

Д.С. СИДОРЕНКО, асп., НТУ "ХПИ",
Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, д-р техн. наук, доц., НТУ "ХПИ",
Н.С. ОПАЛЕВА, канд. хим. наук, ст. научн. сотр., ХНУ,
В.Д. КАЛУГИН, д-р хім. наук, проф., ХНУ, Харьков

КОРРОЗИОННО–ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ В ВОДНО–НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Впервые представлены результаты скорости коррозионно-электрохимического растворения (V) сплавов алюминия (АД-0, АМЦ) в растворах с различным рН, в условиях гидродинамического переноса реагентов и продуктов в межфазном слое металл – раствор. Установлено влияние активаторов, окислителей, индифферентных электролитов, поверхностно-активных веществ (спиртов) на характер изменения скорости растворения сплавов в широком диапазоне рН.

Ключевые слова: АД-0, АМЦ, коррозионно-электрохимическое растворение; активаторы, окислители, диаграмма $V - \text{pH}$.

Введение. В настоящее время недостаточно исследовано растворение алюминия и его сплавов под влиянием спиртов, обладающих активационными, окислительными, поверхностно-активными и другими важными физико-химическими свойствами, вызывающих эффекты влияния состава раствора на скорость растворения металла. Принципиально новые результаты кинетики растворения сплавов алюминия, могут быть получены в условиях гидродинамического массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое. Гидродинамический режим массопереноса наиболее достоверно количественно имитирует транспорт реагентов и продуктов реакции металла в жидкой среде в технологических трубопроводах, теплообменных аппаратах и химические процессы взаимодействия компонентов среды с материалом транспортного канала [1 – 3].

Целью исследований являлось установление закономерностей растворения сплавов алюминия в условиях интенсивного массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое в широком диапазоне рН растворов.

Задачи исследования:

1) исследовать влияние состава растворов (рН, концентрации активаторов, окислителей, ПАВ – спиртов) на скорость растворения сплавов алюми-

© Д.С. Сидоренко, Г.Г. Тульский, Н.С. Опалева, В.Д. Калугин, 2014

ния (V) при различных скоростях вращения образца (ω);

2) установить специфику влияния природы компонентов растворов на характер растворения сплавов алюминия в условиях интенсивного массопереноса в межфазном слое;

3) сформулировать представления о механизме реакции на границе металл–раствор в условиях гидродинамического режима в широком диапазоне рН растворов.

Методика эксперимента. Для гравиметрических исследований растворения сплавов алюминия использовали цилиндрические образцы с размерами (мм): $d = 8,0$; $l = 110,0$. Образцы готовили по методике [4]. Образцы погружали в рабочие растворы при заданной скорости вращения ($\omega = 0 \dots 1500$ об/мин). Использовались реактивы квалификации "чда" и "х.ч.". рН измеряли с помощью рН-150 МК с электродом ЭСК-10603.

Результаты исследований. В растворах H_2SO_4 (0,1; 1,0; 3,0 М) с разделным добавлением в эти растворы солей $NaCl$, $Pb(Ac)_2$, $CuSO_4$, в всем интервале ω не установлено коррозии АД-0 и АМЦ. Однако, в растворах комбинированного состава (H_3O^+ , активатор – Cl^- , Pb^{2+} , Cu^{2+} , окислитель – $S_2O_8^{2-}$) наблюдается интенсивная коррозия сплавов. В этих условиях процесс растворения вероятно реализуется через окисление алюминиевой основы (или растворение оксида Al_2O_3) – до образования растворимой соли $Al_2(SO_4)_3$, и восстановление Pb^{2+} и Cu^{2+} до Pb^0 и Cu^0 , соответственно.

В растворах $NaOH$ (0,1; 1,0; 3,0 М) с добавками $NaCl$, $Na_2S_2O_8$, $NaAc$ ионизация АД-0 и АМЦ осуществляется в широком интервале значений ω , что можно объяснить ускорением процесса комплексообразования растворимых $[Al(OH)_4]^-$. Характер $V - \omega$ зависимостей для всех концентраций $NaOH$ имеет незначительную тенденцию к снижению (после достижения некоторого максимума V в интервале $\omega = 100 \dots 300$ об/мин.). Что говорит о формировании плотной плёнки $Al_2O_3 \cdot (Al(OH)_3)$, которая стабилизирует процесс окисления металлической основы.

Более точное представление о коррозии сплавов в различных режимах можно составить по результатам анализа зависимостей $V - pH$ для АД-0 (рис. 1) и АМЦ (рис. 2), построенных для 46 растворов различной химической природы. Результаты исследований показывают, что только в присутствии активаторов и окислителей взаимодействия в межфазном слое растворения сплавов могут реализоваться при $pH < 7$. При $pH < 7$, в условиях перемешивания скорость растворения обеих сплавов возрастает в 10...30 раз.

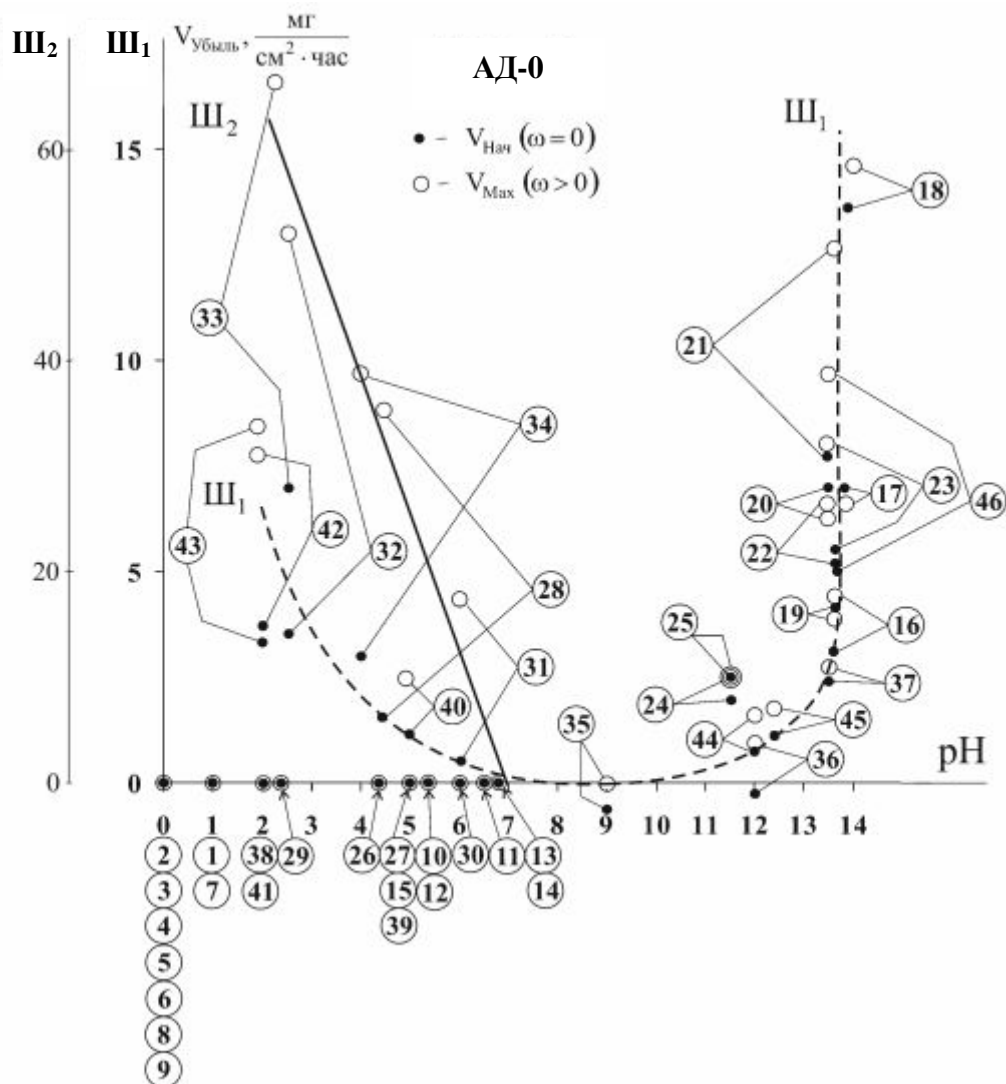


Рис. 1. Зависимости V – pH для АД–0 при перемешивании – ● и без – ○ для состава раствора (моль/л): 1 – 0,1 H_2SO_4 ; 2 – 1 H_2SO_4 ; 3 – 3 H_2SO_4 ; 4 – 1 H_2SO_4 , 0,05 $NaCl$; 5 – 1 H_2SO_4 , 0,5 $NaCl$; 6 – 1 H_2SO_4 , 0,5 Na_2SO_4 ; 7 – 0,1 HCl ; 8 – 1 HCl ; 9 – 3 HCl ; 10 – 2 $NaAc$, 0,341 $Pb(Ac)_2$; 11 – 0,025 $NaCl$, 2 $NaAc$; 12 – 0,025 $NaCl$, 2 $NaAc$, 0,341 $Pb(Ac)_2$; 13 – 0,025 $NaCl$, 0,05 $Na_2S_2O_8$, 2 $NaAc$; 14 – 0,025 $NaCl$, 0,005 $Na_2S_2O_8$, 2 $NaAc$, 0,341 $Pb(Ac)_2$; 15 – 0,005 $NaCl$, 0,005 $Na_2S_2O_8$, 2 $NaAc$, 0,341 $Pb(Ac)_2$; 16 – 0,3 $NaOH$; 17 – 1 $NaOH$; 18 – 3 $NaOH$; 19 – 2 $NaAc$, 1 $NaOH$; 20 – 0,025 $NaCl$, 1 $NaOH$; 21 – 0,025 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 1 $NaOH$; 22 – 1 $NaOH$, 0,03 Al_2O_3 ; 23 – 1 $NaOH$, 0,0072 Ta_2O_5 ; 24 – 1 $NaOH$, 8,4 $(CH_2OH)_2$; 25 – 0,1 $NaCl$, 1 $NaOH$, 8,4 $(CH_2OH)_2$; 26 – 0,05 $CuSO_4$; 27 – 0,1 $CuSO_4$; 28 – 0,05 $NaCl$, 0,05 $CuSO_4$; 29 – 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $CuSO_4$; 30 – 0,05 Cu_2SO_4 , 8,4 $(CH_2OH)_2$; 31 – 0,05 $NaCl$, 0,05 $CuSO_4$, 8,4 $(CH_2OH)_2$; 32 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $CuSO_4$; 33 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $CuSO_4$, 0,0072 Ta_2O_5 ; 34 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $CuSO_4$, 8,4 $(CH_2OH)_2$; 35 – 0,05 $CuSO_4$, 0,3 NH_4OH ; 36 – 0,05 $CuSO_4$, 0,6 NH_4OH ; 37 – 0,3 $NaOH$, 0,05 $CuSO_4$, 0,6 NH_4OH ; 38 – 0,255 H_2SO_4 , 0,05 $CuSO_4$; 39 – 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 40 – 0,05 $NaCl$, 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 41 – 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 42 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 43 – 0,05 $NaCl$, 0,1 $Na_2S_2O_8$, 0,0072 Ta_2O_5 , 0,05 $Cu(NO_3)_2$; 44 – 0,3 NH_4OH ; 45 – 0,6 NH_4OH ; 46 – 0,3 $NaOH$, 0,3 NH_4OH . Температура, °C: $25 \pm 0,5$.

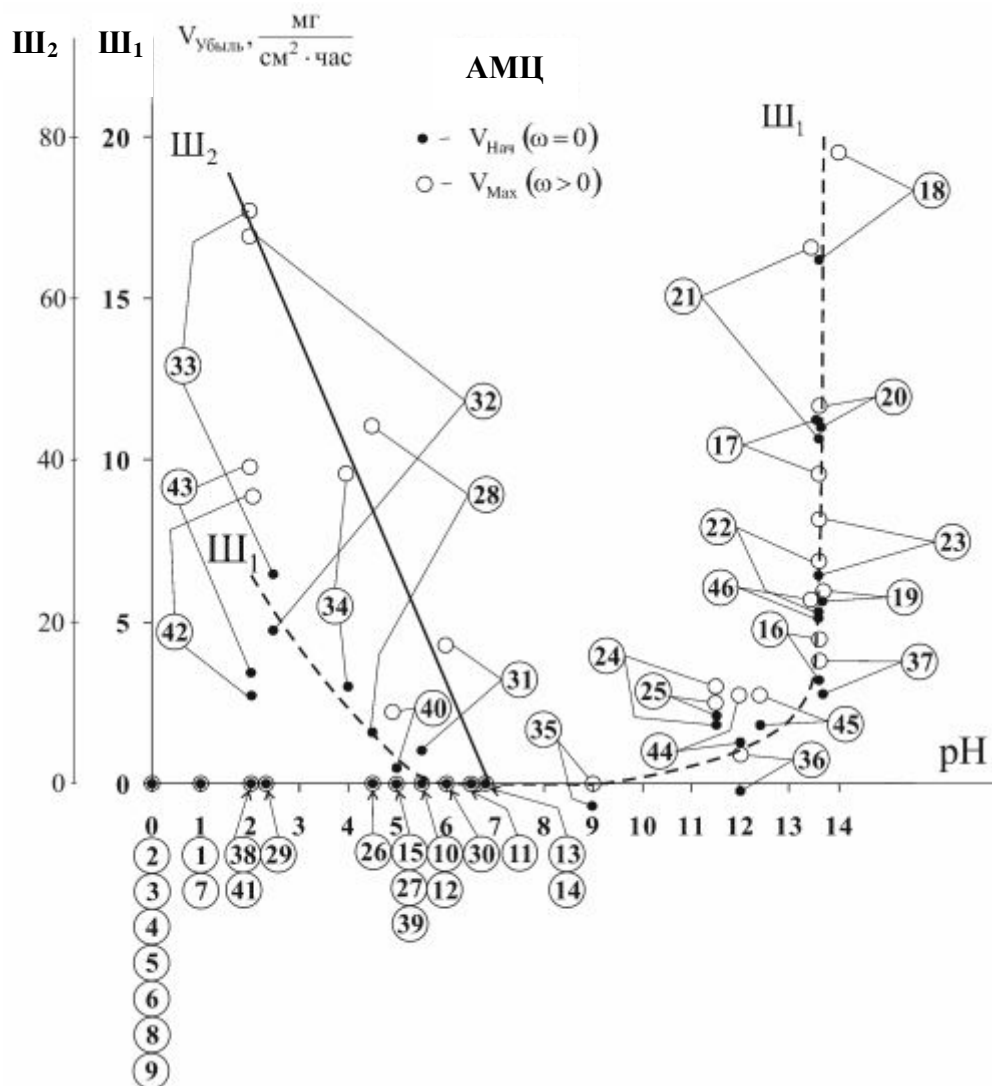


Рис. 2 – Зависимости V – pH для АМЦ при перемешивании – ● и без – ○. Составы растворов приведены на рис. 1. Температура, °С: $25 \pm 0,5$.

Поэтому для кислых сред на рис. 1 и 2 потребовалась вторая, более грубая шкала pH – Ш₂, чтобы на едином графике V – pH показать эффекты гидродинамического массопереноса в активированных (за счёт введения в растворы добавок активаторов и окислителей) средах.

Анализ зависимостей V – pH при более высоких pH показал, что эффектов интенсификации растворения сплавов не наблюдается в области pH щелочных сред. Результаты обработки данных для обоих сплавов свидетельствуют, что в области pH 7...14 увеличение скорости растворения сплавов в гидродинамическом режиме происходит всего лишь в 0,75 – 2,0 раза (для АД-0) и в 0,70 – 2,33 раза (для АМЦ).

Представленные результаты исследования химического растворения сплавов алюминия в кислых и щелочных средах с добавками активаторов,

окислителей, поверхностно-активных веществ свидетельствуют о различных механизмах процессов в областях $\text{pH} < 7$ и $\text{pH} > 7$.

Показано, что в растворах кислот, в силу пассивационных явлений, растворение оказывается невозможным даже в присутствии высокоэффективных активаторов и сильных окислителей. И только в растворах с добавками солей более электроположительных металлов (Cu^{2+}), в присутствии активирующих и окислительных компонент (Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) оказывается возможным осуществление процесса растворения алюминиевых сплавов, который контролируется диффузией компонент в реакционную зону и поэтому существенно (в 10...30 раз) ускоряется в условиях гидродинамического режима.

В щелочных средах процесс растворения сплавов алюминия протекает по механизму комплексообразования хорошо растворимых гидроксокомплексов алюминия. По-видимому, этот процесс контролируется константой комплексообразования, которая не зависит (или незначительно зависит) от диффузионного массопереноса компонент в зону реакции и отвода продуктов комплексообразования, поэтому в условиях гидродинамического массопереноса (при высоких значениях ω) скорость химического растворения возрастает незначительно (в 0,7...2,33 раза).

На основе данных экспериментов интегральные реакции в общем виде можно представить следующими зависимостями с соответствующими видами контроля:

- а) растворы с $\text{pH} 0...7$ – диффузионный контроль ($V_{(\omega > 0)}/V_{(\omega = 0)} = 10...30$;
- б) растворы с $\text{pH} 7...14$ – кинетический контроль за счёт комплексообразования ($V_{(\omega > 0)}/V_{(\omega = 0)} = 0,70...2,33$).

Присутствие дополнительных компонент, катализирующих процессы растворения сплавов алюминия в указанных средах, значительно усложняет химическую природу образующихся продуктов взаимодействия.

Выводы:

1. Впервые представлены результаты коррозионно-электрохимического поведения сплавов алюминия (АД-0, АМЦ), в растворах в широком диапазоне pH с добавками ионно-молекулярной природы, полученные методом гравиметрии в условиях гидродинамического переноса реагентов и продуктов на межфазной границе металл – раствор.

2. Установлено влияние активаторов, окислителей, индифферентных электролитов, поверхностно-активных веществ (спирты) на характер измене-

ния скорости растворения ($V_{\text{раст}}$) сплавов алюминия в широком диапазоне рН. Установлены эффекты значительного ускорения растворения сплавов (в 10...30 раз) в области кислых растворов различной природы в условиях гидродинамического режима и малого влияния гидродинамики процесса на $V_{\text{раст}}$ (в 0,7...2,33 раза) в области щелочных растворов. Высказано предположение о природе этих эффектов, основанное на диффузионном торможении реакции растворения в кислых средах и контроле процесса в щелочных растворах за счёт комплексообразования.

3. Полученные результаты химического растворения сплавов алюминия предложено использовать при мониторинге коррозионной стойкости химической и транспортной аппаратуры, функционирующей в условиях гидродинамического режима.

Список литературы: 1. *Revie R.W. Uhlig's Corrosion Handbook // R.W. Revie.* – New-York: John Wiley Sons Inc., 2011. – 1320 p. 2. *Лукащук Т.С.* Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия / *Т.С. Лукащук, В.И. Ларин // Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна.* – 2009. – Вип. 17 (40). – С. 253 – 258. 3. *Opaleva N.S.* / Effects of Influence of Composition of Solusion on Corrosion and Electrochemical Dissolution of Alloys of Aluminium and Iron in the Hydrodynamic Mode / [*N.S. Opaleva, D.S. Sidorenko, G.G. Tulskiy et all*] // *Modern Problems of Physical Chemistry: VI Inter. Conf., 9-12 sep. 2013 y.: conf. proceeding.* – Donetsk, 2013. – P. 181 – 182. 4. *Бешенцева О.А.* Фізико-хімічні закономірності кінетики процесів хімічного відновлення олова, міді, свинцю з водних розчинів в умовах гідродинамічного режиму: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук. – Х., 2007. – 17 с.

References: 1. *Revie R.W. Uhlig's Corrosion Handbook // R.W. Revie.* – New-York: John Wiley Sons Inc., 2011. – 1320 p. 2. *Lukaschuk T.S.* Corrosion behavior of aluminum and its alloys in solutions of sodium hydroxide / *T.S. Lukaschuk, V.I. Larin // Vestnik of KhNU.* – 2009. – Vol. 17 (40). – P. 253 – 258. 3. *Opaleva N.S.* / Effects of Influence of Composition of Solusion on Corrosion and Electrochemical Dissolution of Alloys of Aluminium and Iron in the Hydrodynamic Mode / [*N.S. Opaleva, D.S. Sidorenko, G.G. Tulskiy et all*] // *Modern Problems of Physical Chemistry: VI Inter. Conf., 9-12 sep. 2013 y.: conf. proceeding.* – Donetsk, 2013. – P. 181 – 182. 4. *Beshentceva O.A.* Physical and chemical laws of kinetics processes chemical reduction of tin, copper, lead from aqueous solutions in terms of the hydrodynamic regime: author. dyser. for obtaining sciences degree in chemical sciences. – Kharkiv, 2007. – 17 p.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 20.07.14

УДК 541.138

Корозійно-електрохімічне розчинення у водно-неводних розчинах сплавів алюмінію у гідродинамічного режиму / *Д.С. СИДОРЕНКО, Г.Г. ТУЛЬСКИЙ, Н.С. ОПАЛЕВА, В.Д. КАЛУГИН // Вісник НТУ «ХПІ».* – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 171 – 177. – Бібліогр.: 4 назв.

Вперше визначено швидкість корозійно-електрохімічного розчинення (V) сплавів алюмінію (АД-0, АМЦ) в розчинах з різним рН, в умовах гідродинамічного перенесення реагентів і продуктів у міжфазному шарі метал – розчин. Встановлено вплив активаторів, окислювачів, індиферентних електролітів, поверхнево-активних речовин (спиртів) на характер зміни швидкості розчинення сплавів в широкому діапазоні рН.

Ключові слова: АД-0, АМЦ, корозійно-електрохімічне розчинення; активатори, окислювачі, діаграма V-рН.

UDC 541.138

Corrosion-electrochemical dissolution in water-nonaqueous solutions aluminum alloys in the hydrodynamic mode / *D.S. SIDORENKO, G.G. TULSKIY, N.S. OPALEVA, V.D. KALUGIN* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 171 – 177. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

First presented electrochemical corrosion rate of dissolution (V) aluminum alloy (АД-0, АМЦ) in solutions of different pH, the hydrodynamic conditions in the transport of reactants and products in the interfacial layer of the metal – solution. The influence of activators, oxidants, supporting electrolytes, surfactants (alcohol) on the nature of the change rate of dissolution of alloys in a wide range of pH. The possibility of using the results of monitoring the corrosion resistance of chemical equipment functioning in the conditions of the hydrodynamic regime.

Keywords: АД-0, АМЦ, corrosion-electrochemical dissolution; activators, oxidizers, chart V-pH.