

УДК 544.65 : 544.4 : 661

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ В РАСТВОРАХ ОРТОФOSФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКАМИ БИХРОМАТА КАЛИЯ

**Т. С. Лукашук, В. И. Ларин, А. П. Радченкова, С. В. Пшеничная**

Исследованы кинетические закономерности процессов электрохимической обработки алюминия в растворах ортофосфорной кислоты с добавками бихромата калия. Установлено, что кинетика этих процессов зависит от соотношения концентраций кислоты  $H_3PO_4$  к соли  $K_2Cr_2O_7$ : с увеличением ко-

эффициента  $K = \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$  усиливается пассивация алюминия и, наоборот, с его уменьшением ус-

коряется ионизация. Исследовано влияние соотношения шести- и трехзарядного хрома, а также количества растворившегося алюминия на кинетику реакций ионизации/пассивации при электрохимической обработке алюминия. Предложены оптимальные соотношения  $K$  для электролитов травления и оксидирования.

**Ключевые слова:** алюминий, сплавы алюминия, кинетика, растворение, ионизация, пассивация.

Алюминий и его сплавы широко используются в самолето- и приборостроении, в электротехнике, бытовой технике. Для придания изделиям из алюминия высокой коррозионной стойкости, износостойкости, твердости, электроизоляционных свойств, декоративного вида, других специальных свойств их подвергают различным методам электрохимической обработки: травлению, оксидированию, полированию, фосфатированию, зернению. Для всех перечисленных видов обработки разработаны составы электролитов, содержащие фосфорную кислоту и бихромат калия [1-6]. Однако, в публикациях, посвященных обработке алюминия в растворах фосфорной кислоты с добавками  $K_2Cr_2O_7$ , в основном затрагиваются технологические вопросы, практически отсутствуют работы по изучению кинетики реакций при электрохимической обработке алюминия в растворах ортофосфорной кислоты.

Целью данной работы является исследование кинетических закономерностей реакций ионизации/пассивации при электрохимической обработке алюминия и его сплавов в растворах ортофосфорной кислоты с добавками бихромата калия.

Кинетику ионизации чистого алюминия АО (99,99%) и его сплавов состава (%): Д16 (Al - 93,5÷91,4; Cu - 3,8÷4,9; Mg - 1,2÷1,6; Mn - 0,3÷0,9; Zn - 0,1; Ti - 0,1; Fe - до 0,5; Si-до 0,5) и В-95 (Al - 88,3÷89,4; Cu-1,7÷1,9; Mg - 2,3÷2,5; Mn - 0,4÷0,9; Cr - 0,2÷0,4; Zn - 6,0) изучали в водных растворах  $H_3PO_4$  в широком интервале концентраций (50-400 г/л) при температуре 25°C. Подготовка поверхности электродов перед каждым опытом включала в себя механическое полирование, травление в 5М растворе NaOH, обработку в разбавленном растворе  $HNO_3$  с многократным промыванием дистиллированной водой после каждой операции.

Скорость реакции рассчитывали по формуле  $V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau \cdot \rho}$ , где  $\Delta m$  - масса растворившегося

металла,  $S$  - площадь электрода,  $\tau$  - время эксперимента,  $\rho$  - плотность металла. Количество перешедшего в раствор алюминия определяли спектрофотометрически [7].

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8В, в качестве регистрирующего прибора для автоматической записи кривых служил самопишущий 2-х координатный потенциометр ПДА-1. В качестве электрода сравнения использовался насыщенный хлосеребрянный электрод. Потенциалы электрода пересчитывались относительно нормального водородного электрода.

На рис. 1 приведены потенциостатические поляризационные кривые алюминия АО и его сплава Д 16 в растворах, содержащих 200 г/л  $H_3PO_4$  с добавкой различного количества  $K_2Cr_2O_7$ , из которых видно, что увеличение концентрации соли приводит к пассивации поверхности электрода.

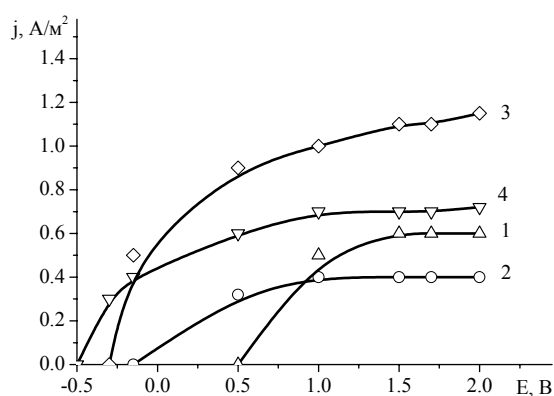


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые алюминия АО (1, 2) и сплава Д16 (3, 4) в растворах, содержащих 200 г/л  $H_3PO_4$  с добавкой  $K_2Cr_2O_7$  (г/л): 1, 3 – 2; 2, 4 – 4.

Таблица 1. Скорость растворения в зависимости от концентрации  $H_3PO_4$  и соотношения  $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$  (средние данные по трем образцам)

Концентрация, в г/л		Соотношение $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$	Скорость растворения, мкм/мин			
$H_3PO_4$	$K_2Cr_2O_7$		время обработки, мин			
$H_3PO_4$	$K_2Cr_2O_7$		10	30	60	120
алюминий АО						
400	8	50	0,132	0,129	0,151	0,247
	4	100	0,019	0,081	0,117	0,138
	1	400	0,016	0,020	0,026	0,026
200	4	50	0,091	0,148	0,153	0,252
	2	100	0,024	0,119	0,091	0,117
	1	200	0,020	0,023	0,032	0,045
50	1	50	0,075	0,078	0,134	0,205
	0,5	100	0,021	0,052	0,109	0,099
	0,25	200	0,015	0,023	0,031	0,048
сплав Д16						
400	8	50	0,285	0,273	0,315	0,387
	4	100	0,042	0,155	0,293	0,275
	1	400	0,037	0,041	0,052	0,055
200	4	50	0,179	0,253	0,285	0,525
	2	100	0,051	0,195	0,231	0,242
	1	200	0,047	0,049	0,057	0,092
50	1	50	0,135	0,161	0,263	0,433
	0,5	100	0,045	0,110	0,184	0,215
	0,25	200	0,038	0,047	0,063	0,095
сплав В95						
400	8	50	0,308	0,355	0,438	0,498
	4	100	0,145	0,237	0,302	0,355
	1	400	0,066	0,070	0,085	0,098
200	4	50	0,207	0,356	0,384	0,431
	2	100	0,134	0,253	0,263	0,392
	1	200	0,059	0,067	0,078	0,082
50	1	50	0,221	0,250	0,342	0,484
	0,5	100	0,136	0,206	0,222	0,395
	0,25	200	0,044	0,064	0,078	0,102

Полученные данные позволили высказать предположение, что кинетика процессов электрохимической обработки алюминия в растворах ортофосфорной кислоты с добавками бихромата калия зависит от соотношения концентраций кислоты  $H_3PO_4$  к соли  $K_2Cr_2O_7$ . Это обусловлено взаимодействием двух одновременно протекающих процессов: растворения (съем алюминия приводит к обнажению интерметаллидов, увеличивающих неоднородность поверхности и ухудшающих качество пассивной пленки) и пассивации (отложение на поверхности труднорастворимых фосфатов и хроматов ведет к увеличению толщины и диэлектрических свойств пассивной пленки). В растворе вблизи пассивируемой поверхности возникает барьерный слой, обедненный кислотой и обогащенный продуктами растворения, фосфатами и хроматами. С увеличением плотности барьерного слоя тормозится процесс растворения из-за диффузионных ограничений, препятствующих доставке к поверхности новых порций кислоты, что приводит к усилению пассивации из-за увеличения концентрации солей. Очевидно, что управление этими процессами можно осуществлять изменением соотношения концентраций кислоты  $H_3PO_4$  и соли  $K_2Cr_2O_7$  ( $K$ ). Нами установлено, что с увеличением коэффициента  $K$  усиливается пассивация алюминия и, наоборот, с его уменьшением ускоряется ионизация (табл. 1).

Установлено также, что на кинетику электрохимической обработки алюминиевых сплавов в растворах  $H_3PO_4$  с добавками  $K_2Cr_2O_7$  значительно влияет соотношение между концентрациями шести- и трехзарядного хрома (табл. 2).

Как видно, из приведенных в табл. 2 данных, чем больше соотношение между  $Cr^{+6}$  и  $Cr^{+3}$ , тем ниже скорость растворения. Такое явление связано со спецификой формирования пассивной пленки на алюминиевых сплавах. С увеличением содержания  $Cr^{+3}$  и соответственно с уменьшением соотношения  $Cr^{+6}/Cr^{+3}$  замедляется разряд ионов  $Cr^{+6}$  на катодных участках, следовательно, рН раствора не увеличивается и не происходит желаемого смещения гидролитического равновесия в прикатодных зонах в сторону образования малорастворимых фосфатов. Это приводит к тому, что не создаются необходимые условия для образования коллоидных частиц – основы качественной пассивной пленки.

**Таблица 2.** Скорость растворения сплава Д16 в зависимости от соотношения концентраций шести и трехвалентного хрома при электрохимической обработке сплава Д16 (средние данные по пяти образцам)

Содержание, г/л		Соотношение $C_{Cr^{+6}}/C_{Cr^{+3}}$	Скорость растворения, мкм/мин		
$Cr^{+6}$	$Cr^{+3}$		концентрация $H_3PO_4$ , г/л		
			50	75	100
0,5	0,05	10	0,055	0,049	0,045
0,5	0,1	5	0,051	0,053	0,041
0,5	0,3	1,67	0,125	0,115	0,103
0,5	0,5	1	0,175	0,181	0,154
0,7	0,1	7		0,048	0,052
0,7	0,3	2,33		0,067	0,062
0,7	0,5	1,4	—	0,125	0,115
0,7	0,7	1		0,168	0,045
1,0	0,1	10		0,065	0,052
1,0	0,3	3,33	—	0,071	0,063
1,0	0,5	2		0,085	0,081

Поскольку при электрохимической обработке алюминия в растворах  $H_3PO_4$  накапливаются ионы алюминия, представляло интерес исследовать их влияние на скорость растворения алюминия. Алюминий растворяли в растворе ортофосфорной кислоты при температуре  $95^\circ C$ , после остывания добавляли бихромат калия. Полученные данные сведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что содержание в растворе для электрохимической обработки алюминия до 0,25 г/л алюминия практически не влияет на скорость растворения. При содержании 0,5 г/л алюминия и более скорость растворения значительно повышается. Очевидно, при таком содержании алюминия в прианодных зонах тормозится процесс перехода ионов алюминия в раствор, т.е. замедляется первичный акт пассивации.

**Таблица 3.** Скорость растворения алюминиевых сплавов в зависимости от содержания алюминия в растворе состава 50 г/л  $H_3PO_4$  + 0,5 г/л  $K_2Cr_2O_7$  (средние данные по трем замерам)

Марка сплава	Содержание алюминия, г/л	Скорость растворения, мкм/мин				
		время обработки, мин				
		10	30	60	90	120
Д16	0,01	0,045	0,050	0,075	0,090	0,105
	0,25	0,050	0,060	0,065	0,095	0,100
	0,50	0,080	0,095	0,115	0,130	0,135
	1,0	0,095	0,110	0,125	0,155	0,170
В95	0,01	0,055	0,065	0,080	0,095	0,125
	0,25	0,060	0,070	0,105	0,125	0,130
	0,50	0,095	0,130	0,175	0,180	0,195
	1,0	0,100	0,165	0,170	0,215	0,270

Таким образом, при оптимальных соотношениях  $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$  и  $\frac{C_{Cr^{6+}}}{C_{Cr^{3+}}}$ , а также при поддержании определенного количества алюминия в растворе электролиты на основе ортофосфорной кислоты с добавками бихромата калия могут использоваться как для растворения алюминия и его сплавов, так и для их пассивации. Для процессов травления наиболее эффективным является электролит, содержащий 400 г/л  $H_3PO_4$  и 8 г/л  $K_2Cr_2O_7$  (соотношение  $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}} = 50$ ); для технологических операций, использующих процессы пассивации поверхности алюминиевых сплавов (оксидирование, полирование и др.), концентрации компонентов следует подбирать, выдерживая оптимальное соотношение  $\frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}} = 200$ .

### Литература

1. Хенли В. Ф. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов / В. Ф. Хенли; пер. с англ. под ред. В. С. Синявского. – М. : Metallurgiya, 1986. – 152 с.
2. Денкер И. И. Защита изделий из алюминия и его сплавов лакокрасочными покрытиями / И. И. Денкер, И. Д. Кулешова. – М. : Химия, 1985. – 142 с.
3. Грилихес С. Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов / С. Я. Грилихес. – Л. : Машиностроение, 1987. – 232 с.
4. Чуфистов О. Е. Технология, строение и свойства покрытий, формируемых методами анодного оксидирования на алюминии и его сплавах / О. Е. Чуфистов, Е. А. Чуфистов, В. П. Артемьев // Цветные металлы. – 2009. – № 10. – С. 57 – 61.
5. Позняк А. А. Анодный оксид алюминия и композитные материалы на его основе: монография / А. А. Позняк. – Минск: ИЦ БГУ, 2007. – 252 с.
6. О механизме анодного окисления алюминия в водных растворах электролитов / И. Л. Батаронов, А. П. Гусев, Ю. В. Литвинов, Е. Л. Харченко, Ю. Н. Шалимов // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 11. – С. 118 – 126.
7. Молот Л. А. Аналитическая химия алюминия / Л. А. Молот. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1971. – 135 с.

### References

1. Henli V. F. Anodnoe oksidirovanie alyuminiya i ego splavov / V. F. Henli; per. s angl. pod red. V. S. Sinyavskogo. – M. : Metallurgiya, 1986. – 152 s.
2. Denker I. I. Zashchita izdeliy iz alyuminiya i ego splavov lakokrasochnymi pokryitiyami / I. I. Denker, I. D. Kuleshova. – M. : Himiya, 1985. – 142 s.
3. Grilihes S. Ya. Elektrohimiicheskoe i himicheskoe polirovanie: Teoriya i praktika. Vliyanie na svoystva metallov / S. Ya. Grilihes. – L. : Mashinostroenie, 1987. – 232 s.

4. Chufistov O. E. Tehnologiya, stroyenie i svoystva pokryitiy, formiruemyih metodami anodnogo oksidirovaniya na alyuminiy i ego splavah / O. E. Chufistov, E. A. Chufistov, V. P. Artemev // Tsvetnyie metallyi. – 2009. – № 10. – S. 57 – 61.
5. Poznyak A. A. Anodnyiy oxid alyuminiya i kompozitnyie materialyi na ego osnove: monografiya / A. A. Poznyak. – Minsk: ITs BГУ, 2007. – 252 s.
6. O mehanizme anodnogo okisleniya alyuminiya v vodnyih rastvorah elektrolitov / I. L. Bataronov, A. P. Gusev, Yu. V. Litvinov, E. L. Harchenko, Yu. N. Shalimov // Alternativnaya energetika i ekologiya. – 2007. – № 11. – S. 118 – 126.
7. Molot L. A. Analiticheskaya himiya alyuminiya / L. A. Molot. – Saratov: Izd-vo Saratov. un-ta, 1971. – 135 s.

*Поступила в редакцию 18 июня 2012 г.*

Т. С. Лукашук, В. І. Ларін, Г. П. Радченкова, С. В. Пшенична. Закономірності електрохімічної обробки алюмінію та його сплавів у розчинах ортофосфорної кислоти з добавками біхромату калію.

Досліджено кінетичні закономірності процесів електрохімічної обробки алюмінію в розчинах ортофосфорної кислоти з добавками біхромату калію. Встановлено, що кінетика цих процесів залежить від

співвідношення концентрацій кислоти  $H_3PO_4$  до солі  $K_2Cr_2O_7$ : зі збільшенням коефіцієнта  $K = \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$

підсилюється пасивація алюмінію й, навпаки, з його зменшенням прискорюється іонізація. Досліджено вплив співвідношення шести- й тризарядного хрому, а також кількості розчиненого алюмінію на кінетику реакцій іонізації/пасивації при електрохімічній обробці алюмінію. Запропоновано оптимальні співвідношення  $K$  для електролітів травлення й оксидування.

**Ключові слова:** алюміній, сплави алюмінію, кінетика, розчинення, іонізація, пасивація.

T. S. Lukashchuk, V. I. Larin, A. P. Radchenkova, S. V. Pshenichnaya. Regularities of the electrochemical treatment of aluminium and its alloys in the solutions of orthophosphoric acid with the potassium dichromate additives.

The kinetic regularities of the processes of aluminium electrochemical treatment in solutions of orthophosphoric acid with potassium dichromate additives are investigated in this work. It is determined, that the kinetics of these processes depends on the ratio of the concentration of  $H_3PO_4$  to the concentration of  $K_2Cr_2O_7$ : with the increase

of the coefficient  $K = \frac{C_{H_3PO_4}}{C_{K_2Cr_2O_7}}$  the aluminium passivation intensifies and, on the contrary, the aluminium ioniza-

tion intensifies with  $K$  value reduction. The influence of the  $Cr^{6+} / Cr^{3+}$  ratio as well as the amount of the dissolved aluminium on the kinetics of ionization / passivation reactions at electrochemical processing of aluminium are investigated. The optimal  $K$  ratio for electrolytes of etching and oxidizing are proposed.

**Key words:** aluminum, aluminium alloys, kinetics, dissolution, ionization, passivation.

Kharkov University Bulletin. 2012. № 1026. Chemical Series. Issue 21 (44).