

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 620.193/199

А. С. НЕВЕРОВ, доктор технических наук, профессор; И. В. ПРИХОДЬКО, аспирант; Ю. А. ВОРОБЬЕВ, заведующий лабораторией кафедры «Химия», Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА НА КИНЕТИКУ КОНТАКТНОЙ КОРРОЗИИ В СИСТЕМЕ «АЛЮМИНИЙ – МЕДЬ – ЭЛЕКТРОЛИТ»

Исследовано воздействие внешнего электрического потенциала на интенсивность протекания электродных реакций. Изучено разрушение металлических сплавов в процессе электролиза, приводящего к нарушению целостности поверхности металла вследствие избирательной коррозии.

Одним из наиболее часто используемых в промышленных и бытовых целях металлом является алюминий, стандартный электродный потенциал которого равен $\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1,66 \text{ В}$, что указывает на его низкую термодинамическую устойчивость. На воздухе алюминий покрывается пленкой оксида алюминия Al_2O_3 , толщина которой достигает 5,0–20,0 нм, повышающей электродный потенциал алюминия [1]. Например, в 3%-ном растворе NaCl электродный потенциал алюминия составляет $-0,55 \text{ В}$ [2]. В соответствии с величиной электродного потенциала этот металл в нейтральных растворах электролитов и в воде может корродировать как с кислородной, так и с водородной деполаризацией. При взаимодействии первичных продуктов коррозии катионов Al^{3+} и анионов OH^- при $\text{pH} > 4$ образуется труднорастворимый гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, который может превращаться в оксид алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обладающий защитными свойствами и повышающий коррозионную стойкость алюминия в нейтральных растворах электролитов, не содержащих активаторов, например хлоридов. Увеличение и уменьшение pH среды приводит к изменению скорости коррозии алюминия. Это связано с амфотерными свойствами оксида и гидроксида алюминия [3]. Причем скорость коррозии резко возрастает при контакте с металлами с большим электродным потенциалом.

Рассмотрим взаимодействие с алюминием некоторых металлов. Потенциал кадмия во многих средах близок к потенциалу алюминия, поэтому кадмированные стальные винты, болты, детали можно применять в непосредственном контакте с алюминием, а также с успехом использовать и оловянные покрытия. Несмотря на то, что цинк имеет несколько отличное значение потенциала от потенциала алюминия, его также применяют в контакте с алюминием. В этом случае цинк является анодом и, следовательно, катодно защищает алюминий против инициации питтинга в нейтральных и слабокислых средах. В щелочах в результате рас-

творения оксидной пленки электродный потенциал алюминия повышается. Это приводит к изменению полярности и ускорению коррозии алюминия из-за отсутствия цинка.

Алюминий не может контактировать с медью или медными сплавами, так как это приводит к его разрушению. Важно также избегать контакта алюминия с дождевой водой, которая стекает по медным облицовочным листам или водоотводу и имеет в своем составе небольшое количество ионов Cu^{2+} , что приводит к коррозии [4].

В настоящее время все большее распространение получают алюминиевые радиаторы водяного отопления. Однако одной из возможных причин коррозионного повреждения их деталей является поступление потенциала от внешнего источника электрического напряжения в систему электрически связанных между собой алюминиевых радиаторов, стальных труб, латунных фитингов и кранов. В связи с этим были выполнены модельные эксперименты, воспроизводящие такие условия.

Основной целью данной работы является исследование интенсивности коррозионного процесса в зависимости от свойств среды, природы металлов, являющихся в данном случае электродами, и наличия внешнего электрического потенциала.

Методика испытаний. Схема эксперимента приведена на рисунке 1.

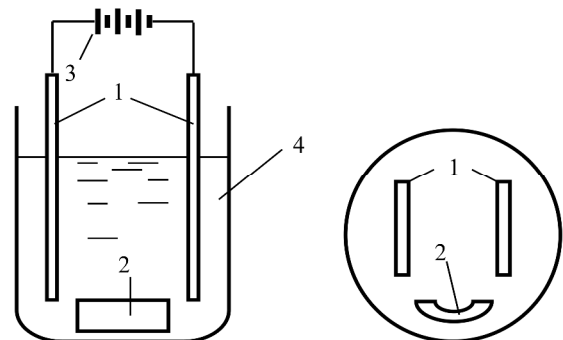


Рисунок 1 – Схема эксперимента с подачей электрического напряжения:
1 – электроды; 2 – отдельный фрагмент радиатора;
3 – УИП-2; 4 – электролит

В электролит (водопроводную воду) погружены два электрода (1), представляющих собой фрагменты радиатора, выполненного из сплава АД-31, и латунного крана, соответственно. Электроды замкнуты на контакты универсального источника питания – УИП-2 (3), полярность которых в различных экспериментах изменяется. Учитывая возможность отсутствия непосредственного контакта некоторых деталей радиатора с металлическими проводниками электрического тока, в электролит отдельно помещался фрагмент алюминиевого радиатора (2), не контактирующий непосредственно ни с одним из электродов.

Поскольку потенциал мог поступать непосредственно на контакт медных и алюминиевых деталей, в некоторых экспериментах использовали комбинированный электрод, схема которого приведена на рисунке 2.

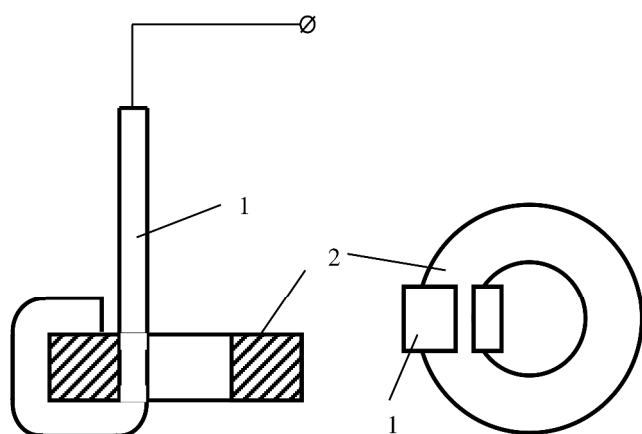
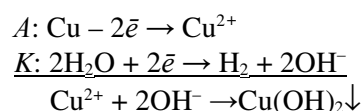


Рисунок 2 – Схема комбинированного электрода:
1 – фрагмент алюминиевого радиатора; 2 – фрагмент латунного пробкового крана

Комбинированный электрод представляет собой кольцо (2), вырезанное из латунного пробкового крана, механически соединенное с фрагментом алюминиевого радиатора (1). При этом электрический потенциал подавался на алюминий.

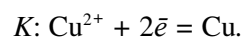
При проведении экспериментов на предварительно взвешенные на аналитических весах электроды после их помещения в установку для электролиза, собранную согласно схеме на рисунке 1, подавалось соответствующее напряжение в течение определенного времени. Затем электроды либо перед извлечением выдерживались в течение некоторого времени в электролите, либо извлекались сразу, высушивались в сушильном шкафу при температуре 60 ± 10 °С и взвешивались повторно. Во втором случае (извлечение без выдержки в электролите) они вновь погружались в тот же самый электролит на определенное время, затем извлекались, высушивались и еще раз взвешивались.

Полученные результаты. Анализ результатов экспериментов показывает, что электролиз в течение одного часа вызывает примерно одинаковое уменьшение массы анода (~0,07 г.), независимо от того, выполнен ли он из алюминия или из меди. После проведения электролиза электроды длительное время выдерживались в электролите. При этом на аноде выделился гидроксид меди, за счет взаимодействия продукта анодной реакции Cu^{2+} и анионов OH^- , образовавшихся при протекании катодной реакции:

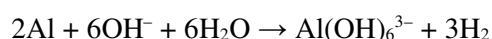


Выделившийся осадок слеживался за время длительного нахождения электродов в растворе, уплотнялся и не смывался водой после извлечения электродов из раствора. В результате масса анода увеличивалась, компенсируя потерю массы за счет перехода металла в раствор в процессе электролиза. При извлечении электродов сразу после проведения электролиза осадок не успевал слежаться и легко смывался проточной водой.

Приведенное электронное уравнение для катодного процесса противоречит традиционному описанию процессов, протекающих при электролизе с растворимым анодом, согласно которому на катоде должно протекать восстановление ионов металла, поступающих в электролит за счет растворения анода:



Однако это справедливо только для электролиза, протекающего в электролите, содержащем ионы металла, из которого изготовлен анод. В данном случае в начальный момент электролиза в электролите (водопроводная вода) ионы меди отсутствуют, поэтому восстанавливается вода. Образующиеся анионы взаимодействуют с катионами меди, затрудняя проникновение их к катоду и восстановление на нем. В последующем при накоплении в растворе большого количества ионов меди они начинают восстанавливаться на катоде, формируя хорошо заметное покрытие. Наряду с описанными процессами на катоде происходит растворение алюминия в щелочной среде, образующейся при протекании катодного восстановления воды:



За счет этой реакции масса алюминиевого катода заметно уменьшается. Наблюдаемое в этом случае появление пузырьков водорода на алюминии подтверждает это предположение.

В приведенных результатах обращает на себя

внимание то обстоятельство, что масса электродов продолжает изменяться после проведения электролиза и отключения источника электрического напряжения. При этом масса латунного электрода уменьшается только в том случае, если в процессе электролиза он был анодом, а когда он выступает в качестве катода, масса не только не уменьшается, но даже несколько возрастает за счет оседания на электроде продуктов электролиза. Масса алюминиевого электрода также уменьшается при стоянии в электролите, но в значительно меньшей степени. Это можно объяснить тем, что в процессе электролиза с поверхности металла удаляется защитный оксидный слой, препятствующий растворению металла. В связи с инертностью меди оксидный слой на ее поверхности возобновляется очень медленно, а активный алюминий окисляется практически мгновенно. Кроме того, после проведения электролиза поверхность латунного анода фактически покрыта слоем медного порошка за счет преимущественного растворения зерен металла, обогащенных цинком, – избирательная коррозия (рисунки 3, а, 3, б).

Вследствие этого суммарная площадь поверхности, на которой происходит растворение металла, также очень велика, что и обусловило заметное изменение массы.

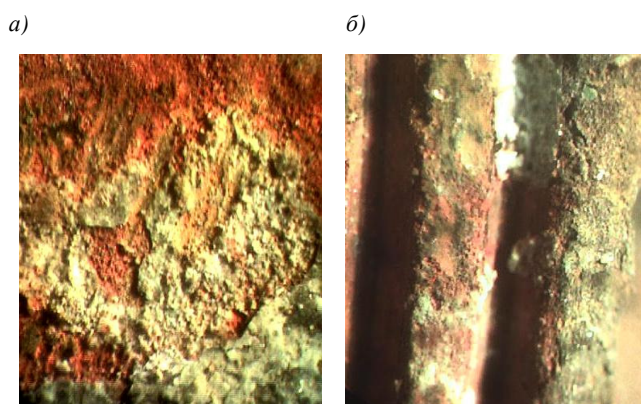


Рисунок 3 – Микрофотографии латунного электрода после проведения электролиза ($U = 100 \text{ В}$, $\tau = 1 \text{ ч}$):
а – функцию анода выполняет латунный электрод;
б – латунная часть комплексного электрода

В том случае, когда использовался комбинированный электрод (латунь – алюминий), его масса при нахождении в электролите изменялась в значительно меньшей степени, так как алюминий выполнял функцию протектора.

Если электролиз проводился с алюминиевым анодом, изменение его массы было того же порядка, что и с медным анодом, однако коррозионное поражение поверхности носило явно выраженный «язвенный» характер (рисунок 4).

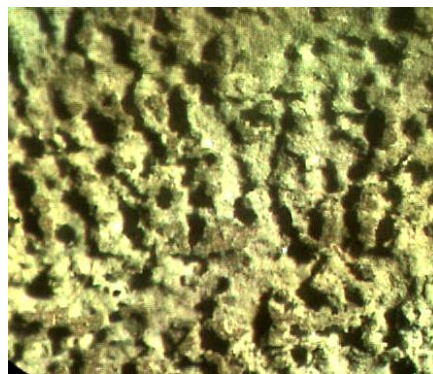


Рисунок 4 – Микрофотография алюминиевого электрода после электролиза, в котором он выступал в качестве анода ($U = 100 \text{ В}$, $\tau = 1 \text{ ч}$)

В случае комплексного анода при электролизе разрушалась его латунная часть, тогда как алюминиевая часть коррозии не подвергалась. Возможно, это обусловлено большей электропроводностью меди, в связи с чем передаваемый от источника тока электрический заряд сосредоточивался преимущественно на латунной части комплексного электрода.

Чрезвычайно интересным было поведение алюминиевого образца, который, находясь в электролите, не контактировал ни с одним из электродов и не был соединен с источником электрического напряжения. На образце в этом случае протекали как анодный, так и катодный процессы (рисунок 5).

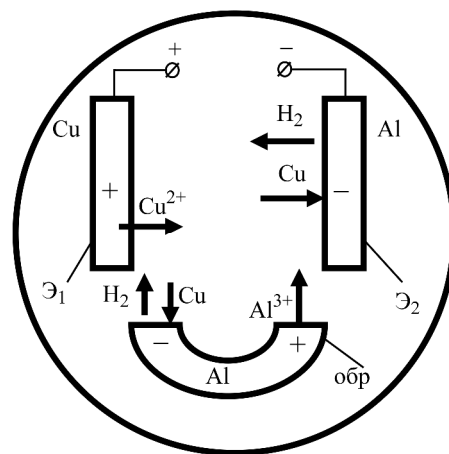


Рисунок 5 – Схема процессов, протекающих при электролизе на электродах (анод – медь), при участии алюминиевого образца (обр), не соединенного с источником электрического напряжения и не контактирующего с электродами (Э1 и Э2)

При этом на том конце образца, который был ближе к аноду электролизера, протекали катодные процессы, а на ближайшем к катоду протекало анодное растворение алюминия, имеющее характер «язвенной» коррозии.

Таким образом, очевидно, что при подаче на электрохимическую систему внешнего электриче-

ского потенциала электродные процессы могут протекать даже на металлических деталях, не находящихся в непосредственном контакте с электродами. Это позволяет объяснить механизм протекания ряда коррозионных процессов.

С целью выявления влияния на протекание электрохимических процессов природы металла электродов были проведены аналогичные эксперименты не на сплавах меди и алюминия, а на чистых металлах. В этих условиях алюминиевый анод разрушается более интенсивно, чем анод из сплава АД-31. Медный же анод, наоборот, разрушается в меньшей степени по сравнению с латунным. В том случае, когда алюминий – катод, разрушение его в образующейся в прикатодном пространстве щелочной среде происходит практически с той же скоростью, что и катода из сплава АД-31.

Обращает на себя внимание резкое различие изменения массы алюминиевого образца, не контактирующего с электродами («обр» на рисунке 5) в случае, когда анодом является алюминий или медь. В первом случае убыль массы на порядок больше, чем во втором. Это можно объяснить тем, что в случае алюминиевого катода анодный участок алюминиевого образца, обозначенного «обр» на схеме рисунка 5, находится напротив алюминиевого же катода, на котором, как описано выше, протекает растворение алюминия в щелочной среде, образующейся в процессе электролиза. Ионы Al^{3+} , переходящие в раствор, вызывают явление концентрационной поляризации, затрудняющее переход в раствор одноименных ионов из образца «обр». В том случае, когда анод – медь, напротив анодной части образца «обр» находится медный электрод, явление концентрационной поляризации отсутствует и, кроме того, дополнительное значение может иметь разность электродных потенциалов меди и алюминия.

При проведении электролиза, если латунь (или медь) выступала в качестве анода, на алюминиевом катоде формировалось ярко выраженное медное покрытие, которое было заметно на алюминиевом электроде даже в том случае, когда латунь выступала в качестве катода. Очевидно процесс электролиза в случае, когда электрод выполнен не из чистого металла, а представляет собой сплав, носит более сложный характер, в сравнении с тем, каким представляет его теория. Данный вопрос требует дополнительного изучения.

Водопроводная вода содержит соли жесткости. Ионы кальция и магния, обуславливающие жест-

кость воды, могут влиять на характер протекающих при электролизе процессов, поэтому были выполнены эксперименты с электролитом, не содержащим этих солей. На дистиллированной воде при данных значениях напряжения (100 В) электролиз не происходит. Поэтому в качестве электролита был использован водный раствор хлористого калия. Тем не менее характер электродных процессов аналогичен тем, которые имеют место при использовании водопроводной воды. Однако интенсивность их протекания гораздо выше.

Выводы. При подаче электрического потенциала на электрохимическую систему, включающую медный и алюминиевый сплавы, алюминиевый сплав разрушается даже в том случае, если на него поступает потенциал отрицательного знака от внешнего источника напряжения, то есть если в электрохимической системе он является катодом. Даже при отсутствии непосредственного контакта с металлическими частями электрохимической системы, на которые поступает потенциал (то есть электрический контакт осуществляется только через электролит), на алюминиевом сплаве протекают электродные процессы, приводящие к его разрушению. Заметное разрушение алюминиевых и латунных частей электрохимической системы наблюдается в течение определенного времени после отключения источника напряжения. Протекание электролиза при подаче электрического потенциала на электрохимическую систему, включающую латунные электроды, приводит к осаждению медного покрытия на алюминиевых частях системы. При этом на отдельных частях алюминиевых электродов медь может осаждаться даже в том случае, если латунь в этой системе является катодом. Наличие в электролите солей жесткости существенно не изменяет характер протекающих в данном случае электродных процессов.

Список литературы

- 1 Герасименко, А. А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин оборудования и сооружений : справ. / А. А. Герасименко. – М. : Машиностроение, 1987. – Т. 1. – 11 с.
- 2 Шлугер, М. А. Коррозия и защита металлов / М. А. Шлугер, Ф. Ф. Ажогин, В. А. Ефимов. – М. : Металлургия, 1981. – 216 с.
- 3 Розенфельд, И. Л. Атмосферная коррозия металлов / И. Л. Розенфельд. – М. : АН СССР, 1960. – 73 с.
- 4 Улиг, Г. Г. Коррозия и борьба с ней / Г. Г. Улиг, Р. У. Риви. – Л. : Химия, 1989. – 456 с.

Получено 20.02.2009

A. S. Neverov, I. V. Prichodko, Y. A. Vorobjov. Influence of external electric potential on kinetics contact corrosion in system aluminium – copper – electrolit.

Influence of external electric potential on intensity of course of electrode reactions is investigated. Destruction of metal alloys in process electrolysis, interfering integrity of a surface of metal owing to selective corrosion is investigated.