

УДК 621.352+544.6

Исследование влияния добавок органических ингибиторов щелочной коррозии алюминия на характеристики воздушно-алюминиевого электрохимического генератора

Жук А. З.^{1*}, Илюхина А. В.^{1}, Пушкин К. В.^{2***}, Севрук С. Д.^{2****}, Фармаковская А. А.^{2*****}**

¹ *Объединённый институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН),*

ул. Ижорская, 13, Москва, 125412, Россия

² *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),*

МАИ, Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия

**e-mail: 666zhuk@ihed.ras.ru*

***e-mail: parmuzina@yandex.ru*

****e-mail: konstantin-val@yandex.ru*

*****e-mail: sds46@yandex.ru*

******e-mail: a.a.farmakovskaya@gmail.com*

Аннотация

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния добавок ряда органических ингибиторов коррозии алюминия в щелочной электролит воздушно-алюминиевого электрохимического генератора (ЭХГ) для авиационной и ракетно-космической техники на его энергомассовые характеристики. Получены поляризационные и коррозионные характеристики при температуре 333К для алюминия А995 и анодного сплава А1-Іn (А995+0,6 масс.% Іn) в 4М растворе NaOH (чистом) и с добавкой 0,052М цитрата калия, а также этого сплава и протекторного алюминиевого сплава АП4Н в чистом 8М растворе NaOH и в таком же растворе с добавками: 0,06М станната Na (для сравнения), 0,01М цитрата Na, 0,01М бензоата Na.

Проведенные исследования показали, что эти добавки, снижая скорость коррозии алюминий-индиевых анодов, ухудшают их поляризационные

характеристики, и, в отличие от щёлочно-станнатных электролитов, при их применении имеет место отрицательный дифференц-эффект. Вследствие этого, применение данных ингибиторов, в частности 0,01М цитрата Na, целесообразно только в ЭХГ, не требующих высоких энергомассовых характеристик.

Ключевые слова: алюминий, анод, воздух, коррозия, органический ингибитор, поляризация, характеристика, химический источник тока, щёлочь, электролит, энергоустановка

Введение

В настоящее время в авиационной и ракетно-космической технике традиционно используются никель-кадмиевые и никель-гидридные аккумуляторы. На летательных аппаратах в ряде случаев целесообразно применение и других типов высокоэффективных химических источников тока (ХИТ). Одним из таких источников является воздушно-алюминиевый (ВА) электрохимический генератор (ЭХГ) со щелочным электролитом. Его удельные энергетические характеристики выше, чем у любых других источников, за исключением кислородно-водородных топливных элементов с криогенным хранением компонентов и некоторых типов ХИТ с литиевым анодом. В частности, применение ВА ЭХГ в малоразмерных дистанционно пилотируемых аппаратах (МДПЛА или электролётах) обеспечивает существенно больший энергозапас (полётное время), чем самые эффективные из современных вторичных источников – литий-ионные аккумуляторы.

Преимущества ВА ЭХГ связаны с принципом его работы. В качестве окислителя в ВА ЭХГ применён воздух, который обладает достаточно высокой электрохимической активностью за счёт содержащегося в нём кислорода, доступностью в наземной эксплуатации и возможностью легко перейти на потребление чистого кислорода от автономной системы хранения в случае

недостатка или отсутствия кислорода в атмосфере. Используемый в качестве горючего алюминий является самым распространённым из энергоёмких металлов в земной коре и занимает первое место по запасённой электрической и электрохимической ёмкости, уступая только водороду и литию по теоретической удельной энергии. Все это обеспечивает высокие тактико-технические показатели ВА ЭХГ.

Однако в ВА ЭХГ, использующих щелочной электролит, из-за реакции коррозии алюминия, протекающей параллельно с токообразующей реакцией, коэффициент полезного использования алюминия значительно снижен. Одним из методов улучшения энергетических и эксплуатационных характеристик на всех режимах работы таких ЭХГ является снижение скорости коррозии алюминиевого анода, что приводит, как к повышению коэффициента использования алюминия, так и к снижению количества образующегося твёрдого продукта реакции. Последний представляет собой гидроксид алюминия, выпадающий из пересыщенных алюминатных растворов в осадок, засоряя межэлектродный зазор источника. Для его удаления ЭХГ должны содержать, кроме собственно источников тока, ряд вспомогательных систем – циркуляции и очистки электролита, каждая из которых сама по себе достаточно сложна.

При применении в ЭХГ алюминия как анодного материала, чтобы обеспечить высокий коэффициент его полезного использования, необходимо решать не только задачу снижения скорости коррозии анода, но и сохранять или даже увеличивать его активность в токообразующем процессе.

Известно, что поверхность алюминия, как на воздухе, так и в водных растворах, всегда покрыта оксидной плёнкой. Именно эта плёнка предохраняет электроотрицательный алюминий от коррозии и определяет его равновесный потенциал в том или ином водном электролите. Состав и свойства оксидной плёнки на алюминии сильно зависят от состава водного раствора (в частности, от pH) и, кроме того, от наличия в алюминии примесей других металлов.

Экспериментальные исследования коррозионных характеристик алюминия различной чистоты в водных щелочных растворах проводились различными авторами [1]. Они показали, что уменьшение количества примесей в аноде приводит к снижению скорости его коррозии. С повышением чистоты алюминия на один порядок (с 99,95% до 99,995% и с 99,99% до 99,999%), при прочих равных условиях анодного растворения, его поляризация снижается на 150-200мВ. Следовательно, одним из способов улучшения параметров анода является повышение чистоты используемого алюминия. Однако значительная стоимость и недостаточная электрохимическая активность чистого алюминия приводят к необходимости разработки специальных анодных сплавов и составов электролитов [2].

Легирование алюминия некоторыми металлами, в частности индием, галлием, таллием, свинцом, оловом, приводит к сглаживанию негативного влияния оксидных плёнок. Стационарный потенциал таких легированных анодов смещается на 400-600мВ в отрицательную сторону (на столько же повышается и э.д.с. элементов), а коррозия (саморазряд) анодов тормозится. Торможение коррозии в этом случае обусловлено повышением перенапряжения выделения водорода на катодных участках корродирующего алюминия, то есть затруднением протекания этого процесса [3-6]. Разработке эффективного легирования алюминия посвящены многочисленные исследования. При этом от депассиваторов алюминия в токообразующей реакции, вводимых в анодный алюминиевый сплав, помимо обеспечения эффекта разрушения динамической оксидной плёнки, также требуется: во-первых, чтобы количество добавки было невелико и не снижало энергетическую эффективность алюминия; во-вторых, вводимый металл-депассиватор должен образовывать с основным металлом одну из форм твёрдого раствора [7-9], так как большое значение имеет не только кристаллическая структура анодного материала, но и равномерность распределения в нём легирующих добавок; в-третьих, легированный анодный

материал должен иметь мелкозернистую структуру, обеспечивающую его равномерное растворение, и снижающую питтингообразование.

Легирующие элементы можно вводить не только непосредственно в алюминиевый сплав, но и в электролит в виде солей этих металлов. В последнем случае за счёт химического восстановления ионов металла-депассиватора на поверхности алюминия происходит непрерывная модификация поверхностного слоя анода. Согласно [10] наиболее эффективный приём – это комбинация обоих методов.

Исследования, проведенные в МАИ [11], показали, что с учётом всех требований к депассиваторам алюминия в токообразующей реакции, наиболее эффективными из них могут быть галлий, ртуть и индий. Применение в качестве депассиватора галлия приводит к значительному, почти в 8 раз, увеличению скорости коррозии, что неприемлемо для анодов ВА ЭХГ. Возможность использования ртути ограничена токсичностью её паров и соединений. Индий, введённый в алюминий в качестве легирующей добавки, увеличивая его электрохимическую активность, соответственно увеличивает и скорость коррозии алюминия. В связи с этим использование алюминий-индиевых сплавов в качестве анодов ВА ЭХГ целесообразно только с одновременным введением в электролит ингибирующих коррозию добавок.

Добавки, вводимые в электролит и снижающие скорость коррозии алюминия [12, 4], должны обладать рядом свойств, а именно: иметь высокое перенапряжение выделения водорода в используемом электролите; более положительное значение равновесного потенциала по сравнению с алюминием; иметь большое сродство к металлам – примесям исходного алюминия [13]. Кроме того, соединения ингибирующей добавки должны обладать достаточной растворимостью в электролите и не ухудшать электропроводность последнего.

Среди металлов с высоким перенапряжением выделения водорода в водных щелочных растворах, можно выделить цинк, кадмий, ртуть, галлий, индий, таллий, олово, свинец. Все эти металлы являются более

электроположительными, чем алюминий, и, кроме цинка и галлия, положительнее основной коррозионно-активной примеси – железа. Следовательно, все эти металлы теоретически могут выделяться на поверхности анода и образовывать покрытие с повышенным перенапряжением выделения водорода на катодных участках корродирующего металла.

Однако, рассмотрение всех требований к ингибиторам, существенно ограничивает использования многих из перечисленных металлов. Наиболее полно всем перечисленным требованиям соответствует олово.

Оно практически индифферентно к алюминию, в то же время, с железом, основной примесью в алюминии, образует широкий спектр интерметаллических соединений. Образующееся покрытие обладает хорошей адгезией на участках примесей железа [14].

В работе [15] для ингибирования реакции коррозии в состав щелочного электролита вводилось олово в четырёхвалентной форме в виде станната. При выбранном способе введения олова в состав электролита образование оловянного покрытия на поверхности анода возможно по механизму контактного обмена [16,17]. При этом ионы олова стадийно восстанавливаются до металла с одновременным окислением алюминия. При выделении металлического олова образуются пористые покрытия [18], поскольку возникновение сплошного слоя олова приводило бы к прекращению растворения алюминия, а, следовательно, и всего процесса.

На основании результатов приведенных исследований [19], был сделан вывод, что анодный сплав А995+0,6мас.% In в сочетании с электролитом (20 мас.% KOH + 0,6 масс.% SnO_3^{2-}) обладает оптимальными характеристиками при работе в составе ВА ЭХГ. Для натриевого щелочного электролита оптимальными свойствами обладает электролит состава: 4М NaOH + 0,06М $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Однако в процессе работы ЭХГ металлическое олово, контактно выделяясь из электролита на поверхности алюминия, при растворении анода выпадает в межэлектродном зазоре в виде шлама, что может привести к короткому замыканию (КЗ) источника. Избежать этого явления помогли бы ингибиторы коррозии с другим механизмом действия, например, соли органических кислот [20-22]. Таким образом, поиск альтернативы станнатам в качестве ингибиторов щелочной коррозии алюминиевых анодов и исследование их влияния на характеристики последних составляет одну из проблем ЭХГ с алюминиевым анодом.

Эффект уменьшения скорости коррозии алюминия в щелочных электролитах с добавками органических соединений обусловлен образованием на поверхности металла хемосорбированных плёнок, содержащих ионы Al^{3+} и анионы органических кислот

В настоящей работе приведены экспериментальные данные, по поляризационным и коррозионным характеристикам, полученным при температуре 333К (60°C) для алюминия А995 и анодного сплава алюминий-индий как в чистом 4М растворе NaOH, так и с добавкой 0,052М цитрата калия. Также исследованы характеристики алюминий-индиевого сплава и протекторного алюминиевого сплава АП4Н в чистом 8М растворе NaOH и в этом же электролите с добавками: 0,06М станната натрия (для сравнения), 0,01М цитрата натрия и 0,01М бензоата натрия.

Результаты проведенных исследований показывают (рис. 1), что введение в 4М щелочной электролит ингибитора коррозии – цитрата натрия – приводит к существенному снижению скорости коррозии алюминиевого анода из алюминия А995, особенно при низких плотностях тока (менее $500A/m^2$). Положительный дифференц-эффект (скорость коррозии уменьшается с ростом плотности разрядного тока) при этом полностью сохраняется. Однако, помимо улучшения коррозионных характеристик, введение в электролит органического

соединения приводит к ухудшению поляризационной характеристики анода (рис. 2).

Анод из сплава алюминия с индием в электролите 4М NaOH с добавкой цитрата, с одной стороны, показывает лучшую поляризационную характеристику, то есть, уменьшается наклон кривой (рис. 3), однако при этом скорость коррозии анода существенно возрастает (рис. 4).

Очевидно, что анодный процесс в этом случае лимитируется, в основном, процессом диффузии в электролит громоздких алюминиевых комплексных соединений с органическим ингибитором в вязких алюминатных растворах. Его скорость, в свою очередь, определяется соотношением скоростей следующих процессов: электрохимического растворения алюминия, то есть обновления его поверхности, адсорбции органических добавок на ней, образования фазовых плёнок и отвода образующихся продуктов реакции.

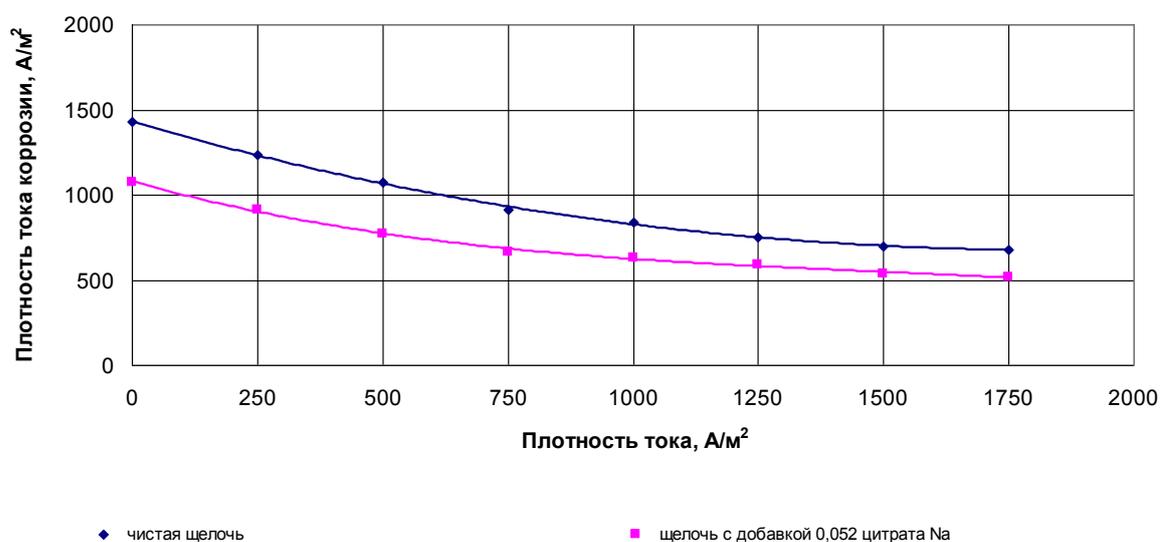


Рисунок 1 – Зависимость скорости коррозии анода из сплава A995 в 4М NaOH чистом и с добавкой 0,052М цитрата Na от плотности тока разряда при 333К

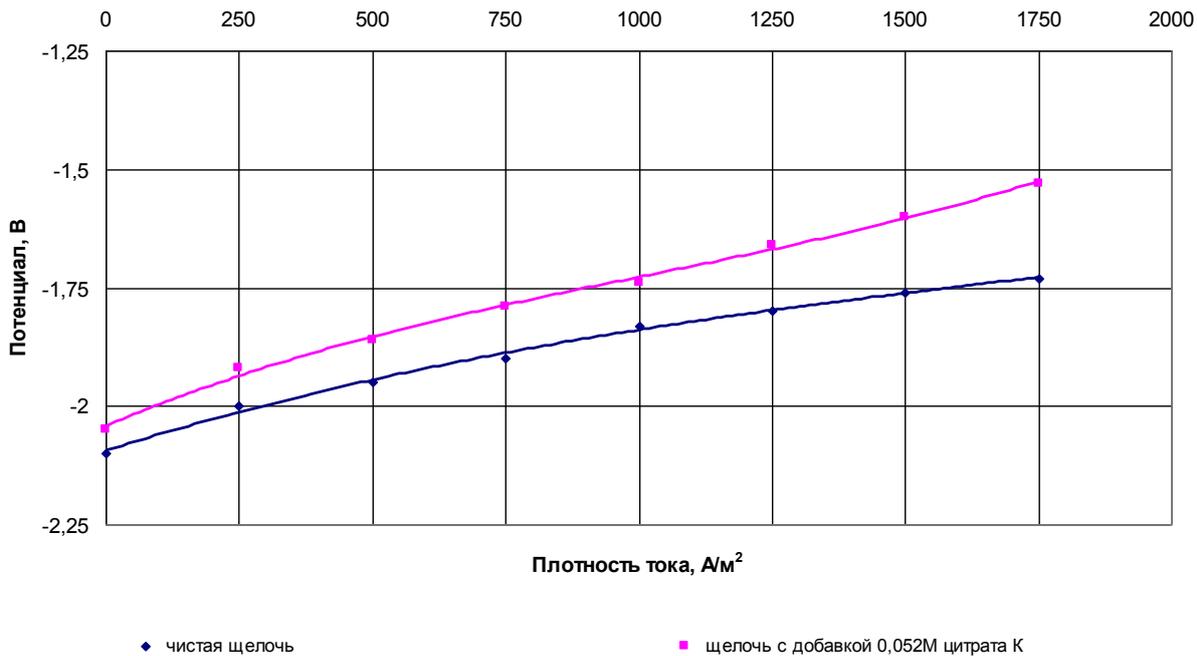


Рисунок 2 – Поляризационная характеристика анода из сплава А995 в 4М NaOH чистом и с добавкой 0,052М цитрата Na при 333К

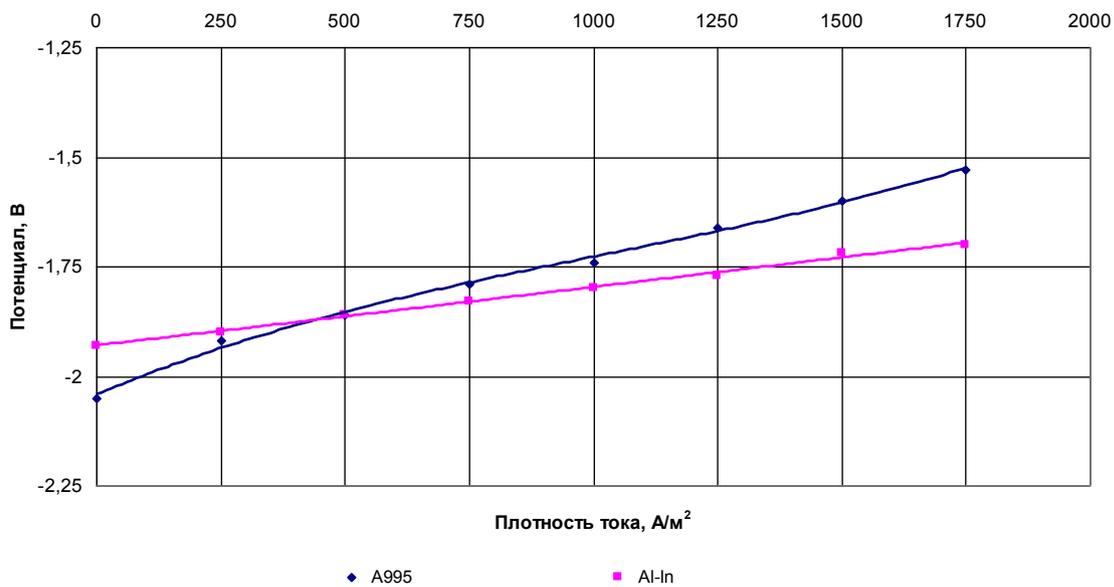


Рисунок 3 – Поляризационные характеристики анодов из сплавов А995 и базового Al-In в 4М NaOH с добавкой 0,052М цитрата Na при 333К

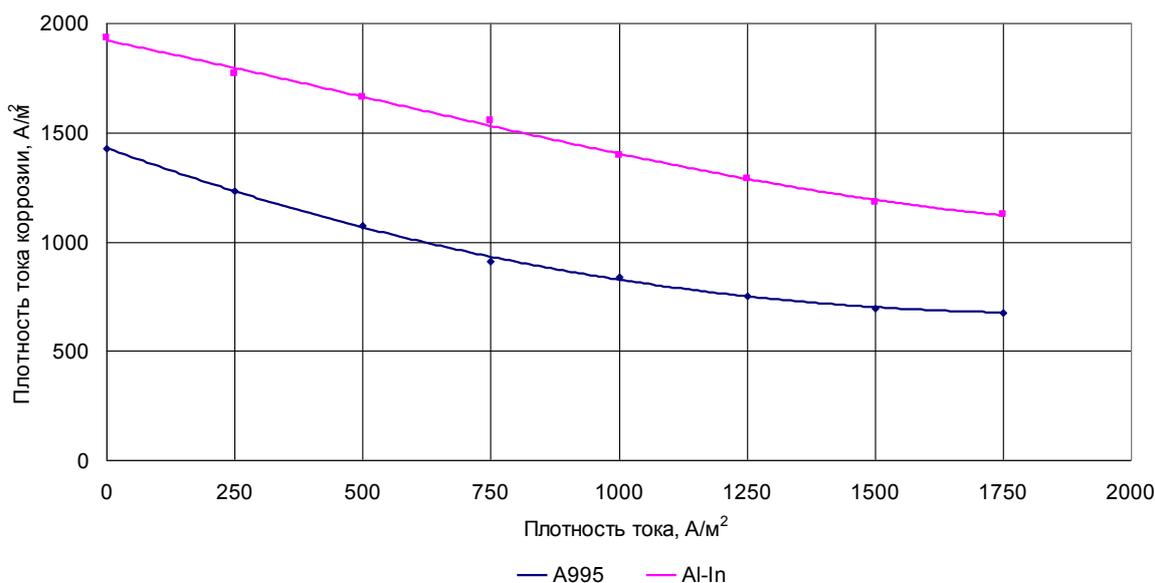


Рисунок 4 – Зависимость скорости коррозии анодов из сплавов A995 и базового Al-In в 4M KOH с добавкой 0,052M цитрата Na от плотности тока разряда при 333K

На высоких плотностях тока, вследствие большой скорости растворения алюминия, образующиеся комплексы не успевают отводиться от поверхности электрода и блокируют анодный процесс.

В 8M NaOH для алюминий-индиевых сплавов сохраняются те же закономерности, а именно: улучшаются поляризационные характеристики, но возрастает скорость коррозии.

Введение органических добавок в электролит, в частности цитрата натрия, как показывает рис. 5, приводит к улучшению поляризационной характеристики анода из алюминий-индиевого сплава. В случае анода из сплава АП4Н (рис. 6) поляризационные кривые в электролитах с различными органическими добавками почти эквивалентны друг другу.

Однако в целом коррозионные характеристики анодов в электролитах с органическими добавками значительно хуже, чем в аналогичных электролитах с добавкой станнат-ионов, при этом в электролите с добавками органических анионов дифференц-эффект отрицательный (рис. 7 и 8).

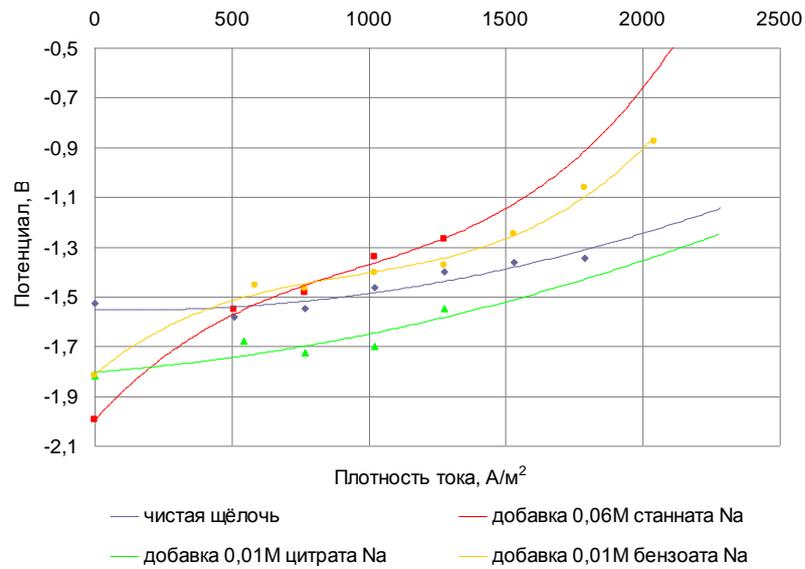


Рисунок 5 – Поляризационная характеристика анода из Al-In базового сплава в 8М растворе NaOH с различными добавками-ингибиторами при 333К

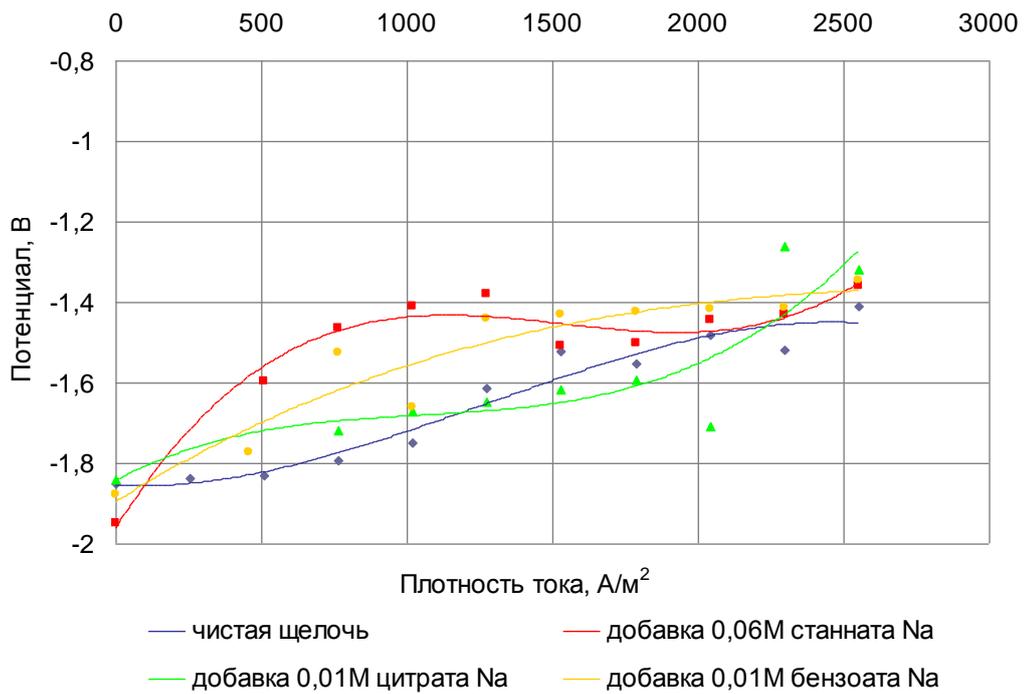


Рисунок 6 – Поляризационная характеристика анода из сплава AP4N в 8М растворе NaOH с различными добавками-ингибиторами при 333К

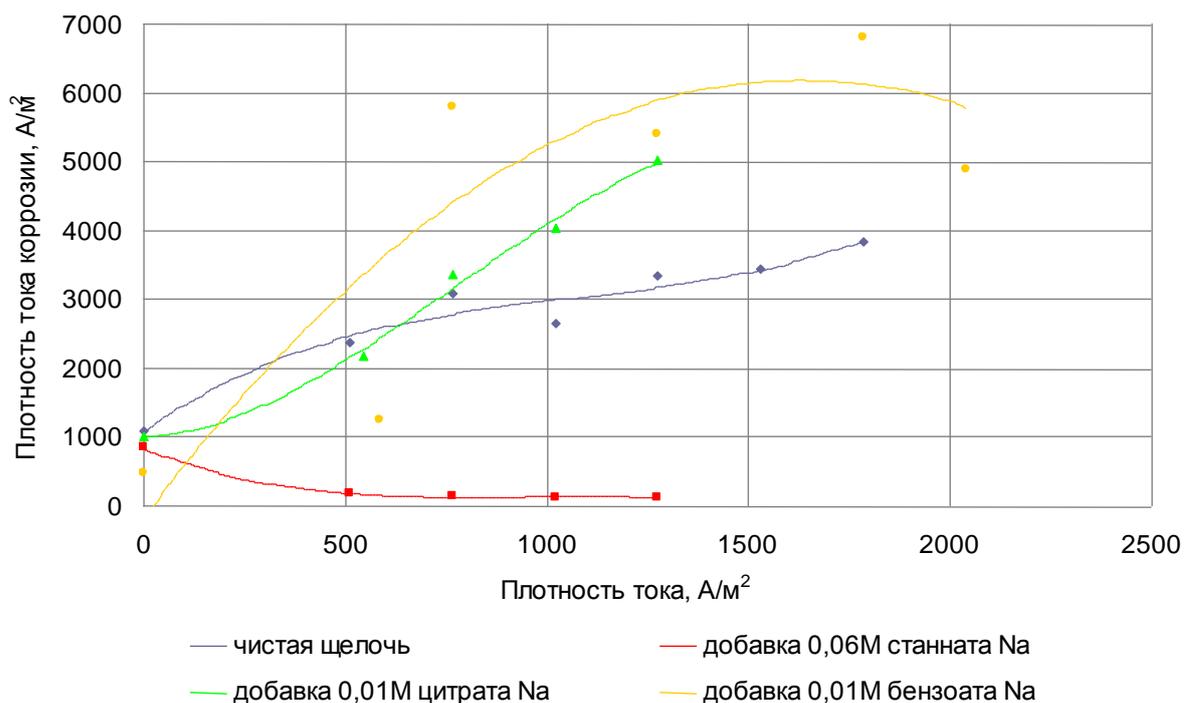


Рисунок 7 – Плотность тока коррозии анода из Al-In базового сплава в 8М растворе NaOH с различными добавками-ингибиторами при 333К

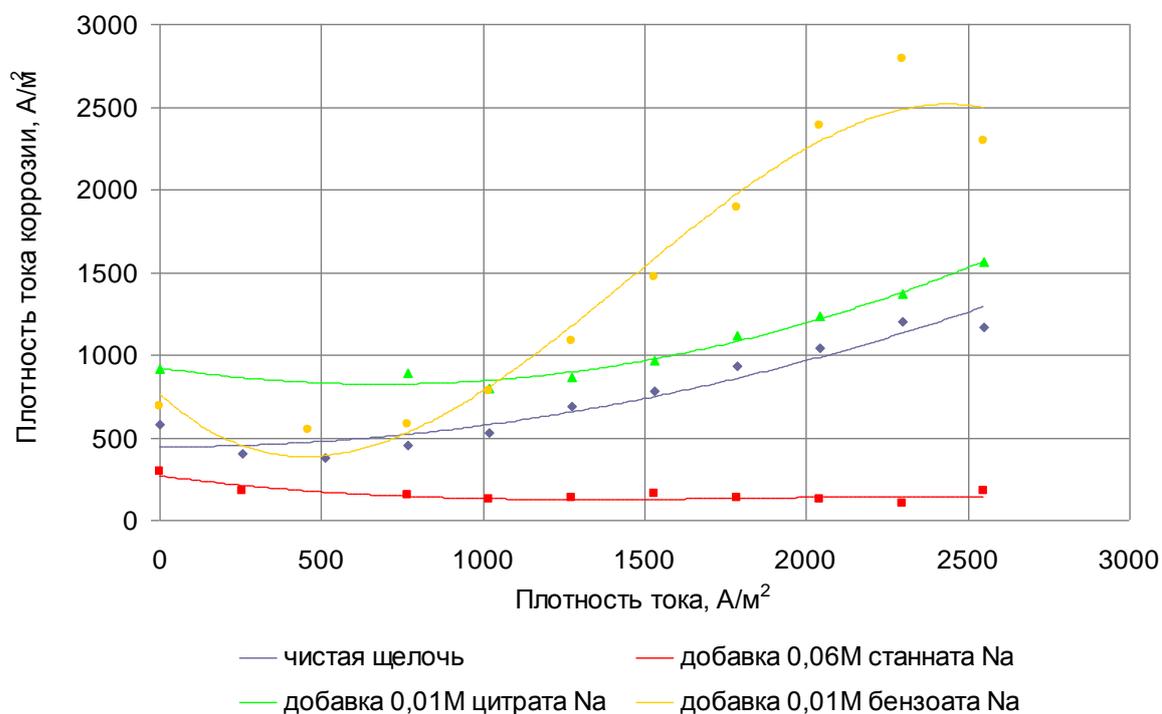


Рисунок 8 – Плотность тока коррозии анода из сплава АП4Н в 8М растворе NaOH с различными добавками-ингибиторами при 333К

Таким образом, изучение ингибирующего действия добавок в щелочной электролит ВА ЭХГ солей органических кислот показало, что добавки, снижая скорость коррозии алюминий-индиевых анодов, ухудшают их поляризационные характеристики, и, в отличие от щёлочно-станнатных электролитов, при их применении имеет место отрицательный дифференц-эффект. Вследствие этого, применение данных ингибиторов, в частности 0,01М цитрата натрия, целесообразно только в ЭХГ, не требующих высоких энергомассовых характеристик.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственный контракт № 16.526.12.6002, тема 7.615.2011 в рамках государственного задания).

Библиографический список

1. Томашев Н.Д., Модестова В.Н. // труды ИФХ АН СССР, -1955,-вып.4,-с.75.
2. Назаренко В.В., Фатеев Ю.Ф., Антропов Л. И. Состояние поверхности алюминия в щелочных растворах. // Украинский химический журнал, 1982, т. 48, № 9. - с. 953-956.
3. Despic A.R., Drazic D.M., Purenovic M.M., Cikovic N. // J. Appl. Electrochem. 1976. V.6. P.527.
4. Macdonald D.D., English C. Development of anodes for aluminum/air batteries – solution phase inhibition of corrosion // J. Appl. Electrochemistry. 1990. V.20. P.405-417.
5. Скундин А.М. // Защита металлов. 1993. Т.29. С.907.
6. Chu D., Savinell R.F. // Electrochim. Acta. 1991. V.36. P. 1631.
7. Федотьев Н.П., Бибииков И.Н., Вячеславов П.М., Грилих Е. Электролитические сплавы. - М.: Машгиз, 1962. С.312.
8. Ильин В.А. Лужение и свинцевание. - М.: Машиностроение, 1961. – 33с.
9. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. - М.: Металлургия, 1985. - 136 с.

10. Müller S., Holzer F., Desilvestro J., Haas O. // J. Appl. Electrochem, 1996, v. 26, p. 1217.
11. Тьюки Дж. Анализ результатов наблюдений.- М.: Мир, 1981. – 696с.
12. Антропов Л.И., Макушина Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов - Киев: Техника, 1981. – 181с.
13. Балезин С.А., Климов И.Н. О растворении алюминия в щелочах. // Изв. ВУЗов СССР. Химия и химическая технология, – 1962. – Т. 5, № 1. – С. 13-17.
14. Верник С., Пиннер Р. Химическая и электрохимическая обработка алюминия и его сплавов. - Л.: Судпромгиз, 1960, 387с.
15. Кароник В.В., Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Процессы на алюминиевом аноде в щелочном электролите при активировании и ингибировании его поверхности // В кн.: Электродные процессы в новых источниках тока. Сб. научн. тр. МЭИ № 169. М.: МЭИ, 1988, с. 28-33.
16. Вишомирскис Р.Н. Кинетика электроосаждения металлов из комплексных электролитов. М.: Наука, 1969, с. 244.
17. Лайнер В.И. Современная гальванотехника. М.: Металлургия, 1967, с. 382.
18. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов, Том 2. М.: Металлургиздат, 1962, с. 875.
19. Л.Л. Ключкова, Е.Б. Кулаков, С.Д. Севрук, А.А. Фармаковская Кислородно-алюминиевый элемент с щелочным электролитом и улучшенными параметрами и характеристиками // II Всесоюз. конф. по электрохимической энергетике: Тез. докл. М., 1984. с. 22.
20. Назаренко В.В., Фатеев Ю.Ф., Антропов Л.И. Влияние неорганических соединений на ингибирующее действие сорбата при щелочной коррозии алюминия. // Межвузовский сб. Уральский гос. ун-т, вып. 2, Ижевск, 1960. - с. 26-28.
21. Назаренко В.В., Фатеев Ю.Ф., Антропов Л.И. Ингибирование коррозии алюминия в щелочах. // Укр. хим. журнал, 1982, т.48, № 4. - с. 333-385.

22. Ор А., Фантев Р., Назаренко В.В., Клайн Е. Влияние совместной адсорбции органических и неорганических веществ на процесс анодного растворения алюминия в щелочных растворах. // В сб. III национальная конференция "Коррозия и защита от коррозии 82. - София, 1983. - с. 9.