

О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК (АОП)

А.А. Вихарев, А.В. Вихарев, И.Н. Мурыгина

В работе обсуждаются вопросы модификации анодных оксидных пленок на разных стадиях их получения, в разных электролитах при различных температурах, их устойчивость.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, анодирование, структурные анионы, дериватография.

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивость алюминия в окружающей среде обусловлена наличием на его поверхности природной защитной пленки из оксида. В XIX столетии появились работы по искусственному получению, с помощью электролиза, на поверхности алюминия более толстых пленок. Этот материал стали называть анодным оксидом алюминия (АОА). В дальнейшем анодный оксид стал использоваться как самостоятельный материал в различных отраслях техники. Он специфичен и не похож на другие гидратные формы алюминия. Прежде всего он отличается наличием в структуре анионов электролита вошедших в него при анодировании, они получили название структурных анионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как и ранее исследование проводилось методами, описанными в статьях [1, 2]. Отдельные пробы изучены с использованием термогравиметрического дифференциально-термического анализатора DTG-60 фирмы «Шимадзу» (Япония).

Обработка данных проводилась с помощью программного пакета TA-60VVS. Для исследований использовались пленки, полученные методом сквозного анодирования алюминиевой фольги.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Сопоставление дериватограмм АОА, полученного в серной и щавелевой кислотах при токе 1 A/дм^2 показывает, что удаление сульфатного иона происходит при температуре 920–940 °С, а оксалатного – при 850–860 °С. Уже этот факт говорит о специфичности АОА и он никак не может отождествляться с соответствующими солями алюминия.

Такое значительное повышение темпе-

ратуры разложения АОА можно было бы объяснить образованием дополнительных координационных связей между анионами и атомами алюминия вещества анодного оксида. Образование таких связей вызывает появление дополнительных полос в ИК-спектре поглощения. На практике же расщепления полос ИК-спектров в АОА не было выявлено ни в одной работе.

По нашему мнению структурные анионы не встраиваются в кристаллическую решетку АОА, а занимают место «гостя» в пустотах кристаллической решетки. Отрицательно заряженные анионы электролита притягиваются к положительно заряженному аноду, роль которого выполняет анодируемая алюминиевая пластинка. Нарастающий каркас анодного оксида удерживает анионы электролита у поверхности и они капсулируются в нем. В этом случае возникают многочисленные ассоциативные связи между «гостем» – структурным анионом и «хозяином» – оксидной матрицей, состоящей из Al_2O_3 . Такая связь повышает термическую стабильность системы и не вызывает расщепление полос в ИК-спектре. Присутствие «гостя» – структурного аниона не дает возможности АОА переходить в известные гидратные формы алюминия при гидратации, тогда как АОА, полученный в хромовой кислоте, не содержащей структурных анионов легко переходит в тригидроксид (байерит) при наполнении в воде.

Таким образом, структурный анион является фактором, стабилизирующим структуру АОА. Это приводит к возрастанию температур разложения АОА.

У оксидов из щавелевой кислоты процесс кристаллизации и удаление анионов идут практически одновременно, а у оксидов из серной кислоты удаление структурных анионов растягивается в температурном интервале от 760 °С до 920–940 °С. Повидимому, эти анионы присутствуют в оксиде в 2-х формах с разной прочностью связи. Од-

О ВОЗМОЖНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ НА СВОЙСТВА АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК (АОП)

ни способны покидать АОА еще до его кристаллизации – это 30 % анионов. Потом происходит кристаллизация и удаление остальной – основной массы анионов (70 %). Удаление сопровождается эндоэффектом. Возможно, эндоэффект есть и при удалении оксалатных ионов, но очень большой экзоэффект при этой же температуре, скрывает незначительный эндоэффект.

Выше описанная картина встраивания структурного аниона в оксидную матрицу при анодировании заставляет предположить, что плотность тока анодирования должна значительно влиять на количество структурных анионов. При малых токах, за счет теплового движения, часть анионов может вырваться из растущего каркаса анодного оксида. При больших плотностях тока анионы электролита настолько прочно «прижаты» к поверхности анода, что не могут этого сделать и практически все остаются в оксиде. Чтобы проверить это предположение, были получены АОП при плотностях тока от 0,5 А/дм² до 5 А/дм². Действительно с повышением плотности тока содержание структурных анионов в оксиде возрастает.

Все выше описанные зависимости получены на пленках, сформированных на постоянном токе. Развивая идею клатратного строения, провели серию опытов на переменном токе промышленной частоты при тех же плотностях тока. Оба электрода представляли собой алюминиевые пластинки. Предполагалось, что переменный ток не позволит анионам электролита концентрироваться у поверхности электродов: постоянная смена полярности будет отталкивать их и АОП получится без структурных анионов. Это подтвердили пленки из щавелевой кислоты: структурных анионов в них нет, а температура кристаллизации снизилась до 800 °С.

Пленки из серной кислоты повели себя немного иначе: структурные анионы все-таки вошли в пленки, но они потеряли роль стабилизатора структуры, и температура кристаллизации пленки снизилась до 820–860 °С. Не наполненная пленка набрала воды почти до насыщения и содержала ее 22–24 %. Наполнение пленок при 20 °С в течение 3-х суток и при 95 °С в течение 30 минут повлияла одинаково на содержание воды: ее оказалось около 27 %. Возможно АОА оказался в этом случае какой-то из промежуточных гидратных форм.

Получив такой эффект от вхождения воды, решили в момент анодирования в одну стадию и окрашивать анодную пленку. С этой целью в электролит вводили 2,5 % CuSO₄,

полагая, что в один полупериод, когда электрод работает как катод – ион меди будет осаждаться на электроде, а в другой полупериод осевшая медь не успеет полностью раствориться и останется в составе пленки. Так и получилось. Однако качество покрытия было не высоким и цвет не выразительным. Возможно, при специальном исследовании можно подобрать параметры процесса, состав электролита, при которых будут получаться пленки, удовлетворяющие потребностям.

По литературным данным добавки солей и олова благотворно влияют на качество покрытия, единичные опыты с такими электролитами мы провели, но качество покрытия не улучшилось, возможно, виной был ион СГ один из самых опасных активаторов коррозии.

Возникла идея проверить литературные данные по влиянию на коррозионные свойства АОА путем наполнения их в растворах сульфатов; CoSO₄, NiSO₄, MnSO₄. Действительно наполнение привело к повышению коррозионной стойкости, особенно в растворе сульфата никеля. В этом случае коррозионная стойкость повышалась в 10–15 раз. Такая высокая эффективность влияния раствора NiSO₄ позволяет рекомендовать использовать его в производстве.

Идея провести наполнение АОА в воде с одновременным наложением электрического тока положительного эффекта не дала, но был достигнут большой эффект при таком наполнении в водных растворах солей. В этом случае показатели коррозионной стойкости пленок становятся очень близкими вне зависимости от того, какой сульфат присутствовал в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты данного исследования показывают возможность формирования анодных пленок с теми или иными желаемыми свойствами, расширяют их ассортимент, как по химическому составу, так и по структурному. Экспериментальные данные работы позволяют наметить новые пути по получению и исследованию более широкого спектра анодных пленок, в частности в переменном токе, так же существует перспектива окрашивания образцов при анодировании в одну стадию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Компанеец, Е. Ю. Влияние условий наполнения анодного оксида алюминия на характер его

связи с водой. / Е. Ю. Компанеец, А. В. Вихарев // Защита металлов. – 1978. – № 4. – С. 441–444.

2. Вихарев, А. А. Исследования анодного оксида алюминия, полученного в щелочном электролите / А. А. Вихарев, А. В. Вихарев, Э. А. Вагина, Л. Ю. Макаренко // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47, № 7. – С. 75–78.

Вихарев А.А. – к.х.н., доцент кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический

университет им. И.И. Ползунова», e-mail: alvics2000@mail.ru.

Вихарев А.В. – к.т.н., профессор кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

Мурыгина И.Н. – к.т.н., ст. преподаватель кафедры «Химическая технология» ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», (3852)290846, e-mail: muin11@yandex.ru.