

4. Матыс, В.Г. Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных на цинке в молибдатно-фосфатном и молибдатно-ванадатном растворах // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2019. № 1. Р. 90–102.

УДК 621.357

В.Д. Калугин¹, проф., д-р хим. наук,
М.В. Кустов¹, доц., к-т техн. наук,
В.В. Тютюник¹, с.н.с., д-р техн. наук,
Ю.И. Редькин¹, Л.Н. Пивень¹,
О.В. Сидоренко², доц., к-т техн. наук
НУГЗ Украины, Харьков,
²ХНПУ им. Г.С. Сковороды, Харьков

КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОГО МАССОПЕРЕНОСА

Коррозионные процессы традиционно изучаются в условиях конвективного массопереноса [1]. Ранее нами установлены эффекты значительного снижения скорости химического восстановления металлов и проведен анализ изменения кинетических и энергетических факторов электрохимических процессов в условиях гидродинамического массопереноса [2], поэтому представило интерес исследовать особенности процессов коррозии сплавов алюминия в различных режимах массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое.

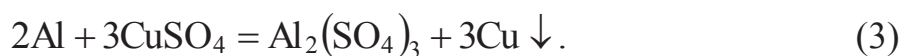
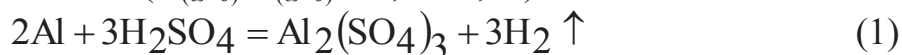
Принципиально новые результаты кинетики коррозионно-электрохимического растворения сплавов алюминия в растворах различной природы и технологических параметров процесса получены в условиях конвективного и гидродинамического массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое. Гидродинамический режим массопереноса наиболее достоверно количественно характеризует транспорт реагентов и продуктов коррозии металла в жидкой среде в транспортных каналах, обеспечивающих подачу растворов тушения, и химические процессы взаимодействия компонентов среды с материалом транспортного канала. Целью исследований являлось установление закономерностей растворения сплавов алюминия в условиях интенсивного

массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое в широком диапазоне рН, концентраций активаторов, окислителей, ингибиторов.

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

Представление о коррозии сплавов в различных режимах можно составить по результатам анализа зависимостей $V - \text{pH}$ для АД-0 (рис. 1) и АМЦ, построенных для 46 растворов различной химической природы. Результаты исследований показывают, что в конвективном режиме только в присутствии активаторов и окислителей химические взаимодействия в межфазном слое реализуются при растворении сплавов при $\text{pH} < 7$. При $\text{pH} < 7$, в условиях перемешивания скорость растворения обеих сплавов возрастает в $10 \approx 30$ раз.

Анализ зависимостей $V - \text{pH}$ при более высоких рН показал, что эффектов интенсификации растворения сплавов не наблюдается в области рН щелочных сред: в области рН $7 \div 14$ 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). Интегральные реакции (1-3) в общем виде можно представить следующими зависимостями с соответствующими видами контроля: а) растворы с рН $0 \div 7$ – диффузионный контроль ($V_{(\omega>0)}/V_{(\omega=0)} = 10 \div 30$; б) растворы с рН $7 \div 14$ – кинетический контроль за счёт комплексообразования ($V_{(\omega>0)}/V_{(\omega=0)} = 0,70 \div 2,33$).



Из уравнений (1-3) следует, что скорость растворения Алюминия (V_{Al}) контролируется особенностями выделения осадков или газообразных продуктов на поверхности металла.

Предложенные механизмы использованы для объяснения характера кинетических кривых ($V_{\text{Al}} - \tau$) химического растворения Al-сплавов в растворах с различными окислителями (H_3O^+ , Cu^{2+}), различных температурах и режимах перемешивания.

Установлено, что в условиях повышенной температуры и интенсивного массопереноса в реакционную зону (гидродинамический режим) процессы формирования осадка

$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ и его последующего растворения ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$) ускоряются и в результате повторное образование осадка $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ наступает раньше, чем в перемешиваемых растворах.

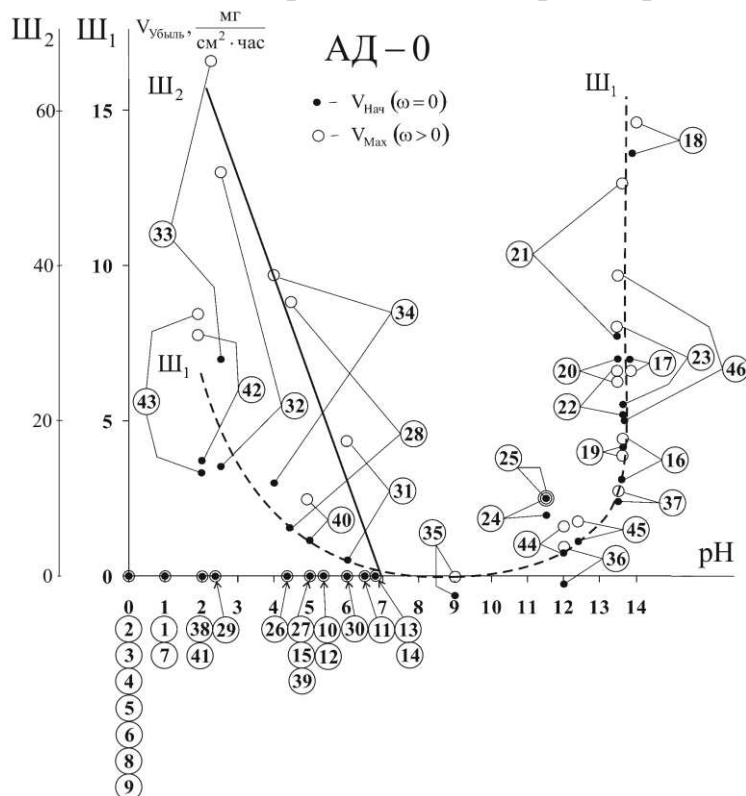


Рисунок 1 – Зависимости V – pH для АД–0 при перемешивании – \circ и без – \bullet для состава раствора (моль/л): 1 – 0,1 H_2SO_4 ; 2 – 1 H_2SO_4 ; 3 – 3 H_2SO_4 ; 4 – 1 H_2SO_4 , 0,05 NaCl ; 5 – 1 H_2SO_4 , 0,5 NaCl ; 6 – 1 H_2SO_4 , 0,5 Na_2SO_4 ; 7 – 0,1 HCl ; 8 – 1 HCl ; 9 – 3 HCl ; 10 – 2 NaAc , 0,341 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$; 11 – 0,025 NaCl , 2 NaAc ; 12 – 0,025 NaCl , 2 NaAc , 0,341 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$; 13 – 0,025 NaCl , 0,05 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 NaAc ; 14 – 0,025 NaCl , 0,005 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 NaAc , 0,341 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$; 15 – 0,005 NaCl , 0,005 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 NaAc , 0,341 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$; 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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1 NaOH ; 22 – 1 NaOH , 0,03 Al_2O_3 ; 23 – 1 NaOH , 0,0072 Ta_2O_5 ; 24 – 1 NaOH , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 25 – 0,1 NaCl , 1 NaOH , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 26 – 0,05 CuSO_4 ; 27 – 0,1 CuSO_4 ; 28 – 0,05 NaCl , 0,05 CuSO_4 ; 29 – 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 CuSO_4 ; 30 – 0,05 CuSO_4 , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 31 – 0,05 NaCl , 0,05 CuSO_4 , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 32 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 CuSO_4 ; 33 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 CuSO_4 , 0,0072 Ta_2O_5 ; 34 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 CuSO_4 , 8,4 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$; 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 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 40 – 0,05 NaCl , 0,05 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 41 – 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 42 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,05 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 43 – 0,05 NaCl , 0,1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 0,0072 Ta_2O_5 , 0,05 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$; 44 – 0,3 NH_4OH ; 45 – 0,6 NH_4OH ; 46 – 0,3 NaOH , 0,3 NH_4OH . Температура, $^\circ\text{C}$: $25 \pm 0,5$.

В системе контактного обмена ($\text{Ox} - \text{Cu}^{2+}$ – , $\text{L} - \text{Cl}'$) в неперемешиваемых растворах при 18°C появляется максимум, а затем – спад и последующая стабилизация ($V_{\text{Al}} - \tau$) – зависимости, а с повышением $[\text{Ox}]$ – выход на максимум V_{Al} с предварительным плато. В перемешиваемых растворах, при обеих температурах (14 и 18°C) наблюдается max на ($V_{\text{Al}} - \tau$) – кривых (в области $\tau = 5 - 12$ мин) с последующим плавным спадом на кинетических зависимостях. Предложено объяснение факта наличия максимумов на ($V_{\text{Al}} - \tau$) – кривых и последующего спада V_{Al} для случая гидродинамического режима для кислых и щелочных сред.

Установленный факт независимости спада V_{Al} от степени выработки Ox позволяет предположить, что в гидродинамическом режиме, по-видимому, окисление металла происходит по комбинированному механизму, в котором анионы Cl^- задействованы в активационно-окислительном процессе – с участием Cu^{2+} – ионов.

В результате выполнения экспериментальных исследований установлен достаточно сложный характер кинетических зависимостей процесса растворения Al в растворах с различными окислителями и лигандами, в условиях изменения технологических параметров процесса. Показано, что особенности кинетических зависимостей растворения Al в различных средах в зависимости от времени опыта, температуры и использования гидродинамического режима ($V_{\text{Al}} - \tau$, $V_{\text{Al}} - t$, $V_{\text{Al}} - \omega$) связаны с образованием межфазных слоев различной физико-химической природы, их последующим упрочнением или частичным или полным разрушением.

Установлено, что эти процессы во времени могут протекать периодически и полностью определяются условиями гидродинамического массопереноса реагентов и продуктов в межфазном слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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 Харьк. гос. ун-та. – № 242. – Харьков. – 1983. – С. 18 – 23.
2. Калугин В.Д., Бешенцева О.А. Анализ кинетических и энергетических факторов при восстановлении металлов в гидродинамическом режиме // Укр. хім. журнал. – Т.75. - №1-2. – 2009. – С.33-37.