

УДК 620.197.3

# Изучение коррозионного поведения сплава алюминия АД31 в присутствии перманганата калия в кислой среде\*

М.А. Осипенко<sup>1</sup>, Д.С. Харитонов<sup>1,2</sup>, И.В. Макарова<sup>3</sup>, И.И. Курило<sup>1</sup><sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

г. Минск, 220006, Беларусь

<sup>2</sup>Институт катализа и химии поверхности им. Ежи Хабера Польской академии наук

г. Краков, Польша

<sup>3</sup>Технологический университет Лапеенранта

г. Лапеенранта, Финляндия

e-mail: [marikaosipenko@gmail.com](mailto:marikaosipenko@gmail.com)

DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-1-22-27

Статья поступила в редакцию 18.06.2019

Принята после доработки 18.06.2019

Принята к публикации 27.08.2019

Методом хроноамперометрии изучен процесс коррозии сплава алюминия АД31 в присутствии перманганата калия в хлорид-содержащих кислых средах. С помощью метода вращающегося дискового электрода установлены кинетические особенности и предложены механизмы катодного восстановления кислорода на алюминии сплава АД31 в перманганатсодержащих кислых растворах.

*Ключевые слова:* коррозия, алюминий, перманганат калия, хроноамперограмма, ингибитор.

## Введение

Широкое применение алюминия и его сплавов в автомобильной и авиационной промышленности обусловлено их хорошими эксплуатационными характеристиками, а также высокой коррозионной устойчивостью. Легирование алюминия такими компонентами, как Si и Mg, приводит к увеличению механической прочности, показателя свариваемости и коэффициента обрабатываемости сплава, а образование фазы  $Mg_2Si$  способствует упрочнению сплава, что особенно важно для машиностроения и строительной отрасли [1]. Однако повышение количественного содержания фазы  $Mg_2Si$  приводит к увеличению склонности сплава к межкристаллитной коррозии по сравнению с чистым алюминием [2].

\* Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (грант «Композиционные оксидные покрытия на алюминиевой матрице с улучшенными физико-механическими и коррозионными свойствами»).

Долгое время для защиты алюминия и его сплавов от коррозии использовали ингибиторы на основе соединений хрома (VI). Это обусловлено образованием прочной пассивной пленки на поверхности металла, которая обеспечивает формирование защитного барьера на границе раздела фаз поверхность металл—коррозионная среда. Кроме того, покрытия на основе хроматов обладают способностью к «самозалечиванию», что повышает их защитные свойства при эксплуатации [3]. Однако высокая токсичность и канцерогенные свойства соединений хрома (VI) обуславливают актуальность исследований по поиску эффективных и экологически безопасных ингибиторов коррозии сплавов алюминия.

В настоящее время перспективным направлением является изучение ингибиторов на основе солей Mn, Se, V и Mo, которые благодаря широкому диапазону валентных состояний их оксидов и оксоанионов могут обладать эффектом «самозалечивания» аналогично хроматам [4]. Цель данной работы — изучение процессов коррозии сплава алюминия АД31 в присутствии перманганата калия в хлоридсодержащих кислых средах.

## Методика эксперимента

В исследованиях использовали образцы сплава АД31 круглой формы диаметром 40 мм и толщиной 1 мм. Номинальный состав сплава АД31 согласно ГОСТ 4784—97 представлен в табл. 1.

1. Номинальный состав сплава АД31

Содержание элементов, % (мас.)								
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0,45	0,50	0,10	0,10	0,60	0,10	0,20	0,15	баланс

Образцы предварительно механически обрабатывали и химически подготавливали согласно ГОСТ 9.402—2004.

Для электрохимических исследований использовали потенциостат Elins P40-X (Россия). Рабочий электрод — образец сплава алюминия АД31, электрод сравнения — насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод — платиновая сетка. Электрохимические исследования проводили в 0,5 М растворе хлорида натрия (квалификация «х. ч.», Белреахим, Республика Беларусь) с pH = 3, в который вводили необходимое количество ингибитора перманганата калия (квалификация «х. ч.», Белреахим, Республика Беларусь). Значения pH раствора регулировали 0,1 М раствором HNO<sub>3</sub> с точностью до 0,1 с использованием автоматического титратора Titroline Easy (Германия).

Для изучения ингибирующих свойств перманганата калия на процесс коррозии сплава алюминия АД31 использовали метод хроноамперометрии. Хроноамперограммы снимали в течение часа при постоянном перемешивании электролита при установившихся в растворах значениях бестокового потенциала, а также при смещении потенциала в анодную и катодную область на ±25 и ±50 мВ относительно бестокового потенциала. В первые 30 мин опыта фиксировали значения плотности тока в 0,5 М растворе NaCl с pH = 3, после чего в исследуемую систему вводили такую порцию раствора перманганата калия, чтобы после смешения получить растворы KMnO<sub>4</sub> с концентрацией 50, 5 и 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup>.

Для исследования кинетики коррозии сплава алюминия в 0,5 М растворах NaCl с pH = 3, содержащих 50, 5 и 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>, на вращающемся дисковом электроде в интервале потенциалов от -500 до -1500 мВ снимали потенциодинамические кривые при скорости развертки потенциала 0,01 В/с и скорости вращения электрода от 0 до 2500 об/мин. Все электрохимические исследования проводили при комнатной температуре (22 ± 2 °С) и повторяли не менее трех раз.

Элементный состав и морфологию поверхности сплава алюминия до и после коррозионных испытаний оценивали методами электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой хими-

ческого анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония). Диапазон определяемых концентраций 0,1—100%.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны хроноамперограммы сплава АД31, снятые в 0,5 М растворе NaCl в течение 60 мин до и после введения перманганата калия в рабочую среду при установившихся значениях бестокового потенциала.

Во всех опытах значения бестокового потенциала, установившиеся на границе раздела фаз, сплав АД31—0,5 М раствор хлорида натрия, составили 700 ± 10 мВ. Как видно из полученных хроноамперограмм, в 0,5 М растворе NaCl значения анодных плотностей токов невелики, так как процесс коррозии образца сплава алюминия протекает достаточно медленно. При введении в систему порции ингибитора KMnO<sub>4</sub> в количестве 50 и 5 ммоль/дм<sup>3</sup> на хроноамперограммах (см. рис. 1, кривые 1, 2) наблюдается резкий пик катодного тока, что связано с протеканием процессов восстановления перманганат-ионов и с образованием на поверхности образца пассивной пленки, включающей соединения марганца. После достижения локального максимума наблюдалось уменьшение значений регистрируемых катодных токов, которые через 30 мин после введения KMnO<sub>4</sub> в количествах 50 и 5 ммоль/дм<sup>3</sup> составляли соответственно 6,09 · 10<sup>-4</sup> и 1,15 · 10<sup>-4</sup> А/см<sup>2</sup>.

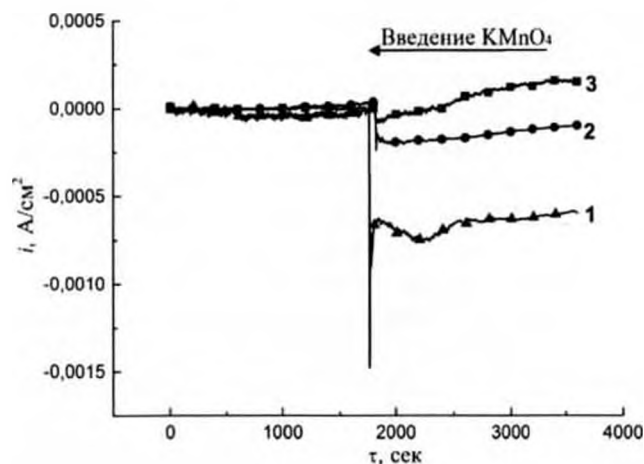


Рис. 1. Хроноамперограммы сплава АД31 при установившихся значениях бестокового потенциала в растворах, содержащих, ммоль/дм<sup>3</sup>: 1 — 500 NaCl + 50 KMnO<sub>4</sub>; 2 — 500 NaCl + 5 KMnO<sub>4</sub>; 3 — 500 NaCl + 0,5 KMnO<sub>4</sub>

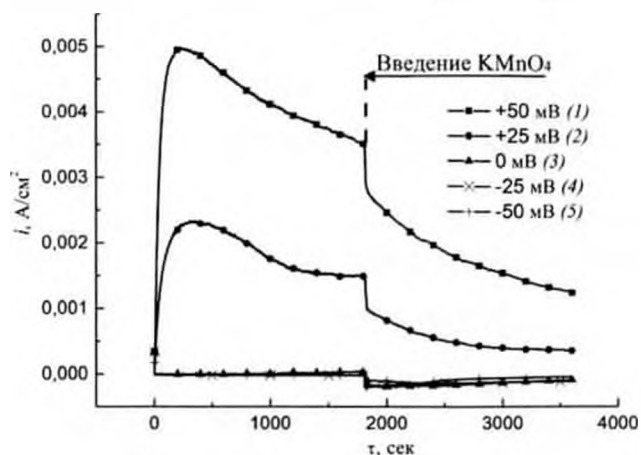


Рис. 2. Хроноамперограммы сплава алюминия АД31 при бестоковом потенциале (кривая 3), а также при анодной (кривые 1, 2) и катодной (кривые 4, 5) поляризации относительно бестокового потенциала в растворе, содержащем:  $500 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ NaCl} + 5 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ KMnO}_4$

При введении в систему  $\text{KMnO}_4$  в количестве  $0,5 \text{ ммоль/дм}^3$  (см. рис. 1, кривая 3) в первые секунды опыта наблюдается незначительное уменьшение катодной плотности тока с последующим смещением кривой в область анодных токов. Это объясняется частичной пассивацией вводимым ингибитором поверхности образца, что приводит к уменьшению ее истинной площади. Малое количество вводимого перманганата калия обуславливает быстрое протекание процесса его восстановления на катодных участках поверхности, а также последующее окисление сплава. Поэтому дальнейшие исследования проводили в растворах, содержащих  $50$  и  $5 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ KMnO}_4$ .

Хроноамперометрические исследования образцов в  $0,5 \text{ М}$  растворах  $\text{NaCl}$  при  $\text{pH} = 3$  показали (рис. 2, кривые 1, 2), что при анодной поляризации на  $+25$  и  $+50 \text{ мВ}$  от бестокового потенциала в первые 10 мин наблюдается постепенное увеличение анодной плотности тока. Это обусловлено протеканием процессов разрушения естественной оксидной пленки на поверхности сплава алюминия, преимущественно состоящей из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{AlO}(\text{OH})$  [5], и последующим растворением анодных участков сплава, которыми являются интерметаллические частицы с высоким содержанием магния, а также граница раздела фаз матрица сплава — катодная интерметаллическая частица [6]. Последующее постепенное уменьшение анодных плотностей тока связано со снижением скорости растворения сплава в кислой среде, что, вероятно, обусловлено селективной ионизацией входящего в состав сплава АД31 анодного компонента (магния), а также пассивацией поверхности сплава малорастворимыми продуктами коррозии [6].

Введение в раствор перманганат-ионов приводит к скачкообразному уменьшению анодных плотностей тока, которые затем монотонно уменьшаются в течение всего опыта. Это связано с адсорбцией перманганат-анионов на поверхности сплава и образованием защитной марганецсодержащей пленки. При анодной поляризации  $+25$  и  $+50 \text{ мВ}$  добавление в исследуемый раствор  $50 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ KMnO}_4$  приводит к уменьшению анодной плотности тока примерно в  $8,0$  и  $10,8$  раза, а введение  $5 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ KMnO}_4$  — в  $3,9$  и  $5,0$  раз соответственно.

Катодная поляризация на  $-25$  и  $-50 \text{ мВ}$  относительно значений бестокового потенциала не столь существенно влияет на величину плотности тока (см. рис. 2, кривые 4, 5). В первые 30 мин опытов до введения в раствор ингибитора ход хроноамперограмм практически совпадает с результатами, полученными при отсутствии поляризации. После введения в систему ингибитора наблюдался скачок токов в катодную область, что, вероятно, обусловлено протеканием процессов восстановления перманганат-ионов на поверхности сплава. Дальнейшее постепенное уменьшение катодных плотностей тока связано с пассивацией поверхности электрода образующимися продуктами коррозии. При катодной поляризации на  $-25$  и  $-50 \text{ мВ}$  введение в систему  $\text{KMnO}_4$  в количестве  $50 \text{ ммоль/дм}^3$  приводит к уменьшению катодных плотностей тока примерно в  $6,5$  и  $3,3$  раза, а при добавлении  $5 \text{ ммоль/дм}^3 \text{ KMnO}_4$  — в  $4,6$  и  $2,8$  раза соответственно.

Таким образом, результаты хроноамперометрических исследований показали, что с ростом концентрации перманганата калия, а также величины анодной поляризации образцов наблюдается снижение значений анодных плотностей тока, что свидетельствует об увеличении коррозионной устойчивости сплава алюминия.

Для исследования кинетики катодных процессов, протекающих на поверхности электрода в  $0,5 \text{ М}$  растворе хлорида натрия ( $\text{pH} = 3$ ), а также в растворах, содержащих  $0,5$ ,  $5$  и  $50 \text{ ммоль/дм}^3$  перманганата калия, использовали метод вращающегося дискового электрода. Результаты исследований представлены на рис. 3, а.

На всех вольт-амперных кривых в области потенциалов  $-700 \dots (-1300) \text{ мВ}$  наблюдаются площадки предельного тока, обусловленные протеканием процесса восстановления присутствующего в электролите кислорода. С ростом скорости вращения дискового электрода происходит увеличение значений катодных токов, что свидетельст-

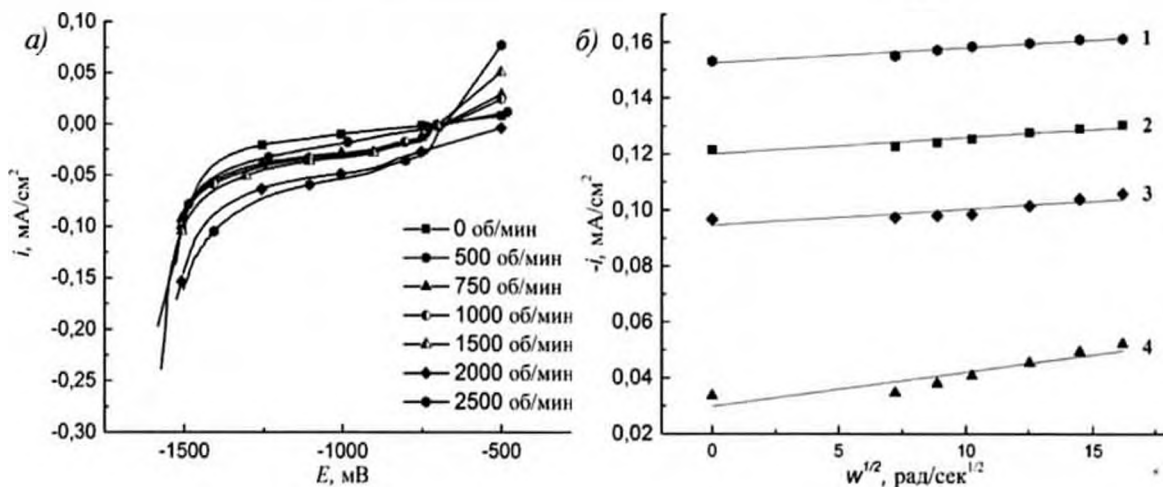


Рис. 3. Вольт-амперные кривые сплава алюминия АД31 при различных скоростях вращения (0–2500 об/мин) дискового электрода (а) в растворе, содержащем 5 ммоль/дм<sup>3</sup> КМnO<sub>4</sub>, и зависимость полного тока ( $E = 1000$  мВ) от угловой скорости вращения дискового электрода (б) в растворах, содержащих, ммоль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0,5 КМnO<sub>4</sub>; 2 – 5 КМnO<sub>4</sub>; 3 – 50 КМnO<sub>4</sub>; 4 – 500 NaCl

вует о диффузионном контроле катодной реакции в этой области потенциалов (см. рис. 3, а).

На рис. 3, б представлены зависимости предельного тока от корня из угловой скорости вращения дискового электрода при потенциале 1000 мВ в растворах с различным содержанием перманганата калия. Экспериментальные данные хорошо описываются линейной функцией и, следовательно, могут быть использованы для определения кинетического тока путем экстраполяции прямых, полученных в координатах  $i - w^{1/2}$ , в область малых скоростей вращения дискового электрода  $w \rightarrow 0$  [7]. При увеличении содержания перманганат-ионов в электролите от 0,5 до 50 ммоль/дм<sup>3</sup> наблюдается увеличение значений кинетических токов от 83,8 до 144,4 мА (см. рис. 3, кривые 1–3). Установленное значение кинетического тока в кислом растворе хлорида натрия составило 94,4 мкА (см. рис. 3, б, кривая 4). Величину диффузионного тока определяли как разность значений полного и кинетического токов (рис. 4, кривые 1–4).

Анализ полученных данных показывает (см. рис. 4, а), что с увеличением содержания перманганат-ионов в растворе наблюдается рост значений диффузионного тока, что объясняется пассивированием поверхности сплава образующимися марганецсодержащими соединениями.

Для прогнозирования значений предельного тока диффузии при различных скоростях вращения дискового электрода проведен их расчет по уравнению Левича [7]:

$$i_D = 0,62nFD^{2/3}v^{1/6}w^{1/2}C_{O_2},$$

где  $D$  – коэффициент диффузии кислорода ( $D = 1,9 \cdot 10^{-5}$ ; см<sup>2</sup>/с);  $v$  – кинематическая вязкость

электролита ( $v = 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с);  $C_{O_2}$  – концентрация кислорода ( $C_{O_2} = 2,5 \cdot 10^{-7}$  моль/см<sup>3</sup>);  $n$  – число электронов, участвующих в процессе [8]. Установленная зависимость хорошо согласуется с данными, полученными для раствора хлорида натрия (см. рис. 4, кривая 5).

Для установления механизма катодного процесса с использованием рассчитанных при различных скоростях вращения дискового электрода значений диффузионных токов по уравнению Левича определили число электронов, участвующих в электродной реакции. Проведенные расчеты показали, что для алюминиевого электрода в кислых марганецсодержащих средах с увеличением

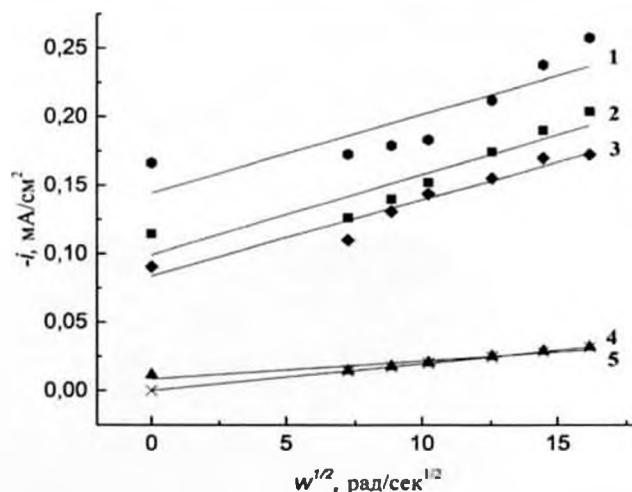


Рис. 4. Зависимость диффузионного тока ( $E = 1000$  мВ) от угловой скорости вращения дискового электрода в растворах, содержащих, ммоль/дм<sup>3</sup>: 1 – 0,5 КМnO<sub>4</sub>; 2 – 5 КМnO<sub>4</sub>; 3 – 50 КМnO<sub>4</sub>; 4 – 500 NaCl; 5 – значение диффузионного тока, рассчитанное по уравнению Левича

2. Рассчитанные значения количества электронов, участвующих в катодной реакции в зависимости от состава раствора

Скорость вращения дискового электрода, об/мин	500 ммоль/дм <sup>3</sup> NaCl	0,5 ммоль/дм <sup>3</sup> KMnO <sub>4</sub>	5 ммоль/дм <sup>3</sup> KMnO <sub>4</sub>	50 ммоль/дм <sup>3</sup> KMnO <sub>4</sub>
500	4,110	4,158	3,520	3,059
750	4,109	4,075	3,185	2,979
1000	4,092	3,614	3,003	2,835
1500	4,084	3,422	2,813	2,503
2000	4,082	3,323	2,656	2,372
2500	4,024	3,222	2,551	2,155

скорости вращения дискового электрода и ростом концентрации KMnO<sub>4</sub> наблюдается постепенное уменьшение количества электронов, участвующих в катодной реакции: от 4 в растворах хлорида натрия до 2 в растворах, содержащих 50 ммоль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> (табл. 2).

Полученную закономерность можно объяснить, с одной стороны, участием в катодном процессе перманганата калия, а с другой — изменением механизма восстановления кислорода ввиду формирования на поверхности электрода марганецсодержащей оксидной пленки.

Можно предположить, что в растворах хлорида натрия на катоде протекает процесс восстановления кислорода с участием четырех электронов. Согласно литературным данным [9], процесс может протекать как в одну стадию:



так и в две стадии с образованием промежуточного продукта — пероксида водорода:



В растворах, содержащих 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>, наряду с восстановлением кислорода наблюдается процесс катодного восстановления перманганата калия, преимущественно протекающий по трех-

электронному механизму с образованием оксида марганца (IV) [10]:



При увеличении содержания KMnO<sub>4</sub> до 5 и 50 ммоль/дм<sup>3</sup> на исследуемом образце формируется сплошная марганецсодержащая оксидная пленка, на поверхности которой протекает двухстадийный процесс катодного восстановления кислорода. На первой стадии протекает электрохимическая реакция (2) с участием двух электронов; на второй — каталитическая химическая реакция разложения образующегося пероксида водорода:



Кроме того, в растворах перманганата калия на поверхности электрода могут протекать процессы восстановления MnO<sub>2</sub> до оксидов марганца в более низких степенях окисления.

Наличие марганецсодержащих пленок на алюминиевых сплавах в коррозионных средах, содержащих перманганат калия, подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 5) и элементного анализа поверхности образцов (табл. 3).

Анализ микрофотографий поверхности образцов сплава алюминия после обработки в течение 30 мин в 500 ммоль/дм<sup>3</sup> NaCl (см. рис. 5, а),

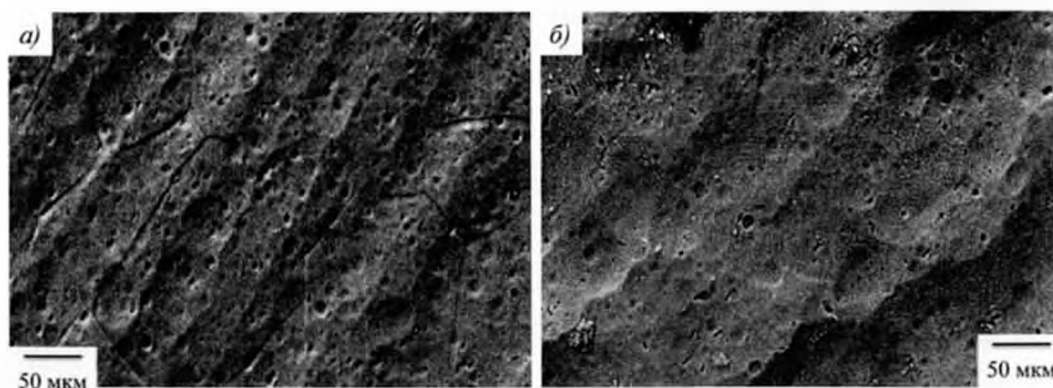


Рис. 5. Микрофотографии поверхности сплава алюминия до и после введения ингибитора в количестве 50 ммоль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>

**3. Элементный состав поверхности после обработки**

Состав среды, ммоль/дм <sup>3</sup>	Элементный состав, % (мас.)					
	Al	Mg	Si	Fe	Mn	O
500 NaCl	95,64	0,45	0,31	0,28	—	3,32
500 NaCl + 5 KMnO <sub>4</sub>	94,48	0,26	0,29	0,27	1,06	3,55
500 NaCl + 50 KMnO <sub>4</sub>	93,15	0,33	0,27	0,24	1,98	4,03

а также последующей выдержки образца в течение 30 мин в 500 ммоль/дм<sup>3</sup> NaCl, содержащем 50 ммоль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> (см. рис. 5, б), показал, что обработка в растворе, содержащем ингибитор, приводит к существенному уменьшению количества дефектов и микротрещин и формированию поверхностных марганецсодержащих пленок. При увеличении концентрации KMnO<sub>4</sub> в растворе от 5 до 50 ммоль/дм<sup>3</sup> содержание марганца в составе пленок увеличивается от ≈1 до 2% (мас.), что, как показано выше, способствует увеличению защитного эффекта ингибитора.

**Выводы**

1. Результаты хроноамперометрических исследований в 0,5 М растворе NaCl показали, что введение в систему перманганат-ионов приводит к снижению анодной плотности тока в 3,28 и 4,0 раза при концентрациях перманганат-ионов 5 и 50 ммоль/дм<sup>3</sup> соответственно, что связано с пассивацией поверхности марганецсодержащими соединениями.

2. При анодной поляризации на +25 и +50 мВ от бестокового потенциала добавление в 0,5 М растворе NaCl перманганата калия в количестве 50 ммоль/дм<sup>3</sup> приводит к уменьшению плотности тока в 8,0 и 10,8 раза, а введение 5 ммоль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> — в 3,9 и 0,5 раз соответственно.

3. При катодной поляризации на –25 и –50 мВ от бестокового потенциала введение в 0,5 М раствор NaCl перманганата калия в количестве 50 ммоль/дм<sup>3</sup> приводит к уменьшению катодных плотностей тока в 6,5 и 3,3 раза, а при добавлении 5 ммоль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub> — в 4,6 и 2,8 раза соответственно.

4. Во всех исследуемых электролитах в области потенциалов –700... (–1300) мВ на алюминиевых сплавах протекает процесс восстановления присутствующего в электролите кислорода, который лимитируется диффузией. При увеличении содержания перманганат-ионов в электролите от 0,5 до 50 ммоль/дм<sup>3</sup> наблюдается увеличение значений кинетических токов от 83,8 до 144,4 мА и диффузионных токов от 90,6 до 257,7 мА соответственно.

5. В растворах хлорида натрия процесс катодного восстановления кислорода протекает в одну или две стадии с участием четырех электронов. В растворах, содержащих 0,5 ммоль/дм<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>, наряду с восстановлением кислорода возможен процесс катодного-восстановления перманганата калия, преимущественно протекающий по трех-электронному механизму с образованием оксида марганца (IV). Увеличение содержания KMnO<sub>4</sub> до 5 и 50 ммоль/дм<sup>3</sup> приводит к формированию на поверхности алюминиевого сплава сплошной марганецсодержащей оксидной пленки, содержащей 1–2% (мас.) марганца соответственно. При этом процесс восстановления кислорода включает две стадии: электрохимическую — с участием двух электронов, которая приводит к образованию пероксида водорода; и химическую, включающую каталитическое разложение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- Davis J.R. Alloying. Understanding the basics: Aluminum and Aluminum Alloys // Light Met. Alloy. 2001. P. 669.
- Nunes R. General Introduction of aluminium alloys // ASM Spec. Handb. Alum. Alum. Alloy. 1993. No 1985.
- Мамаев В.И. Функциональная гальванотехника. 2013. 209 с.
- Madden S.B., Scully J.R. Inhibition of AA2024-T351 Corrosion Using Permanganate // J. Electrochem. Soc. 2014. Vol. 161. No 3. P. C162 — C175.
- Hunter M.S., Fowle P. Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 103. No 9. P. 482.
- Kharitonov D.S. et al. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy AA6063-T5 by Vanadates // Microstructure Characterization and Corrosion Analysis 2018. Vol. 165. No 3. P. 116–126.
- Du C., Tan Q., Yin G., Zhang J. Chapter 5 — Rotating Disk Electrode Method. Elsevier B.V., 2014.
- Presuel-Moreno F.J., Jakab M.A., Scully J.R. Inhibition of the Oxygen Reduction Reaction on Copper with Cobalt, Cerium, and Molybdate Ions // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 152. No 9. P. B376.
- Abe V. et al. Studies of the Formation of Cerium-Rich Protective Films Using X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy and Rotating Disk Electrode Methods. 1996. Vol. 143. No 1. P. 147–154.
- Science A.I. Atlas of Eh-pH diagrams Intercompanson of thermodynamic databases. 2005. No 419.