

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Б. КАБАНОВ и А. ЗАК

РАСТВОРЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 20 III 1950)

Скорость растворения металла в электролите, как показал А. Н. Фрумкин <sup>(1)</sup>, определяется потенциалом и электрохимическими свойствами металла. Если металл пассивен и степень пассивности его меняется при изменении потенциала, зависимость скорости растворения металла от потенциала может быть весьма сложной. При катодной поляризации может иметь место активация металла, которая приводит к ускорению растворения металла. Для некоторых металлов, как, например, железа <sup>(2)</sup> и хрома <sup>(3)</sup>, действительно, было установлено, что при катодной поляризации металла, начиная с некоторого значения плотности поляризующего тока, наблюдается увеличение скорости растворения металла. Г. В. Акимов <sup>(4)</sup> показал, что при чрезмерной протекторной защите дюралюминия цинком в 3 N растворе NaCl наблюдается уменьшение защитного действия протектора. Обычно эти явления объясняются либо изменением концентрации раствора у катода, происходящим при прохождении тока, либо восстановлением пассивирующей окисной пленки при катодной поляризации электрода.

Нами было обнаружено явление весьма быстрого растворения алюминия в растворе калиевой щелочи при катодной поляризации алюминия токами от 1 до 10 а/см<sup>2</sup>. Измерения производились нами в растворах KOH (ч. д. а.), в 5,3 N растворе LiOH и некоторых других растворах. Электроды изготавливались из алюминия, содержащего 99,995% чистого металла. Посредством вальцовки и волочения палочек такого алюминия мы получали проволоку круглого сечения с диаметром 1,62 и 0,81 мм. Проволока отжигалась при 250° в атмосфере водорода. Скорость саморастворения определялась по скорости убыли диаметра электрода и взвешиванием электрода. Опыты проводились при весьма энергичном перемешивании раствора струей азота, предварительно охлажденного пропусканием через змеевик, погруженный в жидкый воздух. Повышение температуры в объеме раствора за время опыта в среднем составляло 5—6°. Продолжительность опытов изменялась в пределах от 15 сек. до 3 мин. Алюминиевый катод располагался в центре круга, образованного анодом — алюминиевой проволокой из алюминия той же степени чистоты. Внешний вид поверхности электрода, частично растворившегося при большой катодной поляризации, мало отличается от вида исходной поверхности электрода.

Результаты наших опытов в растворах KOH и LiOH изображены на рис. 1. Скорость саморастворения алюминия при больших катодных поляризациях в растворе NaOH, как показали наши опыты, тоже очень велика, но количественно зависимость скорости саморастворения от плотности поляризующего тока в случае растворов NaOH нами не изучалась. Опыты проводились также в смешанном растворе тетраметил-

аммонийбромида и гидроокиси тетраметиламмония, который готовился электролизом водного раствора тетраметиламмонийбромида. Щелочность получавшегося раствора равнялась 0,52 Н. В этом растворе скорость саморастворения алюминия при поляризации токами, плотность которых достигала 9 а/см<sup>2</sup>, не превышала 10<sup>-4</sup>—10<sup>-5</sup> а/см<sup>2</sup>, тогда как в растворе 0,5 Н KOH скорость саморастворения при больших плотностях катодного тока достигала величины, эквивалентной нескольким амперам на см<sup>2</sup> (рис. 1). Присутствие ионов хлора, как показали опыты, проведенные нами в 2,5 Н KOH + 1 Н KCl и в 0,5 Н KOH + 3,2 Н KCl, не оказывается на скоростях растворения алюминия при больших катодных поляризациях. Добавление K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в количестве 0,002 г-экв/л к раствору 2,5 Н KOH значительно уменьшает скорость растворения алюминия при больших катодных поляризациях (с 1 а/см<sup>2</sup> до 0,06 а/см<sup>2</sup> при катодном токе в 4 а/см<sup>2</sup>). В кислоте (5 Н HCl), по нашим опытам, увеличения саморастворения алюминия при больших катодных поляризациях (в этих опытах плотность тока достигала 10—12 а/см<sup>2</sup>) не происходит.

На основании аналогии исследованного нами явления с известным фактором активации алюминия и цинка при образовании поверхностного слоя амальгамы, а также на основании того факта, что адсорбция атомов вызывает во многих случаях сильное изменение скорости электродных процессов, мы предположили, что катодная активация алюминия вызвана образованием на поверхности алюминия адсорбционного соединения или поверхностного сплава алюминия со щелочным металлом. Для обоснования

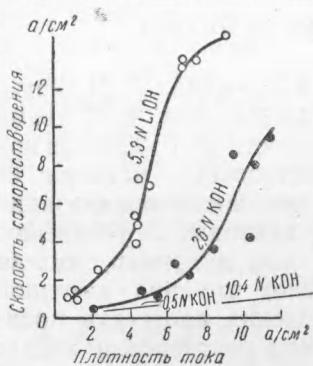


Рис. 1

этого предположения прежде всего надо было доказать, что катодная активация алюминия при катодной поляризации не объясняется побочными явлениями — изменением концентрации щелочи и температуры у электрода. Для этого мы производили измерения скорости растворения в широком диапазоне режимов перемешивания. Скорость перемешивания определялась скоростью струи охлажденного азота, проходившей через раствор. Скорость струи газа доходила до 40—50 см<sup>3</sup>/сек. (общий объем раствора около 60 см<sup>3</sup>). При этом не было замечено зависимости скорости саморастворения от скорости перемешивания. Растворение алюминия без тока в 6,5 Н KOH при температуре 50° идет, по нашим опытам, в 100 раз медленнее, чем при катодной поляризации алюминия (10,5 а/см<sup>2</sup>) в 2,5 Н KOH при 20—25°.

Эти и другие опыты позволяют заключить, что обнаруженное нами ускорение саморастворения является результатом электрохимического процесса, а не побочных явлений.

Мы уже упоминали о том, что в литературе сходные явления некоторого увеличения скорости растворения металлов при катодной поляризации объясняются восстановлением пассивирующей окисной пленки. Такое объяснение, например, для случая железа предложено Нильсоном (6). Наличие окисной пленки на алюминии в концентрированных щелочных растворах до настоящего времени не было установлено. Распространенное в литературе мнение, согласно которому в этих растворах окисная пленка на алюминии отсутствует, основано на факте растворимости окиси алюминия в щелочи. При этом, однако, не учитывается, что адсорбированный кислород может быть связан с алюминием прочнее, чем в обычном окисле, и такой поверхностный окисел может оказаться нерастворимым в щелочи. Произведенные нами измерения емкости алюминиевого электрода при помощи пропускания через него

переменного тока звуковых частот подтвердили предположение о наличии на поверхности алюминия в концентрированных щелочных растворах слоя окислов. Полученное нами низкое значение емкости (около 6  $\mu\text{F}$  на  $\text{cm}^2$  истинной поверхности <sup>(5)</sup>) можно объяснить тем, что поверхность алюминиевого электрода в указанных условиях окислена, причем толщина слоя продуктов окисления весьма невелика и находится в пределах толщины одной или двух ячеек кристаллической решетки окиси алюминия. Чем выше перенапряжение водорода, тем отрицательнее при той же плотности тока потенциал металла и, следовательно, тем благоприятнее условия для восстановления окислов на его поверхности. Попытке объяснения эффекта быстрого саморастворения алюминия восстановлением его поверхности при катодной поляризации противоречат наши экспериментальные данные. По этим данным перенапряжение водорода на алюминии в растворе  $\text{LiOH}$  несколько меньше, а скорость саморастворения значительно больше, чем в щелочном растворе тетраметиламмонийбромида.

Существенной особенностью наблюдавшегося нами быстрого саморастворения является зависимость скорости анодного процесса от природы катионов в растворе. Можно было бы допустить, что при больших катодных поляризациях на алюминиевом электроде адсорбируются катионы щелочных металлов и оказывают влияние на скорость саморастворения алюминия. Известно, что в случае железа адсорбция ионов четырехзамещенного аммония уменьшает скорость растворения железа в кислотах, главным образом, за счет торможения анодного процесса <sup>(7)</sup>. Можно было бы предположить, что адсорбция поверхностью-активных катионов препятствует и процессу растворения алюминия. Однако это могло бы объяснить лишь различие скоростей растворения в разных щелочах, но не сам факт ускорения саморастворения при катодной поляризации. Адсорбция катионов, повидимому, должна замедлять, а не ускорять анодный процесс растворения алюминия. Кроме того, нет основания полагать, что ионы  $\text{K}^+$  и  $\text{Li}^+$  специфически адсорбируются на поверхности алюминия. Наконец, нами было показано, что скорость саморастворения алюминия при катодных поляризациях в 2  $N$  растворе  $\text{LiOH}$  не уменьшается от добавления соли  $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$  в 0,5  $N$  концентрации, тогда как в щелочном растворе тетрасоли в отсутствие  $\text{LiOH}$  саморастворение при катодной поляризации практически не идет. Следовательно, влияние адсорбции ионов  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  и  $\text{Br}^-$  на скорость анодного процесса очень невелико и не может объяснить зависимость скорости процесса быстрого саморастворения от природы ионов.

Установленная нами зависимость эффекта быстрого саморастворения от природы катионов щелочи определенно указывает на связь исследуемого явления с некоторым взаимодействием поверхности алюминия с ионами или атомами щелочного металла. Так как это взаимодействие не может быть сведено к адсорбции ионов щелочных металлов поверхностью алюминия, то можно заключить, что основную роль в нем играют атомы этих металлов. Потенциалы, достигаемые нами даже при самых больших плотностях поляризующего тока, все еще положительнее потенциалов выделения щелочных металлов. Это видно из того, что при этих потенциалах еще происходит саморастворение алюминия, следовательно, потенциал его остается положительнее даже обратимого потенциала  $\text{Al}/\text{H}_2\text{AlO}_3^-, \text{OH}^-$ , который в свою очередь положительнее равновесных потенциалов  $\text{Me}/\text{MeOH}$  для щелочных металлов. Поэтому разряд ионов щелочного металла может происходить лишь при условии одновременного образования поверхностного сплава между алюминием и выделяющимся на его поверхности щелочным металлом. Группа четырехзамещенного аммония таких соединений или сплавов с алюминием, очевидно, давать не может. Сплав алюминия с щелочными металлами в условиях опыта не становится объемным, вероятно, в связи с

трудностью диффузии щелочного металла в глубь твердого алюминия при комнатной температуре, тем не менее интересно отметить, что объемные сплавы алюминия со щелочными металлами известны. Особенно легко они образуются в случае лития, труднее — с натрием; калий объемных сплавов с алюминием практически не образует. В литературе имеется указание, что сплав алюминия с литием корродирует быстрее, чем чистый алюминий (8).

Можно также предположить, что скорость анодного растворения алюминия увеличивается из-за образования особого поверхностного соединения окисленного алюминия со щелочным металлом.

Вопрос о механизме ускоряющего действия адсорбированных атомов щелочного металла на саморастворение алюминия здесь не обсуждается. Упомянем лишь о возможном влиянии щелочного металла при образовании с алюминием поверхностного сплава или соединения на контактный потенциал поверхности алюминия, соприкасающейся с раствором. Изменение контактного потенциала металлов, как известно, приводит к изменению скорости электродных процессов. Можно также указать на уменьшение прочности решетки алюминия при образовании поверхностного сплава, как на возможную причину ускорения саморастворения металла.

Выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за интерес к этой работе и ценные советы.

Поступило  
20 II 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Фрумкин, Тр. 2-й конференции по коррозии металлов, 1 (1940).  
<sup>2</sup> Ф. Б. Сломянская, Коррозия и борьба с ней, № 4, 332 (1936). <sup>3</sup> Е. Müller и О. Essin, Zs. Elektrochem., 36, 2 (1930). <sup>4</sup> Г. В. Акимов, Тр. ЦАГИ, в. 70 (1930). <sup>5</sup> Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова и К. А. Гольберт, ЖФХ, 20, 791 (1946); О. Erbacher, Zs. phys. Chem., 163, 215 (1933). <sup>6</sup> G. Nilsson, Nature, 152, 189 (1943). <sup>7</sup> В. А. Кузнецов, ЖФХ, 21, 2 (1947). <sup>8</sup> P. Assmann, Zs. f. Metallkunde, 18, 51 (1926).