

Анализ газообразных продуктов плазменного электролитического оксидирования алюминия

В. А. Головенко, О. А. Калиниченко, Е. В. Роечко, Н. Л. Гуревина, *Л. А. Снежко

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепр, 49005, Украина, *e-mail: lsnizhko@gmail.com*

Поступила в редакцию 15.06.2018

После доработки 29.10.2018

Принята к публикации 30.10.2018

Измерения объема и плотности анодного газа в процессе плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) показали, что соотношение водорода и кислорода в нем составляет примерно 1,62 при плотностях тока 1000–3000 А·м⁻². Доля анодного водорода находится в пределах (1,8–2,6)% в общем количестве всего водорода, выделяемого в процессе ПЭО с обоих электродов. Рассмотрены гипотетические реакции, ответственные за появление водорода в анодном газе. Показано, что выход оксида по току, рассчитанный в соответствии с электрохимическими закономерностями, снижается с ростом плотности тока и составляет (11–18)%, что свидетельствует об усилении роли термохимических процессов с ростом напряжения и интенсивности искрения.

Ключевые слова: алюминий, состав анодного газа, анодно-искровое оксидирование.

УДК 621.791.75

DOI: 10.5281/zenodo.1968733

ВВЕДЕНИЕ

Металлический алюминий обладает высокой химической активностью [1] и при окислении водяным паром выделяет большое количество тепла, что позволяет считать его эффективным энергоаккумулирующим веществом. Реакция с водой позволяет получать газообразный водород в количестве примерно 11% от массы реагирующего металла, что является высоким показателем среди других аналогичных веществ [2]. Удельное количество тепловой энергии (15–16 МДж/кг) может быть использовано на обслуживание самой реакции окисления (в том числе на диспергирование металла в процессе его окисления). Окисление предварительно диспергированного алюминия при температурах ниже температуры кипения воды представляет собой многоступенчатый процесс, в котором можно выделить ряд последовательных стадий: начального окисления, индукции, интенсивного окисления, часто переходящего в тепловой взрыв, замедленного окисления (затухание реакции) [3].

Подобные процессы имеют место при плазменном электролитическом оксидировании (ПЭО), а скорость протекания той или иной стадии зависит от температуры, pH среды и состава твердых продуктов окисления. Процесс ПЭО, предназначенный для получения защитных покрытий на алюминии, титане, магнии и других вентильных металлах, достаточно хорошо изучен. В настоящее время установлены некоторые количественные характеристики процесса, а

именно: взаимосвязь между напряжением, временем электролиза, количеством разрядов при различных плотностях тока и режимах [4]; характеристики искровых разрядов [5]; элементный и фазовый состав покрытий [6]. Между тем аномальное количество анодного газа [7], высокое содержание в нем водорода [8], чрезмерное выделение тепла и низкий выход покрытий по току до сих пор не получили должного объяснения [9].

Нами была предложена гипотеза, предполагающая появление водорода в анодном газе в результате термохимических процессов – паровой конверсии микрочастиц алюминия, диспергированных в разрядах [10], и термического разложения воды. Ответы на эти вопросы можно получить на основе измерения объема анодного газа и его анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Анодом служила проволока из сплава алюминия 1199 (ENAW-1199) состава, % масс.: Fe – 0,003, Si – 0,003, Mn – 0,002, Ti – 0,002, Cu – 0,002, Mg – 0,001, Zn – 0,003, Al – остальное. В качестве электролита использовали раствор КОН квалификации ХЧ (New Tiger со., Ltd., China). Перед электролизом образцы площадью $3 \cdot 10^{-4}$ м² обезжиривали этиловым спиртом. Процесс вели на положительных импульсах в режиме однополупериодного выпрямления (частота 50 Гц) при истинном среднеквадратичном значении плотности тока (J_{av}) 1000, 2000 и 3000 А·м⁻². Ток измеряли

цифровым прибором HoldPeak HP890CN, работающим по системе RMS. Ванну охлаждали проточной водой и льдом, чтобы температура электролита не превышала 17°C. Продолжительность процесса составляла 10 мин. После электролиза образцы промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Для исследования количества и состава газа была разработана оригинальная установка, схема которой показана на рис. 1.

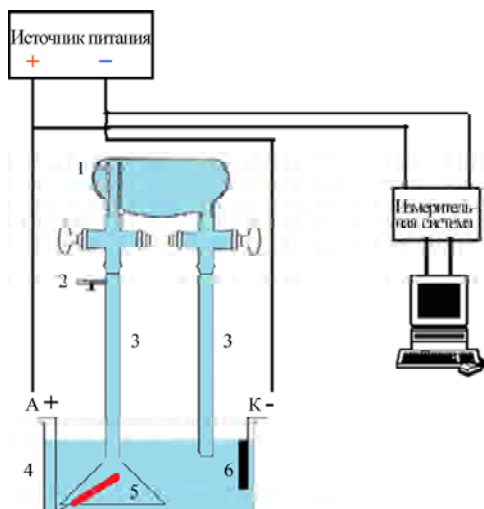


Рис. 1. Установка для электролиза с одновременным сбором анодного газа: 1 – газовый пикнометр; 2 – отверстие для откачки воздуха из системы; 3 – бюретки по 100 мл, одна из которых (левая) соединена с воронкой; 4 – ванна с электролитом; 5 – анод; 6 – катод.

Анодный газ собирали в две бюретки объемом 100 мл, соединенные между собой газовым пикнометром. Одна из бюреток была припаяна к воронке, под отверстием которой находился анод. Перед началом процесса вся система заполнялась электролитом. Газ выделялся с поверхности анода, заполнял воронку и пикнометр, вытесняя электролит. Таким образом, по объему вытесненного электролита определяли объем полученного газа с учетом температуры газа в пикнометре и атмосферного давления. Катод был расположен над рабочим электродом таким образом, чтобы водород, выделяющийся на его поверхности, не попадал в систему сбора анодного газа. По завершении процесса газовый пикнометр отсоединяли от системы и гравиметрическим методом с помощью аналитических весов ВЛР-200 с погрешностью не более 0,0001 г определяли плотность полученного газа (ГОСТ 17310-2002).

Емкость пикнометра V (дм³) вычисляли по формуле:

$$V = \frac{m_w - m_a}{\rho_w - 1,2047K}, \quad (1)$$

где m_w и m_a – массы пикнометра с дистиллированной водой и сухим воздухом соответ-

ственно (г); ρ_w – плотность дистиллированной воды при температуре эксперимента (кг·м⁻³); 1,2047 – плотность сухого воздуха при стандартных условиях ($t = 20^\circ\text{C}$, $P = 101,325$ кПа) (кг·м⁻³); K – коэффициент приведения плотности сухого воздуха при стандартных условиях ($T = 293$ К, $P = 101,325$ кПа) к условиям эксперимента (T , P) (см. дополнение Б (ГОСТ 17310-2002)) либо по формуле:

$$K = \frac{(T_0 + t)P}{TP_0}, \quad (2)$$

где t – температура (рядом с весами) при взвешивании пикнометра с сухим воздухом, °C; P – барометрическое давление, кПа.

При каждом определении плотности газа измеряли массу газа и воздуха в объеме пикнометра при одних и тех же температуре и барометрическом давлении. Взвешивания пикнометра с воздухом проводили параллельно с взвешиванием пикнометра с газом.

Плотность газа при температуре 20°C и давлении 101,325 кПа (ρ_g^{20} , кг·м⁻³) вычисляли по формуле:

$$\rho_g^{20} = \frac{m_g - m_a}{KV} + 1,2047, \quad (3)$$

где m_g и m_a – масса пикнометра с газом и воздухом соответственно (г). За результат определения принимали среднее арифметическое значение результатов двух определений, допустимое расхождение между которыми не превышало 0,004 кг·м⁻³.

Так как с поверхности анода выделяется смесь водорода с кислородом, то, определив плотность полученного газа ρ_g^{20} , можно рассчитать его объемный состав:

$$\rho_g^{20} = v_{H_2}\rho_{H_2} + (1 - v_{H_2})\rho_{O_2}, \quad (4)$$

и

$$v_{H_2} = \frac{\rho_g^{20} - \rho_{O_2}}{\rho_{H_2} - \rho_{O_2}}, \quad (5)$$

где v_{H_2} , v_{O_2} – объемные доли и ρ_{H_2} , ρ_{O_2} – плотности (кг·м⁻³) водорода и кислорода в анодном газе.

Толщину покрытий δ (мкм) рассчитывали по массе образцов:

$$\delta = \Delta m / \rho S, \quad (6)$$

где Δm – изменение массы образца в процессе электролиза (г); S – площадь образца (см²); ρ – плотность оксида алюминия (3,1 г·см⁻³).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика процесса окислирования в гальваностатическом режиме определяется изменением напряжения во времени (рис. 2). Пологие

участки кривых соответствуют искрению, которое сопровождается интенсивным газовыделением.

Как видно из рис. 2, в течение 10 мин электролиза конечные напряжения процесса достигали 418, 450, 487, 534 и 640 В при плотностях тока 100, 1500, 2000, 2500 и 3000 А·м⁻² соответственно.

Основываясь на чисто электрохимических соображениях, теоретическую массу оксида алюминия рассчитывали по уравнению:

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} i t q_{\text{Al}_2\text{O}_3}, \quad (7)$$

где $\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – выход оксида по току; i – плотность тока (А·м⁻²); t – время электролиза (с); $q_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ – электрохимический эквивалент оксида алюминия ($1,76 \cdot 10^{-4}$ г Кл⁻¹) [11].

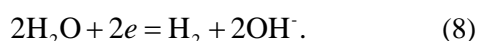
Скорость роста толщины пленки в процессе оксидирования и выход по току показаны на рис. 3.

Данные, приведенные на рис. 3а, хорошо согласуются с результатами авторов работы [12], получившими значение $0,033$ мкм·с⁻¹ при плотности тока 7670 А·м⁻². Значения выхода по току $\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ составили (11–18)%, причем наибольший выход по току был получен при низкой плотности тока, соответствующей наименее высокому напряжению и более слабому искрению. Этот факт дает основание предположить, что интенсивное искрение, наблюдаемое при высоких плотностях тока и соответственно более высоких напряжениях, усиливает роль нефарадеевских термохимических процессов и подавляет ионный перенос, ответственный за рост оксида.

Удельная скорость выделения анодного газа показана на рис. 4.

Анализ анодного газа показали, что количество водорода в нем значительно превышает количество кислорода и соотношение водорода и кислорода в нем составляет в среднем $\sim 1,62$ и весьма слабо зависит от плотности тока (рис. 5).

Рассчитаем количество водорода, который может быть получен при ПЭО с двух электродов. Катодная реакция, поставляющая водород в систему, выглядит следующим образом:



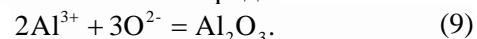
При обычном электролизе на формирование 1 моля H_2 расходуется два фарадея (2F) электричества, следовательно, один фарадей электричества (96500 Кл) дает 11200 мл катодного водорода. При анодно-искровом оксидировании можно ожидать, что водород выделяется с катода

со $\sim 100\%$ эффективностью. Результаты сравнительного расчета скорости выделения водорода с катода и анода при анодно-искровом электролизе приведены на рис. 6.

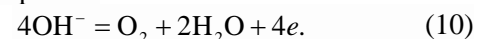
Данные рис. 6 позволяют рассчитать долю анодного водорода, которая находится в пределах (1,8–2,6)% от суммарного водорода, выделяемого на обоих электродах в процессе ПЭО.

Рассмотрим возможный механизм появления водорода в анодном газе.

Известно [13], что рост оксидной пленки в твердой фазе осуществляется по миграционному механизму за счет встречного движения катионов алюминия и ионов кислорода:



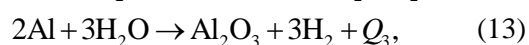
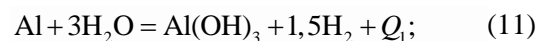
Газообразный кислород выделяется в результате разряда OH^- -ионов, и поток газа становится видимым при смене ионного тока электронным в преддверии пробоя:



В этот период ионная проводимость оксида сменяется электронной, и кривые «напряжение-время» выходят на плато – этот период соответствует плазменному электролитическому оксидированию. Современные представления о развитии разряда описываются тремя моделями [14]. Первая модель рассматривает микроразряд как локальное лавинное разрушение твердого изолирующего покрытия. Вторая модель предполагает развитие пробоя в газовых пузырьках между покрытием и электролитом. Третья модель связывает микроразряды с пробоем тонкой пленки на дне микропор оксида. Сравнительно недавно было установлено [14], что ПЭО-покрытие растет следующим образом: разряды инициируются в газонаполненных каналах во внешнем и внутреннем слоях покрытий, а необычно толстые элементы пленок формируются в результате ионного переноса.

Исходя из электрохимических соображений (уравнение (10)), анодный газ должен состоять исключительно из кислорода. Неожиданно высокое содержание водорода в нем может быть результатом лишь термохимических, но не электрохимических процессов. Рассмотрим два возможных механизма, приводящих к появлению водорода в анодном газе.

1. Взаимодействие микрочастиц металла с водяным паром [15–17]:



где $Q_1 = 16,3$ кДж·г⁻¹, $Q_2 = 15,5$ кДж г⁻¹ и $Q_3 = 15,1$ кДж·г⁻¹ соответственно.

Как правило, прямое взаимодействие между Al и водяным паром при обычных условиях невозможно из-за существования на металле

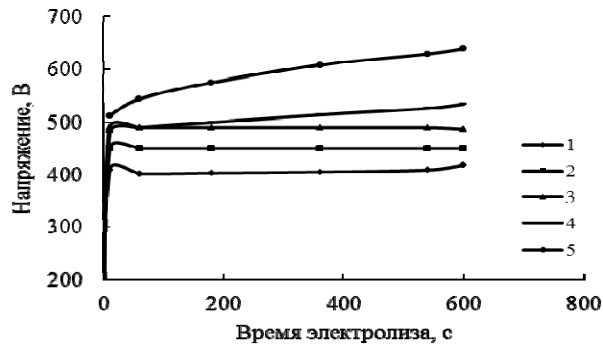


Рис. 2. Кинетика изменения напряжения в процессе роста оксида при плотностях тока ($A \cdot m^{-2}$): 1 – 1000; 2 – 1500; 3 – 2000; 4 – 2500; 5 – 3000.

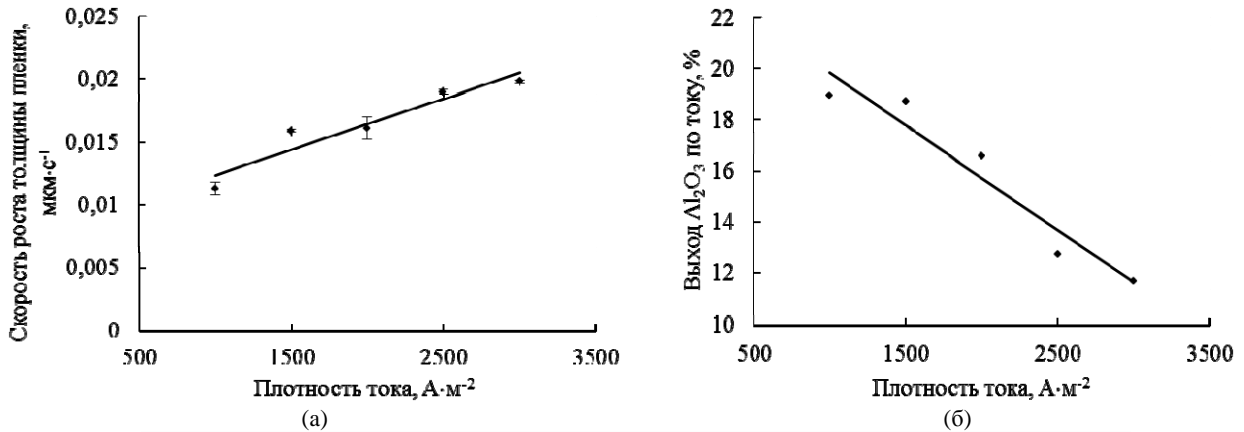


Рис. 3. Зависимости скорости роста толщины пленки (а) и выхода оксида алюминия по току (б).

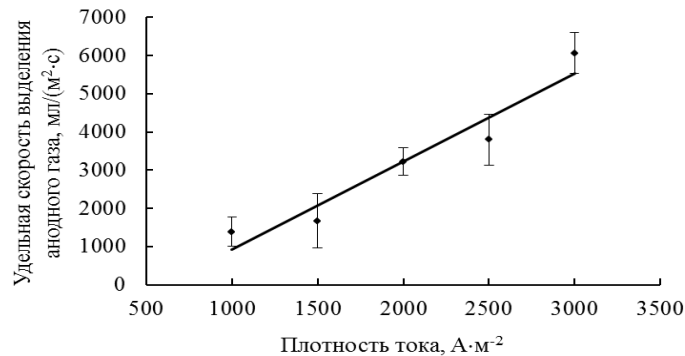


Рис. 4. Зависимость удельной скорости выделения анодного газа от плотности тока.

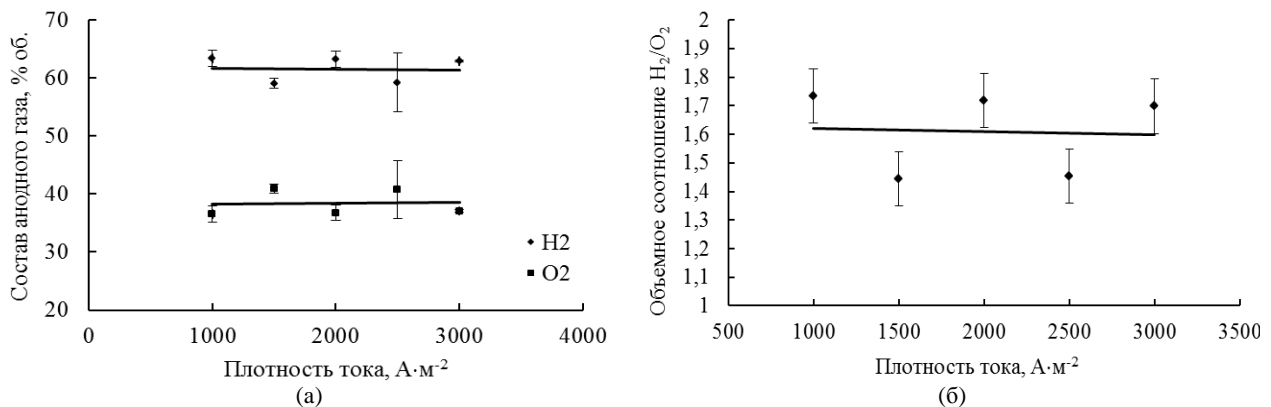


Рис. 5. Зависимость состава газа (а) и соотношения компонентов (б) от плотности тока.

тонкой и прочной естественной оксидной пленки. Реакции, приведенные выше, могут протекать только после разрушения этой пленки и активации поверхности алюминия.

Косвенными подтверждениями этой гипотезы могут служить следующие экспериментальные

данные: наличие «протуберанцев» металла под слоем оксидной пленки [14], специфическая форма кратеров, оставшихся после пробоя [18], интенсивный сигнал металла подложки в спектрах искрения [19], [20]. Локальный разогрев в каналах искрения приводит к гене-

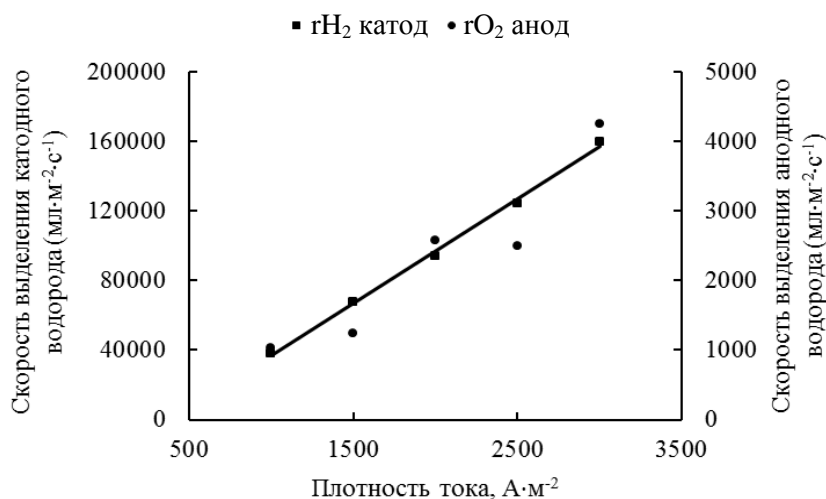
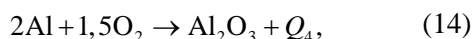


Рис. 6. Скорость выделения водорода на катоде и аноде при анодно-искровом электролизе.

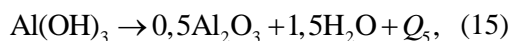
рации микрочастиц металла, при этом область контакта может достигать нескольких квадратных микрон. Установлено [21], что искры оставляют после себя каналы диаметром около 50 мкм, а над ними в объеме раствора формируются газовые пузыри диаметром до 300 мкм. Объем газа в этих пузырях может достигать $\sim (10^{-7} - 10^{-6})$ мл [12]. Это означает, что плотность разрядов, прошедших через электрод, должна быть в пределах $10^5 - 10^6$ см²·с⁻¹, что полностью соответствует данным работы [22].

С термодинамической точки зрения реакция (11) является наиболее вероятной. Взаимодействие алюминия с паром начинается уже при 300°C, а количество выделяющегося тепла существенно превышает эту величину для обычного окисления кислородом:



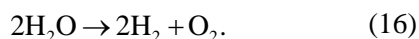
где $Q_4 = 3,1$ кДж·г⁻¹ [12].

Дополнительное тепло выделяется в реакции термического разложения гидроксида алюминия, которая также возможна при температуре 300°C:



где $Q_5 = 4,2$ кДж·г⁻¹ [23].

2. Термическое разложение водяного пара, при котором одновременно выделяются газообразные водород и кислород, образуя «гремучую смесь»:



Разложение воды по реакции (16) протекает с образованием атомарных кислорода, водорода и OH групп при температуре выше 3300°C, в то время как при температуре около 2700°C и давлении 0,1 МПа диссоциирует около 35% воды. В интервале температур 2000–3000°C 90% диссоциация воды устанавливается достаточно быстро – за $10^{-2} - 10^{-4}$ с соответственно [24].

В настоящее время весьма сложно установить, какой именно процесс является доминирующим при образовании водорода на аноде. В пользу конверсии алюминия водяным паром по реакциям (11)–(13) могли бы свидетельствовать прецизионные измерения концентрации различных форм алюминия в электролите после электролиза, однако до настоящего времени такие исследования нам неизвестны. Роль термолитиза воды также установить сложно, так как водород присутствует в системе вместе с кислородом, а последний является основным продуктом электрохимической реакции (10), которая протекает одновременно с термохимическим разложением водяного пара. Таким образом, обе гипотезы происхождения анодного водорода требуют дальнейших экспериментальных исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерения объема и плотности анодного газа в процессе анодно-искрового окисления показали, что соотношение водорода и кислорода в нем составляет в среднем $\sim 1,62$ и весьма слабо зависит от плотности тока. Сделано предположение, что наличие водорода в анодном газе определяется продуктами разложения водяного пара и паровой конверсии алюминия, диспергированного в разрядах. Доля анодного водорода, полученного в результате термохимических процессов, составляет (1,8–2,6)% от суммарного водорода, выделяемого на обоих электродах в процессе ПЭО. Выход оксида по току, рассчитанный в соответствии с электрохимическими закономерностями, снижается с ростом плотности тока и находится в пределах (11–18)%.

Работа финансировалась грантом для молодых ученых Министерства науки и образования Украины № 17/170190 «Функционализация оксидно-керамических покрытий на легких сплавах для объектов разного назначения».

ЛИТЕРАТУРА

1. Чудотворова Е.О., Пугачук А.С. *Proceedings of Higher Educational Institutions. Machine Building.* 2017, **42–48**. doi:10.18698/0536-1044-2017-11-42-48.
2. Шейндлин А.Е., Жук А.З. *Вестник РАН.* 2010, **80**, 218–224.
3. Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Никитин А.И., Лейпунский И.О. *Труды Четвертой российской конференции «Физические проблемы водородной энергетики».* 26–28 ноября 2007 г., Санкт-Петербург, Россия. 2007. С. 1–3.
4. Nominé A., Troughton S.C., Nominé A.V., Henrion G. et al. *Surf Coat Technol.* 2015, **269**, 125–130. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.01.043.
5. Martin J., Nominé A., Brochard F., Briançon J.L. et al. *Appl Surf Sci.* 2017, **410**, 29–41. doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.088.
6. Aktug S.L., Durdu S., Kutbay I., Usta M. *Ceram Int.* 2016, **42**, 1246–1253. doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.056.
7. Mizuno T., Ohmori T., Akimoto T., Takahashi A. *Jpn J Appl Phys.* 2000, **39**, 6055–6061, doi:10.1143/JJAP.39.6055.
8. Jovović J., Stojadinović S., Šišović N.M., Konjević N. *J Quant Spectrosc Radiat Trans.* 2012, **113**, 1928–1937. doi:10.1016/j.jqsrt.2012.06.008.
9. Khakzad A., Mousavi Khoi S.M., Tayebifard S.A., Aghaie E. et al. *J Mater Eng Perform.* 2017, **26**, 2663–2670. doi:10.1007/s11665-017-2736-1.
10. Piyukhina A.V., Kravchenko O.V., Bulychev B.M. *J Alloys Compd.* 2017, **690**, 321–329, doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.151.
11. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Pilkington A., Gurevina N.L. et al. *Electrochim Acta.* 2004, **49**, 2085–2095. doi:10.1016/j.electacta.2003.11.027.
12. Martin J., Melhem A., Shchedrina I., Duchanoy T. et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **221**, 70–76. doi:10.1016/j.surfcoat.2013.01.029.
13. Skeldon P., Thompson G.E., Wood G.C. *Thin Solid Films.* 1987, **148**(3), 333–341.
14. Zhu L., Guo Z., Zhang Y., Li Z. et al. *Electrochim Acta.* 2016, **208**, 296–303. doi:10.1016/j.electacta.2016.04.186.
15. Liu Y., Liu X., Chen X., Yang S. et al. *Int J Hydrog Energy.* 2017, **42**, 10943–10951. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.02.205.
16. Kolmakov K.M., Rozen A.E., Roshchin A.V., Panin E.O. et al. *Russ J Phys Chem B.* 2017, **11**, 684–690. doi:10.1134/S1990793117040170.
17. Petrovic J., Thomas G. *Reaction of aluminum with water to produce hydrogen.* Washington, DC: US Department of Energy 2008, p. 1–26. https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/aluminium_water_hydrogen.pdf
18. Kamil M.P., Kaseem M., Ko Y.G. *Sci Rep.* 2017, **7**, 1–15. doi:10.1038/srep44458.
19. Tsai D.-S., Chou C.-C. *Metals.* 2018, **8**, 105. doi:10.3390/met8020105.
20. Guo H., An M., Xu S., Huo H. *Thin Solid Films.* 2005, **485**, 53–58. doi:10.1016/j.tsf.2005.03.050.
21. Zhang Y., Wu Y., Chen D., Wang R. et al. *Surf Coat Technol.* 2017, **321**, 236–246. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.04.064.
22. Nominé A., Martin J., Henrion G., Belmonte T. *Surf Coat Technol.* 2015, **269**, 131–137. doi:10.1016/j.surfcoat.2015.01.076.
23. Yang S. *J Power Sources.* 2002, **112**, 162–173. doi:10.1016/S0378-7753(02)00370-1.
24. King E.L. *J Chem Educ.* 1981, **58**, 975. doi:10.1021/ed058p975

Summary

Measurements of the volume and density of anodic gas evolved during anodic-spark oxidation showed the ratio of hydrogen to oxygen to be about 1.6–1.8 at current densities 1000–3000 A·m⁻². The fraction of anodic hydrogen was 1.17–1.38% in the total amount of all hydrogen released during the anodic-spark oxidation from both electrodes. The hypothetical reactions responsible for the appearance of hydrogen in the anodic gas were considered. It is shown that the oxide current output, calculated in accordance with electrochemical regularities, decreases with increasing current density; it was in a range of 11–18%. This indicates a stronger role of thermochemical processes at a higher intensity of sparks and an increase in their sizes.

Keywords: aluminium, anodic gas composition, anodic-spark oxidation.