

эквивалентной схемы ДЭС при ПНЗ, компенсации части заряда вакансий и, следовательно, более плавной, чем по (3), зависимости  $C$  от  $\varphi$ , асимметрии ветвей параболы  $C$ ,  $\varphi$ . Все эти эффекты наблюдались для расплавов  $Me_{цГ}$ .

1. Фрумкин А. Н. Потенциалы нулевого заряда.— М.: Наука, 1979.— 258 с.
2. Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты.— М.: Наука, 1977.— 153 с.
3. Теория диэлектриков / Н. П. Богородицкий, Ю. М. Волокобинский, А. А. Воробьев, Б. М. Тареев.— М.; Л.: Энергия, 1965.— 344 с.
4. Букун Н. Г., Укше Е. А. Электростатическая адсорбция ионов и строение двойного электрического слоя в бинарных солевых расплавах.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л.: Химия, 1968, с. 214—223.
5. Делимарский Ю. К., Кихно В. С. Нулевые точки металлов в расплавленных солях.— Электрохимия, 1969, 5, № 2, с. 145—150.
6. Электрический двойной слой в расплавах галогенидов / Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Д. И. Лейкис, А. Н. Фрумкин. В кн.: Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М.: Мир, 1965, с. 239—245.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила  
01.02.83

УДК 621.791.4:516.621:546,766+516,161

## ПАССИВАЦИЯ АЛЮМИНИЯ В ХРОМОВОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ С ДОБАВКАМИ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

А. М. Щербаков

Растворы хромовой кислоты с добавками HF могут быть использованы для травления алюминия. По результатам исследования [1], растворение алюминия, активируемое добавками HF, полностью прекращается после образования на поверхности металла пассивной оксидной пленки. Очевидно, при разработке оптимального состава хромовокислого раствора для травления необходимо сочетание большой скорости растворения в течение длительного времени и предельного количества растворенного алюминия до установления пассивного состояния. Чтобы понять механизм растворения алюминия в хромовой кислоте, необходимо не только определить суммарную скорость окислительно-восстановительного процесса, но и знать особенности влияния концентраций  $CrO_3$  и HF отдельно на окислительный процесс (ионизацию алюминия) и неполное восстановление хромовой кислоты на пассивирующейся поверхности алюминия.

В данной работе определена скорость растворения при длительном пребывании образцов из алюминиевой фольги марки А 995 в растворах с постоянным содержанием HF (0,3 моль/л) и изменяющейся концентрацией  $CrO_3$  — от 1 до 4 моль/л. Во всех хромовокислых растворах проведены потенциостатические исследования на алюминиевом электроде, представляющем собой торец проволоки диаметром 2 мм, изолированной полиэтиленовой трубочкой. Поляризационные кривые после фиксации стационарного потенциала ( $\varphi_i=0$ ) снимали при ступенчатом изменении потенциала отдельно в катодном и анодном направлении на потенциостате П-5827 до установления постоянного значения тока. Электродные потенциалы измерены относительно каломельного электрода сравнения и на кривых потенциал — время представлены после пересчета на водородную шкалу.

Изменение концентрации  $CrO_3$  оказывает незначительное влияние на первоначальную скорость растворения алюминия  $v_p$  (таблица, опыты 6—10). Снижение ее при увеличении концентрации  $CrO_3$  можно объяснить пассивирующим воздействием анионов Cr(VI) на поверхность алюминия. При растворении алюминия такая закономерность

нарушается: увеличение концентрации  $\text{CrO}_3$  препятствует образованию пассивной оксидной пленки и способствует сохранению скорости на более высоком уровне в течение длительного промежутка времени (рис. 1, кривые 2—5).

Ускорение растворения алюминия с увеличением концентрации  $\text{HF}$  вызывает смещение стационарного потенциала и всей потенциостатической кривой в отрицательном направлении, а также возрастание катод-

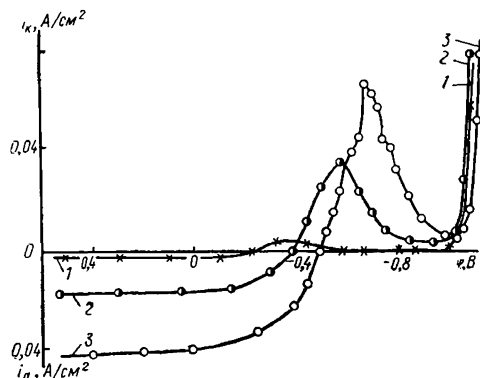
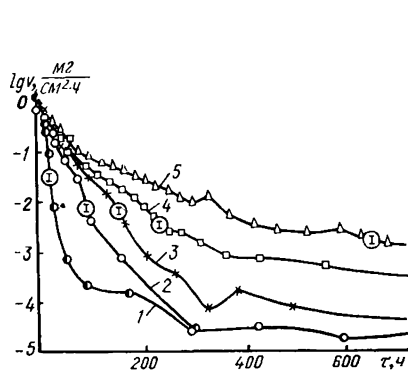


Рис. 1. Изменение скорости растворения алюминия во времени в растворах с содержанием  $\text{HF}$  0,3 моль/л и концентрациями  $\text{CrO}_3$ , моль/л: 1—1; 2—2; 3—2,5; 4—3; 5—4.

Рис. 2. Потенциостатические кривые на алюминиевом электроде в 2 М растворах  $\text{CrO}_3$  с добавками  $\text{HF}$ , моль/л: 1—0,05; 2—0,3; 3—1.

ного и анодного токов (см. таблицу и рис. 2). Увеличение концентрации  $\text{CrO}_3$  и, соответственно, снижение относительного содержания  $\text{HF}$  сдвигает потенциостатические кривые в противоположном направлении — анодном, но не изменяет величин анодного и катодного токов, за исключением  $i_{\text{Kmax}}$  в 1 М растворе  $\text{CrO}_3$  (рис. 3). Из таблицы следует, что от концентрации  $\text{HF}$  зависит также и скорость электрохимических процессов на алюминиевом электроде, а лимитирующей скоростью растворения алюминия в хромовокислых средах с добавками  $\text{HF}$  является анодная реакция.

Такое заключение справедливо только для первой стадии растворения. Представление об изменении лимитирующей реакции в процессе

#### Поведение алюминия в хромовокислых растворах с добавками $\text{HF}$

Номер опыта	Состав раствора		$v_p$ , мг/см <sup>2</sup> ·ч	Данные потенциостатических исследований			Результаты длительного пребывания образцов в растворе			
	$C_{\text{CrO}_3}$ , моль/л	$C_{\text{HF}}$ , моль/л		Стационарный потенциал, В	$i_{\text{Kmax}}$ , А/см <sup>2</sup>	$i_a$ при $\phi = 0,64$ В, А/см <sup>2</sup>	$C_{\text{CrO}_3}$ , моль/л	$C_{\text{Al}^{3+}}$ , г-ион/л	рН	$\phi$ , В
1	2,02	0,05	0,943	-0,017	0,003	0,003	1,67	0,363	2,64	0,017
2	2,02	0,05*	1,077	-0,118	0,032	0,004	1,66	0,396	2,62	-0,195
3	1,98	0,1	1,541	-0,067	0,014	0,007	1,59	0,375	2,22	0,098
4	2,02	0,5	7,176	-0,15	0,049	0,020	1,64	0,349	0,8	-0,53
5	2,01	1,0	13,271	-0,253	0,066	0,042	1,58	0,437	1,58	-0,502
6	1,00	0,3	1,099	-0,165	0,020	0,015	0,82	0,184	1,01	-0,261
7	1,98	0,3	1,061	-0,15	0,037	0,017	1,67	0,319	1,07	0,007
8	2,47	0,3	1,017	-0,114	0,039	0,018	2,04	0,427	1,15	0,060
9	2,96	0,3	0,955	-0,063	0,041	0,013	2,51	0,454	1,22	0,079
10	3,97	0,3	0,876	-0,006	0,038	0,015	3,58	0,487	1,22	0,101

\* С добавкой 0,1 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

растворения отображают зависимости основных электрохимических характеристик от концентрации  $Al^{3+}$ , построенные из ряда потенциостатических кривых (рис. 4). В первый период растворение алюминия в хромовой кислоте определяется скоростью анодного процесса (кривая 2 анодного тока располагается ниже кривой 1 максимумов катодного тока). При анодной лимитирующей стадии стационарный потенциал вначале резко, затем незначительно смещается в положительном направлении (рис. 4, кривая 3). На заключительной стадии скорость растворения алюминия в хромовой кислоте все больше зависит от катодной реакции, и стационарный потенциал после максимума резко смещается в отрицательном (катодном) направлении.

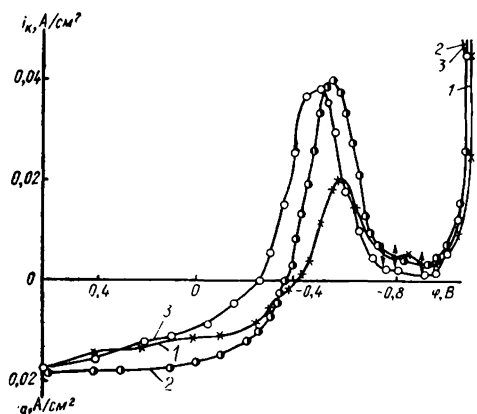


Рис. 3. Потенциостатические кривые на алюминиевом электроде в растворах с содержанием HF 0,3 моль/л и  $CrO_3$ , моль/л: 1 — 1; 2 — 2,5; 3 — 4.

Полученные сведения позволяют объяснить изменение стационарного потенциала при длительном пребывании алюминия в хромовой кислоте с различным содержанием HF [1] и  $CrO_3$  (рис. 5). Смещение потенциала в положительном направлении после погружения алюминия в растворы с концентрациями  $CrO_3$  в пределах от 2 до 4 моль/л

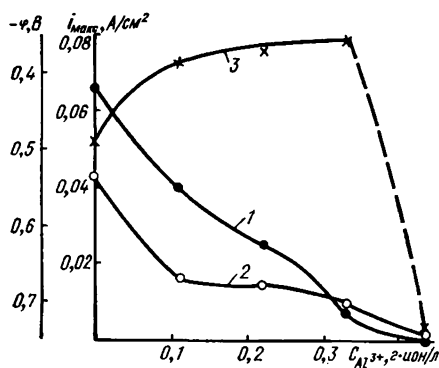


Рис. 4. Изменение электрохимических характеристик 2 М раствора  $CrO_3$  с концентрацией HF 1 моль/л в процессе растворения алюминия: 1 —  $i_{\max}$  катодного тока; 2 —  $i_a$  при потенциале 0,64 В; 3 — смещение стационарного потенциала.

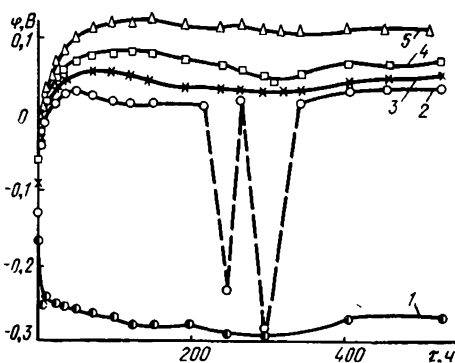


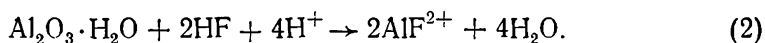
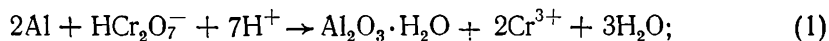
Рис. 5. Изменение потенциала алюминия во времени в растворах с содержанием HF 0,3 моль/л и концентрациями  $CrO_3$ , моль/л: 1 — 1; 2 — 2; 3 — 2,5; 4 — 3; 5 — 4.

(кривые 2—5) свидетельствует о затруднении анодной реакции. Ионизации алюминия препятствует пассивация поверхности и образование пассивной оксидной пленки, которая визуальнo фиксируется после максимума электродного потенциала. Раствору с низкой концентрацией  $CrO_3$  (1 моль/л) соответствует резкое смещение потенциала в отрицательном направлении (рис. 5, кривая 1) и стабилизация его после образования пористой оксидной пленки. По-видимому, при низкой концентрации  $CrO_3$  скорость процесса определяется катодной реакцией, что подтверждается значительно сниженным максимумом катодного тока по сравнению с более концентрированными растворами  $CrO_3$  (см. рис. 3, кривая 1 и таблицу, опыт 6). При увеличении концентрации  $CrO_3$  катодная реакция замедляется, воздействуя на процесс растворения, наблюдается кратковременный резкий сдвиг потенциала в отрицатель-

ном направлении (см. рис. 5, кривая 2) и незначительное смещение после максимума.

Максимальное растворение алюминия приводит к полной потере электрохимической активности хромовокислого раствора (см. рис. 4). Постепенное уменьшение катодного и анодного токов и смещение потенциала в положительном направлении равносильно такому изменению состояния хромовокислого раствора, в котором происходит уменьшение концентрации HF (см. рис. 2). Понижение скорости анодного процесса обусловлено образованием фторидных комплексов при накоплении ионов  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  [1] и, по-видимому, израсходованием фтористоводородной кислоты. На катодной кривой отсутствует ветвь неполного восстановления хромовой кислоты, хотя снижение концентрации  $CrO_3$  незначительно (см. таблицу, опыт 5), а выделение водорода сопровождается поляризацией на 0,6—1 В. Причина понижения тока катодных реакций состоит в исчерпывании протонов, кратность расхода которых на 1 г·ион/л растворенного алюминия составляет 7. Согласно работе [2], при растворении хромового ангидрида в воде образуется дихромовая кислота. Общая концентрация протонсодержащих частиц ( $H^+$ , HF,  $HCr_2O_7^-$ ) при введении фтористоводородной кислоты равна сумме концентраций  $CrO_3$  и HF. Согласно приближенному расчету, проведенному по остаточной после реакции растворения концентрации протонсодержащих частиц без учета конечной концентрации HF при использовании данных о константе ионизации  $HCr_2O_7^-$  [3], значение pH составляет 2,75—3,1, что существенно отличается от приведенных в таблице экспериментальных значений pH. Такое различие объясняется ошибкой в измерении pH, вызванной адсорбцией анионов Cr (VI) на силикатном каркасе стеклянного электрода [2]. Необходимо учитывать, что рассчитанные значения pH несколько ниже pH устойчивой оксидной пленки на алюминиевом электроде, в соответствии с диаграммой Пурбэ [4, 5].

В хроматных растворах фториды растворяют оксидную пленку на алюминии [6]. Из этого следует, что в хромовокислых растворах оксидная пленка на поверхности алюминия формируется при понижении концентрации HF и повышении pH. Учитывая специфику состава хромовокислых растворов, восстановления анионов Cr (VI) и воздействия HF, растворение алюминия в хромовой кислоте можно представить как двухстадийный процесс образования и последующего растворения оксидной пленки на алюминии:



Скорость процесса растворения алюминия в хромовой кислоте с добавками HF определяется второй стадией. В исходном состоянии хромовокислого раствора концентрация протонов достаточно высока, и в первый момент растворения скорость процесса зависит от концентрации HF. По мере накопления  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ , расхода HF и  $H^+$  скорость растворения уменьшается и в большей степени зависит от концентрации протонов. Пассивная оксидная пленка становится устойчивой при достижении равенства скоростей ее образования и растворения, что, согласно уравнениям (1), (2), возможно при минимуме концентраций HF и  $H^+$ . Резкое увеличение скорости процесса (2) при больших исходных концентрациях HF способствует быстрому израсходованию фтористоводородной кислоты и протонов, в результате которого алюминий переходит в пассивное состояние [1]. Увеличение концентрации  $CrO_3$  и, следовательно, общего запаса протонов длительное время сохраняет высокую скорость растворения (см. рис. 1, кривая 4, 5) при одновременном пропорциональном росте предельного количества растворенного алюминия (см. таблицу, п. 6—10). Введение добавок  $H_2SO_4$  почти не влияет на начальную скорость растворения, но при более высокой концентрации протонов возрастает и количество растворенного алюминия (таблица, п. 2).

Установленные закономерности позволяют считать целесообразным использовать для травления алюминия растворы с высокой концентрацией  $\text{CrO}_3$  с добавками  $\text{HF}$  и сильную кислоту, не образующую комплексов с  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  и не активирующую поверхность алюминия.

1. *Шербаков А. М.* Влияние концентрации фторид-ионов при растворении алюминия в хромовой кислоте.— Журн. прикл. химии, 1982, 55, № 8, с. 1719—1722.
2. *Савельев С. С.* Исследование адсорбционной активности анионов в хромовом электролите методом потенциометрического титрования.— Электрохимия, 1980, 16, № 11, с. 1660—1666.
3. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1979.— 323 с.
4. *Deltombe B. E., Pourbaix M.* Potential pH diagram of the system  $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ .— Corrosion, 1958, 14, p. 496—500.
5. *Антропов Л. И., Вржосек Г. Г., Фатеев Ю. В.* Термодинамика некоторых окислительно-восстановительных равновесий в системе  $\text{Al}-\text{H}_2\text{O}$ .— Защита металлов, 1975, 11, № 3, с. 300—303.
6. *Rabbo M. F. A., Richardson J. A., Wood G. C.* A study of conversion coating development on aluminium in chromate/fluoride solutions.— Corros. Sci., 1978, 18, N 2, p. 117—123.

Житомирский  
педагогический институт

Поступила  
8.09.82

УДК 541.136.62:547.392.4+541.138.3:546.47

## КИНЕТИКА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЦИНКА В ДВУХСЛОЙНОЙ ВАННЕ

М. Н. Балакина, Е. А. Серпученко, О. Д. Куриленко

Известен метод получения тонкодисперсного цинкового порошка в двухслойной электролитической ванне из его муравьинокислой соли [1]. Однако невысокая растворимость формиата цинка затрудняет электрохимический процесс. Нами была показана возможность получения тонкодисперсного порошка цинка в двухслойной ванне из раствора хлорида цинка и определены условия образования такого порошка с выходом по току 95—97% [2], что значительно превышает выход по току при использовании в качестве электролита муравьинокислого цинка (около 60% [1]).

В предлагаемой работе приводятся данные исследования кинетических закономерностей катодного выделения цинка на вращающемся дисковом катоде из нержавеющей стали марки 1X18H10T. Электролит представлял собой раствор хлорида цинка марки «х. ч.» концентрации 0,1 моль/л, подкисленный для подавления гидратообразования [2]. Верхний слой состоял из растворов олеиновой кислоты марки «ч.» в толуоле марки «ос. ч.». В качестве анода использовали цинковую пластину. Кинетику электровосстановления катионов цинка из раствора хлористого цинка изучали методом поляризационных измерений в потенциостатическом режиме с применением потенциостата П-5848 с автоматической записью кривых. Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Из растворов простых солей цинк выделяется с относительно невысоким перенапряжением [3]. Согласно этим данным, на стальном катоде (рис. 1, кривая 1) в отсутствие верхнего органического слоя на поляризационной кривой наблюдаются резкие перегибы в сторону положительных потенциалов, что является следствием роста грубодендритного осадка, вызывающего резкое падение катодного потенциала. Падение потенциала приводит к появлению еще более крупных частиц. В результате предельный ток диффузии оказывается недостижимым. Вращение катода (рис. 1, кривая 2) приводит к облегчению разряда