УДК 620.193

РОЛЬ АТОМАРНЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ В КИНЕТИКЕ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЩЕМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Л. А. КАШАПОВА, З. А. БАШИРОВА,
Г. Г. АМИНЕВА, Н. А. ВАСЕНИНА
Уфимский университет науки и технологий
Уфа, Россия

Введение. Анодное растворение алюминия в хлоридсодержащих средах определяется не только электрохимическим переносом заряда, но и химическими реакциями на поверхности металла [1]. При высокой анодной поляризации возможно образование активных атомарных окислителей – атомарного хлора (Cl•) и атомарного кислорода (O•). Они способны непосредственно взаимодействовать с алюминием, формируя дополнительный химический канал его окисления. Поэтому фактическая скорость уноса металла может превышать величину, ожидаемую при учёте только закона Фарадея.

Цель работы – исследование вклада атомарных окислителей в кинетику анодного растворения алюминия в физиологическом растворе и выделение характерных стадий процесса по изменению временного ряда тока.

Методы исследования. Эксперимент проводили в потенциостатическом режиме при $E = 7$ В на алюминиевой фольге толщиной 60 мкм в 0,9-процентном растворе NaCl [2]. Регистрировали ток во времени и проводили флуктуационный анализ временного ряда для выделения характерных стадий анодного растворения и сопоставления изменений электрического сигнала с изменением состояния поверхности электрода.

Результаты и обсуждение. При высоком анодном потенциале (7 В) на поверхности алюминиевого электрода протекают параллельные процессы окисления хлорид-ионов с образованием атомарного хлора и воды с образованием атомарного кислорода. Образующиеся частицы вступают в химическое взаимодействие с алюминием непосредственно на поверхности электрода. В результате наряду с электрохимическим процессом реализуется дополнительный химический путь окисления металла.

Установлено, что наблюдаемая скорость растворения превышает скорость, рассчитанную по закону Фарадея, что указывает на существенный вклад химического окисления [2]. Флуктуационный анализ позволил выделить стадии изменения состояния электрода. Дополнительно установлено, что характер изменения тока во времени связан с последовательным изменением состояния поверхности алюминиевого электрода. На начальном этапе преобладает непосредственно электрохимическое растворение металла, однако по мере

уменьшения толщины металлического слоя возрастает влияние локальных процессов окисления. Это проявляется в изменении интенсивности токовых флуктуаций и свидетельствует о переходе системы к иному режиму протекания процесса. Таким образом, анализ временного ряда тока позволяет не только фиксировать изменение скорости растворения, но и косвенно характеризовать последовательность происходящих на поверхности электрода процессов. Наиболее выраженным этот вклад становится при переходе электрода в наноразмерное состояние: эффективная площадь металлического контакта уменьшается, а локальные плотности тока достигают максимальных значений. На данной стадии атомарные окислители становятся определяющим фактором дополнительного химического уноса алюминия.

После полного растворения металлического слоя характер тока изменяется: остаточный ток обусловлен ионной проводимостью через слой продуктов коррозии. Таким образом, динамика тока отражает последовательную смену стадий процесса – анодное растворение металла, усиление химического вклада при переходе к наноразмерному состоянию и последующую проводимость через продукты коррозии.

Практическая значимость. Учёт атомарных окислителей необходим для корректной интерпретации кинетики коррозионно-электрохимических процессов алюминия в хлоридсодержащих средах [1]. Полученные результаты могут быть использованы при оценке поведения алюминиевых материалов в агрессивных электролитах и прогнозировании срока службы конструкций, поскольку скорость разрушения определяется не только фарадеевским переносом заряда, но и дополнительным химическим окислением поверхности.

Выводы. Показано, что при анодной поляризации алюминия в 0,9-процентном растворе NaCl при E = 7 В атомарные окислители, образующиеся при окислении хлорид-ионов и воды, вносят существенный вклад в растворение металла. На стадии перехода электрода в наноразмерное состояние химическое окисление становится определяющим. После растворения металлического слоя остаточный ток связан с ионной проводимостью через продукты коррозии. Следовательно, учёт атомарных окислителей необходим для описания кинетики анодного растворения алюминия в агрессивных средах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Szklarska-Smialowska, Z.** Pitting corrosion of aluminum / Z. Szklarska-Smialowska // Corrosion Science. – 1999. – Vol. 41. – P. 1743–1767.

2. **Bard, A. J.** Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications / A. J. Bard, L. R. Faulkner. – 2 th ed. – Wiley, 2001.