

О.І. СТРЕМЕЦЬКИЙ, А.Я. ГАНЗЮК

Хмельницький національний університет

О.П. ШЕЛЕСТЮК

Хмельницький науково-дослідний експертно-криміналістичний центр

А.А. МАЛЪОВАНА

Малиницький навчально-виховний комплекс

## ВПЛИВ МЕТАНУ НА ПРОЦЕС АНОДНОГО ТРАВЛЕННЯ АЛЮМІНІЮ

*Досліджено вплив метану на кінетику анодного розчинення алюмінію у 0,1 М розчинах хлориду натрію, сульфатної кислоти та калію гідроксиду. Встановлено, що в присутності метану, незалежно від природи електроліту, швидкість анодного розчинення алюмінію суттєво зменшується. Крім того, спостерігається сповільнення катодних процесів. Ефективність впливу адсорбції метану збільшується при попередній активації поверхні алюмінію завдяки катодній поляризації, особливо в розчинах хлориду натрію. Адсорбція метану пояснюється наявністю активної поверхні алюмінію та утворенням кластерів метану в порах за участі гідратованої оксидної плівки.*

*Ключові слова:* алюміній, анод, травлення, метан, кінетика.

O.I. STREMETSKYI, A.Ya. HANZIUK

Khmelnyskyi National University

O.P. SHELESTIUK

Khmelnyskyi Scientific Research Forensic Center

A.A. MALOVANA

Malynytskyi Educational Complex

## THE INFLUENCE OF METHANE ON THE PROCESS OF ALUMINIUM ANODIC ETCHING

*The aim of the research was to study the effect of methane on the kinetics of anodic etching of aluminium in solutions of sodium chloride, sulphuric acid and potassium hydroxide to determine the nature of this effect and the possibility of its use for practical purposes. It is shown that cathode and anode processes are not accompanied by electrochemical transformations of methane. The influence of methane on the kinetics of anodic dissolution of aluminium in 0.1 M solutions of sodium chloride, sulphuric acid and potassium hydroxide was investigated. It is established that in the presence of methane, regardless of the nature of the electrolyte, the speed of anodic dissolution of aluminium is significantly reduced. In addition, there is a slowdown of the cathode processes. The efficiency of exposure to methane adsorption increases upon pre-activation of the aluminium surface due to cathode polarization, especially in sodium chloride solutions. Methane adsorption is explained by the presence of an active aluminium surface and the formation of methane clusters in the pores with the participation of a hydrated oxide film. The ability of methane to inhibit the cathode and anodic processes on aluminium in various environments may find application in anodizing, corrosion protection, selective anode etching of aluminium to obtain a highly developed surface, or to restore contours of deformed metal sections in forensics.*

*Key words:* aluminium, anode, etching, methane, kinetics.

### Вступ

Алюміній та його сплави широко застосовуються в багатьох галузях сучасної промисловості завдяки ряду позитивних якостей: низькій густині, значній міцності по відношенню до одиниці маси, корозійній стійкості та електропровідності [1].

Корозійні властивості алюмінію та його сплавів залежать від стану оксидної плівки на його поверхні. Підвищити їх можна шляхом анодної обробки в електролітах, які не руйнують або незначно руйнують оксидну плівку [2]. Анодна обробка алюмінію та його сплавів застосовується також для травлення поверхні з метою полірування або навпаки створення розвинутої поверхні. Останнє відбувається в електролітах, що містять хлориди у якості іонів депасиваторів [3]. Закономірності травлення, при якому спостерігаються різні швидкості розчинення металу на пасивних та активних ділянках поверхні та вплив на процес різних технологічних факторів, актуальні для створення електродів електролітичних конденсаторів, розробки інгібіторів корозії алюмінію, відновлення контурів деформованих ділянок в криміналістиці тощо. Водночас вплив такого технологічного фактору, як склад газової атмосфери над електролітом, що для активної поверхні алюмінію під час травлення може мати істотне значення, вивчено недостатньо [4].

Метою роботи було вивчення впливу метану на кінетику анодного розчинення алюмінію у розчинах хлориду натрію, сульфатної кислоти та калію гідроксиду для визначення природи цього впливу і можливості його використання у практичних цілях.

### Методика експерименту

У дослідженнях в якості робочих електродів використовували платинований платиновий електрод площею 2 см<sup>2</sup>, алюмінієві електроди з фольги алюмінію марки А99 товщиною 100 мкм та площею 2 см<sup>2</sup>. Перед виготовленням алюмінієвих електродів фольгу піддавали термообробці при температурі 350 °С протягом 2 годин для рекристалізації та переходу в пластичний стан.

У якості робочих електролітів використовували 0,1 М розчини сульфату натрію, сульфатної кислоти, гідроксиду калію, хлориду натрію. Безпосередньо перед експериментом для попередньої обробки електродів застосовували 10 % розчин сульфатної кислоти для платинового електрода та 10 % розчин гідроксиду натрію для алюмінієвого електрода. Тривалість обробки платинованого платинового електрода складала 10 хвилин при кімнатній температурі, алюмінієвий електрод обробляли при температурі 50 °С до

появи інтенсивного газовиділення. Метан відбирали з газової магістралі й очищали, пропускаючи послідовно через склянки Тищенко, заповнені активованим вугіллям та кислим розчином 0,1 М калію перманганату. Така процедура дозволяє очистити метан від ненасичених вуглеводнів та одорантів.

Дослідження проводились в закритій електрохімічній трьохелектродній комірці, яка мала гідравлічний затвор для газів, допоміжний електрод – платиновий, а електрод порівняння – хлорсрібний. Всі значення потенціалів на графіках представлені відносно стандартного водневого електрода. Для видалення кисню та насичення розчину і поверхні над розчином метаном у комірку подавали очищений метан протягом 30 хвилин, барботуванням його через шар розчину з об'ємною витратою 0,5 л/хв з контролем по ротаметру. Після насичення подачу метану припиняли, а в електроліт занурювали підготовлений електрод, витримували його до початку повільної зміни потенціалу та приступали до отримання поляризаційних кривих.

Експерименти відбувалися при кімнатній температурі, а також при температурах 5, 32, 42, 51, 61 °С, які встановлювали за допомогою термостатування електрохімічної комірки.

Для зняття поляризаційних кривих застосовували потенціостат ПИ 50-1.1 з програматором та двохкоординатним реєстратором, були задіяні різні швидкості розгортки потенціалу, значення яких наведено в підписах до графіків, якщо швидкість не вказана, то вона складала 20 мВ/с. Попередню катодну поляризацію в розчинах хлориду натрію виконували з початкового потенціалу в межах від -0,5 до -0,6 В до кінцевого потенціалу в межах від -1,45 до -1,55 В. У разі катодної поляризації до встановленої величини струму значення кінцевого потенціалу не фіксувалося. В розчинах калію гідроксиду та сульфатної кислоти катодну поляризацію проводили на 0,5-0,6 В від початкового потенціалу. На всіх поляризаційних кривих катодна поляризація показана тільки частково.

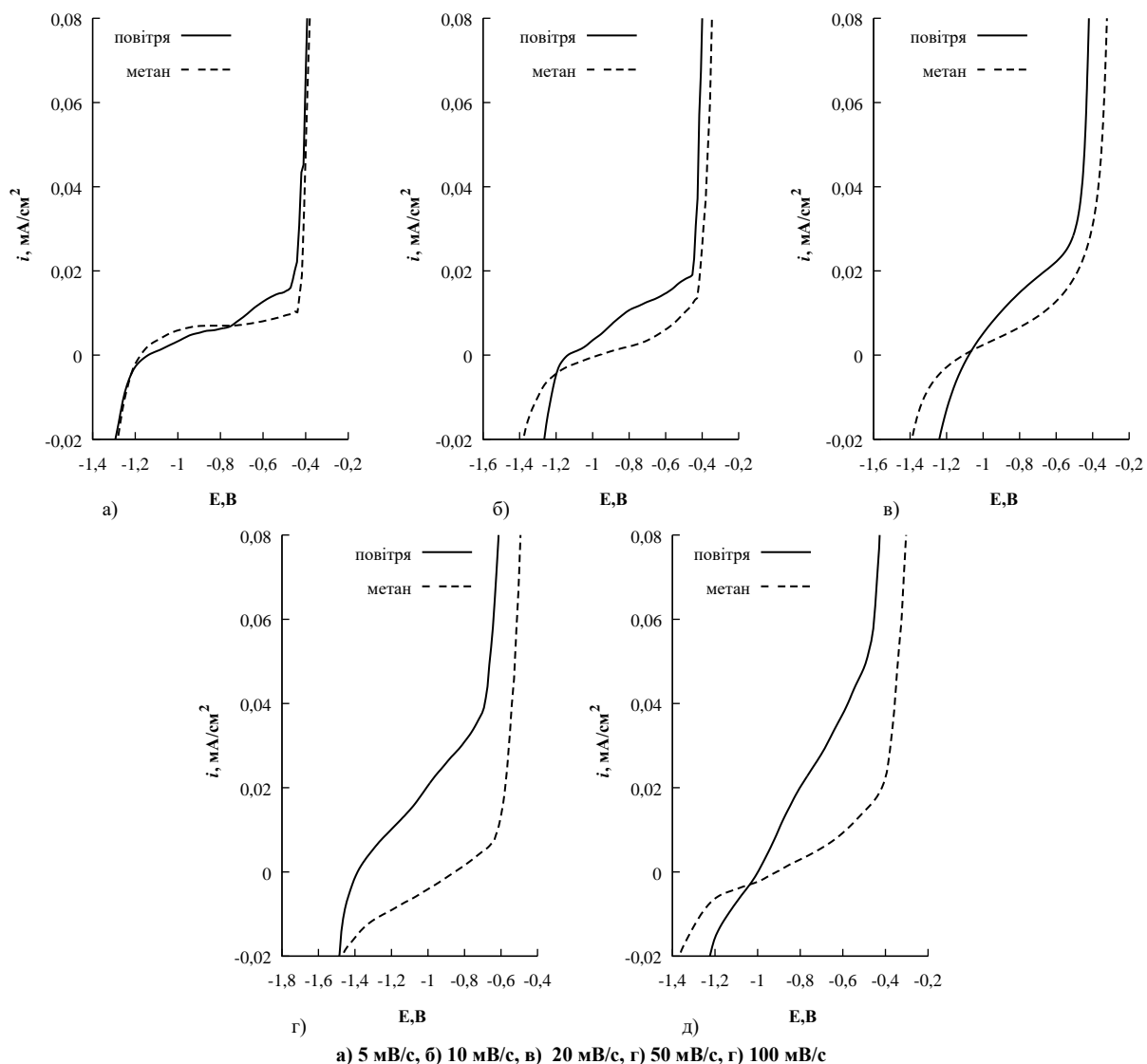


Рис. 1. Потенціодинамічні анодні поляризаційні криві алюмінію після попередньої катодної поляризації у 0,1 М розчині NaCl насиченому метаном та в контакт з повітрям при різних швидкостях зміни потенціалу

### Результати експерименту

У раніше виконаних експериментах було встановлено, що насичення електроліту метаном сприяє збільшенню анодної поляризації алюмінієвого електрода та отриманню впорядкованих великих пор на

поверхні металу [4]. На першому етапі експериментів були досліджені катодні і анодні процеси на платинованому платиновому електроді у кислих, нейтральних і лужних середовищах 0,1 М розчинів сульфату натрію, сульфатної кислоти, гідроксиду калію при насиченні електролітів метаном, який очищувався метаном без очистки. Циклічні потенціодинамічні поляризаційні криві показали, що поведінка платинованого платинового електроду не залежить від складу газової атмосфери. В атмосферних умовах, а також в присутності метану різного ступеню очистки, форми поляризаційних кривих практично не відрізняються. Істотні відмінності спостерігаються тільки у поляризаційних кривих, що були отримані в різних середовищах, що виражається перебігом однотипних процесів у різних областях потенціалів.

Основні процеси на катодній частині поляризаційних кривих полягають у відновленні адсорбованого кисню й кисню, розчиненого в електроліті (для атмосферних умов) та виділення водню. На анодній частині поляризаційної кривої відбувається окиснення водню, що виділився у катодний період, адсорбція кисню на поверхні платини і виділення кисню. Таким чином, можна стверджувати, що як сам метан, так і можливі домішки (меркаптани і ненасичені вуглеводні), які повинні видалятися при очищенні, не приймають участі в електродних реакціях, а можливий вплив метану на анодні процеси на алюмінії буде специфічним і не пов'язаним з його окисненням чи відновленням.

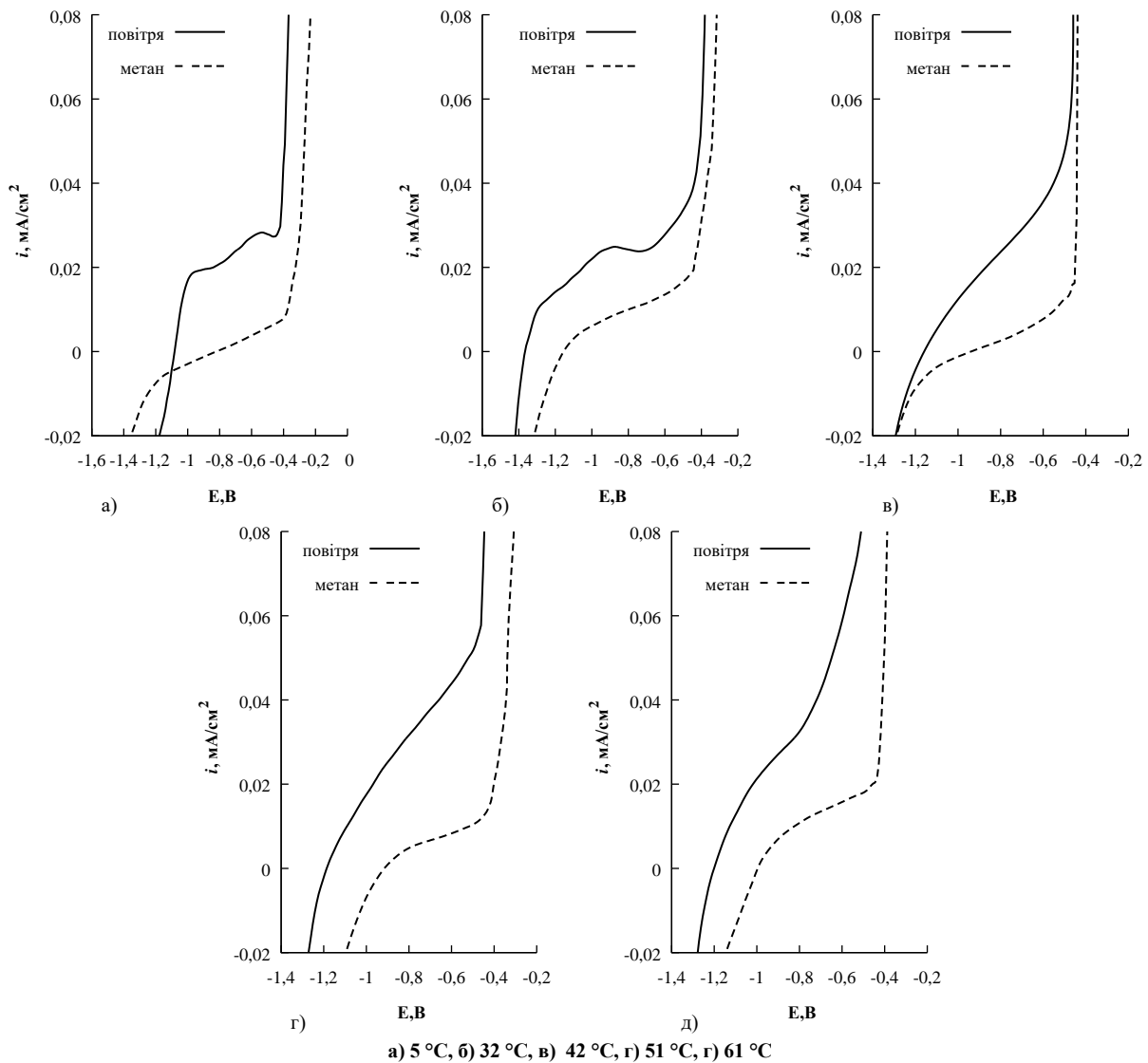
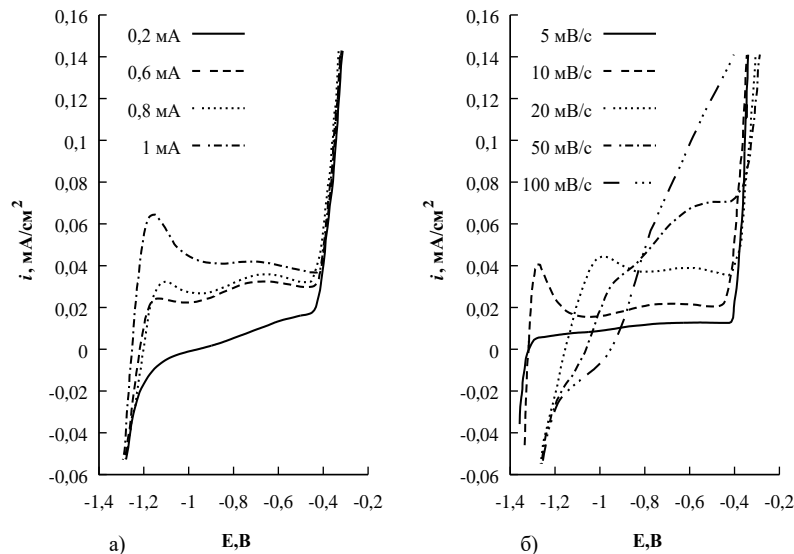


Рис. 2. Потенціодинамічні анодні поляризаційні криві алюмінію після попередньої катодної поляризації у 0,1 М розчині NaCl насиченому метаном та в контактi з повітрям при різних температурах

Присутність метану збільшує анодну поляризацію алюмінієвого електроду в 0,1 М NaCl, але збільшення поляризації відбувається не завжди, тобто процес погано відтворюється через нестабільний стан гідратованої оксидної плівки, яка утворюється після підготовчого травлення в 10 % розчині гідроксиду натрію. Експериментально було встановлено, що після попередньої катодної поляризації вплив метану стає більш відчутним. Ймовірно, це пов'язано з додатковою активацією поверхні алюмінію за рахунок підлужування приелектродного шару електроліту при виділенні водню з нейтральних середовищ та створення однакових умов в кожному досліді. Тому, в подальшому експерименти проводились з попередньою катодною поляризацією, що водночас дозволило встановити вплив метану на катодний процес.

Як видно з представлених графічних залежностей густини струму від потенціалу при різних швидкостях розгортки потенціалу (рис. 1), на анодних кривих після попередньої катодної поляризації, що були отримані в атмосферних умовах, спостерігаються дві неявно виражені хвилі перед активацією поверхні, яка виражається у різкому збільшенні струму при незмінному потенціалі. При потенціалах першої хвилі під час переходу від катодної до анодної поляризації відбувається утворення гідратованої оксидної плівки, друга хвиля відповідає початку розчинення алюмінію через нещільну анодну плівку через наявність в розчині активуючих поверхню іонів хлору.

Досягнення потенціалу активації поверхні і активного розчинення алюмінію свідчить про істотне збільшення концентрації хлорид-іонів в структурі анодної плівки. В присутності метану відбувається пригнічення першої хвилі та незначне зниження другої, відмічається збільшення поляризації як анодного, так і катодного процесу. Збільшення швидкості поляризації супроводжується вирівнюванням хвиль для атмосферних умов, а також зменшенням поляризації для усіх умов експерименту, але поляризація для атмосферних умов зменшується більш суттєво.



**Рис. 3.** Потенціодинамічні анодні поляризаційні криві алюмінію у 0,1 М розчині NaCl в контакт з повітрям після попередньої катодної поляризації а) до фіксованого значення струму, б) при різних швидкостях зміни потенціалу від фіксованого значення катодного струму 0,8 mA

Для визначення природи взаємодії метану з алюмінієм були одержані анодні поляризаційні криві з попередньою катодною поляризацією при різних температурах (рис. 2). Результати цих досліджень дозволяють зробити припущення, що вплив метану обумовлений фізичною адсорбцією, оскільки зі збільшенням температури зменшується поляризація анодних процесів, а поляризація катодних стає вищою для атмосферних умов. Зменшення впливу адсорбованого метану проходить з двох причин. З одного боку, зменшується сила взаємодії метану з активною поверхнею алюмінію та гідратованою оксидною плівкою, з іншого – зменшується його розчинність в електроліті зі збільшенням температури. При низьких температурах більш чітко проявляються дві хвилі перед активацією поверхні алюмінію, при високих температурах зменшується струм в області потенціалів першої хвилі і збільшується струм в області потенціалів другої хвилі. Зменшення струму при потенціалах першої хвилі пов'язано з більшою ефективністю утворення оксидної плівки на поверхні алюмінію при збільшенні температури за рахунок хімічної взаємодії активної поверхні з водою. В цьому ж полягає причина збільшення струму при потенціалах другої хвилі внаслідок збільшення швидкості розчинення алюмінію. Отже, стан поверхні перед переходом від катодної до анодної поляризації визначає величину струму в області першої хвилі.

Перевірити це припущення дозволили експерименти з попередньою катодною поляризацією, що виконана для різних значень катодних струмів (рис. 3а) і з різною швидкістю розгортки потенціалу від одного катодного струму (рис. 3а). В результаті було виявлено, що збільшення величини катодного струму призводить до пропорційного збільшення величини анодного струму першої хвилі, величина струму другої хвилі практично не змінюється (рис. 3а). Це може свідчити про вплив попередньої катодної поляризації на активацію поверхні, обумовлену підключенням приелектродного шару та розчиненням захисної гідратованої оксидної плівки. Відсутність такої хвилі в атмосфері метану пояснюється його адсорбцією на активній поверхні металу та її помітною пасивацією.

Незалежність величини струму другої хвилі від кількості електрики, що витрачається у катодний період дозволяє зробити висновок про однакову швидкість утворення оксидної плівки на алюмінії після процесів деактивації при потенціалах першої хвилі. Наступна активація поверхні алюмінію стає можливою, коли кисневмісні групи на поверхні алюмінію замінюються іонами хлору, що призводить до розчинення алюмінію та швидкого зростання струму [5].

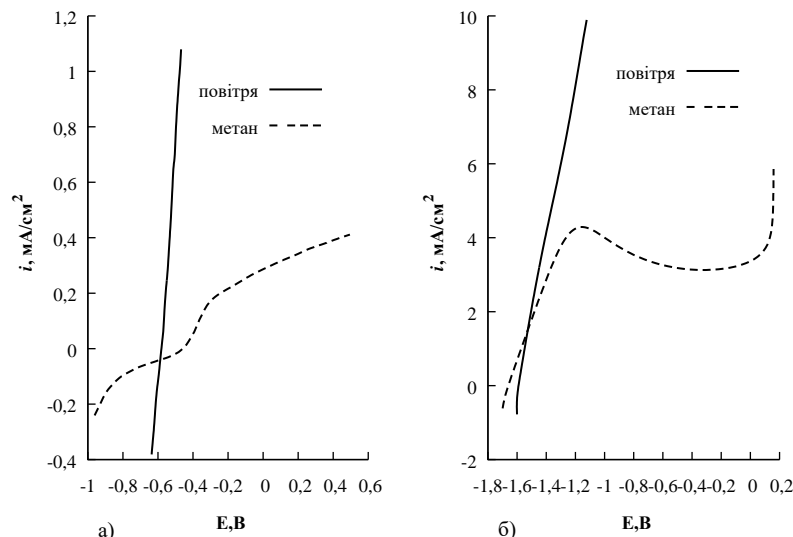


Рис. 4. Потенціодинамічні анодні поляризаційні криві алюмінію після попередньої катодної поляризації а) у 0,1 М розчині  $H_2SO_4$  насиченому метаном та в контакті з повітрям, б) у 0,1 М розчині  $KOH$  насиченому метаном та в контакті з повітрям

Доповнити наведені вище узагальнення можна розглянувши поляризаційні криві з попередньою катодною поляризацією, що виконана з різною швидкістю розгортки потенціалу від одного катодного струму (рис. 3б). При високих швидкостях розгортки алюміній може переходити до стану активного розчинення практично без ділянки стабільного утворення оксидної плівки через збільшення концентрації хлорид-іонів біля поверхні електрода, що супроводжується зменшенням анодної поляризації. При низьких швидкостях зберігаються умови для пасивації поверхні після катодної поляризації та переходу до стабільного росту оксидної плівки до моменту активації хлорид-іонами.

Для перевірки впливу метану на анодні процеси у кислих і лужних середовищах були одержані анодні поляризаційні криві з попередньою катодною поляризацією в 0,1 М розчинах  $H_2SO_4$  (рис. 4а) та  $KOH$  (рис. 4б). Виявилось, що пасивуючий вплив адсорбованого метану проявляється також і в цих середовищах, оскільки знижуються струми анодного розчинення, збільшується катодна і анодна поляризації, що може бути використано для захисту алюмінію від корозії в різних по складу середовищах. Отже, незалежно від механізму анодного розчинення алюмінію та рН середовища вплив метану залишається без змін, що можна пояснити фізичною адсорбцією на активній поверхні металу.

Молекула метану є неполярною. Взаємодія між окремими молекулами та порами в оксидній плівці і металом може відбуватися тільки за рахунок сил Ван дер Ваальса, які є дуже слабкими в порівнянні навіть з водневим зв'язком. Кількісно адсорбція може бути збільшена при утворенні кластерів метану за участі коадсорбату, у якості якого часто виступають водні структури [6].

Здатність метану утворювати кластери в оточенні водних структур, які утворюють додаткові мікропори в мезопорах доведена методами мас-спектроскопії, ІЧ-спектроскопії та спектроскопії ЯМР. Доведено це і квантово-хімічним моделюванням. Енергія взаємодії в таких кластерах незначна, але дозволяє збільшити адсорбцію при не дуже низьких температурах [6]. Вірогідно адсорбція метану на активованій поверхні алюмінію доповнюється саме утворенням кластерних структур метану за участі гідратованої оксидною плівки, яка утворюється у водних середовищах. Можливо поверхня алюмінію підсилює таку взаємодію, оскільки вона зберігається за відносно високих температур.

#### Висновки

В результаті проведеної експериментальної роботи з вивчення впливу метану, розчиненого у електроліті, на анодні процеси розчинення алюмінію можна стверджувати, що в присутності метану, незалежно від природи електроліту, швидкість анодного розчинення алюмінію суттєво зменшується. Крім того, спостерігається сповільнення і катодних процесів. Встановлено, що катодні і анодні процеси не супроводжуються електрохімічними перетвореннями метану. Ефективність впливу адсорбції метану сильно збільшується при попередній активації поверхні алюмінію завдяки катодній поляризації, особливо в нейтральних розчинах. Адсорбція метану пояснюється наявністю активної поверхні алюмінію та утворенням кластерів метану в порах гідратованої оксидної плівки.

Здатність метану гальмувати катодний і анодний процес на алюмінії в різних середовищах може знайти застосування у анодуванні, захисті металу від корозії, селективному анодному травленні алюмінію з метою отримання високорозвиненої поверхні або для відновлення контурів деформованих ділянок металу.

#### Література

1. Белецкий В. М. Алюминиевые сплавы : справочник / В. М. Белецкий, Г. А. Кривов ; под общей ред. И. Н. Фридляндера. – К. : Коминтех, 2005. – 365 с.
2. Аверьянов В. В. Справочник по анодированию / В. В. Аверьянов. – М. : Химия, 1986. – 234 с.

3. Байрачный Б. И. Электрохимия вентиляльных металлов / Б. И. Байрачный, Ф. К. Андриющенко. – Харьков : Высшая школа, 1985. – 144 с.
4. Стремечкий О. І. Вплив газового середовища на процес анодного травлення алюмінію / О. І. Стремечкий, Ю. Ф. Фатєєв // Вісник Львівського університету. – 2002. – Вип. 42, Ч. 1. – С. 234–237.
5. Самарцев В. М. Анионная активация алюминия при анодном растворении в галидсодержащих средах / В. М. Самарцев, И. Д. Зарцын, А. П. Караваяева, И. К. Маршаков // Защита металлов. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 760–767.
6. Петин А. Ю. Совместная адсорбция метана и неполярных углеводородов мезопористым силикагелем в присутствии воды / А. Ю. Петин, В. М. Гунько, Я. Скубишевска-Зиемба, Р. Лебода, В. В. Туров // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2010. – Т. 1, № 2. – С. 138–147.

#### References

1. Beleckij V. M. Alyuminievye splavy : spravochnik / V. M. Beleckij, G. A. Krivov ; pod obshej red. I. N. Fridlyandera. – K. : Kominteh, 2005. – 365 s.
2. Averyanov V. V. Spravochnik po anodirovaniyu / V. V. Averyanov. – M. : Himiya, 1986. – 234 s.
3. Bajrachnyj B. I. Elektrohimiya ventilnyh metallov / B. I. Bajrachnyj, F. K. Andryushenko. – Harkov : Vysshaya shkola, 1985. – 144 s.
4. Stremetskiy O. I. Vplyv hazovoho seredovishcha na protses anodnoho travlennia aliuminiu / O. I. Stremetskiy, Yu. F. Fatieiev // Visnyk Lvivskoho universytetu. Ser. khim. – 2002. – Vyp. 42, Ch. 1. – S. 234–237.
5. Samarcev V. M. Anionnaya aktivaciya alyuminiya pri anodnom rastvorenii v galidsoderzhashih sredah / V. M. Samarcev, I. D. Zarcyn, A. P. Karavaeva, I. K. Marshakov // Zashita metallov. – 1992. – Т. 28, № 5. – S. 760–767.
6. Petin A. Yu. Sovmestnaya adsorbciya metana i nepolyarnyh uglevodorodov mezoporistym silikagelem v prisutstvii vody / A. Yu. Petin, V. M. Gunko, Ya. Skubishevskaja-Ziemba, R. Leboda, V. V. Turov // Khimii, fizyka ta tekhnolohiia poverkhni. – 2010. – Т. 1, № 2. – S. 138–147.

Рецензія/Peer review : 20.10.2019 р.

Надрукована/Printed : 02.01.2020