

Введение В настоящее время в различных технологиях используются алюминиевые аноды, эффективно работающие в водных растворах электролитов разнообразного состава в широком диапазоне концентраций и pH. При этом в каждом конкретном процессе первостепенное значение играет оптимальный выбор состава электролита и условий электролиза, определяющий условия пассивации и ионизации (активации) электрода. Существенное влияние на анодное растворение алюминия оказывает наличие разнообразных неорганических добавок, которые способны изменять характер пассивации или способствовать локальной активации (коррозии) электрода. В данной работе проведены исследования электрохимических процессов на алюминии (99,5%) в двенадцативодном растворе трехзамещенного фосфата натрия ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) с неорганическими добавками щелочи (NaOH) и хлорид-ионов (NaCl). Полученные экспериментальные результаты представляют несомненный интерес для разработки электрохимической технологии синтеза наноразмерных оксогидроксосоединений алюминия [1-2] – прекурсоров различных композиционных и керамических материалов [3-5]. Кроме того, информация о влиянии NaCl и NaOH на скорость растворения алюминия в фосфатсодержащих средах полезна и с точки зрения коррозионного поведения металла. Экспериментальная часть

Поляризационные измерения проводили в потенциодинамическом режиме со скоростью смещения потенциала 2 мВ/с при полном погружении плоских (1,5х4,5 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, расчет коррозионных параметров, а также подготовку рабочего электрода проводили согласно стандартным методикам, изложенным в работах [6-7]. Результаты и их обсуждение На рис.1 представлены поляризационные кривые анодного растворения алюминия в 0,1М растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с добавкой хлорида натрия. Данный рисунок наглядно демонстрирует все характерные особенности влияния добавки. В диапазоне концентраций NaCl 10^{-3} – $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л вид анодных кривых (кривые 2-3) практически остается неизменным и характерным для раствора фосфата натрия (кривая 1). Пассивная область довольно протяженная и в исследуемом диапазоне поляризации (от стационарного потенциала до значения $E = 3$ В) резкого изменения анодного тока и соответствующего ему потенциала активации не наблюдается (кривые 1-3 на рис.1). Значения анодного тока в области пассивности в этих растворах (кривые 1-3) относительно невелики (2,1-2,4 мА/см²). Рис. 1 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в 0,1 М растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с разным содержанием NaCl, моль/л: 1 - 0 (pH 11,17-11,24); 2 - 10^{-2} (pH 11,14-11,09); 3 - $3 \cdot 10^{-2}$ (pH 11,01-10,93); 4 - $5 \cdot 10^{-2}$ (pH 11,07-11,04); 5 - $8 \cdot 10^{-2}$ (pH 11,05-11,00); 6 - 10^{-1} (pH 11,13-11,07) *Первое значение pH – до анодной поляризации, второе – после снятия анодной поляризационной

кривой С ростом содержания хлорида натрия ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) при определенном значении потенциала (потенциал активации) ток начинает резко увеличиваться (кривые 4-6 на рис.1), что связано с нарушением целостности защитной оксидной пленки. Такое нарушение сплошности пленки, зафиксированное при концентрации $\text{NaCl } 8 \cdot 10^{-2}$ моль/л, представляет собой единичные локальные пленочные пробои (питтинги) (рис.2а). Дальнейшее увеличение концентрации хлорида в фосфатном растворе (10^{-1} моль/л) способствует увеличению количества и роста питтингов, часть из которых представляют собой язвенные разрушения (рис.2б).

Рис. 2 – Микрофотографии поверхности алюминия после анодной поляризации в 0,1 М растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с разным содержанием NaCl , моль/л: а - $8 \cdot 10^{-2}$ (увеличение 60); б - 10^{-1} (увеличение 260)

С ростом содержания Cl^- -ионов (кривые 4-6 на рис.1) изменяется вид поляризационных кривых – вместо почти горизонтальной площадки, соответствующей области пассивности, появляется наклонный участок, угол наклона которого возрастает с увеличением концентрации NaCl . Кроме того, возрастание количества добавки хлорида натрия в фосфатном растворе приводит к значительному уменьшению потенциала активации ($E_{ак}$): от значения $E_{ак} = 2,3$ В (концентрация $\text{NaCl } 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л – кривая 6) до $E_{ак} = 1,2$ В ($8 \cdot 10^{-2}$ моль/л – кривая 5) и $E_{ак} = 0,2$ В (10^{-1} моль/л – кривая 4). Таким образом, присутствие в определенном количестве хлорид-ионов в 0,1 М растворе фосфата натрия облегчает анодно-анионную активацию алюминиевого электрода, сдвигая потенциал активации (потенциал питтингообразования) в сторону менее положительных значений (рис.1) и вызывая в конечном счете локальное разрушение пассивной оксидной пленки (рис.2). Тем самым подтверждается адсорбционный механизм локальной активации (разрушения) [8-10], предполагающий адсорбцию (хемосорбцию) активирующих анионов на отдельных, наиболее активных участках (порах, дефектах) с последующим образованием и переходом в раствор растворимых комплексных гидроксосоединений с этим анионом. Влияние добавки хлорид-ионов на изменение стационарного потенциала алюминиевого электрода во времени показано на рис.3. Сразу после погружения электрода во все исследуемые растворы происходит облагораживание его потенциала, наиболее значительное в первые 10 минут; дальнейшее смещение потенциала электрода в сторону более положительных значений несколько замедляется (рис.3). Добавление в раствор фосфата натрия ионов Cl^- способствует некоторому сдвигу потенциала в сторону более положительных значений в среднем на 20-30 мВ (рис.3). На всех хронопотенциограммах (рис.3) отмечаются характерные для хлоридсодержащих растворов колебания (флуктуации) электродного потенциала, правда, не столь значительные, как в растворах хлоридов [11-13]. Эти колебания потенциала связаны с периодически протекающими процессами активации и пассивации. В отсутствии анодной поляризации в рассматриваемом

временном промежутке (30 минут) в исследуемых растворах фосфатов с добавкой хлорида пассивационные процессы преобладают над процессами активации, и очагов коррозии не наблюдалось. Рис. 3 - Хронопотенциограммы алюминия А5 (99,5%) в 0,1 М растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с разным содержанием NaCl , моль/л: 1 - 0 (pH 11,29-11,31); 2 - 10^{-3} (pH 11,29-11,30); 3 - 10^{-2} (pH 11,21-11,33); 4 - 10^{-1} (pH 11,13-11,27) *Первое значение pH – до снятия хронопотенциограммы, второе – после снятия хронопотенциограммы По результатам поляризационных измерений в исследуемых растворах рассчитаны тафелевские наклоны (коэффициенты β_a и β_k), значения поляризационного сопротивления (R_p), плотности тока коррозии ($j_{\text{кор}}$) и потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$). Представленные в таблице данные показывают, что добавка хлорида натрия в раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ приводит к смещению потенциала коррозии в сторону более отрицательных значений на 0,4 В (концентрация добавки 10^{-3} - 10^{-2} моль/л) и 0,9 В (концентрация добавки 10^{-1} моль/л). С увеличением содержания добавки ток коррозии плавно возрастает: введение NaCl в количестве 10^{-2} моль/л способствует возрастанию тока коррозии в 3 раза по сравнению с исходным раствором $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; дальнейшее увеличение хлорида (10^{-1} моль/л) приводит к его увеличению в 6 раз (табл. 1). Таблица 1 – Расчетные данные (на основании поляризационных измерений) Состав и концентрация раствора, моль/л β_a , мВ/дек β_k , мВ/дек R_p , Ом $j_{\text{кор}}$, мА/см² $E_{\text{кор}}$, мВ

10-1 Na_3PO_4	45,45	62,5	35,7	0,32	-1460	10-1 Na_3PO_4 + 10^{-3} NaCl	80	40	71,43
0,24 -1500	10-1 Na_3PO_4 + 10^{-2} NaCl	190	110	50	0,95	-1500	10-1 Na_3PO_4 + $3 \cdot 10^{-2}$ NaCl	90	110
46	1,03	-1550	10-1 Na_3PO_4 + $5 \cdot 10^{-2}$ NaCl	35	150	40	1,57	-1550	10-1
Na_3PO_4 + $8 \cdot 10^{-2}$ NaCl	50	160	38	1,78	-1500	10-1 Na_3PO_4 + 10^{-1} NaCl	340	150	33,33
1,95	-1510	10-1 Na_3PO_4 + 10^{-3} NaOH	150	140	17,86	1,76	-1500	10-1 Na_3PO_4 + 10^{-2} NaOH	170
140	13,10	2,55	-1500	10-1 Na_3PO_4 + 10^{-1} NaOH	180	100	9,54	2,93	-1510

В данной работе исследовали также влияние добавки щелочи (NaOH) в фосфатный раствор на электрохимические характеристики алюминиевого электрода (рис.4). Введение щелочной добавки в исследуемый раствор в количествах 10^{-3} - 10^{-2} моль/л (кривые 2,3 на рис.4) не приводит к существенному изменению характера анодной поляризации, хотя и отмечается некоторое изменение (в 1,2-1,4 раза) значений анодного тока. Дальнейшее увеличение NaOH (10^{-1} моль/л) в фосфатном растворе способствует возрастанию (~ в 3,0-3,5 раза) значений анодного тока в пассивной области (рис.4). Результаты коррозионных испытаний (табл.) показывают, что добавка щелочи (NaOH) в фосфатный раствор сдвигает потенциал коррозии в более отрицательную сторону на 0,4-0,5 В. При этом ток коррозии плавно возрастает (табл.). Например, по сравнению с исходным (без добавки щелочи) раствором фосфата натрия, коррозионный ток увеличивается в 5,5 раза при концентрации добавки NaOH 10^{-3} моль/л; ~ в 8 раз при введении 10^{-2} М NaOH ; и ~ в 9 раз при содержании NaOH в растворе фосфата натрия 10^{-3} моль/л (табл.). Результаты микроскопических исследований показали, что на

всех образцах после анодной поляризации в растворах на основе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (0,1 моль/л) и NaOH (10^{-3} - 10^{-1} моль/л) питтинги не возникали и отсутствовали какие-либо очаги коррозионного разрушения. Рис. 4 - Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в 0,1 М растворе $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с разным содержанием NaOH , моль/л: 1 - 0 (pH 11,17-11,24); 2 - 10^{-3} (pH 12,23-12,24); 3 - 10^{-2} (pH 12,34-12,35); 4 - 10^{-1} (pH 12,73-12,71)

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

На основании полученных результатов можно констатировать, что при анодной поляризации в фосфатсодержащих растворах с добавкой определенного количества хлорид-ионов может протекать питтинговая коррозия при достижении потенциала питтингообразования (потенциала активации). При этом концентрация хлорида и режим поляризации влияет на характер коррозионного разрушения: вид и форму питтингов, их число и размеры. Таким образом, в работе изучено электрохимическое поведение алюминиевого электрода в водных фосфатсодержащих растворах с неорганическими добавками и установлена зависимость ряда электрохимических и коррозионных характеристик от природы и концентрации добавки. 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. Кроме того, результаты работы могут быть полезны для исследователей-коррозионистов при изучении условий возникновения питтинговой коррозии алюминия и его сплавов.

Выводы 1. Проведены исследования электрохимического и коррозионного поведения алюминиевого электрода в 0,1 М растворе трехзамещенного фосфата натрия ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) с неорганическими добавками – NaOH и NaCl . 2. Показано, что добавление в 0,1 М раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ добавки NaCl в количестве $> 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л изменяет характер анодной поляризации (при достижении потенциала активации идет резкое увеличение тока) и способствует локальному нарушению целостности защитной оксидной пленки. 3. Количество введенной добавки хлорида натрия влияет на значение потенциала активации (потенциала питтингообразования) – с увеличением концентрации Cl^- -ионов в 10 раз потенциал активации уменьшается (сдвигается в более отрицательную сторону) на 1,0 В, с увеличением хлорид-ионов в 100 раз – на 2,0 В. 4. Добавка хлорида натрия в 0,1 М раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ приводит к увеличению плотности тока коррозии в 3 раза ($C_{\text{NaCl}} = 10^{-2}$ моль/л) и 6 раз ($C_{\text{NaCl}} = 10^{-1}$ моль/л), сдвигая потенциал коррозии в сторону отрицательных значений на 0,4-0,9 В. 5. Добавка щелочи в 0,1 М раствор $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ способствует смещению потенциала

коррозии в отрицательную сторону на 0,4-0,5 В, а также к увеличению плотности тока коррозии в 5,5 раз ($C_{\text{NaOH}} = 10^{-3}$ моль/л), 8 раз ($C_{\text{NaOH}} = 10^{-2}$ моль/л) и 9 раз ($C_{\text{NaOH}} = 10^{-1}$ моль/л) по сравнению с исходным (без добавки) раствором фосфата натрия.