

Введение Аллюминий является весьма перспективным анодным материалом в электрохимической технологии синтеза его оксо-гидроксосоединений [1], а также при разработке химических источников тока [2-5]. В связи с этим анодное поведение алюминия в водных растворах электролитов, особенно в нейтральных солевых средах, является предметом интенсивного и пристального изучения [6-15]. В виду сложности и специфических особенностей анодных процессов на алюминии в водных растворах электролитов [16-18], механизм и кинетика этих процессов при анодной поляризации, остается до конца не изученным. Вследствие этого, не смотря на широкий спектр исследований, экспериментальные данные по анодному и коррозионному поведению алюминия трактуются разными авторами не всегда однозначно. Кроме того, требует дополнительного и детального раскрытия вопрос о специфической физико-химической природе влияния анионов электролита на состав защитных поверхностных слоев на алюминии и механизм инициирования и ингибирования локальной коррозии. Целью настоящей работы является исследование закономерностей протекания процесса анодного растворения алюминия в нейтральных солевых электролитах в широком диапазоне концентраций (10<sup>-5</sup> – 1,0 моль/л), отличающихся анионным составом. В ходе работы получены экспериментальные результаты, отражающие влияние анионного состава электролитов на параметры анодной поляризации и коррозионные характеристики алюминиевого электрода. Полученные данные представляют несомненный интерес для установления оптимальных режимов ионизации, при которых поверхность алюминиевого анода поддерживается в устойчивом активном состоянии (при минимальной коррозии металла) и имеет место максимальный выход продуктов растворения материала электрода. Вследствие этого, полученные экспериментальные результаты могут быть полезны при разработке эффективных технологий электрохимического синтеза оксо-гидроксосоединений алюминия (продуктов его анодного растворения), являющихся в ряде случаев наноразмерными прекурсорами керамических материалов и керметов различного назначения. 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> (остальную 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 [19-20]. Результаты и их обсуждение В предыдущей работе [21] при исследовании электрохимического поведения алюминия в качестве водных сред были использованы растворы солей калия с различным анионным составом (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, KCl). Было показано [21], что на процесс инициирования и ингибирования локальной (питтинговой) коррозии на

поверхности алюминиевого электрода в условиях анодной поляризации существенное влияние оказывает природа аниона раствора и его концентрация. В настоящем исследовании получены новые экспериментальные данные по влиянию анионного состава солевого раствора на характеристики электрода. В качестве объектов были выбраны водные растворы солей натрия ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ). Поляризационные кривые, снятые на алюминиевом электроде в исследуемых растворах солей (рис.1), наглядно демонстрируют влияние анионного состава раствора и его концентрации на электрохимические характеристики электрода – параметры анодной и катодной поляризации, величину равновесного (коррозионного) потенциала. Так, скорость анодной реакции в диапазоне концентраций  $10^{-3}$ - $1,0$  моль/л уменьшается в ряду  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; в более разбавленных растворах (в условиях эксперимента -  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  моль/л) наблюдается другая тенденция:  $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{HPO}_4$  (рис.1). При увеличении содержания соли происходит сближение значений анодного тока в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и все большее его увеличение в растворах  $\text{NaCl}$  (рис.1).

а б в Рис. 1 – Потенциодинамические анодные и катодные поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворах солей: 1 –  $\text{NaCl}$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 3 –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; 4 –  $\text{NaNO}_3$ . Концентрация растворов, моль/л: а –  $10^{-5}$ ; б –  $10^{-3}$ ; в –  $10^{-1}$

Кинетика катодного процесса, в отличие от анодного, гораздо в меньшей степени зависит от анионного состава раствора, особенно в наиболее концентрированных ( $\sim 10^{-2}$  моль/л) средах (рис.1). Но можно отметить, что наименьшие значения плотности катодного тока в диапазоне концентраций  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  моль/л наблюдаются в растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (кривая 3 на рис.1). На основании поляризационных кривых методом экстраполяции тафелевских участков были рассчитаны наклоны анодной и катодной реакции – коэффициенты  $\beta_\alpha$  и  $\beta_k$  (табл. 1). Полученные результаты (табл.) показывают, что с увеличением содержания соли тафелевский наклон анодной кривой (коэффициент  $\beta_\alpha$ ) в исследуемых электролитах изменяется по-разному: например, уменьшается в растворах хлорида и сульфата натрия, особенно значительно в диапазоне концентраций  $10^{-5}$ - $10^{-3}$  моль/л; а в нитрат- и фосфатсодержащих растворах наблюдается более сложная зависимость, проходящая через максимум. Наклон катодной реакции (коэффициент  $\beta_k$ ) с увеличением концентрации раствора в целом уменьшается, хотя и проходит через локальные максимумы; исключение составляет наклон катодной реакции в  $\text{NaNO}_3$  –  $\beta_k$  уменьшается в диапазоне концентраций  $10^{-5}$ - $10^{-2}$  моль/л, при дальнейшем увеличении содержания соли этот показатель возрастает (табл. 1). Также можно отметить, что наибольшие значения коэффициентов  $\beta_\alpha$  и  $\beta_k$  в диапазоне концентраций ( $10^{-3}$ - $1,0$  моль/л) зафиксированы в растворах нитрата натрия (табл. 1).

Таблица 1 – Расчетные данные (на основании поляризационных измерений) Состав раствора моль/л  $\beta_\alpha$ , мВ/дек  $\beta_k$ , мВ/дек  $j_{кор}$ , мкА/см<sup>2</sup>  $E_{кор}$ , мВ

$10^{-5}$	$\text{NaCl}$	400	200	1,0	-570	$10^{-4}$	$\text{NaCl}$	154
-----------	---------------	-----	-----	-----	------	-----------	---------------	-----

118 1,6 -550 10<sup>-3</sup> NaCl 74 154 1,9 -580 10<sup>-2</sup> NaCl 42 53 2,3 -600 10<sup>-1</sup> NaCl 50 100  
 10,0 -700 1,0 NaCl 59 125 32,0 -695 10<sup>-5</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 414 238 1,8 -500 10<sup>-4</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 89  
 143 1,9 -560 10<sup>-3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 91 111 2,2 -600 10<sup>-2</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 83 91 0,39 -610 10<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 100 125 1,0 -620 1,0 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 50 83 0,6 -650 10<sup>-5</sup> NaNO<sub>3</sub> 180 210 1,3 -690 10<sup>-4</sup>  
 NaNO<sub>3</sub> 130 170 1,3 -550 10<sup>-3</sup> NaNO<sub>3</sub> 165 170 1,8 -550 10<sup>-2</sup> NaNO<sub>3</sub> 140 110 2,9 -450  
 10<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 175 170 1,4 -490 1 NaNO<sub>3</sub> 200 320 1,0 -430 10<sup>-5</sup>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 40 250 0,1 -  
 360 10<sup>-4</sup>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 94 67 0,2 -560 10<sup>-3</sup>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 125 133 0,6 -620 10<sup>-2</sup>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 143  
 108 2,2 -600 10<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 50 77 0,6 -645 1,0 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 69 100 10,0 -960 В целом,  
 значения тафельских коэффициентов  $\beta\alpha$  и  $\beta k$  свидетельствуют о  
 существовании относительно устойчивой оксидной пленки в более  
 концентрированных растворах (10<sup>-3</sup>-1,0 моль/л) исследуемых солей. Результаты  
 коррозионных исследований (табл.) показывают, что увеличение содержания  
 соли приводит к смещению потенциала коррозии алюминия в сторону более  
 отрицательных значений: в NaCl и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – на 145-150 мВ; в Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – на 600  
 мВ. В NaNO<sub>3</sub>, наоборот, с возрастанием концентрации раствора потенциал  
 коррозии сдвигается на 250 мВ в сторону более положительных значений  
 (табл.). Рис. 2 – Влияние концентрации соли на плотность тока коррозии  
 алюминия А5 (99,5%) в растворах: 1 – NaNO<sub>3</sub>; 2 – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – NaCl; 4 – Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
 Зависимость плотности тока коррозии от концентрации соли имеет более  
 сложный вид (табл. 1, рис.2). В диапазоне концентраций от 10<sup>-5</sup> до 10<sup>-3</sup> моль/л,  
 значения коррозионного тока во всех исследуемых солях сопоставимы и плавно  
 увеличиваются: в Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaNO<sub>3</sub> незначительно (в 1,2 - 1,4 раза); в NaCl – почти  
 в 2 раза; в Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> – в 6 раз (табл.). В более концентрированных растворах (10<sup>-3</sup>-  
 1,0 моль/л) наблюдается другая картина (рис.2): например, при концентрации  
 10<sup>-2</sup> моль/л в NaNO<sub>3</sub> величина тока коррозии достигает своего максимума, а при  
 дальнейшем увеличении содержания соли – уменьшается до значений,  
 сопоставимых с его значениями в наиболее разбавленных растворах (табл.,  
 рис.2). Такая же тенденция, т.е. уменьшение тока коррозии в наиболее  
 концентрированных растворах (10<sup>-2</sup>-1,0 моль/л) характерна и для раствора  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (табл. 1, рис.2). И наоборот, можно видеть (рис.2, табл.) резкое  
 возрастание коррозионного тока в Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> при  $> 10^{-1}$  моль/л и еще более  
 резкое его увеличение в NaCl в диапазоне концентраций 10<sup>-2</sup>-1,0 моль/л. В  
 целом, при увеличении содержания соли от 10<sup>-5</sup> до 1,0 моль/л плотность тока  
 коррозии увеличивается на порядок в растворе Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и более, чем в 30 раз – в  
 NaCl (табл. 1). В соответствии с величиной плотности тока коррозии  
 алюминиевого электрода (табл.) исследуемые растворы солей можно  
 расположить следующим образом: в диапазоне концентраций 10<sup>-5</sup> -10<sup>-3</sup> моль/л –  
 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  $\lessdot$  NaNO<sub>3</sub>, NaCl  $\lessdot$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; при концентрации 10<sup>-1</sup> моль/л – Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>,  
 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\lessdot$  NaNO<sub>3</sub>  $\lessdot$  NaCl; при концентрации 1,0 моль/л – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\lessdot$  NaNO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>  
 $\lessdot$  NaCl. Таким образом, концентрация солевого раствора и физико-химическая  
 природа аниона оказывают существенное влияние на коррозионное поведение

алюминия – в наиболее разбавленных растворах ( $10^{-5}$ - $10^{-3}$  моль/л) ток коррозии минимален в фосфорнокислом двухзамещенном растворе фосфате натрия, максимален – в растворе сульфата натрия; а в более концентрированных средах ( $10^{-1}$ - $1,0$  моль/л), наоборот, именно в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  коррозионный ток имеет самые минимальные значения и максимальные – в  $\text{NaCl}$  (табл. 1). Полученные в настоящем исследовании результаты подтверждают неоднозначное влияние анионов  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  на электрохимические свойства чистого алюминия. Так, стабильные, устойчивые во времени пассивные оксидные слои в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при анодной поляризации образуются в более концентрированных растворах ( $\approx 10^{-1}$  моль/л в условиях эксперимента), что наблюдалось нами и ранее [19].

Присутствие нитрат-ионов так же, как и сульфат-ионов, может оказывать ингибирующее действие на процесс локальной активации поверхности алюминиевого электрода в определенных условиях анодной поляризации [12,15,19,22,23]. Однако в относительно концентрированных ( $\geq 10^{-1}$  моль/л) растворах нитратов имеет место критический потенциал питтингообразования, после достижения которого на поверхности алюминия появляются локальные очаги коррозионного разрушения [20,23,24]. Таким образом, в нитратсодержащих растворах при определенных условиях анодной поляризации на поверхности алюминиевого электрода могут иметь место как пассивные, так и активные участки, на которых возможно появление локальных питтингов. В работе [15] отмечается, что скорость анодного процесса на алюминии (99,9%) в водных растворах сульфата натрия ( $0,7 \cdot 10^{-4}$  –  $0,7 \cdot 10^{-1}$  М;  $\text{pH}=4,9-5,2$ ) и нитрата калия ( $1,0 \cdot 10^{-4}$  –  $1,0 \cdot 10^{-1}$  М;  $\text{pH}=4,6-5,4$ ) при фиксированном потенциале почти не зависит от концентрации добавки. На основе этого авторами [15] сделано предположение, что  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ -ионы не участвуют в анодном процессе на алюминии (по данным электронной микроскопии элементы S и N не были обнаружены на поверхности алюминия), и пассивирующий слой, вследствие высокого химического сродства Al к кислороду [25], образуется при взаимодействии металла с водой по схеме:  $\text{Al} + y\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_y]\text{адс.}$

Неоднозначное влияние фосфат-ионов на чистый алюминий и его сплавы неоднократно отмечалось в литературе [12,26-28]. Так, в работе [26] показано, что добавка фосфора в нейтральные хлоридные растворы способствует снижению стационарного потенциала, не влияя на скорость коррозии, но в щелочных средах существенно ее увеличивают. По данным работы [27] при одновременном легировании алюминия галлием и фосфором происходит торможение коррозионного процесса, характерный при легировании только одним галлием. При введении фосфора сплав Al-Ga восстанавливает способность к пассивированию, и коррозия из локальной переходит в равномерную. При исследовании влияния фосфорнокислого двухзамещенного фосфата натрия на пассивацию сплава АМг-6 в водном растворе ацетата калия установлено [28], что защитные свойства пассивной пленки улучшаются независимо от температуры

раствора (25-700С) при введении определенного количества  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (0,5-1%) или при добавлении смеси фосфата и бензотриазола (0,5%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  + 0,2% БТА). Экспериментальные данные, полученные в настоящем исследовании, показывают, что в фосфатсодержащих растворах (в диапазоне концентраций 10-5-10-1 моль/л) ток коррозии имеет наименьшие значения, по сравнению с другими исследуемыми растворами солей (табл. 1, рис.2). Однако дальнейшее увеличение содержания соли (1,0 моль/л) приводит к резкому возрастанию коррозионного тока (табл. 1, рис.2) при одновременном резком снижении потенциала коррозии в сторону более отрицательных значений (табл.1). В хлоридсодержащих растворах (10-3-1,0 моль/л) значения тока анодного растворения наибольшие (кривые 1 на рис.1а,б,в), по сравнению с другими исследуемыми средами, и прослеживается четкая тенденция его значительного возрастания с увеличением концентрации хлорид-иона, что отмечалось и в предыдущих работах [29,30]. Играя роль активаторов анодного растворения алюминия, ионы  $\text{Cl}^-$  способствуют анодно-анионной активации поверхности металла [9-11], которая в конечном счете приводит к локальному разрушению защитной оксидно-гидроксидной пленки на поверхности электрода и увеличению скорости процесса саморастворения металла [11]. По представлениям Я.М. Колотыркина [16], при растворении алюминия имеет место адсорбционно-химическое взаимодействие анионов раствора с поверхностными атомами растворяющегося металла. Подобная специфическая адсорбция стимулирует процесс окисления, и атом металла переходит в раствор в виде стабильного комплекса с адсорбированным анионом раствора [31]. Однако в подобном взаимодействии могут принимать участие не только специфически адсорбирующиеся анионы, но и молекулы воды; и это будет происходить в том случае, если анион раствора обладает меньшим, чем кислород, химическим сродством к алюминиевому электроду [16]. Согласно адсорбционной теории пассивности металла [16,31] процессы активации и пассивирования поверхности алюминия обусловлены различием в прочности адсорбционной связи, которая зависит от природы адсорбата и величины электродного потенциала. Ингибирование процесса растворения происходит в том случае, когда адсорбированная частица оказывается настолько прочно связанной с металлом, что практически полностью теряет связь с раствором. И, наоборот, для активации необходимо, чтобы адсорбированная частица была бы одинаково прочно связана и с металлом и с раствором [16,31]. Отмечается [7], что питтингообразование развивается в присутствии активирующих анионов, при потенциалах, положительнее критического потенциала для данных условий, и ввиду амфотерности алюминия, его депассивация может вызываться  $\text{OH}^-$ , генерируемыми локальным катодом. Кроме того, питтинг при данном потенциале может образовываться лишь в том случае, если анион образует с металлом хорошо растворимое соединение; в хлоридсодержащих растворах

таким соединением является  $AlCl_3$ , образующийся в результате взаимодействия алюминия с водой. При этом агрессивные анионы принимают участие в самой стадии ионизации металла [7]. Согласно [7,8,32] активация или ингибирование поверхности алюминия представляется как следствие нуклеофильного замещения лигандов в поверхностном комплексе различными анионами электролита. При этом анионы рассматриваются как нуклеофилы, вступающие во взаимодействие с поверхностными соединениями в слабых местах пассивирующей оксидной пленки [8,32], и реакционная способность анионов определяется прежде всего их поляризуемостью, сольватационными эффектами и гидрофильностью лигандов. Отсюда - различная способность анионов конкурировать с гидроксидами в адсорбции при анодной поляризации. Анионы  $Cl^-$ , обладающие высокой поляризуемостью, способны относительно легко внедряться в двойной слой и образовывать растворимые соединения с металлом. Анионы  $NO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$ , обладающие низкой поляризуемостью, на это не способны, поэтому они должны концентрироваться в диффузной части двойного слоя и ингибировать питтингообразование в хлоридных растворах [7,8,32]. Но в определенных условиях поляризации  $NO_3^-$  может ускорять коррозию алюминия и его сплавов [7,20,24], поэтому логичнее предположить, что природа аниона проявляется через его способность выступать лигандом при комплексообразовании [7].

Установлено влияние физико-химической природы и концентрации аниона на электрохимические и коррозионные характеристики алюминиевого электрода в водных солевых средах. Показано, что процессы инициирования и ингибирования локальной (питтинговой) коррозии на поверхности алюминиевого электрода в значительной степени определяются природой и концентрацией аниона раствора и условиями анодной поляризации. Полученные экспериментальные данные позволяют установить оптимальные режимы ионизации алюминиевого анода в водных солевых электролитах для решения ряда прикладных задач, в частности, синтез оксидно-гидроксидных нанообъектов и разработка химических источников тока.