

И. О. Григорьева, А. Ф. Дресвянников

## АНОДНОЕ И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ФОСФАТСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Ключевые слова:* алюминий, электрохимическое поведение, анодная поляризация, потенциодинамический метод, наноразмерные прекурсоры.

*Потенциодинамическим и хронопотенциодинамическим методами исследован процесс анодного растворения алюминия (99,5%) в фосфатсодержащих электролитах  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в широком диапазоне концентраций ( $10^{-5}$  – 1,0 М). Изучено влияние различных факторов на анодную поляризацию и коррозионные характеристики алюминиевого электрода.*

*Keywords:* aluminium, electrochemical behavior, anodic polarization, potentiodynamic method, nanosized precursors.

*The process of anodic dissolution of aluminium (99,5%) in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  and  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  solutions of wide interval of concentration ( $10^{-5}$  – 1,0 M) with using potentiodynamic and hronopotentiodynamic method has been investigated. The influence of various factors on the anodic polarization and corrosion characteristics of aluminium electrode has been also studied.*

### Введение

Электрохимическое поведение алюминия в водных солевых растворах является предметом интенсивного изучения, поскольку он перспективен в качестве материала растворимых анодов в различных процессах, например в электрохимических технологиях очистки воды [1], синтеза наноразмерных оксо-гидроксосоединений алюминия [2-3], а также при разработке химических источников тока резервного типа [4-7]. Использование растворимого алюминиевого анода предполагает его активную ионизацию в водном солевом растворе, сведение к минимуму коррозии (саморастворения) металла при максимальном выходе продукта растворения материала электрода. Вследствие этого для решения конкретной задачи необходим оптимальный выбор состав электролита и режимов ионизации алюминиевого электрода.

Преобладающее количество работ [8-11] посвящено исследованиям электрохимического поведения алюминия в нейтральных солевых растворах на основе хлорида натрия. Экспериментальных данных, касающихся анодного поведения алюминия в фосфатсодержащих растворах явно недостаточно.

Целью настоящего исследования является установление закономерностей электрохимического поведения алюминия в растворах фосфорнокислого двух- и трехзамещенного фосфата натрия ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) в широком диапазоне концентраций ( $10^{-5}$ -1,0 моль/л), а также показано влияние различных факторов на электрохимические характеристики алюминиевого электрода.

Полученные экспериментальные данные представляют интерес с точки зрения разработки технологии электрохимического получения устойчивых оксо-гидроксосоединений алюминия, как основных продуктов его анодного растворения, являющихся в ряде случаев наноразмерными прекурсорами керамических материалов и керметов различного функционального и конструкционного назначения [12-14].

### Экспериментальная часть

Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью смещения потенциала 2 мВ/с при полном погружении плоских (1,5x4,5 см) образцов из алюминия А5 (99,5%) с рабочей поверхностью 1 см<sup>2</sup> (оставшую поверхность изолировали коррозионно-стойкой эмалью ЭП-773) в естественно аэрируемый солевой раствор. Электрохимические измерения, а также подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в работах [15-16].

### Результаты и их обсуждение

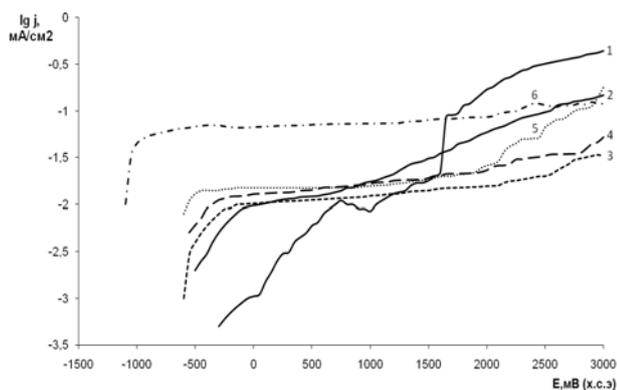
В литературе [17-20] отмечается неоднозначное влияние фосфат-ионов на электрохимические свойства алюминия и его сплавов. Например, согласно [17] установлено, что добавка фосфора в нейтральные хлоридные растворы приводит к снижению значений стационарного потенциала чистого алюминия, но не влияет на скорость коррозии, хотя в щелочных средах существенно ее увеличивает. По данным работы [18] введение фосфора в сплав алюминий-галлий способствует восстановлению его пассивации и торможению коррозионного процесса.

В исследовании [19] показана возможность применения фосфорнокислого двухзамещенного фосфата натрия в качестве ингибитора коррозии – защитные свойства пассивной пленки на сплаве АМг-6 в водном растворе ацетата калия значительно улучшаются при введении небольших количеств  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,5-1%) независимо от температуры раствора (25-70<sup>0</sup>С). Но с другой стороны, введение 10%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в раствор ацетата калия ускоряет анодный процесс, особенно при повышении температуры раствора до 70<sup>0</sup>С [19].

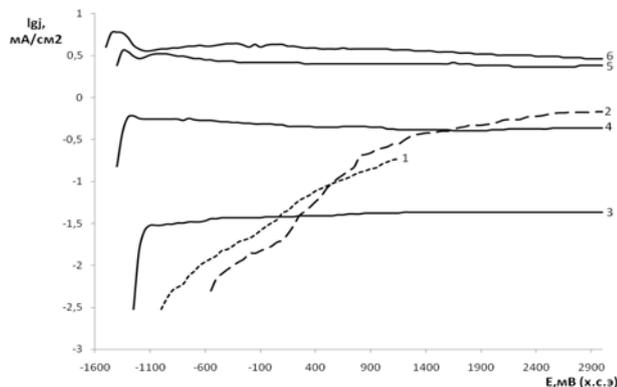
В предыдущей работе [21] было показано, что скорость анодного процесса в растворах  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (в диапазоне концентраций  $10^{-5}$ -1,0 моль/л) значительно меньше, чем в растворах солей другого

анионного состава ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). При этом ток коррозии в  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (при концентрации раствора от  $10^{-5}$  до  $10^{-1}$  моль/л) также имеет наименьшие значения. Но дальнейшее увеличение содержания соли ( $>10^{-1}$  моль/л) приводит к резкому возрастанию коррозионного тока при одновременном резком снижении потенциала коррозии в более отрицательную сторону [21].

На рис.1-2 представлены поляризационные кривые анодного растворения алюминиевого электрода в исследуемых растворах  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (рис.1) и  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (рис.2) в интервале концентраций от  $10^{-5}$  до 1,0 моль/л.



**Рис. 1 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , моль/л: 1 -  $10^{-5}$ ; 2 -  $10^{-4}$ ; 3 -  $10^{-3}$ ; 4 -  $10^{-2}$ ; 5 -  $10^{-1}$ ; 6 - 1**



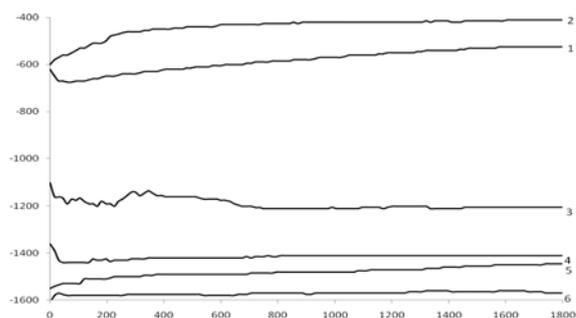
**Рис. 2 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , моль/л: 1 -  $10^{-5}$  (рН\* 5,05-5,10); 2 -  $10^{-4}$  (рН 6,01-6,14); 3 -  $10^{-3}$  (рН 9,69-9,87); 4 -  $10^{-2}$  (рН 10,63-10,66); 5 -  $10^{-1}$  (рН 11,15-11,22); 6 - 1 (рН 12,62-12,73)**

\*Первое значение рН – до анодной поляризации, второе – после снятия анодной поляризационной кривой

Можно видеть (рис.1-2), что образование оксидной пленки на поверхности алюминиевого электрода нестабильно в более разбавленных растворах фосфатов ( $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л). Увеличение концентрации раствора способствует возрастанию плотности тока в области пассивности и некоторому увеличению ее протяженности. Следует отметить, что область активного растворения более отчетливо выражена в случае  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (рис.2). Кроме

того, значение плотности тока в  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  выше, чем в  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в среднем в 4-5 раз в разбавленных ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  моль/л) растворах и более, чем на порядок в концентрированных ( $10^{-2}$ -1,0 моль/л) фосфатсодержащих растворах. В целом, электрохимическое поведение алюминиевого электрода при анодной поляризации в исследуемых растворах, имеющих в концентрированных растворах ( $10^{-2}$ -1,0 моль/л) щелочную реакцию вследствие интенсивного гидролиза фосфата натрия, идентично наблюдаемому ранее в  $\text{NH}_4\text{OH}$  [22].

Изменение потенциала (без наложения анодного тока) алюминиевого электрода в исследуемых фосфатах также имеет аналогичный вид, наблюдаемый в растворах щелочей - гидроксидов аммония и натрия [22]. Характер изменения потенциала электрода (рис.3) указывает на разрушение в начальный период времени (100-200 с после погружения электрода в раствор) сформированной на воздухе оксидной пленки на поверхности алюминия. В последующий период происходит стабилизация электродного потенциала и установление его постоянного во времени значения, что свидетельствует об образовании новой динамической оксидной пленки (рис.3).



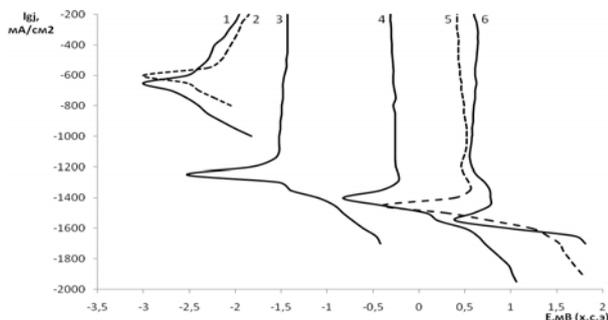
**Рис. 3 - Хронопотенциограммы алюминия А5 (99,5%) в растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , моль/л: 1 -  $10^{-5}$  (рН\* 5,05-5,12); 2 -  $10^{-4}$  (рН 6,01-6,14); 3 -  $10^{-3}$  (рН 9,69-9,75); 4 -  $10^{-2}$  (рН 10,63-10,81); 5 -  $10^{-1}$  (рН 11,15-11,28); 6 - 1 (рН 12,62-12,76)**

\*Первое значение рН – до снятия хронопотенциограммы, второе – после снятия хронопотенциограммы

Анализ хронопотенциограмм (рис.3) показывает, что увеличение содержания соли способствует значительному смещению потенциала алюминиевого электрода в сторону отрицательных значений. Например, при изменении концентрации раствора от  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  до  $10^{-2}$ -1,0 моль/л потенциал электрода смещается в среднем на 0,9-1,2 В (рис.3).

Результаты поляризационных измерений в исследуемых растворах (рис. 4, табл. 1) показывают, что увеличение содержания соли от  $10^{-5}$  до 1,0 моль/л приводит к смещению потенциала коррозии в сторону более отрицательных значений на 0,55-0,60 В. Ток коррозии резко возрастает в более концентрированных растворах ( $>10^{-3}$  моль/л); при этом значения тока коррозии, полученные в растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , выше, чем в  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (табл.). В целом, в исследованном диапазоне концентраций ( $10^{-5}$ -1,0 моль/л) ток коррозии

увеличивается в 100 раз (на два порядка) в растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и в 2000 раз (более чем на три порядка) в растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Следует отметить, что значения тока коррозии в  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  сопоставимы со значениями, полученными для щелочных растворов КОН и LiОН соответствующих концентраций [23].



**Рис. 4 – Тафелевские участки катодных и анодных поляризационных кривых алюминия А5 (99,5%) в растворе  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , моль/л: 1 –  $10^{-5}$ ; 2 –  $10^{-4}$ ; 3 –  $10^{-3}$ ; 4 –  $10^{-2}$ ; 5 –  $10^{-1}$ ; 6 – 1**

**Таблица 1 – Результаты поляризационных измерений**

Состав и концентрация раствора, моль/л	$\beta_a$ , мВ/дек	$\beta_k$ , мВ/дек	$j_{кор}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$E_{кор}$ мВ
$10^{-5} \text{Na}_2\text{HPO}_4$	40	250	0,1	-360
$10^{-4} \text{Na}_2\text{HPO}_4$	94	67	0,2	-560
$10^{-3} \text{Na}_2\text{HPO}_4$	125	133	0,6	-620
$10^{-2} \text{Na}_2\text{HPO}_4$	143	108	2,2	-600
$10^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$	50	77	0,6	-645
$1,0 \text{Na}_2\text{HPO}_4$	69	100	10	-960
$10^{-5} \text{Na}_3 \text{PO}_4$	110	150	0,89	-640
$10^{-4} \text{Na}_3 \text{PO}_4$	67	83	0,79	-600
$10^{-3} \text{Na}_3 \text{PO}_4$	59	37	2,51	-1240
$10^{-2} \text{Na}_3 \text{PO}_4$	128	100	97,7	-1420
$10^{-1} \text{Na}_3 \text{PO}_4$	45	62	316,2	-1460
$1,0 \text{Na}_3 \text{PO}_4$	161	56	2089,3	-1520

Представленные результаты поляризационных исследований (табл.) свидетельствуют о том, что защитная поверхностная оксидная пленка более интенсивно растворяется при  $\text{pH} > 10-11$ , в отличие от нейтральных и слабощелочных растворов ( $\text{pH} 5-10$ ).

Таким образом, в работе изучено электрохимическое поведение алюминиевого электрода в водных растворах, содержащих фосфат-ионы в широком диапазоне концентраций и установлена зависимость ряда электрохимических характеристик от состава,  $\text{pH}$  и концентрации раствора. Полученные экспериментальные данные представляют интерес для целенаправленного выбора оптимальных условий ионизации и/или пассивации алюминиевого электрода в различных практических приложениях, в частности при использовании алюминия в качестве анодного материала в электрохимических технологиях получения оксидно-гидроксидных нанообъектов – прекурсоров композиционных керамических материалов различного функционального назначения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.*

## Литература

1. А.Ф. Дресвянников. Электрохимическая очистка воды /А.Ф. Дресвянников, Ф.Н. Дресвянников, С.Ю. Ситников. – Казань: ФЭН, 2004. – 207 с.
2. Ю.Г. Серёдкин. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты – сырья для производства лейкосапфиров: автореф. дис...канд. технич. наук / Серёдкин Юрий Георгиевич. –М.:МИСиС, 2010. - 25 с.
3. Наноразмерные частицы гидроксидов и оксидов алюминия, полученные электрохимическим и химическим способами / Е.В. Петрова [и др.] // Вестник КГТУ. – 2009, № 6. - С. 55-67.
4. J.F. Cooper. Current status of the development of the refuelable aluminium- air battery / J.F. Cooper, K.A. Kraftic // 18<sup>th</sup> Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf. Orlando. - 1983. – New York. –1983. –V.4. –P.1628-1634.
5. S. Tajima. Aluminium and manganese as anodes for dry and reserve batteries / S. Tajima // Journal of Power Sources. – 1984. – V.11, № 1-2. – P. 155-161.
6. Н.В. Коровин. Воздушно-алюминиевые источники тока /Н.В. Коровин, Б.В. Клейменов //Информост «Радиоэлектроника и телекоммуникации» -24. –2002. – № 6(24). - С. 13-17.
7. А.М. Скундин. Использование алюминия в низкотемпературных химических источниках тока /А.М. Скундин, Н.В. Осетрова //Электрохимическая энергетика. -2005. –Т. 5, № 1. –С.3-15.
8. А.П. Назаров. Анодное растворение алюминия в присутствии галогенид-ионов /А.П. Назаров, А.П. Лисовский, Ю.Н. Михайловский //Защита металлов. - 1991. –Т. 27, № 1. –С.13-19.
9. Анионная активация алюминия при анодном растворении в галидсодержащих средах / В.М. Самарцев и др.] //Защита металлов. - 1992.- Т. 28, № 5. - С. 760-767.
10. Е.А. Зарцын. Кинетика выделения водорода и изменение анодного потенциала алюминия при активации хлорид-ионами /И.Д. Зарцын, В.М. Самарцев, И.К. Маршаков //Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 45-47.
11. Т.С. Лукашук. Исследование влияния состава солевых электролитов на коррозионное и анодное поведение алюминия /Т.С. Лукашук, В.И. Ларин //Вісник Харківського національного університету. – 2008. - № 820. Хімія. –Вип. 16 (39) - С. 328-331.
12. А.Ю. Годымчук. Формирование пористых структур оксида-гидроксида алюминия при его взаимодействии нанопорошка алюминия с водой /А.Ю. Годымчук, В.В., А.П.Ильин //Физика и химия обработки материалов. – 2005. - № 5. - С. 69-73.
13. Физико-химические основы синтеза пористых композитных материалов через стадию гидротермального окисления порошкообразного алюминия /С.Ф. Тихов [и др.] //Кинетика и катализ. – 2005. – Т.46. - № 5. - С. 682-700.
14. Гидротермальный синтез пористой металлокерамики  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ . 1. Закономерности окисления порошкообразного алюминия и формирование

- структуры пористого композита  $Al(OH)_3/Al$  /А.И. Ратько [и др.] //Кинетика и катализ. – 2004. – Т.45. - № 1. - С. 154-161.
15. И.О. Григорьева. Электрохимическое поведение алюминия в электролитах, содержащих сульфат и хлорид натрия /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник КГТУ. - 2011. № 11. - С. 149-155.
16. И.О. Григорьева. Анодное и коррозионное поведение алюминия в нитратсодержащих электролитах /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т.15, № 7. – С. 275-278.
17. G.F. Darbyshire. Examination of aluminium dissolution /G.F. Darbyshire //J. Power Sources. – 1984. – V.XI, № 3-4. – P.229 - 230.
18. A. Manse. Effect of gallium and phosphorus on corrosion behavior of aluminium in sodium chloride solution /A. Manse //J. Appl. Electrochem. – 1985. – V.XV, № 3. – P.415 - 520.
19. Г.П. Чернова. Влияние ингибирующих добавок на электрохимическое поведение сплава АМг-6 в водном растворе ацетата калия при повышенных температурах /Г.П. Чернова, Л.П. Корниенко //Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т.46, № 3. – С. 296-300.
20. О механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов /И.Л. Батаронов [и др.] //International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology. – 2007. - № 1 (655). - С. 118-126.
21. И.О. Григорьева. Влияние природы и состава солевых электролитов на электрохимические характеристики алюминия /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Г.Т. Ахмадишина //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т.16, № 4. – С. 257-261.
22. И.О. Григорьева. Электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксида аммония и гидроксида натрия /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, О.Ю. Масник, Р.А. Закиров //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011, № 6. – С. 72-78.
23. И.О. Григорьева. Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксидов калия и лития /И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников //Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т.15, № 14. – С. 199-202.

---

© **И. О. Григорьева** – канд. хим. наук, доцент каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, iren-grigor@mail.ru; iren@kstu.ru; **А. Ф. Дресвянников** – д-р хим. наук, проф. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ, alfedr@kstu.ru.