

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЮМИНИЕВО-МЕДНЫХ СПЛАВОВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

Ф.З. Бадаев, А.Х. Хайри, Р.А. Новоселов, В.П. Тарасовский

Приведены экспериментальные данные по кинетике реакции взаимодействия алюминиево-медных сплавов Al-Cu₆, Al-Cu₁₂, Д16 с водным раствором гидроксида натрия. Установлено, что зависимость начальной скорости реакции от концентрации гидроксида натрия имеет максимум около $C_{\text{NaOH}} = 6$ моль/л. Скорость реакции взаимодействия с ним сплавов Al-Cu₆, Al-Cu₁₂, Д16 значительно больше, чем скорость реакции взаимодействия алюминия с раствором гидроксида натрия. Изучена температурная зависимость скорости реакции. Сделана оценка эффективной энергии активации.

Ключевые слова: химическая кинетика, алюминий, медь, алюминиевые сплавы, получение водорода, раствор гидроксида натрия, керамические материалы.

THE KINETIC FEATURES OF INTERACTION BETWEEN ALUMINIUM-COPPER ALLOYS AND AQUEOUS SOLUTIONS OF SODIUM HYDROXIDE

F.Z. Badaev, A.Kh. Khairi, R.A. Novoselov, V.P. Tarasovskiy

Experimental data on the kinetics of the reaction between aluminium-copper alloys with aqueous sodium hydroxide solution are presented. It has been shown that the dependence of the reaction initial rate on sodium hydroxide concentration have a maximum near $C_{\text{NaOH}} = 6$ mol/l. It has been found that the reaction rate of AlCu₆, AlCu₁₂ and D16 alloys with a sodium hydroxide solution is greater than the reaction rate between aluminium and sodium hydroxide solution. The temperature dependence of reaction rate of aluminium-copper alloys with sodium hydroxide solution have been examined. The assessment of the effective activation energy of the reactions under consideration have been made.

Keywords: chemical kinetics, aluminium, copper, aluminium alloys, production of hydrogen, sodium hydroxide solution, ceramic materials.

Введение

Процессы взаимодействия алюминия и его сплавов с водными растворами гидроксидов щелочных элементов перспективны для использования в водородной энергетике. Алюминий и сплавы на его основе рассматриваются как эффективные водород-генерирующие материалы для создания автономных экологически чистых энергетических установок, которые могут использоваться в местах, лишенных централизованного энергоснабжения. В настоящее время также активно проводятся исследования

в области создания автомобилей с водородным топливом. Поэтому актуальными являются работы по созданию бортовой установки получения водорода на основе реакции алюминия или алюминиевых сплавов с водными растворами гидроксидов щелочных элементов [1, 2].

Известно, что на предприятиях авиационной промышленности для обработки поверхности и контурного травления деталей из алюминиевых сплавов используется щелочной травильный раствор на основе гидроксидов натрия и калия [3].

Другим технологическим направлением исследования реакции алюминия и его сплавов с водой и водными растворами щелочей является получение различных форм нанодисперсных гидроксидов и оксидов алюминия [4]. К ним относятся бемит, гибсит, байерит, диаспор, модификации оксида алюминия, которые могут быть востребованы в промышленности для получения высокопрочных керамических материалов, теплозащитных покрытий, носителей для катализаторов, материалов медицинского назначения.

В связи с этим изучение реакции различных алюминиевых сплавов с растворами щелочей имеет важное прикладное значение. Сведения о кинетике взаимодействия алюминиевых сплавов с раствором щелочи представляет интерес, так как, изменяя состав сплавов и раствора щелочи, можно управлять процессом генерации водорода. Подобная информация также важна для развития технологических основ получения высокодисперсных гидроксидов алюминия, которые являются прекурсорами композиционных и керамических материалов функционального и конструкционного назначения [4].

В работах [5–8] представлены исследования кинетических закономерностей взаимодействия алюминиево-магнелиевых, алюминиево-кремниевых и алюминиево-титановых сплавов с водным раствором гидроксида натрия в широком диапазоне концентраций.

Цель настоящей работы – исследование кинетических особенностей реакции взаимодействия алюминиево-медных сплавов Al-Cu6, Al-Cu12, Д-16 с водным раствором гидроксида натрия в широком диапазоне концентраций.

Экспериментальная часть

Для проведения реакции использовали растворы гидроксида натрия NaOH, которые готовили из соответствующего реактива марки «ч.д.а.» путем растворения навески кристаллического вещества в дистиллированной воде.

Кинетику реакции алюминия и алюминиевых сплавов с водным раствором NaOH изучали волюмометрическим методом по объему выделяющегося водорода. Молярная концентрация водных растворов NaOH составляла $C_{\text{NaOH}} = 2\text{--}10$ моль/л, молярное отношение алюминия и гидроксида натрия – около 1 : 2.

Во всех экспериментах использовали компактные образцы технического алюминия и сплавов на основе системы алюминий – медь: Al-Cu6 (массовая доля меди $\omega_{\text{Cu}} \approx 6\%$), Al-Cu12 ($\omega_{\text{Cu}} \approx 12\%$), Д16. Чистота технического алюминия составляла 99,4% (масс.). Химический состав сплава Д16 представлен в табл. 1.

В исследовании использовались сплавы в исходном состоянии: сплавы Al-Cu6 и Al-Cu12 – литое состояние, сплав Д-16 – холодно-деформированное состояние.

Образцы представляли собой пластины с площадью поверхности $S = 7\text{--}10$ см² и толщиной $h = 1,5\text{--}2$ мм.

Образец сплава помещали в предварительно термостатированный стеклянный реактор, содержащий 30 мл водного раствора гидроксида натрия, соединенный с термостатированной волюмометрической системой.

Для оценки энергии активации реакции E_a проведено изучение реакции при температурах 20, 35, 50°C ($C_{\text{NaOH}} = 4$ моль/л).

Микрофотографии поверхности образцов после кинетических экспериментов получены на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200i.

Результаты исследования

Исследование зависимости начальной скорости реакции от концентрации гидроксида натрия для сплавов Al-Cu6, Al-Cu12, Д16 и для алюминия провели в диапазоне молярных концентраций $C_{\text{NaOH}} = 2\text{--}10$ моль/л. Зависимости начальной скорости реакции от молярной концентрации раствора NaOH представлены на рис. 1. Установлено, что зависимости имеют максимум около концентрации $C_{\text{NaOH}} = 6$ моль/л.

Таблица 1

Химический состав в % материала Д16 (ГОСТ 4784-97)

Fe	Si	Mn	Cr	Ti	Al	Cu	Mg	Zn	Примеси
до 0,5	до 0,5	0,3–0,9	до 0,1	до 0,15	90,9–94,7	3,8–4,9	1,2–1,8	до 0,25	прочие, каждая 0,05; всего 0,15

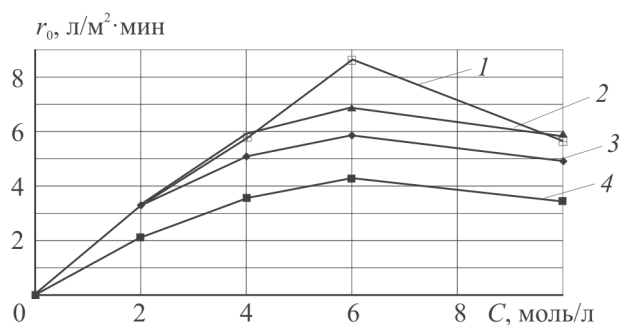
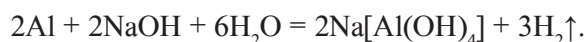


Рис. 1. Зависимость начальной скорости реакции r_0 для сплавов Al-Cu12 (1), Al-Cu6 (2), D16 (3) и алюминия (4) от концентрации гидроксида натрия ($T = 25^\circ\text{C}$)

При этой концентрации наблюдается наибольшее различие в начальных скоростях для медьсодержащих сплавов. Чем больше содержание меди в сплаве, тем больше начальная скорость реакции при концентрации гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}} = 6$ моль/л. Для алюминия начальные скорости меньше, чем для сплавов Al-Cu6, Al-Cu12, D16.

Аналогичный эффект был отмечен в работе [3] при изучении коррозии медьсодержащих сплавов B95 и D16 в растворах гидроксида натрия.

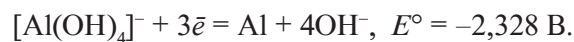
Взаимодействие алюминия с раствором NaOH является сложным гетерогенным процессом, который описывается уравнением реакции



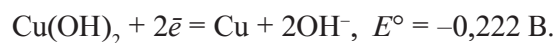
Известно, что медь не реагирует с водными растворами щелочей [9].

Полученные результаты можно объяснить с позиций классической теории гетерогенной электрохимической коррозии металлов, согласно которой анодные и катодные участки на поверхности металлического материала пространственно разделены [10]. Анодная и катодная реакции локализуются на тех участках поверхности, где их прохождение облегчено. Эти участки поверхности образуют коррозионные микрогальванические элементы. В случае алюминиево-медных сплавов участки, содержащие медь, являются катодными, так как на них восстановление водорода происходит с меньшим перенапряжением. Увеличение скорости катодной реакции вызывает ускорение анодной реакции растворения алюминия.

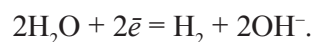
Стандартный электродный потенциал E° алюминия в щелочной среде имеет сильно отрицательное значение [11]:



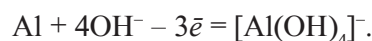
Стандартный электродный потенциал меди в щелочной среде имеет небольшое отрицательное значение [11]:



Поэтому участки меди являются катодными участками, на которых происходит восстановление молекул воды с образованием молекулярного водорода:



На анодных участках происходит окисление алюминия:



С увеличением содержания меди в сплаве увеличивается число возникающих микрогальванических элементов. Следовательно, увеличиваются скорости образования водорода и растворения алюминия.

Уменьшение начальной скорости реакции после максимума некоторые исследователи связывают с образованием на поверхности твердых алюминатов или продуктов их гидролиза [12]. По-нашему мнению, уменьшение начальной скорости реакции после максимума может быть также связано с уменьшением активности воды. В концентрированных растворах большая часть молекул воды связана с ионами натрия и гидроксид-ионами силами ион-дипольного взаимодействия.

Из полученных результатов следует, что в технологическом процессе получения высокодисперсных порошков можно использовать растворы с концентрацией гидроксида натрия до 6 моль/л, поскольку при более высоких концентрациях NaOH скорость реакции уменьшается.

На рисунке 2 представлены графики зависимости скорости процесса от времени протекания реакции при молярной концентрации гидроксида натрия $C_{\text{NaOH}} = 6$ моль/л.

В реакции алюминия с водным раствором гидроксида натрия через 2–4 мин после начала реакции скорость реакции r становится максимальной и приобретает некоторое постоянное значение, которое сохраняется в течение 40–50 мин. Для алюминия максимальная скорость составляла $r_m \approx 4,6$ л/(м²·мин), для сплава D16 – $r_m \approx 6,1$ л/(м²·мин), для сплава Al-Cu6 – $r_m \approx 7,2$ л/(м²·мин), для сплава Al-Cu12 – $r_m \approx 9,0$ л/(м²·мин).

На рисунке 3 показана область поверхности сплава Al-Cu6, в которой определялся элементный состав после 30 минут взаимодействия с водным раствором гидроксида натрия при температуре 25°C.

Среднее относительное содержание элементов на поверхности составило: $\omega_{Al} = 41,41\%$ (масс.), $\omega_{Cu} = 37,15\%$ (масс.). Данные сканирующей электронной микроскопии и элементного анализа свидетельствуют о том, что при $T = 25^\circ\text{C}$ на начальной стадии взаимодействия сплава Al-Cu6 реагирует преимущественно алюминий.

Для оценки зависимости начальной скорости реакции алюминиево-медных сплавов с раствором NaOH от температуры были получены кинетические кривые для сплава Al-Cu6 и алюминия при температурах 20, 35, 50°C ($C_{NaOH} = 4$ моль/л). Для примера на рис. 4 приведены кинетические кривые для сплава Al-Cu6.

Оценку эффективной энергии активации E_a проводили, согласно уравнению Аррениуса, по зависимости начальной скорости реакции от температуры.

Установлено, что эффективная энергия активации для реакции алюминия с водным раствором гидроксида натрия составляет $E_a \approx 57 \pm 6$ кДж/моль ($C_{NaOH} = 4$ моль/л), для сплава Al-Cu6 – $E_a \approx 61 \pm 6$ кДж/моль, Al-Cu12 – $E_a \approx 63 \pm 6$ кДж/моль, для сплава Д16 – $E_a \approx 60 \pm 6$ кДж/моль.

Полученные значения эффективной энергии активации свидетельствуют о том, что реакции алюминия и изученных алюминиевых сплавов с раствором гидроксида натрия протекают в кинетическом режиме.

В работе [13] определено значение энергии активации взаимодействия алюминия с водным раствором щелочи в диапазоне малых концентраций гидроксид-ионов 0,001–0,1 моль/л, которое равно $E_a \approx 71$ кДж/моль.

Меньшее значение энергии активации, полученное в данной работе при значительно большей концентрации щелочи ($C_{NaOH} = 4$ моль/л), по-видимому, связано с тем, что с поверхности металла в концентрированных растворах более эффективно удаляются продукты реакции. Гидроксид натрия может взаимодействовать с гидроксидом алюминия $Al(OH)_3$ и бемитом $AlO(OH)$ по реакциям:

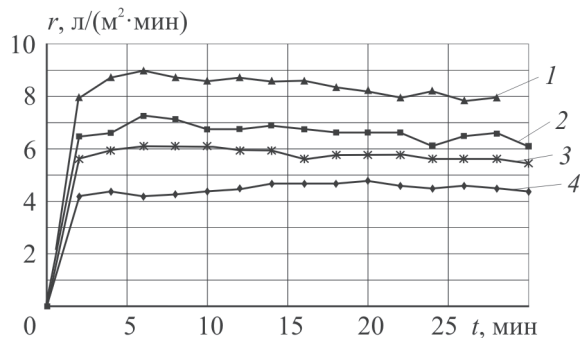
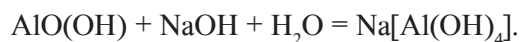


Рис. 2. Зависимости скорости реакции r от времени t при $T = 25^\circ\text{C}$ ($C_{NaOH} = 6$ моль/л): 1 – Al-Cu12; 2 – Al-Cu6; 3 – Д16; 4 – Al

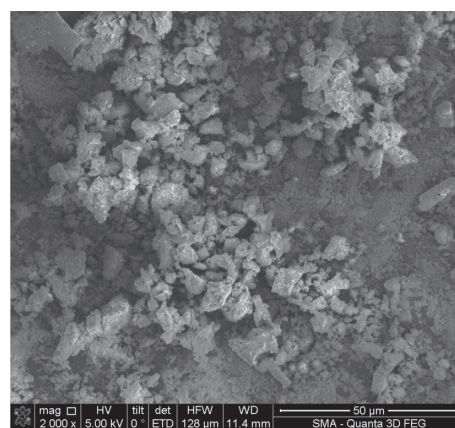


Рис. 3. Микрофотография поверхности пластины из сплава Al-Cu6 после взаимодействия с раствором NaOH в течение 30 мин при $T = 25^\circ\text{C}$ ($C_{NaOH} = 6$ моль/л)

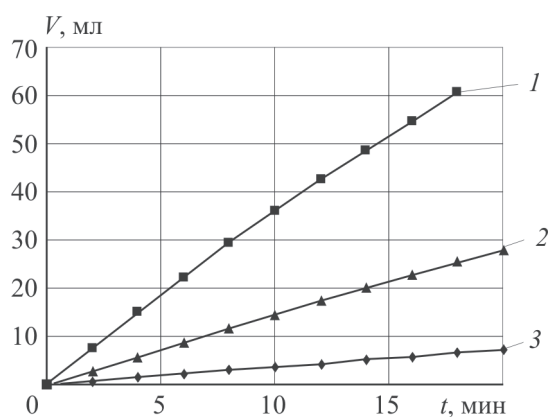


Рис. 4. Зависимость объема выделившегося водорода V (на 1 см² площади поверхности) от времени t при различных температурах для сплава Al-Cu6 ($C_{NaOH} = 4$ моль/л): 1 – при $T = 50^\circ\text{C}$; 2 – при $T = 35^\circ\text{C}$; 3 – при $T = 20^\circ\text{C}$

При этом уменьшается толщина пленки твердых продуктов, что облегчает диффузию молекул воды к поверхности алюминия или алюминиевого сплава.

Выводы

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Экспериментально изучены кинетические особенности реакции сплавов Al-Cu₆, Al-Cu₁₂ и Д16 с водным раствором гидроксида натрия в диапазоне концентраций $C_{\text{NaOH}} = 2\text{--}10$ моль/л. Установлено, что максимальная скорость выделения водорода для сплавов Al-Cu₆, Al-Cu₁₂ и Д16 значительно больше, чем для алюминия.

2. Для сплавов Al-Cu₆, Al-Cu₁₂, Д16 и алюминия исследована зависимость начальной скорости реакции от концентрации гидроксида натрия в водном растворе. Установлено, что она имеет максимум при концентрациях гидроксида натрия около 6 моль/л. Это важно для обоснования выбора концентрации водного раствора гидроксида натрия при разработке технологического процесса получения высокодисперсных порошков.

3. Изучена зависимость начальной скорости изученных реакций от температуры. Проведена оценка эффективной энергии активации.

Заключение

Результаты проведенного исследования могут быть использованы при разработке технологии получения порошковых материалов на основе оксида алюминия из отходов машиностроительных производств, а также при проектировании автономных генераторов водорода.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования МГИУ «Наукоемкие технологии в машиностроении».

Список литературы

1. Назаров Р.С., Куш С.Д., Кравченко О.В., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Водород-генерирующие материалы для источников водорода гидролизного типа // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 6 (86). С. 26–32.
2. Дмитриев А.И., Иконников В.К., Рыжкин В.Ю., Румянцев А.И. Технологии применения алюминия в водородной энергетике // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 6 (86). С. 127–129.
3. Лукашук Т.С., Ларин В.И., Пшеничная С.В. Электротермографическое исследование реакции растворения алюминия в растворах гидроксида натрия с различными добавками // Вестник Новгородского государственного университета. 2013. Т. 2. № 73. С. 33–37.
4. Бадаев Ф.З., Тарасовский В.П., Новоселов Р.А., Хайри А.Х., Резниченко А.В. Получение прекурсоров алюмооксидной керамики химическим диспергированием алюминиевого сплава Д16 // Новые огнеупоры. 2015. № 1. С. 10–13.
5. Хайри А.Х., Бадаев Ф.З., Омаров А.Ю., Айрих А.И. Исследование кинетики взаимодействия алюминиево-магнелиевых сплавов с водным раствором гидроксида натрия // Известия Московского государственного промышленного университета. 2012. № 1 (25). С. 42–45.
6. Бадаев Ф.З., Рыбальченко В.В., Хайри А.Х., Касатова Н.А., Айрих А.И. Определение кинетических параметров взаимодействия алюминиево-магнелиевых сплавов с водным раствором гидроксида натрия // Машиностроение и инженерное образование. 2013. № 1 (34). С. 17–20.
7. Бадаев Ф.З., Хайри А.Х., Касатова Н.А., Айрих А.И. Кинетика взаимодействия алюминиево-кремниевых сплавов с водным раствором гидроксида натрия // Машиностроение и инженерное образование. 2013. № 2 (35). С. 44–48.
8. Бадаев Ф.З., Хайри А.Х., Касатова Н.А. Кинетика взаимодействия алюминиево-титановых сплавов с водным раствором гидроксида натрия // Наукоемкие технологии в машиностроении. 2014. № 1 (31). С. 3–7.
9. Неорганическая химия: в 3 т. / Под ред. Ю.Д. Третьякова.: Химия переходных элементов: учебник. Кн. 2. М.: ИЦ «Академия», 2004. – 400 с.
10. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
11. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th Ed. 2010.
12. Сысоева, В.В., Артюгина, Е.Д., Городилова В.Г., Беркман Е.А. К вопросу о коррозии алюминия в щелочах // Журнал прикладной химии. 1985. Т. 58. № 4. С. 921–924.
13. Лурье Б.А., Чернышов А.Е., Перова Н.Н., Светлов Б.С. Кинетика взаимодействия алюминия с водой и водными растворами щелочей // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 6. С. 1453–1458.

Материал поступил в редакцию 15.04.15

БАДАЕВ Фатих Захарович E-mail: bfz05@mail.ru Тел.: (495) 276-33-38	Кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии Московского государственного индустриального университета (МГИУ). Сфера научных интересов: кинетика и механизмы химических реакций, криохимия, физико-химические свойства ультрадисперсных частиц, нанохимия. Автор более 70 научных публикаций.
ХАЙРИ Азат Хасанович E-mail: hah2@mail.msiu.ru Тел.: (495) 276-33-38	Кандидат химических наук, доцент кафедры химии МГИУ. Сфера научных интересов: водородная энергетика, методы получения высокодисперсных порошков. Автор более 40 научных публикаций, 10 изобретений.
НОВОСЕЛОВ Роман Андреевич E-mail: deemalfy@gmail.com Тел.: 915-252-21-72	Аспирант кафедры материаловедения и нанотехнологий МГИУ. Сфера научных интересов: алюмооксидная конструкционная керамика, наноразмерные порошки оксида алюминия, их свойства, состав и структура. Автор 4 научных публикаций.
ТАРАСОВСКИЙ Вадим Павлович E-mail: tarasvp@mail.ru Тел.: 8-(495)-502-78-17 8-916-401-75-23	Кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и нанотехнологий МГИУ, заместитель генерального директора по науке ЗАО «НТЦ Бакор». Сфера научных интересов: керамические материалы и технология изделий из них. Автор более 80 научных публикаций, 20 изобретений.