

УДК 669.0

Н. А. АМИРХАНОВА, Р. Р. ХАЙДАРОВ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С КЗ И УМЗ СТРУКТУРОЙ

Исследовались алюминиевые сплавы 1420, 1421, 5083 с КЗ и УМЗ структурами полученные методом РКУП. Снимались поляризационные кривые для установления лимитирующей стадии высокоскоростного анодного растворения алюминиевых сплавов с КЗ и УМЗ, структурой температурно-кинестическим методом С. В. Горбачева. Установлено, что при высокоскоростном растворении лимитирующей является электрохимическая стадия, так как эффективная энергия активации в активной и анодно-анионной области составляет более 20 кДж/моль. УМЗ; КЗ; алюминиевый сплав; высокоскоростное анодное растворение; поляризационная кривая; лимитирующая стадия

Процесс анодного растворения металлов протекающий на границе раздела фаз «тело–раствор», является типично гетерогенным процессом, состоящим из ряда последовательных стадий.

Целью исследований являлось установление лимитирующей стадии, позволяющей определить не только механизм высокоскоростного анодного растворения, но и дающей возможность сознательно управлять этим процессом с целью его интенсификации.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования по кинетике анодного поведения алюминиевых сплавов в растворах нейтральных солей для определения механизмов их растворения и выявления лимитирующей стадии проводились с использованием вращающегося дискового электрода и электрохимической трехэлектродной ячейки с водяной рубашкой, изготовленной из молибденового стекла. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод ( $\phi = 0,256$  В).

Электроды из алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083 с КЗ и УМЗ структурами, полученные методом РКУП [1], предварительно перед каждым электрохимическим измерением зачищались наждачной бумагой с уменьшением степени зернистости, полировались алмазной пастой до блеска, обезжиривались. Вращение электрода осуществлялось с помощью синхронного электродвигателя со скоростью 1000 об./мин.

Температурно-кинетическим методом снимались поляризационные кривые в трех электролитах разной природы: 8%NaCl, 9%NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 14%NaNO<sub>3</sub>, но одинаковой электропроводности ( $\chi = 1000$  Ом·см<sup>-1</sup>) при трех различных температурах электролита 30, 40, 50°С со скоростью наложения потенциала  $5 \cdot 10^{-2}$  В/с на потенциостате ПИ-50-1.1. Строились кривые логарифма плотности тока от потенциала [2]. По данным поляризационных кривых рассчитывалась эффективная энергия активации по методу С. В. Горбачева [3].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1–3 представлены поляризационные потенциодинамические кривые в вышеуказанных электролитах для алюминиевого сплава 1421 с КЗ и УМЗ структурой.

Как видно из рис. 1, ионизация алюминиевого сплава 1421 как с КЗ, так и с УМЗ структурой протекает в области активного анодного растворения. На рис. 2, 3 показано, что ионизация алюминиевого сплава происходит лишь в анодно-анионной области при потенциале положительнее 1,7 В. Как видно из рисунков, с повышением температуры происходит закономерное увеличение плотностей поляризующих токов. После РКУП прессования алюминиевых сплавов плотности поляризующих токов для сплавов с УМЗ структурой значительно выше, чем плотности поляризующих токов для сплавов с КЗ структурой [4]. В области активного анодного растворения (рис. 1) при одних и тех же потенциалах с повышением температуры, алюми-

ниевые сплавы с УМЗ структурой ионизируются с более высокими плотностями тока. В анодно-анионной области (рис. 2, 3), также наблюдается с повышением температуры электролита для алюминиевого сплава с УМЗ структурой повышение плотности тока, вследствие изменения дефектности пассивирующих пленок, особенно при подтравливании пассивирующих пленок в электролите на основе 9%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

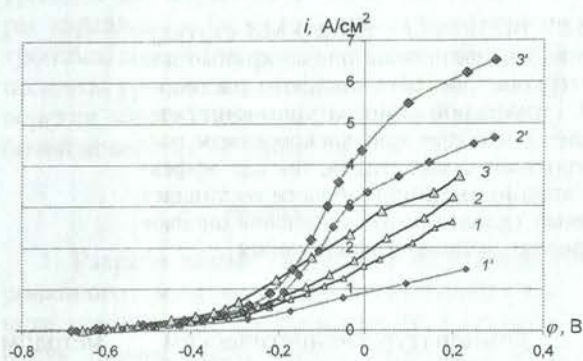


Рис. 1. Поляризационные потенциодинамические кривые при различных температурах для алюминиевого сплава 1421 в электролите на основе 8%  $\text{NaCl}$  (1, 1' — 30°C; 2, 2' — 40°C; 3, 3' — 50°C (◆ — УМЗ структура; Δ — КЗ структура))

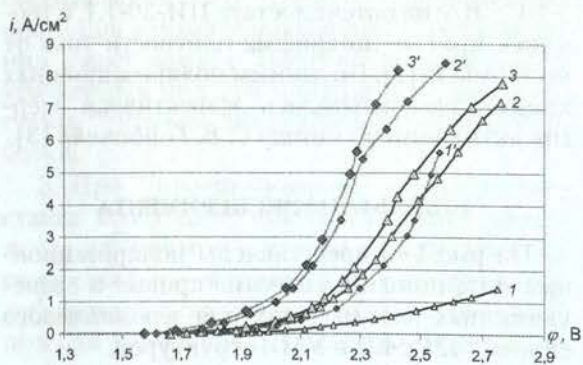


Рис. 2. Поляризационные потенциодинамические кривые при различных температурах для алюминиевого сплава 1421 в электролите на основе 9%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (1, 1' — 30°C; 2, 2' — 40°C; 3, 3' — 50°C (◆ — УМЗ структура; Δ — КЗ структура))

Для суждения о кинетической стадии процесса определялись значения эффективной энергии активации. На поляризационных кривых при потенциале 0,0 В для электролита на основе 8%  $\text{NaCl}$  и отвечающей области активного анодного растворения определялись плотности поляризующего тока при трех температурах электролита (30°C, 40°C, 50°C) и температурно-кинетическим методом Горбачева вычислялась эффективная энергия активации ( $E_a$ ) для алюминиевых сплавов с КЗ и

УМЗ структурами. В электролитах на основе 14%  $\text{NaNO}_3$  и 9%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  для оценки эффективной энергии активации был выбран потенциал 2,1 В который отвечает области анодно-анионного растворения.

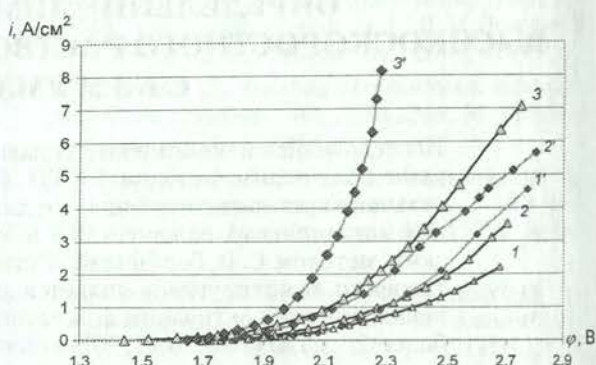


Рис. 3. Поляризационные потенциодинамические кривые при различных температурах для алюминиевого сплава 1421 в электролите на основе 14%  $\text{NaNO}_3$  (1, 1' — 30°C; 2, 2' — 40°C; 3, 3' — 50°C (◆ — УМЗ структура; Δ — КЗ структура))

На рис. 4–6 приведены гистограммы значений эффективной энергии активации для алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083.

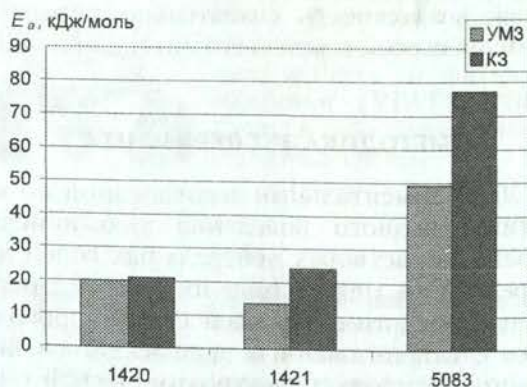


Рис. 4. Эффективные энергии активации  $E_a$  для алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083 с КЗ и УМЗ структурами при поляризации в растворе 8%  $\text{NaCl}$  при  $\phi = 0,0$  В

Как видно из рис. 4, при ионизации алюминиевого сплава в активной анодной области для всех трех сплавов обнаружена общая закономерность: сплавы с КЗ структурой ионизируются при большей эффективной энергии активации, чем сплавы с УМЗ структурой. Более низкие значения эффективной энергии активации обусловлены тем, что поверхность сплава в результате адсорбции хлорид

ионов на дефектах структуры, которых значительно больше в УМЗ состоянии ионизируется с меньшими энергетическими затратами, чем сплав с КЗ структурой, где количество дефектов на порядок меньше. С увеличением количества легирующих компонентов в сплаве 1421 и особенно сплаве 5083 активное анодное растворение происходит с большими энергетическими затратами особенно для КЗ структур, так для алюминиевого сплава 1420 эффективная энергия активации составляет 20,9 кДж/моль, для алюминиевого сплава 1421  $E_a = 24,1$  кДж/моль, для сплава 5083  $E_a = 77$  кДж/моль.

В целом, сопоставляя величины эффективной энергии активации при ионизации сплава в 8% NaCl, вычисленные температурно-кинетическим методом, можно установить, что лимитирующей стадией является электрохимическая.

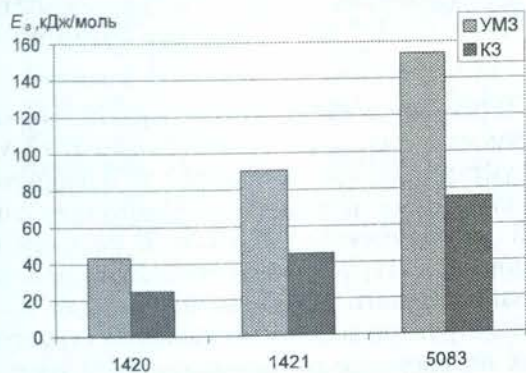


Рис. 5. Эффективные энергии активации  $E_a$  алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083 с КЗ и УМЗ структурами при поляризации в растворе 14%  $\text{NaNO}_3$  при  $\phi = 2,1$  В

Рассмотрим влияние природы электролита нитрата натрия (рис. 5) на высокоскоростное растворение алюминиевых сплавов в КЗ и УМЗ состояниях. При потенциалах порядка двух вольт, все три алюминиевых сплава ионизируются в анодно-анионной области, при этом сплавы с УМЗ структурой ионизируются при значениях эффективной энергии активации практически в 2 раза большей, чем эффективная энергия активации для алюминиевых сплавов с КЗ структурой. Повышенные значения энергии активации для алюминиевых сплавов с УМЗ структурой обусловлены, очевидно, тем, что пассивирующая пленка имеет адсорбционный характер. Пленка, образованная в области пассивации, вследствие адсорбции гидроксил ионов, на дефектах которых значительно больше УМЗ структуры, является более совершенной, что затрудняет диффузионные процессы к поверхностно-

му слою. Чем больше легирующих компонентов в сплаве (сплавы 1421, 5083), тем более совершенна пассивирующая пленка, поэтому сопротивление к процессам диффузии в поверхностном слое увеличивается.

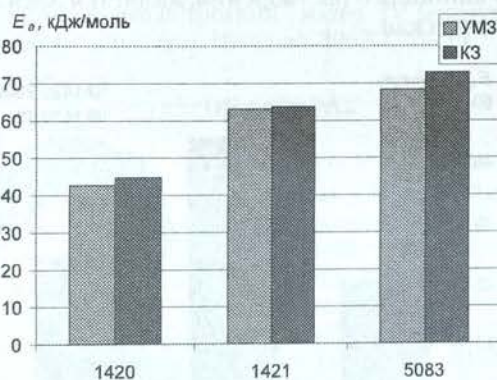


Рис. 6. Эффективные энергии активации  $E_a$  алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083 с КЗ и УМЗ структурой при поляризации в растворе 9%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $\phi = 2,1$  В

Несколько отличная картина наблюдается при поляризации в электролите на основе 9%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , который способствует в результате гидролиза понижению значения pH раствора, что приводит к уменьшению толщины пассивирующего слоя и нарушения ее сплошности за счет химического подтравливания. При поляризации алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083 влияние структуры сплавов, связанное с различием концентрации дефектов структуры и величины протяженности зерен, а также границ зерен, сказывается в меньшей степени, так как ионизация идет преимущественно в анодно-анионной области, поэтому эффективная энергия активации почти в 2 раза больше, чем в 8% NaCl. Вследствие закисления, обусловленного гидролизом, 9%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , поверхностно-пассивирующая пленка как для сплавов с УМЗ, так и для сплавов с КЗ структурой, очевидно, имеет соизмеримое количество пор, так как эффективная энергия активации для всех трех сплавов как в КЗ, так и УМЗ состоянии соизмерима. В алюминиевом сплаве 1420, где содержится наименьшее количество легирующих компонентов, пассивирующая пленка менее совершенна, поэтому эффективная энергия активации по значениям значительно ниже, чем для сплавов 1421 и 5083.

Таким образом, при использовании раствора 9%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  различие высокоскоростного растворения алюминиевых сплавов с КЗ и УМЗ структурой при потенциале порядка 2В почти не сказывается на кинетике высокоскоростного растворения.

Полученные значения эффективной энергии активации как для КЗ, так и для УМЗ структуры свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией, несмотря на разный механизм активного анодного растворения и анодно-анионного растворения, является электрохимическая.

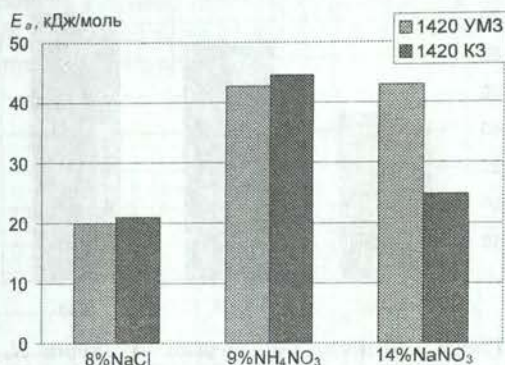


Рис. 7. Значения эффективной энергии активации  $E_a$  алюминиевого сплава 1420 с КЗ и УМЗ структурой в электролитах с одинаковой удельной электропроводностью ( $\chi = 1000 \text{ Ом} \times \text{см}^{-1}$ ) при  $\phi = 2,1 \text{ В}$  для 14% NaNO<sub>3</sub> и 9% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;  $\phi = 0,0 \text{ В}$  для 8% NaCl

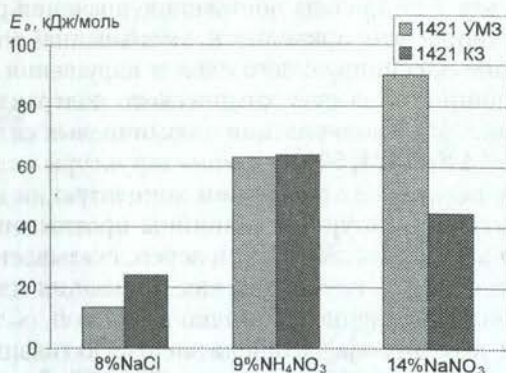


Рис. 8. Значения эффективной энергии активации  $E_a$  алюминиевого сплава 1421 с КЗ и УМЗ структурой в электролитах с одинаковой удельной электропроводностью ( $\chi = 1000 \text{ Ом} \times \text{см}^{-1}$ ) при  $\phi = 2,1 \text{ В}$  для 14% NaNO<sub>3</sub> и 9% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;  $\phi = 0 \text{ В}$  для 8% NaCl

Как видно из рис. 7, значения эффективной энергии активации для алюминиевого сплава 1420 невелики по значениям и свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией высокоскоростного растворения как в растворах хлорида натрия, так и в растворах на основе NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ионов, является электрохимическая стадия, хотя механизм высокоскоростного растворения в хлоридах и в нитратах резко отличен.

Энергетические затруднения в активной и анодно-анионной областях во многом связаны с наличием дефектов структуры, при ис-

пользовании электролита на основе хлорида натрия поверхность свободна от оксидных пленок, практически не окислена, а в анодно-анионной области лимитирующая стадия зависит от дефектности барьерного слоя.

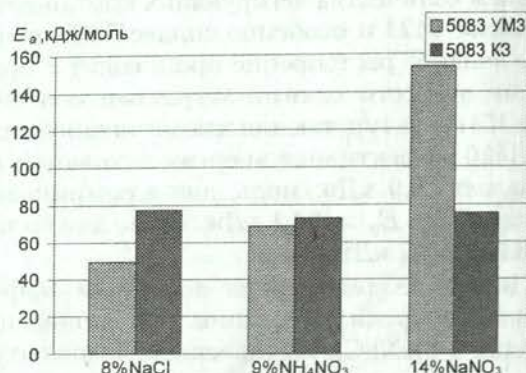


Рис. 9. Значения эффективной энергии активации  $E_a$  алюминиевого сплава 5083 с КЗ и УМЗ структурой в электролитах с одинаковой удельной электропроводностью ( $\chi = 1000 \text{ Ом} \times \text{см}^{-1}$ ) при  $\phi = 2,1 \text{ В}$  для 14% NaNO<sub>3</sub> и 9% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>;  $\phi = 0 \text{ В}$  для 8% NaCl

В растворах нитратов барьерный слой оксидов является более совершенным для УМЗ структур, так как все дефекты блокируются гидроксил ионами с образованием ровной пассивирующей пленки. В растворе на основе 9% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> эффективная энергия активации практически соизмерима для КЗ и УМЗ структур вследствие больших структурных несовершенств пассивирующей пленки, за счет закисления электролита в результате гидролиза.

Совокупность данных при исследовании влияния температуры на ход потенциостатических и потенциодинамических поляризационных кривых для разных алюминиевых сплавов в широком диапазоне потенциалов в растворах различных электролитов позволяет сделать следующие выводы.

Процесс активного анодного растворения в растворах на основе хлорида натрия происходит при отрицательных значениях электродных потенциалов с меньшими кинетическими затруднениями. Лимитирующей стадией согласно значениям эффективной энергии активации является электрохимическая.

В связи с увеличением количества дефектов для алюминиевых сплавов с УМЗ структурой, данные сплавы ионизируются при меньших значениях эффективной энергии активации, чем в пассивирующих электролитах.

В области анодно-анионной активации при поляризации сплава в растворах 14% NaNO<sub>3</sub> и 9% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> одинаковой элек-

тропроводности выявлено, что сплавы с УМЗ структурой покрываются менее дефектной равномерной пассивирующей пленкой, наличие которой обуславливает сдерживание процесса высокоскоростного растворения.

Показано, что при поляризации алюминиевого сплава в растворе 9%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  поверхностный барьерный слой имеет более дефектную структуру вследствие подкисления прианодного слоя, поэтому эффективная энергия активации для КЗ и УМЗ структур является соизмеримой.

Установлено, что при ионизации сплавов в растворах как нитратов натрия, так и нитратов аммония лимитирующей стадией является электрохимическая.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Валиев, Р. З.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. М.: Логос, 2000. 272 с.
2. **Акимов, Г. В.** Основы учения о коррозии и защите металлов / Г. В. Акимов. М.: Металлургия, 1946. 463 с.
3. **Атанасянц, А. Г.** Электрохимическое изготовление деталей атомных реакторов / А. Г. Атанасянц. М.: Энергоатомиздат, 1987. 4 с.

4. **Амирханова, Н. А.** Исследование влияния интенсивных пластических деформаций на высокоскоростное анодное растворение различных материалов / Н. А. Амирханова, А. Г. Баянов, Е. Ю. Черняева, С. Л. Адашева // Современные электрохимические технологии в машиностроении: матер. IV междунар. науч.-практ. сем. Ижевск, 2003. С. 5–15.

#### ОБ АВТОРАХ



**Амирханова Наиля Анваровна**, проф., зав. каф. общей химии. Дипл. химик (КГУ, 1962). Канд. хим. наук, д-р техн. наук по технологии электрохимических производств (защ. М., ВИАМ, 1985). Иссл. в обл. электрохимической обработки.



**Хайдаров Раушан Ралитович**, асс. той же каф. Дипл. химик, преп. химии (БГУ, 2002). Готовит дис. по изучению коррозион. и электрохим. поведения ультрамелкозерн. сплавов алюминия.