

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 оксигидроксосоединений алюминия [2-3], а также при разработке химических источниках 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 (Na_2HPO_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 оксигидроксосоединений 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 см² (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 [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 Na_2HPO_4 (0,5-1%) независимо от температуры раствора (25-700С). Но с другой стороны, введение 10% Na_2HPO_4 в раствор ацетата калия ускоряет анодный процесс, особенно при повышении температуры раствора до 700С [19]. В предыдущей работе [21] было показано, что скорость анодного процесса в растворах Na_2HPO_4 (в диапазоне концентраций 10^{-5} - $1,0$ моль/л) значительно меньше, чем в растворах солей другого анионного состава (NaNO_3 , NaCl , Na_2SO_4). При этом ток коррозии в Na_2HPO_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 Na_2HPO_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 Na_2HPO_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 Na_2HPO_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, имеющим в концентрированных растворах (10^{-2} - $1,0$ моль/л) щелочную реакцию вследствие интенсивного гидролиза фосфата натрия, идентично наблюдаемому ранее в NH_4OH [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 Na_2HPO_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 Na_2HPO_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 KOH и LiOH 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	β_a , мВ/дек	β_k , мВ/дек	$j_{кор}$, мкА/см ²	Екор, мВ
10^{-5} Na_2HPO_4	40	250	0,1	-360
10^{-4} Na_2HPO_4	94	67	0,2	-560
10^{-3} Na_2HPO_4	125	133	0,6	-620
10^{-2} Na_2HPO_4	143	108	2,2	-600
10^{-1} Na_2HPO_4	50	77	0,6	-645
1,0 Na_2HPO_4	69	100	10	-960
10^{-5} Na_3PO_4	110	150	0,89	-640
10^{-4} Na_3PO_4	67	83	0,79	-600
10^{-3} Na_3PO_4	59	37	2,51	-1240
10^{-2} Na_3PO_4	128	100	97,7	-1420
10^{-1} Na_3PO_4	45	62	316,2	-1460
1,0 Na_3PO_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, рН 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 нанобъектов – прекурсоров композиционных керамических материалов различного функционального назначения