УДК 621.794.61

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА АНОДНОЙ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ НА АЛЮМИНИИ И СПЛАВЕ Д16

Кусков В.Н., Коленчин Н.Ф., Шадрина П.Н., Сафронов А.В.

ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет», Тюмень, e-mail: vnkuskov@yandex.ru

Рассмотрено строение, определены толщина и износ оксидных покрытий на алюминии и сплаве Д16 после анодирования в водном растворе серной кислоты. Чрезмерное увеличение времени анодирования приводит к уменьшению толщины и износостойкости покрытия на 30–40 % в результате увеличения размеров пор под действием серной кислоты. Впервые показана возможность образования вторичных каналов за счет аморфной составляющей покрытия, что может быть инициировано перекрытием имевшегося канала кристаллической частицей. Термодинамическими расчетами показана бо́льшая вероятность образования кристаллической фазы в оксидной пленке при анодировании алюминия с применением озонирования воздушной смеси. Установлены увеличение толщины (на 40 %), содержания γ-оксида алюминия (в 1,8 раза) и уменьшение износа (в ≈1,2 раза) покрытия в результате применения при анодировании озонированной возлушной смеси.

Ключевые слова: анодирование, алюминий, строение, покрытие, серная кислота, озон, износ

STRUCTURE AND PROPERTIES OF ANODE OXIDE COATING ON ALUMINUM AND ALLOY D16

Kuskov V.N., Kolenchin N.F., Shadrina P.N., Safronov A.V.

Tyumen State Oil and Gas University, Tyumen, e-mail: vnkuskov@yandex.ru

The structure, thickness and wear of oxide coating on aluminum and alloy D16 after anodization in aqueous solution of sulfuric acid were studied. The excessive magnification of anodization time results in decrease of thickness and wear resistance of coating on 30–40% as a result of magnification of pore sizes under operating of sulfuric acid. Possibility of formation of secondary channels instead of amorphous compounding coatings was showed for the first time. It can be happened, if the available channel will be stoppled up by a crystalline fragment. Thermodynamic calculations ware proved what probability of formation of a crystalline phase in oxide layer is more compare with amorphous structure at anodization of aluminum with applying of ozonization of an aerial mixture. Thickness (on 40%), content of γ -oxide of aluminum (in 1,8 times) in coating are increased and wear is decrease (in \approx 1,2 times) as a result of applying at anodization of an ozonized aerial mixture.

Keywords: anodization, aluminum, structure, coating, sulphuric acid, ozone, wear

В настоящее время практические аспекты получения оксидных покрытий на так называемых вентильных металлах, к которым относят алюминий, ниобий, тантал, титан, цирконий и др., достаточно хорошо разработаны. В многочисленных публикациях описаны составы электролитов и режимы оксидирования, позволяющие получать пленки с разнообразными свойствами: диэлектрическими, полупроводниковыми, коррозионно- и термостойкими, антифрикционными.

Условия получения покрытий в большинстве случаев подбираются экспериментально, без должного теоретического обоснования. Отсутствие обоснованной теории обусловлено многогранностью процесса.

Во-первых, существует около десяти аллотропических форм оксида алюминия [7].

Во-вторых, строение анодных оксидных пленок разные исследователи трактуют неоднозначно, признавая наличие плотного барьерного слоя на поверхности металла и аморфных образований оксида алюминия, пронизанных порами, с вкраплениями кристаллических фаз. Например, считается [1], что элементарные плотноупакованные ча-

стицы анодного оксида представляют собой мононы в виде волокон, ориентированных перпендикулярно к поверхности металла. Они группируются в окруженные потенциалопределяющими ионами полионы, образуя мицеллы. Между мицеллами располагаются микропоры размером 3,3·10⁻⁶ см, а внутри полионов – субмикропоры. С позиций кристаллохимии основными структурными образованиями признаются алюмооксидные октаэдры, которые, в свою очередь, формируются в гексагональные призмы [4].

В-третьих, недостаточно спрогнозирована роль ионов электролита, температуры и кислотности среды.

Наиболее принимаемой в настоящее время является плазменно-коллоидная теория анодного окисления алюминия [2]. Она экспериментально подтверждена и теоретически уточнена в работе [3].

Цель исследования

В работе исследовали влияние продолжительности анодирования и введение озона в воздушную смесь на структуру и свойства оксидной пленки на алюминии А3 и сплаве Д16.

Материал и методы исследования

Анодирование осуществляли в водном растворе серной кислоты, используя установку, схема которой приведена на рис. 1. Генератор озона позволял получить 2 мг озона в 1 л воздушной смеси. Озонирование применили в экспериментах № 5 и 7. Исследования провели с образцами алюминия АЗ и его сплава Д16 размерами 30×30×5 мм. Температуру поддерживали

на уровне 0 и 10° С, концентрацию серной кислоты — 1, 8 и 16 мас. %. Анодирование выполнили по двум режимам: гальваностатическому, поддерживая постоянную плотность тока 2,5 А/дм² в течение всего процесса, и режиму падающей мощности, когда задавали высокое начальное напряжение (в описываемых опытах 50 В), а затем величины тока и напряжения уменьшались самопроизвольно.

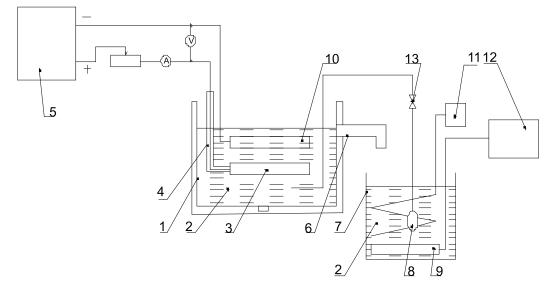


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 – ультразвуковая ванна; 2 – электролит; 3 – анод; 4 – изоляционный материал; 5 – источник постоянного тока; 6 – патрубок; 7 – наполнительная емкость; 8 – насос; 9 – барботер; 10 – катод; 11 – холодильный агрегат; 12 – генератор озона; 13 – регулировочный кран

Микротвердость HV оксидных покрытий измеряли на поперечных шлифах с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,49 H, толщину определяли вихретоковым контактным толщиномером ВТ10 НЦ и металлографически на микроскопе МИМ-7. Износостойкость определяли на приборе «Шлиф» по уменьшению массы образца при скольжении по незакрепленному абразиву (карбид бора № 8) при нагрузке 2 H с учетом постоянства пути трения.

Рентгеноструктурные исследования выполнили на ДРОН-3 в диапазоне углов $2\theta = 20-60^{\circ}$

в $\mathrm{Co}_{\kappa_{\alpha}}$ -излучении. Расшифровку рентгенограмм провели на основе данных американской картотеки ICPDS.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 1 приведены режимы анодирования и результаты исследования свойств полученных оксидных пленок на алюминии и его сплаве Д16.

Таблица 1 Режимы анодирования, толщина и величина износа покрытия

№ п/п	Материал	Концентрация H ₂ SO ₄ , %	Плотность тока, А/дм ² (напряжение, В)	Время,	Температура электролита, °C	Толщина покрытия, мкм	Величина износа, мг/м
1	Д16	16	2,5	2,0	10	121	2,8
2	Д16	16	2,5	4,0	10	231	3,1
3	Д16	16	2,5	6,0	10	208	4,0
4	A3	8	2,5	1,5	0	89	3,5
5	A3	8	2,5	1,5	0	125	2,9
6	A3	1	(50)	2,5	0	137	3,4
7	A3	1	(50)	2,5	0	189	2,9

Первые три эксперимента показали влияние продолжительности анодирования в водном растворе серной кислоты на толщину и величину износа покрытия на спла-

ве Д16. Видно, что, увеличивая время оксидирования с двух до четырех часов, можно повысить толщину оксидного слоя при некотором снижении износостойкости. Даль-

нейшее продолжение процесса приводит к уменьшению и толщины покрытия, и его износостойкости (на 30–40%). Это происходит в результате увеличения размеров пор в результате их растравливания серной кислотой (учитывая, что ее концентрация в этих экспериментах максимальна по сравнению с остальными). Измерения показали уменьшение микротвердости в покрытиях № 3 на 18–22% по сравнению с первыми двумя.

Строение оксидных покрытий на алюминии и его сплаве аналогично вне зависимости от условий анодирования, использованных в исследовании. Общий вид приведен на рис. 2. В нижней части фотографии расположена основа (алюминиевый сплав Д16, который имеет серый цвет), выше расположено покрытие (черный цвет) толщиной порядка 190 мкм с каналами, перпендикулярными основе.



Рис. 2. Общий вид покрытия № 7 с каналами (увеличение ×95)

В виде светлого слоя видна поверхность покрытия, которая представлена на рис. 3 при большем увеличении (рис. 3). Видны отнюдь не геометрически

правильные горловины пор, как теоретически представлялось ранее. И размеры их различаются весьма значительно (до 5 раз).

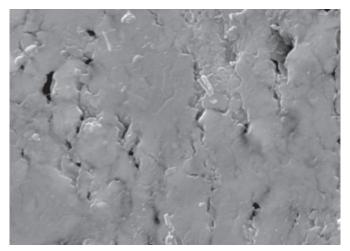


Рис. 3. Поверхность анодного оксидного покрытия при увеличении ×6000

На рис. 4 при большем увеличении приведен скол покрытия, расположенный на рис. 2 в левой части покрытия, который образовался при изготовлении шлифа. Видны «клубеньковые» образования, которые могут представлять собой кристаллические частицы γ -Al $_2$ O $_3$, подвергнувшиеся растравливанию серной кислотой.

На рис. 5а показано не описанное в научно-технической литературе образование вторичных каналов в анодном оксидном покрытии и показана причина (по-видимому, кристаллическая частица, перекрывшая канал) появления нового ответвления (рис. 5б). Причем каналообразование происходит, скорее всего, за счет аморфной составляющей покрытия, т.к. кристаллическая частица, перекрывшая первичный канал, не растравливается, что было бы экономичнее с точки зрения расстояния новообразования.

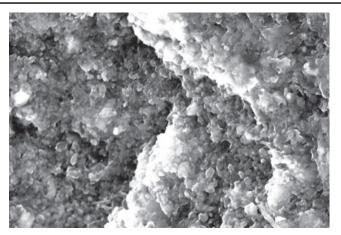


Рис. 4. Кристаллические образования в сколе покрытия (×4500)

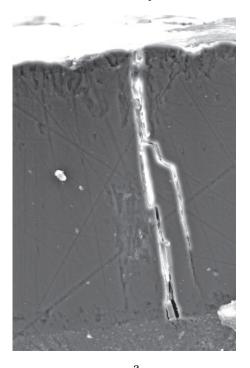




Рис. 5. Появление вторичного канала в покрытии: a - x600 и частица, его инициировавшая; 6 - x8000

Использование при анодировании продувки электролита озоно-воздушной смесью (эксперименты 4–5 и 6–7 в табл. 1) позволяет увеличить толщину покрытия приблизительно на 40 % и снизить величину износа в \approx 1,2 раза. Микротвердость АОП за счет этого технологического нововведения повышается с 5,4 до 6,9 ГПа, что обусловлено увеличением кристаллической составляющей γ -Al $_2$ O $_3$ в покрытии в 1,8 раза (согласно рентгеноструктурному анализу). При этом доля аморфной составляющей в покрытии уменьшается, о чем свидетельствует сокращение на рентгенограмме гало в интервале углов $2\theta = 20$ –40°.

Об увеличении вероятности образования оксида алюминия при использовании O_3 при анодировании алюминия и его сплавов свидетельствуют также термодинамические расчеты.

Во-первых, величины константы реакций K_N (N – мольная доля компонента, участвующего в реакции) образования Al_2O_3

$$2AI + 1,5 O_{2} = AI_{2}O_{3};$$

$$K_{N} = \frac{N_{AI_{2}O_{3}}}{N_{AI}^{2} \cdot N_{O_{2}}^{1,5}};$$

$$2AI + O_{3} = AI_{2}O_{3};$$
(1)

$$K_N = \frac{N_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{N_{\text{Al}}^2 \cdot N_{\text{O}_3}},$$
 (2)

рассчитанные для одного моля оксида (для удобства сравнения) по известным

литературным данным [5, 8] (табл. 2) при стандарных условиях (температура 298 К и давление 101300 Па) и 1800 К, свидетельствуют о преимуществе озона в окислении алюминия.

Таблица 2 Исходные данные и результаты термодинамических расчетов

Номер реакции	Энергия Гиббса при температуре, кДж/ моль			Константа равновесия при температуре		
или вещество	298 K	1800 K	3500 K	298 K	1800 K	
O ₂	-52,451	(-445,428)	-890,208	_	_	
O ₃	83,596	(-561,544)	-974,088	_	_	
Al_2O_3	-1583,0	-1102,0	_	_	_	
1	-1504,324	-433,858	_	4,9 10 ²⁶³	1,03	
2	-1666,596	-540,456	_	1,4 10 ²⁹²	1,04	

Во-вторых, размер критического зародыша образования кристаллической фазы Al_2O_3 случае взаимодействия с кислородом в 1,23 раза больше при 298 К и в 1,55 раза — при 1800 К, чем при взаимодействии с озоном. Расчеты выполнены по формуле [6]

$$\delta\Phi_c = \frac{16\pi \cdot \Omega^2 \cdot \sigma^3}{3(\Delta G)^2},\tag{3}$$

где Ω — размерный фактор кристаллической решетки $\mathrm{Al_2O_3}$; σ — удельная поверхностная энергия межфазной границы; ΔG — энергия Гиббса образования фазы $\mathrm{Al_2O_3}$.

Таким образом, термодинамические расчеты также свидетельствуют о повышении вероятности образования кристаллической фазы в покрытии при использовании озоновоздушной смеси по сравнению с воздушной.

Заключение

Выявлено строение анодной оксидной пленки на алюминии и его сплаве и впервые показана возможность образования вторичных каналов за счет аморфной составляющей покрытия.

Термодинамическими расчетами показана бо́льшая вероятность образования кристаллической фазы в оксидной пленке при анодировании алюминия с применением озонирования воздушной смеси. Рентгенографические исследования подтвердили увеличение кристаллической составляющей в покрытии.

Список литературы

- 1. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / И.Н. Францевич, А.Н. Пилянкевич, В.А. Лавренко, А.И. Вольфсон. Киев: Наукова думка, 1985. 280 с.
- 2. Богоявленский А.Ф. О теории анодного окисления алюминия // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технологи. $1971.-N_{\rm 2}$ 5. C. 712—717.
- 3. Богоявленский А.Ф., Аверьянов Е.Е. О роли плазмы в процессе анодного окисления металлов // Анодное окис-

ление – один из методов защиты металлов от окисления. – Казань: Изд-во КАИ, 1981. – С. 94–96.

- 4. Богоявленский А.Ф., Белов В.Т. Процессы наполнения анодного оксида алюминия и его коллоидная природа // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технологи. 1969. № 12. С. 1343-1348.
- 5. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 480 с.
- 6. О получении газотермических корундовых покрытий/ Ф.Б. Вурзель, В.А. Хмельник, В.Ф. Назаров, Г.В. Косоручкин // Физика и химия обработки материалов. 1988. № 3. C. 86—92.
- 7. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов (пер с англ.) / под ред. Б.Г. Линсена. М.: Мир, 1973.-653 с., ил.
- 8. Физико-химические свойства окислов / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.

References

- 1. Anodnye oksidnye pokrytija na metallah i anodnaja zawita / I.N. Francevich, A.N. Piljankevich, V.A. Lavrenko, A.I. Vol'fson. – Kiev: Naukova dumka, 1985. 280 p.
- 2. Bogojavlenskij A.F. O teorii anodnogo okislenija aljuminija // Izv. VUZov. Himija i himicheskaja tehnologi. 1971. no. 5. pp. 712–717.
- 3. Bogojavlenskij A.F., Aver'janov E.E. O roli plazmy v processe anodnogo okislenija metallov // Anodnoe okislenie odin iz metodov zawity metallov ot okislenija. Kazan': Izd-vo KAI, 1981. pp. 94–96.
- 4. Bogojavlenskij A.F., Belov V.T. Processy napolnenija anodnogo oksida aljuminija i ego kolloidnaja priroda // Izv. VUZov. Himija i himicheskaja tehnologi. 1969. no. 12. pp. 1343–1348.
- 5. Lunin V.V., Popovich M.P., Tkachenko S.N. Fizicheskaja himija ozona. M.: Izd-vo MGU, 1998. 480 p.
- 6. O poluchenii gazotermicheskih korundovyh pokrytij/ F.B. Vurzel', V.A. Hmel'nik, V.F. Nazarov, G.V. Kosoruchkin // Fizika i himija obrabotki materialov. 1988. no. 3. pp. 86–92.
- 7. Stroenie i svojstva adsorbentov i katalizatorov (Per s angl.) / Pod red. B.G. Linsena. M.: Mir, 1973. 653 p., il.
- 8. Fiziko-himicheskie svojstva okislov / Pod red. G.V. Samsonova. M.: Metallurgija, 1978. 472 p.

Рецензенты:

Ивашко А.Г., д.т.н., профессор, директор НИИ прикладных наук Тюменского государственного университета, г. Тюмень;

Новиков В.Ф., д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой «Физика, методы контроля и диагностики» ФГБОУ ВПО «Тюменский государственный нефтегазовый университет», г. Тюмень.

Работа поступила в редакцию 26.10.2012.