ S ₂ O ₈	12,50	1,30	$0,80 \cdot 10^{-3}$	$0,50 \cdot 10^{-1}$	8,35	15,67
4.	1,00M NaOH + 8,4M (CH ₂ OH) ₂	12,50	1,00	$0,11 \cdot 10^{-2}$	$0,55 \cdot 10^{-2}$	1,80	2,42
5.	1,00M NaOH + 0,50M NaCl + 0,10M Na ₂ S ₂ O ₈	12,25	1,80	$0,29 \cdot 10^{-3}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$	7,71	12,76
6.	1,00M NaOH + 0,50M NaCl + 0,10M Na ₂ S ₂ O ₈ + 8,4M (CH ₂ OH) ₂	12,10	1,80	$0,74 \cdot 10^{-3}$	$0,83 \cdot 10^{-2}$	0,55	1,78

Заключение

Установлена устойчивая корреляция влияния компонентов растворов на характер изменения скоростей электролитического растворения Al в гидродинамическом режиме и по методу динамической вольтамперометрии.

Список литературы:

1. Пурбэ М. Атлас электрохимических равновесий / М. Пурбэ – М.: Химия, 1954. – 487 с. 2. Rewie R.W. Uhlig's Corrosion Handbook / R.W. Rewie – New York: John Wiley Sons, Inc, 2011. – 1320 p. 3. Сахненко М.Д. Основи теорії корозії та захисту металів: Навчальний посібник / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Т.П. Ярошок – Харків: Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», 2005. – 240 с. 4. Грицан Д.Н. Влияние природы аниона и рН на контактный обмен в системе алюминиевый сплав – соль свинца (II) /

Д.Н. Грицан, В.Д. Калугин, Н.С. Опалева, Е.Б. Переверзева // Вестник Харьковского государственного университета. – Термодинамика и электрохимия растворов в неводных средах. – 1983. – № 242. – С. 18 – 23. 5. Opaleva N.S. Effects of Influence of Composition of Solution on Corrosion and Electrochemical Dissolution of Alloys of Aluminium and Iron in the Hydrodynamic Mode / N.S. Opaleva, D.S. Sidorenko, G.G. Tul'skiy, V.D. Kalugin, V.V. Tiutiunuk, A.A. Borodkina // Modern Problems of Physical Chemistry: VI International Conference 9 – 12 September 2013. – Conference proceeding. Donetsk, Ukraine. – 2013. – P. 181 – 182. 6. Сидоренко Д.С. Коррозионно-электрохимическое растворение в водно-неводных растворах сплавов алюминия в гидродинамическом режиме / Д.С. Сидоренко, Г.Г. Тульский, Н.С. Опалева, В.Д. Калугин // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – 2014. – № 28(1071). – С. 171 – 177.

STUDY OF THE INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE SOLUTIONS FOR THE VELOCITY AND THE KINETIC PARAMETERS OF DISSOLUTION OF ALUMINUM (AL-0)

D.S. Sidorenko, G.G. Tul'sky, V.D. Kalugin, N.S. Opaleva, V.V. Tytynic

Presents results of a comparative analysis of the influence of component solutions at the speed of electrochemical dissolution of Al in convective and hydrodynamic modes with the results of kinetically parameters in convective mode. Installed persistent correlation of the impact of component solutions on the character of change of velocity of the electrolytic dissolution in convective and hydro dynamics modes according to gravimetry and dynamic volt amperometry.

Keywords: aluminum, dissolving in solutions, the influence of oxidizing agents, activators, gravimetry, dynamic volt amperometry.