

М. В. Ярмоленко^{1,2}, С. О. Могілей¹

Дослідження електрохімічної корозії міді та алюмінію під час електролізу та нагрівання від 20°C до 180°C з допомогою математичного моделювання

¹Східноєвропейський університет імені Рауфа Аблязова, Черкаси, Україна, yarmolenko@suem.edu.ua

²Державний науково-дослідний інститут випробувань і сертифікації озброєння та військової техніки, Черкаси, Україна

Наші дослідження показують, що електрохімічна корозія міді відбувається швидше, ніж електрохімічна корозія алюмінію при температурах, нижчих 180°C та густині електричного струму 3,000 А/м² (або 30 А/дм² = 3 мА/мм²). Ми отримали: алюмінієві аноди (циліндричні або сферичні) розчиняються в концентрованому розчині NaCl під час електролізу швидше з підвищенням температури, а мідні аноди (циліндричні або сферичні) розчиняються повільніше з підвищенням температури від кімнатної до 180°C. Величина електричного струму також зростає з підвищенням температури. Дійсно, такий результат є неочікуваним. Загальна кількість іонів H⁺ і Cl⁻ зменшується під час електролізу при всіх температурах, оскільки гази H₂ і Cl₂ утворюються поблизу електродів. Це зменшує величину електричного струму на 1.3%. Загальна кількість іонів Cu⁺ і Cu²⁺ також зменшується з підвищенням температури. Ми припускаємо, що для збільшення значення електричного струму має бути тільки одна причина: середній заряд іонів міді збільшується від +1 при кімнатній температурі до +1,5 при 100°C і до +2 при 180°C, а заряд іонів алюмінію залишається незмінним +3. Для аналізу пропонується відповідна математична модель, а також використовуються літературні експериментальні дані.

Ключові слова: електрохімічна корозія, електроліз, електрокоагуляція, мідь, алюміній, математичне моделювання, металеві покриття.

Отримано 18 травня 2023 р.; прийнято до друку 07 грудня 2023 р.

Вступ

Мідні (Cu) покриття на алюмінієвому (Al) дроті, які широко використовуються в автомобільній та аерокосмічній промисловості для зменшення загальної ваги електричних дротів, можуть швидко руйнуватися під час роботи, оскільки вони нагріваються до 200°C [1]. З іншого боку, тонкий алюмінієвий шар товщиною ≈ 1 мкм може запобігти корозії золота (Au) та міді, оскільки швидкість утворення інтерметалів у системі Au-Al більша, ніж швидкість утворення інтерметалів у системі Cu-Al. Тому можливо використовувати мідь замість золота для скріплювання дроту в приладах мікроелектроніки [2]. Крім цього, контейнер, який складається із зовнішньої мідної каністри та внутрішнього

резервуара з вуглецевої сталі (Fe), використовується для утилізації відпрацьованого ядерного палива [3-6]. Окрім того, корозія міді та її сплавів є серйозною проблемою через широкомасштабне використання їх у водогонях питної води, що призводить до передчасного виходу з ладу труб і з'єднань, підвищеної токсичності через виділення іонів міді та дорогих витрат, пов'язаних із видаленням Cu зі стічних вод [7, 8]. Надлишок розчиненої міді також викликає прискорену корозію залізних водогонів, які широко використовуються в системі розподілу води [9]. Тому важливим є порівняння швидкостей корозії Cu та Al за різних температур (від 5°C до 180°C) у розчинах солей у воді.

Електрохімічну корозію Cu та Al досліджували при постійних температурах 20°C та 100°C протягом

5, 10, 15 та 20 хвилин [10-14] та при температурах $T_1 = 175^\circ\text{C}$, $T_2 = 200^\circ\text{C}$ та $T_3 = 225^\circ\text{C}$ протягом 120, 240, 360 та 480 годин (без прикладеної зовнішньої напруги) [2].

Ми можемо знайти відповідні сполуки в системі мідь-хлор-вода при температурах 5 – 100°C в Таблиці 4 в [3, 4]: $\text{CuCl}(\text{cr})$, $\text{CuCl}(\text{aq})$, CuCl_2^- , CuCl_3^{2-} , $\text{Cu}_2\text{Cl}_4^{2-}$, $\text{Cu}_3\text{Cl}_6^{3-}$ for Cu^+ and CuCl^+ , $\text{CuCl}_2(\text{aq})$, CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} , $\text{CuCl}_2\text{ZCu}(\text{OH})_2(\text{s})$ для Cu^{2+} .

Кінетика дифузії у твердому стані різна для плоских, циліндричних і сферичних зразків [15], тому ми запланували дослідити електрохімічну деградацію циліндричних і сферичних мідних (Cu) і алюмінієвих (Al) анодів під час електролізу в концентрованому водному розчині NaCl при різних температурних умовах.

Мідні (Cu), залізні (Fe) та алюмінієві (Al) аноди та катода використовують також для очищення стічних вод методом електрокоагуляції (ЕК) [16]. Процес ЕК утворює йони (Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} або Al^{3+}) під час електролізу, які здатні утворювати коагулянти у водних розчинах.

Алюміній розчиняється у електроліт як йони Al^{3+} з усіх наявних електродів (Al та його сплави) при різних температурах [16]. Два алюмінієві електроди використовувалися для видалення кадмію (Cd) зі стічних вод за допомогою процесу ЕК, а також були проаналізовані результати ЕК для різних початкових температур 18, 30, 50 і 70°C [17]. Швидкість видалення кадмію (Cd) збільшується з підвищенням температури [17]. Цей результат відповідає нашим дослідженням: швидкість розчинення алюмінієвих анодів ($\text{Al} \rightarrow \{\text{електроліз}\} \text{Al}^{3+}$) збільшується з підвищенням температури [10-14], тому кількість коагулянту $\text{Al}(\text{OH})_3$ зростає з підвищенням температури, і, як наслідок, швидкість видалення кадмію також збільшується з підвищенням температури.

У роботах [17-21] було досліджено вплив різних чинників, таких як набагато вища температура ($200\text{--}500^\circ\text{C}$), прикладена напруга (1,5–3,0 В) і склад вихідного газу ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$) 1; 9,2 та 15,6, на формування

вуглеводневого палива з допомогою електролізу в розтоплених карбонатних ($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$; 43,5:31,5:25 моль%) та гідроксидних (LiOH--NaOH ; 27:73 та KOH--NaOH ; 50:50 моль%) солях. В роботах [22 – 23] було також описано інтенсивне формування водню як результат парового електролізу в розтоплених гідроксидах біля різних електродів із недорогих металів.

Корозійну стійкість алюмінієвого ступу з покриттям та вплив різних процесів обробки поверхні на корозійну стійкість різних зразків досліджували з допомогою сканувального електронного мікроскопа (SEM) та електрохімічної робочої станції у розчині NaCl (3,5 мас.%, рН 6,5–7,5) в роботі [24]. З цієї причини ми запланували дослідити залежність швидкості електрохімічної корозії міді та алюмінію від температури та густини електричного струму під час електролізу концентрованого розчину хлориду натрію у воді при нагріванні електричним струмом від 20°C до 180°C за допомогою математичного моделювання.

I. Модель

Електричний струм нагріває електроліт під час електролізу, якщо об'єм електроліту дуже малий. Ми можемо обчислити початковий коефіцієнт нагрівання ($b > 0$):

$$b = \frac{UI}{c\rho_1 V} \left[\frac{\text{K}}{\text{s}} \right], \quad (1)$$

де V – об'єм електроліту (це, зазвичай, концентрований розчин NaCl у воді), c – питома теплоємність електроліту, ρ_1 – густина електроліту, I – величина електричного струму, U – прикладена напруга між анодом та катодом. Коефіцієнт тепловіддачі у навколишнє середовище, $a > 0$, пропорційний різниці температур електроліту (y °C), $T(t)$, та навколишнього середовища T_0 . Відповідне диференціальне рівняння таке:

$$\frac{dT(t)}{dt} = b - a \cdot (T(t) - T_0); \quad \left. \frac{dT}{dt} \right|_{t=+\infty} = 0; \quad T(t = +\infty) = T_2; \quad T(t = t_{diss}) = T_1. \quad (2)$$

Мідні та алюмінієві аноди розчиняються у електроліт з різною швидкістю при різних температурах [10-14], тому ми маємо припустити, що після розчинення анодів при t_{diss} (при T_1) починає діяти інше зовнішнє джерело нагрівання, яке має

потужність b . З рівняння (2) отримуємо:

$$a = \frac{b}{T_2 - T_0}. \quad (3)$$

Інтегрування рівняння (2) дає такий результат:

$$T(t) = T_2 - (T_2 - T_1) \cdot \exp\left(\frac{b \cdot (t_{diss} - t)}{T_2 - T_0}\right); \quad \left. T \right|_{T_2 - T_1} = e^{\frac{bt_{diss}}{T_2 - T_0}}. \quad (4)$$

Отже, температура T_2 залежить від коефіцієнта нагрівання b і $T_2 > T_1$.

II. Метод

Швидкість розчинення циліндричного анода в

електроліт можна розрахувати з допомогою закону електролізу Фарадея [9-14]:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{MI}{zF}; dm(t) = -\rho L\pi \cdot d(R^2(t)). \quad (5)$$

Тут m – маса анода, яка розчинилася в електроліті, t – час досліду, M – молярна маса металу анода, I –

величина постійного електричного струму, F – стала Фарадея ($F \approx 96500$ Кл/моль), z – заряд йонів, R – радіус анода, L – довжина частини анода, що занурена в електроліт, ρ – густина металу анода. Інтегрування рівняння (5) дає такий результат при постійній температурі:

$$R_{cyl}(t) = \sqrt{R_0^2 - \frac{I(T)}{z(T)} k_{cyl} \cdot t}; k_{cyl} = \frac{M}{F\rho L\pi}; t_{diss} = \frac{z(T) R_0^2}{I(T) k_{cyl}}. \quad (6)$$

Заряд йонів Al є постійним ($z=+3$) тоді як середній заряд йонів Cu збільшується у присутності йонів Cl⁻ [7] від $z=+1$ при $T_0=20^\circ\text{C}$ до $z=+1.5$ при $T=100^\circ\text{C}$ [3, 4, 10] та до $z=+2$ при $T_1=180^\circ\text{C}$ [2]. Величина постійного електричного струму збільшувалася від $I=2,8$ А при $T_0=20^\circ\text{C}$ до $I=3,05$ А при $T=100^\circ\text{C}$ (і, теоретично, до $I=3,3$ А при $T=180^\circ\text{C}$) для Cu анодів, тоді як величина постійного електричного струму збільшувалася від $I=3,1$ А при $T_0=20^\circ\text{C}$ до $I=3,15$ А

при $T=100^\circ\text{C}$ (і, теоретично, до $I=3,2$ А при $T=180^\circ\text{C}$) для Al анодів [10]. Середній заряд йонів Cu збільшується вдвічі, а величина постійного електричного струму збільшується лише на 18%, тому ми припускаємо, що $I_{Cu} = \langle I \rangle = 3,05$ А. Це багатокритеріальна задача [25], але ми будемо враховувати лише перший критерій, тобто збільшення середнього заряду йонів Cu від +1 до +2, тому що він має найбільший ваговий коефіцієнт. Отримуємо:

$$R^2(t)|_{R_{0Cu}}^{R(t)} = -k_{cyl}^{Cu} I_{Cu} \int_0^t \frac{dt}{z_{Cu}(t)}; R^2(t)|_{R_{0Al}}^{R(t)} = -k_{cyl}^{Al} \int_0^t \frac{I_{Al}(t) dt}{z_{Al}}. \quad (7)$$

Середній заряд йонів Cu лінійно збільшується з підвищенням температури:

$$z(T) = (T + 140)/160, \quad (8)$$

але нелінійно збільшується з плином часу ($t < t_{diss}$):

$$z(t) = \frac{1}{160} \left(T_2 + 140 - (T_2 - T_1) e^{\frac{b(t_{diss}-t)}{T_2-T_0}} \right). \quad (9)$$

Перше рівняння (7) дає такий результат для Cu анода:

$$R(t) = \sqrt{R_0^2 - \frac{160 k_{cyl} I_{Cu} (T_2 - T_0)}{b(140 + T_2)} \left(\ln \left(e^{\frac{bt}{T_2 - T_0}} - \frac{T_2 - T_1}{140 + T_2} e^{\frac{bt_{diss}}{T_2 - T_0}} \right) - \ln \left(1 - \frac{T_2 - T_1}{140 + T_2} e^{\frac{bt_{diss}}{T_2 - T_0}} \right) \right)}. \quad (10)$$

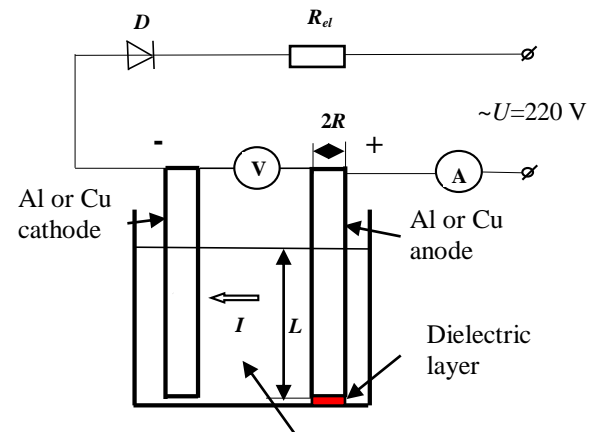
III. Experimental results

Для того, щоб визначити швидкість нагрівання електроліту електричним струмом, ми зробили електроліз у концентрованому розчині NaCl у воді (5 моль/кг [4] або 23% [26]) протягом 20 хвилин (Рис. 1). Теплі шари електроліту піднімалися від дна до поверхні. Температура електроліту біля дна була постійною 20°C, а температура біля поверхні збільшувалася від 20°C до 60°C протягом 20 хвилин.

Ми виміряли $I = 5,5$ А; $U = 6$ В; $V = 2 \cdot 10^{-4}$ м³, використали літературні дані [26] $\rho = 1172$ кг/м³; $c = 3333$ J/(кг·К) і обчислили:

$$b = \frac{6V \cdot 5.5A}{3333J/(kg \cdot K) \cdot 1172kg/m^3 \cdot 2 \cdot 10^{-4}m^3} = 0.042K/s. \quad (11)$$

Розподіл температури нерівномірний вздовж довжини анода, мідний циліндричний анод розчиняється і набуває форму конуса з вершиною біля дна, де температура набагато нижча (Рис. 2). Такий результат вказує на те, що швидкість розчинення



Concentrated sodium chloride (NaCl) solution (5 mol/kg or 23%) in water

Рис. 1. Схема експериментального обладнання: **D** – діод, **R_d** – додатковий опір (електрочайник), **A** – амперметр, **V** – вольтметр.

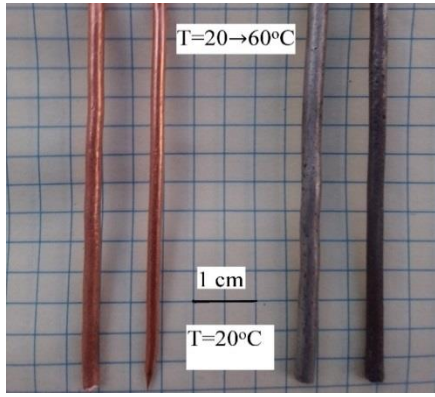


Рис. 2. Мідні та алюмінієві аноди до і після електролізу протягом 20 хвилин у концентрованому розчині NaCl у воді. Розподіл температури нерівномірний вздовж довжини анода.

мідного анода в електроліт зменшується з підвищенням температури, як ми і зазначали раніше [10-14]. З іншого боку, ми відзначили, що швидкість розчинення алюмінієвого анода в електроліт збільшується з підвищенням температури, як ми також зазначали раніше [10-14]. Об'єм електроліту був раніше у 10 разів більшим ($V = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$) [10], тому тоді ми робили досліди при постійній температурі.

IV. Аналіз

4.1. Кінетика розчинення мідного анода

Ми можемо проаналізувати наші опубліковані експериментальні результати [10, 14]. Будемо вважати, що розподіл температури рівномірний вздовж циліндричного анода. Можемо обчислити час розчинення мідного анода при постійних температурах ($R_0 = 2,8 \text{ мм}$; $L = 5 \text{ см}$) так :

$$t_{diss}(T = 20^\circ \text{C}, I = 2.8 \text{ A}) = \frac{R_0^2}{k_{Cu}} = \frac{2.8^2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2}{1.25 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}} = 6,272 \text{ с}; \quad (12a)$$

$$t_{diss}(T = 100^\circ \text{C}, I = 3.05 \text{ A}) = \frac{R_0^2}{k_{Cu}} = \frac{2.8^2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2}{1.154 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}} = 6,794 \text{ с}. \quad (12b)$$

Результати (12a) і (12b) експериментальні. Теоретичні результати подібні (рівняння (6)):

$$k_{cyl}^{Cu} = \frac{M}{F\rho L\pi} = \frac{63.55 \cdot 10^{-3} \text{ кг/мол}}{96,500 \text{ C/мол} \cdot 8900 \text{ кг/м}^3 \cdot \pi \cdot 0.05 \text{ м}} = 4.71 \cdot 10^{-10} \frac{\text{ м}^2}{\text{ А} \cdot \text{ с}}; \quad (13)$$

$$t_{diss}^{theor}(T = 20^\circ \text{C}) = \frac{z(T)}{I(T)} \frac{R_0^2}{k_{cyl}^{Cu}(T=20^\circ \text{C})} = 5,945 \text{ с}; \quad (14a)$$

$$t_{diss}^{theor}(T = 100^\circ \text{C}) = \frac{1.5}{3.05 \text{ A}} \frac{R_0^2}{k_{cyl}^{Cu}(T=100^\circ \text{C})} = 8,186 \text{ с}. \quad (14b)$$

Ми припускаємо, що $T_1 = 180^\circ \text{C}$ і отримуємо (0-ва ітерація):

$$\ln\left(\frac{T_2 - T_0}{T_2 - T_1}\right)(T_2 - T_0) = bt_{diss}^{theor}(T = 20^\circ \text{C}) = 250 \text{ К}; \quad T_2^{(0)} = 280^\circ \text{C}. \quad (15)$$

З рівняння (10) отримуємо:

$$R(t) = \sqrt{7.84 - \frac{5.473(T_2 - T_0)}{140 + T_2} \left(\ln\left(e^{\frac{0.042t}{T_2 - T_0}} - \frac{T_2 - T_1}{140 + T_2} e^{\frac{0.042t_{diss}}{T_2 - T_0}}\right) - \ln\left(1 - \frac{T_2 - T_1}{140 + T_2} e^{\frac{0.042t_{diss}}{T_2 - T_0}}\right) \right)} \text{ мм} = \\ = \sqrt{7.84 - 3.388(\ln(e^{0.000162t} - 0.623) + 0.975)} \text{ мм}; \quad t_{diss}^{theor(0)}(T = 20 \rightarrow 180^\circ \text{C}) = 9,200 \text{ с}. \quad (16)$$

1-ша ітерація:

$$\ln\left(\frac{T_2 - T_0}{T_2 - T_1}\right)(T_2 - T_0) = bt_{diss}^{theor(0)}(T = 20 \rightarrow 180^\circ \text{C}) = 386 \text{ К}; \quad T_2^{(1)} = 202^\circ \text{C}. \quad (15a)$$

$$R(t) = \sqrt{7.84 - 3.04(\ln(e^{0.00021t} - 0.56) + 0.83)} \text{ мм}; \quad t_{diss}^{theor(1)}(T = 20 \rightarrow 180^\circ \text{C}) = 8,770 \text{ с}. \quad (16a)$$

2-га ітерація:

$$\ln\left(\frac{T_2 - T_0}{T_2 - T_1}\right)(T_2 - T_0) = bt_{diss}^{theor(1)}(T = 20 \rightarrow 180^\circ \text{C}) = 368 \text{ К}; \quad T_2^{(2)} = 205^\circ \text{C}. \quad (15b)$$

$$R(t) = \sqrt{7.84 - 2.935(\ln(e^{0.000227t} - 0.535) + 0.767)} \text{ мм}; \quad t_{diss}^{theor(2)}(T = 20 \rightarrow 180^\circ \text{C}) = 8,720 \text{ с}. \quad (16b)$$

3-тя ітерація:

$$\ln\left(\frac{T_2 - T_0}{T_2 - T_1}\right)(T_2 - T_0) = bt_{diss}^{theor(2)}(T = 20 \rightarrow 180^\circ \text{C}) = 366 \text{ К}; \quad T_2^{(3)} = 206^\circ \text{C}. \quad (15c)$$

$$R(t) = \sqrt{7.84 - 2.942(\ln(e^{0.000226t} - 0.538) + 0.771)} \text{ мм}; \quad t_{diss}^{theor(3)}(T = 20 \rightarrow 180^\circ \text{C}) = 8,724 \text{ с}. \quad (16c)$$

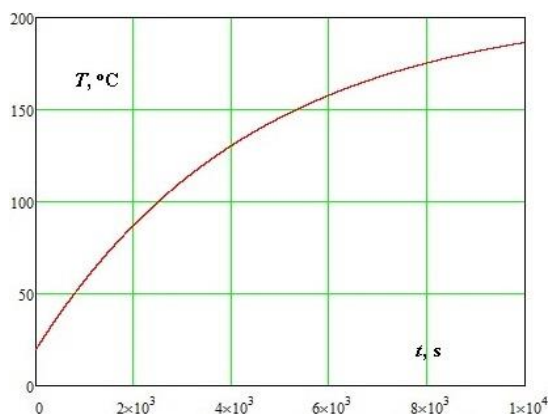


Рис. 3. Підвищення температури під час електролізу з постійною потужністю нагрівання $b = 0,042 \text{ K/c}$.

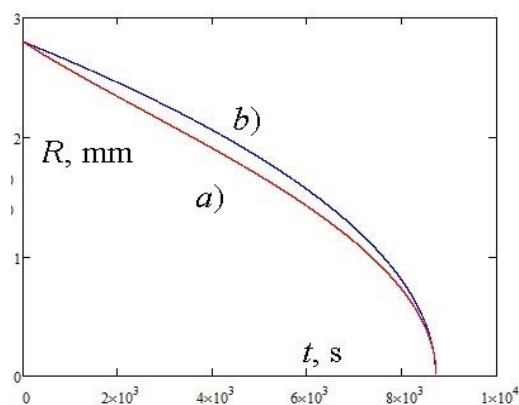


Рис. 4. Кінетика розчинення мідного анода: *a)* коефіцієнт розчинювання мідного циліндричного анода є змінним і залежить від температури; *b)* коефіцієнт розчинювання мідного циліндричного анода постійний і не залежить від температури.

Ми обчислили: $T_2 = 206^\circ\text{C}$ для постійної потужності нагрівання $b = 0,042 \text{ K/c}$ як під час електролізу, так і після розчинення мідного анода (Рис. 3).

Результат (16с) дозволяє обчислити усереднений коефіцієнт розчинювання мідного циліндричного анода:

$$\langle k_{Cu} \rangle = \frac{R_0^2}{t_{diss}^{theor(3)}} = \frac{2.8^2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2}{8,724 \text{ s}} = 9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (17)$$

Цей усереднений коефіцієнт менший, ніж експериментальний коефіцієнт ($1,25 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{c}$ при 20°C і $1,154 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{c}$ при 100°C). Підвищення температури призводить до зменшення швидкості розчинювання мідного анода, хоча величина електричного струму збільшується завдяки збільшенню середнього заряду йонів Cu.

Ми можемо порівняти функцію (6) $R_{cyl}(t) = \sqrt{R_0^2 - \langle k_{Cu} \rangle t}$ і функцію (16с) (Рис. 4).

Величина швидкості розчинювання, $\left| \frac{dR(t)}{dt} \right|$,

зменшується приблизно в 4 рази до $t \approx 6700 \text{ c}$ ($T \approx 160^\circ\text{C}$) завдяки ефекту збільшення температури у випадку *a)*, хоча величина швидкості розчинювання збільшується увесь час ($\frac{dR(t=t_{diss})}{dt} = -\infty$) завдяки ефекту циліндричної форми у випадку *b)*. Інші математичні методи без ітерацій були застосовані для опису деградації мідних анодів у роботах [27, 30]. Результати застосувань цих методів узгоджуються між собою, що свідчить про їх правильність. Схожі методи були застосовані для опису деградації залізних та алюмінієвих анодів у роботі [31].

4.2. Кінетика розчинювання алюмінієвого анода

Ми можемо проаналізувати наші опубліковані експериментальні результати [10, 14]. Будемо вважати, що розподіл температури рівномірний вздовж циліндричного анода. Можемо обчислити час розчинення алюмінієвого анода при постійних температурах ($R_0 = 2,8 \text{ мм}$; $L = 4,5 \text{ см}$):

$$t_{diss}(T = 20^\circ\text{C}, I = 3.1\text{A}) = \frac{R_0^2}{k_{Al}} = \frac{2.8^2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2}{7.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}} = 10,754\text{s}; \quad (18a)$$

$$t_{diss}(T = 100^\circ\text{C}, I = 3.15\text{A}) = \frac{R_0^2}{k_{Al}} = \frac{2.8^2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2}{8.42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}} = 9,311\text{s}. \quad (18b)$$

Результати (18a) і (18b) є експериментальними. Теоретичні результати теж схожі (рівняння (6)):

$$k_{cyl}^{Al} = \frac{M}{F\rho L} = \frac{27 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{96,500 \text{ C/mol} \cdot 2700 \text{ kg/m}^3 \cdot \pi \cdot 0.045 \text{ m}} = 7.32 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{A}\cdot\text{s}}; \quad (19)$$

$$t_{diss}^{theor}(T = 20^\circ\text{C}) = \frac{z}{I(T)} \frac{R_0^2}{k_{cyl}^{Al}(T=20^\circ\text{C})} = 10,365\text{s}; \quad (20a)$$

$$t_{diss}^{theor}(T = 100^\circ\text{C}) = \frac{3}{3.15\text{A}} \frac{R_0^2}{k_{cyl}^{Al}(T=100^\circ\text{C})} = 10,200\text{s}. \quad (20b)$$

Будемо вважати, що величина електричного струму лінійно залежить від температури:

$$I_{Al}(T) = (T + 4940)/1600, \quad (21)$$

але нелінійно від часу ($t < t_{diss}$; $T_2 = 206^\circ\text{C}$; $T_0 = 20^\circ\text{C}$):

$$T(t) = 206 - 26e^{\frac{b(t_{diss}-t)}{186}}; \quad I_{Al}(t) = \frac{1}{1600} \left(5146 - 26e^{\frac{b(t_{diss}-t)}{T_2-T_0}} \right). \quad (22)$$

Друге рівняння (7) дає такий результат для Al анода (0-ва ітерація):

$$R(t) = \sqrt{R_0^2 - \frac{k_{cyl}^{Al}}{3} (3.216t - 72e^{\frac{bt_{diss}}{T_2-T_0}} (1 - e^{-\frac{bt}{T_2-T_0}}))} \{t_{diss}=10,754 \text{ s}\} = \sqrt{8.04 - 0.000785t - 0.2e^{-0.000226t}} \text{ mm}; \quad t_{diss}^{theor(0)} = 10,217 \text{ s}. \quad (23)$$

1-ша ітерація:

$$R(t) = \sqrt{8.017 - 0.000785t - 0.177e^{-0.000226t}} \text{ mm}; \quad t_{diss}^{theor(1)} = 10,189 \text{ s}. \quad (23a)$$

Такий же результат дає 2-га ітерація. Результат (23a) дозволяє обчислити усереднений коефіцієнт розчинювання алюмінієвого циліндричного анода:

$$\langle k_{Al} \rangle = \frac{R_0^2}{t_{diss}^{theor(1)}} = \frac{2.8^2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2}{10,189 \text{ s}} = 7,7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (24)$$

Цей усереднений коефіцієнт більший, ніж початковий коефіцієнт ($7,29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Підвищення температури призводить до збільшення швидкості розчинювання алюмінієвого анода, величина електричного струму теж збільшується, як ми і очікували.

Очищення стічних вод фільтрату полігону методом електрокоагуляції з використанням алюмінієвого електрода було досліджено в роботі [28]. Отримано, що оптимальними умовами є густина електричного струму (X_1) величиною $5,25 \text{ A}/\text{дм}^2 = 525 \text{ A}/\text{m}^2$, міжелектродна відстань (X_2) величиною 1 см і початкове значення рН величиною 7,83, що призводить до найбільших % видалення кольору, % видалення загального органічного вуглецю (ЗОВ) та найменшого споживання електроенергії. Такі умови повинні призводити до значного нагрівання стічної води між анодом і катодом. Середня температура стічних вод підвищилася з 20 до 33°C . Автори не вимірювали температуру стічної води між електродами.

4.3. Кінетика розчинювання сферичного анода

Припустимо, що анод має сферичну форму (Рис. 5).

Отримуємо:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{MI(T)}{z(T)F} = -\frac{4}{3}\rho\pi \frac{d(R^3(t))}{dt}; \quad R(0) = R_0;$$

$$\frac{d(R^3(t))}{dt} = -\frac{3MI(T)}{4z(T)F\rho\pi}; \quad R(0) = R_0; \quad k_{sph} = \frac{3MI(T)}{4z(T)F\rho\pi};$$

$$R^3(t)|_{R_{0Cu}}^{R(t)} = -k_{sph}^{Cu} I_{Cu} \int_0^t \frac{dt}{z_{Cu}(t)};$$

$$R^3(t)|_{R_{0Al}}^{R(t)} = -k_{sph}^{Al} \int_0^t \frac{I_{Al}(t) dt}{z_{Al}};$$

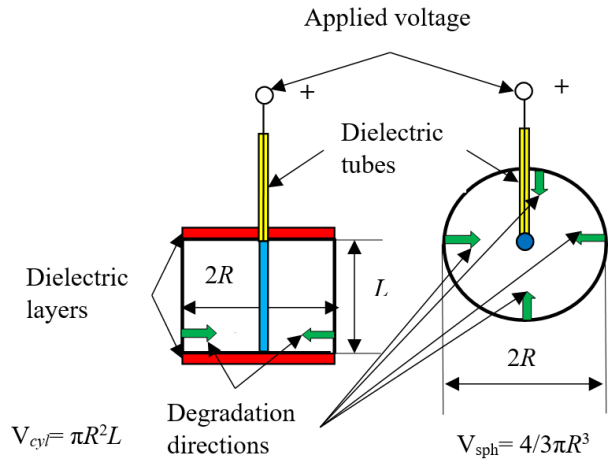


Рис. 5. Схеми дослідів. Циліндричний анод перетворюється на тонкий стрижень, а сферичний анод перетворюється на маленьку кульку.

$$R_{sph}(t) = \sqrt[3]{R_0^3 - k_{sph}t}. \quad (25)$$

Час розчинення, t_{sph} , розраховується так:

$$t_{sph} = \frac{R_0^3}{k_{sph}} = \frac{4R_0^3 z(T) F \rho \pi}{3MI(T)}. \quad (26)$$

Ми можемо порівняти (об'єм сферичного анода має дорівнювати об'єму циліндричного):

$$\frac{t_{cyl}}{t_{sph}} = \frac{R_0^2 z(T) F \rho \pi}{MI(T)} \frac{3MI(T)}{4R_0^3 z(T) F \rho \pi} = \{L = \frac{4}{3} R_0\} = 1,$$

тобто час розчинення сферичного анода такий же, як і час розчинення циліндричного анода. Отже, вплив сферичної форми менший, ніж вплив циліндричної форми до $t \approx 0,9t_{diss}$, зате значно більший від $t \approx 0,9t_{diss}$ до $t = t_{diss}$.

4.4. Розрахунок зменшення маси алюмінію внаслідок електролізу за одиницю часу

Залежність швидкості корозії (C_R) (або зменшення маси алюмінію внаслідок електролізу за одиницю часу) від температури може бути записана у формі рівняння Арреніуса [29]:

$$C_R^{Al}(T) = A_{Al} e^{-\frac{E_A^{Al}}{RT}} = k_{Al}(T) \pi L \rho_{Al}. \quad (27)$$

Ми можемо обчислити зменшення маси алюмінію внаслідок електролізу за одиницю часу за нашими експериментальними результатами [10, 14]:

$$C_R^{Al}(20^\circ C) = k_{Al}(20^\circ C) \pi L \rho_{Al} = 2.78 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1};$$

$$k_{Al}(T_1=20^\circ C) = 7.29 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}; \quad (28a)$$

$$C_R^{Al}(100^\circ C) = k_{Al}(100^\circ C) \pi L \rho_{Al} = 2.86 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_{Al}(T_2=100^\circ C) = 8.42 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}. \quad (28b)$$

$$C_R^{Al}(180^\circ C) = 2.91 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}; \quad k_{Al}(180^\circ C) = \frac{C_R^{Al}(180^\circ)}{\pi L \rho_{Al}} = 8.58 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}. \quad (28c)$$

Величина електричного струму збільшується завдяки тому, що збільшується кількість йонів Al^{3+} зі збільшенням температури, тому ми пропонуємо таке рівняння для обчислення залежності електричного струму від температури:

$$I^{Al}(T) = I_0^{Al} \cdot e^{-\frac{E_A^{Al}}{RT}}; \quad I_0^{Al} = 3.538 \text{ A}; \quad I^{Al}(T) = 3.538 \cdot e^{-\frac{322 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{RT}}. \quad (30)$$

З рівняння (30) отримуємо:

$$I^{Al}(20^\circ C) = 3.1 \text{ A}; \quad I^{Al}(100^\circ C) = 3.19 \text{ A}; \quad I^{Al}(180^\circ C) = 3.25 \text{ A}. \quad (31)$$

Вимірні значення такі [10, 14]: $I_{exp}^{Al}(20^\circ C) = 3.1 \text{ A}$; $I_{exp}^{Al}(100^\circ C) = 3.15 \text{ A}$.

Загальна кількість йонів H^+ і Cl^- зменшується під час електролізу при всіх температурах, тому що гази H_2 і Cl_2 утворюються біля електродів. Відповідні обчислення дають такий результат:

$$\Delta I = I_{theor}^{Al}(100^\circ C) - I_{exp}^{Al}(100^\circ C) = 0.04 \text{ A}; \quad \frac{\Delta I}{I_{exp}^{Al}(100^\circ C)} = 0.013 = 1.3\%, \quad (32)$$

тобто величина електричного струму зменшується на 1,3% завдяки утворенню газів H_2 і Cl_2 .

Висновки

Підвищення температури призводить до того, що швидкість розчинювання мідних анодів зменшується, а величина електричного струму зростає, оскільки середній заряд йонів Cu також збільшується. Такий результат можна назвати «зворотним законом Арреніуса», тому ми можемо рекомендувати очищати стічні води електрокоагуляцією з використанням Cu катодів і анодів при більш низькій температурі (20°C).

Підвищення температури призводить до збільшення швидкості розчинювання алюмінієвих анодів, а також збільшується величина електричного струму. Такий результат узгоджується із законом Арреніуса, тому можна рекомендувати очищати стічні

Тут A_{Al} – передекспонентний множник, E_A^{Al} – енергія активації корозії, R – газова стала, T – абсолютна температура, k_{Al} [m^2/c] – коефіцієнт швидкості зменшення радіуса алюмінієвого циліндричного анода [10, 14] і L – довжина частини анода, що занурена в електроліт при відповідній температурі ($L(20^\circ C) = 45 \text{ мм}$; $L(100^\circ C) = 40 \text{ мм}$). Ми можемо обчислити енергію активації корозії алюмінію і передекспонентний множник за експериментальними результатами електролізів при 20 і 100°C:

$$E_A^{Al} = \frac{T_1 T_2 R}{T_2 - T_1} \ln \frac{C_R(T_2)}{C_R(T_1)} = 322 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.003 \text{ eV};$$

$$A_{Al} = C_R(T) e^{\frac{E_A^{Al}}{RT}} = 3.17 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1} \quad (29)$$

Ми можемо обчислити швидкість корозії алюмінію в концентрований розчин NaCl під час електролізу при температурі 180°C:

води електрокоагуляцією з використанням Al катодів і анодів при більш високій температурі (100°C).

Значення швидкості розчинювання мідних анодів зменшується приблизно в 4 рази через ефект підвищення температури, тоді як значення швидкості розчинювання алюмінієвих анодів постійно зростає через ефект циліндричної форми:

$$\frac{dR_{Al}^{cyl}}{dt} = \frac{-\langle k_{cyl} \rangle}{2 \sqrt{R_0^2 - \langle k_{cyl} \rangle \cdot t}}; \quad t < t_{diss},$$

де t_{diss} – час розчинення анода.

Час розчинення сферичного анода такий же, як і час розчинення циліндричного анода.

Вплив сферичної форми менший, ніж вплив циліндричної форми до $t \approx 0,9 t_{diss}$, зате значно більший від $t \approx 0,9 t_{diss}$ до $t = t_{diss}$:

$$\frac{dR_{Al}^{sph}}{dt} = \frac{-R_0 \langle k_{cyl} \rangle}{3 \sqrt{(R_0^3 - R_0 \langle k_{cyl} \rangle \cdot t)^2}}; \quad t < t_{diss}.$$

Майбутні дослідження повинні включати вимірювання температури стічної води між електродами під час процесів електрокоагуляції.

Загальна кількість йонів H^+ і Cl^- зменшується під час електролізу при всіх температурах і величина електричного струму зменшується на 1,3% завдяки утворенню газів H_2 і Cl_2 .

Ярмоленко М.В. – кандидат фізико-математичних наук, професор у Східноєвропейському університеті імені Рауфа Аблязова; провідний науковий співробітник Державного науково-дослідного інституту випробувань і сертифікації озброєння та військової техніки;

Могілей С.О. – доктор філософії з технічних наук, доцент у Східноєвропейському університеті імені Рауфа Аблязова.

- [1] T. Kizaki, M. O, and M. Kajihara, *Rate-Controlling Process of Compound Growth in Cu-Clad Al Wire during Isothermal Annealing at 483–543 K*. Materials Transactions, 61(1), 188 (2020); <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-M2019207>.
- [2] C.S. Goh, W.L.E. Chong, T.K. Lee, and C.Breach, *Corrosion Study and Intermetallics Formation in Gold and Copper Wire Bonding in Microelectronics Packaging*. Crystals, 3(3), 391 (2013); <https://doi.org/10.3390/cryst3030391>.
- [3] B. Beverskog and I. Puigdomenech (1998). *Pourbaix diagrams for the system copper-chlorine at 5–100 °C*. SKI Rapport 98:19; (1998). <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/29/051/29051635.pdf>.
- [4] B. Beverskog and S.-O. Pettersson (2002). *Pourbaix Diagrams for Copper in 5 m Chloride Solution*. SKI Report 02, 23 (2020); <https://www.stralsakerhetsmyndigheten.se/contentassets/4b1ef76c4151413998c76becb6da0570/0223-pourbaix-diagrams-for-copper-in-5-m-chloride-solution-pdf-320-kb>
- [5] T. Standish, J. Chen, R. Jacklin, P. Jakupi, S. Ramamurthy, D. Zagidulin, P. Keech, and D. Shoesmith, *Corrosion of copper-coated steel high level nuclear waste containers under permanent disposal conditions*, Electrochimica Acta, 211, 331 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.135>.
- [6] C. Lilja, F. King, I. Puigdomenech, Pastina B, *Speciation of copper in high chloride concentrations, in the context of corrosion of copper canisters*. Materials and Corrosion.; 72, 293 (2021); <https://doi.org/10.1002/maco.202011778>.
- [7] P. Zhou and K. Ogle, *The corrosion of copper and copper alloys*. Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry, 478 (2018);. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13429-8>.
- [8] P. Zhou, M.J. Hutchison, J.R. Scully, and K. Ogle, *The anodic dissolution of copper alloys: Pure copper in synthetic tap water*. Electrochimica Acta, 191, 548 (2016); <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.093>.
- [9] A.E. Broo, B. Berghult, T. Hedberg, *Copper corrosion in drinking water distribution systems — the influence of water quality*. Corrosion Science, 39 (6), 1119 (1997); [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)00026-7](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00026-7).
- [10] M.V. Yarmolenko, *Copper, Iron, and Aluminium Electrochemical Corrosion Rate Dependence on Temperature*. In F. Zafar, A. Ghosal, & E. Sharmin (Eds.), Corrosion - Fundamentals and Protection Mechanisms, 35 (2022); IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.100279>.
- [11] M.V. Yarmolenko, *Intrinsic Diffusivities Ratio Analysis in Double Multiphase Systems*. Defect and Diffusion Forum 413, 47 (2021); Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.413.47>.
- [12] M.V. Yarmolenko, *Intermetallics Disappearance Rate Analysis in Double Multiphase Systems*. Defect and Diffusion Forum, 407, 68 (2021); <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ddf.407.68>.
- [13] M.V. Yarmolenko, *Intrinsic Diffusivities Ratio Analysis in the Al-Cu System*. Physics and Chemistry of Solid State, 21(4), 720 (2020); <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.720-726>.
- [14] M.V. Yarmolenko, *Copper and aluminium electric corrosion investigation and intermetallics disappearance in Cu-Al system analysis*. Physics and Chemistry of Solid State, 21(2), 294 (2020), <https://doi.org/10.15330/pcss.21.2.294-299>.
- [15] M.V. Yarmolenko *Diffusion Laws and Modified Pascal's Triangles*. Defect and Diffusion Forum, 420, 3 (2022); <https://doi.org/10.4028/p-k1ul2h>.
- [16] Amina Othmani, Abudukeremu Kadier, Raghuvier Singh, Chinenye Adaobi Igwegbe, Mohamed Bouzid, Md Osim Aquatar, Waheed Ahmad Khanday, Million Ebba Bote, Fouad Damiri, Ömür Gökkuş, Farooq Sher. *A comprehensive review on green perspectives of electrocoagulation integrated with advanced processes for effective pollutants removal from water environment*. Environmental Research, 215(1), 114294(2022); <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114294>.
- [17] Brahma Khaled, Bouguerra Wided, Hamrouni Béchir, Elaloui Elimame, Loungou Mouna, Tlili Zied. *Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater*. Arabian Journal of Chemistry, 12(8): 1848 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.12.012>.
- [18] Ossama Al-Juboori, Farooq Sher, Abu Hazafa, Muhammad Kashif Khan, George Z. Chen, *The effect of variable operating parameters for hydrocarbon fuel formation from CO₂ by molten salts electrolysis*, Journal of CO₂ Utilization, 40, 101193 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101193>.

- [19] Farooq Sher, George Z. Chen. Electrochemical Production of Sustainable Hydrocarbon Fuels from CO₂ Co-electrolysis in Eutectic Molten Melts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 12877 (2020); <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c03314>.
- [20] Nawar K. Al-Shara, Farooq Sher, Sania Z. Iqbal, Zaman Sajid, George Z. Chen. *Electrochemical study of different membrane materials for the fabrication of stable, reproducible and reusable reference electrode*. *Journal of Energy Chemistry*, 49, 33 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.01.008>.
- [21] Mohd Hafiz Abu Hassan, Farooq Sher, Gul Zarren, Norhidayah Suleiman, Asif Ali Tahir, Colin E. Snape. *Kinetic and thermodynamic evaluation of effective combined promoters for CO₂ hydrate formation*. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 78, 103313 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103313>.
- [22] Farooq Sher, Nawar K. Al-Shara, Sania Z. Iqbal, Zaib Jahan, George Z. Chen. *Enhancing hydrogen production from steam electrolysis in molten hydroxides via selection of non-precious metal electrodes*. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(53), 28260 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.07.183>.
- [23] Martin Khzouz, Evangelos I. Gkanas, Jia Shao, Farooq Sher, Dmytro Beherskyi, Ahmad El-Kharouf and Mansour Al Qubeissi. *Life Cycle Costing Analysis: Tools and Applications for Determining Hydrogen Production Cost for Fuel Cell Vehicle Technology*. *Energies*, 13(15), 3783 (2020). <https://www.mdpi.com/1996-1073/13/15/3783>.
- [24] Fan L, Wang F, Wang Z, Hao X, Yang N, Ran D. *Study on the Influence of Surface Treatment Process on the Corrosion Resistance of Aluminium Alloy Profile Coating*. *Materials*. 16 (17), 6027 (2023); <https://doi.org/10.3390/ma16176027>.
- [25] S. Mogilei, A. Honcharov, Y. Tryus, *Solving Multimodal Transport Problems Using Algebraic Approach*. In: Faure, E., Danchenko, O., Bondarenko, M., Tryus, Y., Bazilo, C., Zaspas, G. (eds) *Information Technology for Education, Science, and Technics, ITEST 2022. Lecture Notes on Data Engineering and Communications Technologies*, 178, 83 (2023) Springer, Cham; https://doi.org/10.1007/978-3-031-35467-0_6.
- [26] O. M. Skarboviychuk, V. O. Ovcharuk, and V. G. Fedorov (2008). *Empirical functions of thermophysical characteristics of NaCl solutions as a function of temperature and concentration*. *Food industry*, 7, 111 (2008); <http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/1320/3/7-36.pdf>.
- [27] M. Yarmolenko, S. Mogilei, *Iron, copper, and aluminium electrochemical corrosion in motionless and moving electrolytes investigation during electrolysis*, *Results in Materials* 20, 100479 (2023); <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2023.100479>.
- [28] P. Asaithambi, D. Beyene, A.R.A. Aziz, et al. *Removal of pollutants with determination of power consumption from landfill leachate wastewater using an electrocoagulation process: optimization using response surface methodology (RSM)*. *Appl Water Sci*, 8, 69 (2018); <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0715-9>.
- [29] O. L. Olasunkanmi, *Corrosion: Favoured, Yet Undesirable - Its Kinetics and Thermodynamics*. *Corrosion - Fundamentals and Protection Mechanisms*: 15 (2022); <https://doi.org/10.5772/intechopen.98545>.
- [30] M.V. Yarmolenko, *Rates of cylindrical and spherical copper anodes dissolving into concentrated NaCl water solution calculation during electrolysis and temperature increasing*, *International Journal of Thermofluids* 21, 100539 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100539>.
- [31] M.V. Yarmolenko, S.O. Mogilei, *Copper, Iron and Aluminium Electrochemical Corrosion Investigation during Electrolysis and Temperature Increasing*, *Defect and Diffusion Forum* 429: 93-106 (2023); <https://doi.org/10.4028/p-5pUGB3>.

M.V. Yarmolenko^{1,2}, S.O. Mogilei¹

Copper and Aluminium Electrochemical Corrosion Investigation during Electrolysis and Heating from 20°C to 180°C by Mathematical Modelling

¹Rauf Ablyazov East European University, Cherkasy, Ukraine, yarmolenko@suem.edu.ua

²Scientific Research Institute of Armament and Military Equipment Testing and Certification, Cherkasy, Ukraine

Our investigations show that electrochemical corrosion of copper is faster than electrochemical corrosion of aluminium at temperatures below 180°C and electric current density 3,000 A/m² (or 30 A/dm²=3 mA/mm²). We have obtained that aluminium anodes (cylindrical or spherical) dissolve into concentrated NaCl solution during electrolysis more rapidly with temperature increasing while copper anodes (cylindrical or spherical) dissolve more slowly with temperature increasing from room temperature to temperature 180°C. Electric current value also increases with temperature increasing. Really, such result is unexpected. General quantity of the H⁺ and Cl⁻ ions decreases during electrolysis at all temperatures since the H₂ and Cl₂ gases are formed near electrodes. It decreases electric current value on 1.3%. General quantity of the Cu⁺ and Cu²⁺ ions decreases with temperature increasing too. We guess that one reason only should be for electric current value increasing: average charge of copper ions increases from +1 at room temperature to +1.5 at 100°C and to +2 at 180°C while charge of aluminium ions remains the same +3. Corresponding mathematical model is proposed for the analysis, and literature experimental data are used too.

Keywords: electrochemical corrosion, electrolysis, electrocoagulation, copper, aluminium, mathematical modelling, metallic coating.