

На правах рукопису

ТИХА Людмила Станіславівна

**КІНЕТИКА АНОДНО-ІСКРОВОГО
ОКСИДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ ТА РОЗРОБКА
ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТЬ**

02.00.05 — електрохімія

А в т о р е ф е р а т

**дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук**

№ 28814

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Українському державному хіміко-технологічному університеті.

Наукові керівники: доктор хімічних наук, професор Черненко Володимир Іванович;
кандидат хімічних наук,
старший науковий співробітник
Сніжко Любов Олександрівна

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,
професор Костін Микола Олександрович;
кандидат хімічних наук,
доцент Величенко Олександр Борисович

Провідна установа: Український науково-дослідний інститут технології машинобудування

Захист відбудеться 9 грудня 1993 р. у 220 аудиторії о 10 годині на засіданні спеціалізованої ради Д 068.13.01 в Українському державному хіміко-технологічному університеті за адресою: 320640, ДСП, м. Дніпропетровськ - Б, пр. Гагаріна, 8.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Українського державного хіміко-технологічного університету

Автореферат розісланий 4 листопада 1993 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,
к.х.н., доцент

Молчанова Н.Р. Молчанова Н.Р.

ЛННБ України ім. В. Стефаніка



00802933 (P)

ЛННБ ім. В. Стефаніка

7B-28.511
-1-
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи.

Підвищення надійності та довговічності виробів з сплавів алюмінію неможливо без пошуку та впровадження нових захисних покриттів. Анодні плівки, що традиційно використовують для цього, часто бувають недостатньо стійкими та непридатні для експлуатації в умовах інтенсивного механічного зносу і корозійного впливу агресивних середовищ.

Значно покращити властивості анодних плівок можливо шляхом їх формування у режимі іскрового розряду. Покриття, що отримано таким чином, є велими стійкими до впливу корозійних агентів, мають підвищену зносо- та теплостійкість. Крім того, завдяки добрим електроізоляційним характеристикам можливе їх використання як діелектриків у радіоелектронній промисловості.

Властивості покриттів в значній мірі визначаються складом електроліту та режимом електролізу, цілеспрямованим вибір яких неможливий без чітких уявлень о характері процесів, що мають місце у ході анодно-іскрового анодування. За останні роки з'явилася значна кількість публікацій, які присвячені встановленню механізму анодно-іскрового формування оксидних покриттів, але єдиний погляд на природу цього складного багатостадійного процесу поки що не сформульований. Можливо це пов'язано з недостатньою вивченістю механізму виникнення та розвитку електричного пробоя, з чим пов'язане існування різних поглядів на локалізацію іскрових розрядів і на роль теплових процесів, що їх супроводжують.

В зв'язку з тим подальше поглиблення наших уявлень що до природи початкових стадій електричного пробоя оксидних плівок, вивчення характеру іскрових розрядів та впливу останніх на структуру та властивості анодно-іскрових покриттів є актуальним. Особливу важливість представляє розробка на теоретичній основі нових електролітів та режимів електролізу, які дають можливість отримувати анодно-іскрові покриття, що відповідають вимогам промисловості.

Робота виконувалась відповідно завданню 2.7.4.1.

Республіканської програми "Исследование и проектирование коррозионно-механической прочности конструкционных металлов и сплавов, разработка методов и технологических процессов их противокоррозионной защиты" (Постанова Президії АН УРСР від 18.01.79 р. та № 413 від 10.09.80 р.), фінансувалася госпдоговірними та держбюджетними темами 05.89.01.92, 05.92.02.90 "Усовершенствование стационарных и нестационарных электродных процессов с целью получения анодных и неметаллических покрытий которые обеспечивают эффективную защиту от коррозии и наводороживания" (Наказ МінВУЗУ УРСР № 132 від 18.05.89 р.), а також координується завданням 5.52.01/394-13 Програми ДКНТ 5.52.01 "Протикорозійний захист металофонду України".

Мета роботи. Вивчення ролі електронної провідності оксиду у процесі розвитку електронних лавин на передпробійних стадіях з використанням уявлень про діелектричну та напівпровідникову природу оксиду. Побудова зонних діаграм оксиду алюмінію. Отримання кількісних даних про інтенсивність іскріння та основних характеристик іскрових розрядів на стадії пробую. Розробка технології анодно-іскрового оксидування.

Наукова новина. Електрохімічні властивості системи Al/Al_2O_3 /електроліт розглянуто з точки зору напівпровідникової та діелектричної моделі. Визначено потенціал плоских зон системи Al/Al_2O_3 /електроліт, побудовано зонні діаграми.

Знайдено кінетичні параметри (густина струму обміну, коефіцієнт ударної іонізації) електродних реакцій, що протікають при оксидуванні алюмінію на передпробійній стадії, а також виявлена їх залежність від складу та концентрації електроліту.

Зафіксовано спектри гальванолюмінесценції Al/Al_2O_3 /електроду у різних електролітах.

Шляхом розрахунку мінімальної енергії електрону, яка необхідна для переходу у зону провідності, знайдено положення домішкових центрів у забороненій зоні оксиду

Розроблено та створено нову установку для реєстрації та лічення іскрових розрядів.

Вивчено змінення концентрації хімічних елементів на шліфах анодно-іскрових покриттів (АІП), сформованих у електролітах різного складу.

Практична цінність. Дослідження впливу форми струму та його

катодної складової на якість анодно-іскрових покриттів дозволило обрати оптимальні електричні режими формовки покриттів, що мають високі механічні, діелектричні та антикорозійні властивості.

Розроблено екологічно чисті некоштовні електроліти. Удосконалена методика визначення розвіючої здібності електролітів при анодно-іскровому електролізі.

Запропоновано технологію нанесення АІІ на ливарні сплави, які важко піддаються анодуванню.

Розроблено технічні умови та виготовлено промислового високовольтного джерела живлення, який не має аналогів. Створено виробничу ділянку для нанесення анодно-іскрових покриттів.

Знайдено нові області використання АІІ.

На захист вноситься:

- сукупність експериментальних результатів, які дозволяють встановити механізм переносу заряду у системі Al/Al_2O_3 /електроліт як поблизу від стаціонарного потенціалу, так і у широкому діапазоні напруг аж до електричного пробоя;

- метод побудування зонних діаграм анодного оксиду алюмінію;

- розвиток теорії походження первинних електронів;

- характер впливу складу електроліту та режиму електролізу на склад та структуру покриттів;

- результати впровадження розробленої технології у промислового виробництва.

Апробація роботи. Матеріали дисертації докладалися на науково-технічному семінарі "Современные технологии нанесения неметаллических неорганических покрытий", м. Москва, 1989 р.; нараді "Совершенствование технологии гальванических покрытий", м. Кіров, 1989 р.; науково-технічної регіональної конференції "Нестационарные электрохимические процессы", м. Барнаул, 1989 р.; Республіканської науково-технічної конференції "Теория и практика анодного окисления алюминия (АНОД-90)", м. Казань, 1990 р.; Всес. науково-практ. конф. "Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования", м. Барнаул, 1990 г.; зональної науково-технічної конф. "Современные проблемы коррозии и защиты металлов от коррозии в народном хозяйстве", м. Уфа, 1990 р.; XII Пермської конф. "Коррозия и защита металлов", м. Пермь, 1990 р.; Всес. конф. "Проблемы коррозии и защиты сплавов металлов и конструкций в морской среде", м. Владивосток, 1990 р.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 14 робіт (4 статті та 10 тезисів).

Структура та об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав, висновків та додатків. Робота викладена на 138 сторінках, у тому числі 38 рис. та 19 табл. У списку літератури приведено 114 робіт.

Перша глава дисертації являє собою літературний огляд, у якому розглянуто механізм переносу заряду у процесі росту оксидних плівок, теорія пробую оксидів, а також умови формування та основні технологічні засоби отримання анодно-іскрових покриттів. Приведені різні моделі іонного транспорту, внаслідок якого формується оксидні плівки. Разом з іонним струмом через оксид протікає електронний струм, внесок якого збільшується при зростанні напруги формування. Показані різні шляхи переходу електронів з електроліту до оксиду у передпробійній області, зроблена оцінка прискорюючої дії електричного поля, при якому енергія електронів стає достатньою для виникнення електронних лавин та гальванолюмінесценції.

При високій напруженості поля довжина електронної лавини досягає товщини плівки, тобто виникає електричний пробій. Разом з лавинним механізмом пробую дано критичний аналіз концепції, яка передбачає розвиток пробую у парогазових пузирях на границі оксид-електроліт ("концепція газового пузиря").

Систематизовані існуючі уявлення про вплив іскрових розрядів на структуру та склад оксидів, узагальнено дані про склад електролітів, що використовуються для анодно-іскрового оксидування. Зроблено оцінку впливу аніонної природи компонентів електроліту на зносостійкість, діелектричні та антикорозійні властивості.

У другій главі описані методики дослідження кінетики росту АОП, їх складу, структури та способів отримання.

Проведено порівнювальну кількісну оцінку двох модифікацій кулоностатичного методу: з генератором імпульсів та з конденсатором, що розряжається. Встановлено межі придатності останнього. Показано, що у випадку роботи у електролітах з відносно високим питомим опірм найбільш зручною та точною є модифікація з генератором імпульсів.

Описано експериментальне устаткування для досліджень

спектрів гальванолюмінесценції та спектрів випромінювання анодних плівок в області передпробних напруг. Найбільш корисну інформацію дають спектрографічні та фотоелектричні методи.

Розроблено нову установку для обліку та реєстрації кількості іскрових розрядів.

Для визначення розсіювальної здатності електролітів анодно-іскрового оксидування розроблено спеціального анодного блоку для клітини Молера.

Створено нову лабораторну установку, яка вміщує джерело живлення електролітичних ван ТОР-І, електролізер з охолодженням та відповідним обладнанням.

Елементний склад покриттів визначали методами рентгеноспектрального електроннозондового мікроаналізу на установках MAP-2 та MAP-4, а також лазерною маспектрометрією на ЕМАД-2. Рельєф поверхні, а також зріз покриттів вивчали за допомогою растрових електронних мікроскопів РЕМ-200 та стерео ан S4-10. Останній мав пристрій Link-System-290, що призначався для реєстрації спектрів вторинного рентгенівського випромінювання елементів. Це обладнання давало можливість встановити наявність будь-якого елемента при його дискретному розподіленні у різних місцях оксидного шару.

Вивчення поверхні проводили електронно-мікроскопічним методом реплік. Фазовий склад досліджували за допомогою установки УРС-ББ для рентгеноструктурового аналізу. Мікротвердість покриттів вимірювали на шліфах зразків за допомогою ПМТ-3. Шорсткість покриттів досліджували профілографом-профілометром 252 на довжині траси 6 мм з обох сторін зразку. Наскрізню пористість облічували у полі оптичного мікроскопу за плямами контактної міді після розтравлення плівки. Порівнянні вишугування на знос проводили на установці СМЦ-2 за схемою диск-колодка. Випробування на корозію здійснювали за ГОСТ 20.57.406-81 у атмосфері соляного туману (час витримки 10 діб.) та у середовищі підвищеної вологості повітря (50 діб). Електроізоляційні властивості визначали на установці УПУ-10.

КІНЕТИКА ЕЛЕКТРОННИХ ПЕРЕХОДІВ НА МЕТАЛОКСИДНОМУ Al/Al_2O_3 -ЕЛЕКТРОДІ.

За допомогою кулоностатичного методу з відомого рівняння що до малих відхилень потенціалу електроду від рівноважного

знаходили ємність електроду та густину струму обміну:

$$\ln \Delta U = \ln(q_m / C) + (zF i_m / RT C) t, \quad (1)$$

де $q_m = i_m t_m$ - заряд, набутий електродом при поляризації його імпульсом струму, час дії якого $t_m \ll RT C / (zF i_m)$.

Значення густини струму обміну (електронний струм інжекції) та ємності Al/Al_2O_3 - електроду приведені в таблиці 1.

Величина енергії активації, що знайдена з нахилу прямої $\ln i_m - 1/T$, складає 0,478 еВ (46480 Дж/моль).

Таблиця 1.

Кінетичні параметри Al/Al_2O_3 - електродів, які сформовано при різних напругах

№ п/п	Електроліт	Напруга формовки, В	Товщина плівки, мкм	Ємність, $\Phi/м^2 \times 10^9$	Струм обміну $A/м^2 \times 10^{-5}$
1	Na_2SiO_3	30	0,1	5,6	7,8
2	Na_2SiO_3	150	0,4	1,5	10,04
3	Na_2CO_3	110	0,4	1,57	5,4

Залежності ємності як функції потенціалу анодного оксиду алюмінію розглянуто з точки зору двох моделей: напівпровідникової та діелектричної, які описуються відомим рівнянням Мотта-Шотткі

$$1/C^2 = 1/C_N^2 - (2/e\epsilon_0 N_d) (U_{FB} + kT/e) + (2/e\epsilon_0 N_d) U \quad (2)$$

та співвідношенням

$$1/C = (U - U_0) / (q_{mo} + K). \quad (3)$$

Тут U_{FB} - потенціал плоских зон, N_d - концентрація донорів, q_{mo} - поверховий заряд на границі оксид-метал, K - об'ємний заряд у оксиді.

Результати обробки експериментальних C, U - залежностей згідно з рівняннями 2 і 3 приведені на рис.1 а і б. У області негативних та невеликих позитивних потенціалів ємнісні залежності краще описуються співвідношенням Мотта-Шотткі, а у області позитивних - рівнянням 3. Таким чином, Al_2O_3 , який у кристалевому стані є типовим діелектриком, у формі анодного оксида набуває деяких властивостей широкозонного напівпровідника. Тому при з'ясуванні механізму електронних переходів ми використовували дані, що були обчислені за допомогою обох рівнянь (табл.2). Відповідні зонні діаграми показані на рис. 2.

Швидкість встановлення електричної рівноваги у системі Al/Al_2O_3 /електроліт визначає бар'єр на границі оксид-електроліт, висота якого (2,4 зВ) значно перевищує знайдену експериментально енергію активації. Це робить реакцію електронного переходу за бар'єрним механізмом малоюмовірною. У той же час незначна товщина бар'єру, яка дорівнює товщині шару Дебая, дає змогу припустити, що електронна рівновага між електролітом та оксидом встановлюється за рахунок тунель-ефекту, який реалізується шляхом переходу з електроліту до зони провідності оксиду з наступним бар'єрним переходом в метал. Цей шлях вказано на зонній діаграмі стрілкою.

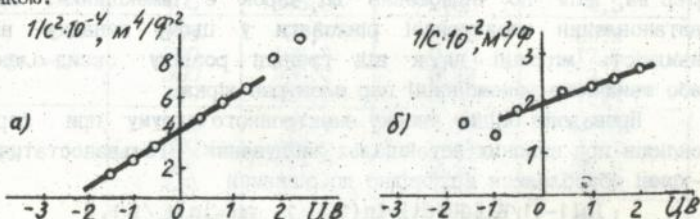


Рис.1. Смісні залежності, збудовані за рівняннями 2 (а) та 3 (б). Оксид алюмінію сформовано у розчині силкату натрію.

Параметри оксидних плівок, що сформовані при різних напругах (табл.1).

Таблиця 2.

N П/П	U_0 , В	U_{fb} , В	$N_d \times 10^{-23}$, м ⁻³	$L \times 10^6$, м	$(q_{m_0} + K) \times 10^4$, Кл/м ²	q_{ox}/q_0^2 , Кл/м ²	$K \times 10^4$, Кл/м ²	q_{ox}/K , %
I	-4,6	-2,45	99,0	0,33	200	5,23	195	2,6
3	-2,8	-1,8	7,7	1,18	64,5	1,45	64,5	2,25

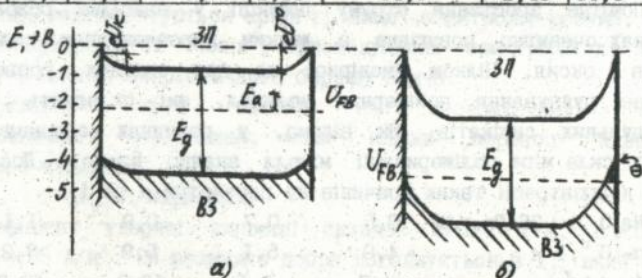


Рис.2. Зонні діаграми анодного оксиду алюмінію.

Обчислена ймовірність тунелювання складає 0,048. Величина

енергетичного бар'єру $eU_c = 0,5$ еВ сумірна із знайденою експериментальною енергією активації.

При потенціалах, які перевищують 1 В, відбувається повне виснаження шару Дебая за електронами. Він починає поводити себе як ізолятор, тому саме при $U > 1,5$ В має силу діелектрична модель. При ще більших потенціалах рівень Фермі розташований нижче краю валентної зони і до пограничного з електролітом шару оксиду мігрують дірки. Електронна рівновага у системі встановлюється у результаті рекомбінації електронів та дірок на границі оксид-електроліт. Генерація дірок йде на границі метал-оксид, бар'єр на якій по відношенню до дірок є інжекційним. Швидкість встановлення електронної рівноваги у цьому випадку визначає швидкість міграції дірок від границі розділу оксид-електроліт, або швидкістю рекомбінації пар електрон-дірка.

Проведено оцінку внеску електронного струму при формуванні оксидів при високих потенціалах анодування. Гальваностатичні U, t -криві оброблялися відповідно до рівняння

$$\ln[1 - (1/KI_0)(dU/dt)] = \ln(i_0/i_1) + \alpha aU = \ln(i_0/i_1), \quad (4)$$

де $a = 1/E$, $K = ME/zF\rho = (1/i_1)(dU/dt)_{U=0}$ (5)

Тут α - коефіцієнт ударної іонізації, i_1, i_0, i_0, i_0 - густина струмів формування, іонного, електронного, та струму інжекції при нульовій напруженості поля відповідно, K -постійна анодування.

Напівширина бар'єра a , яку обчислено з нахилу прямої $\ln i_1 - E$, складає $1,6 \cdot 10^{-10}$ м. Ця величина добре погоджується з літературними даними.

Результати обчислення кінетичних параметрів при анодуванні алюмінія у тримодульному силкаті натрію зведено у табл.3.

Помітне зростання струму інжекції у найбільш розбавлених розчинах очевидно пов'язане з легким впровадженням силкатних аніонів у оксид. Цілком ймовірно, що при сильних розведеннях виникає руйнування полімерних молекул, які складають основу тримодульних силкатів. Як відомо, у розчинах одномодульного рідкого скла міра полімеризації міцелл значно нижча. Досліджено вплив концентрації таких розчинів на параметри α та i_0 :

$Na_2O \times 3SiO_2, г/л$	0,5	0,7	0,9	1,1
$\alpha \cdot 10^{-6}, I/м$	4,0	5,1	5,8	7,2
$i, A/м^2$	4,3	6,1	12,3	13,3

На основі аналізу результатів експериментів, проведених у

тримодульному та одномодульному розчинах силікату натрію зроблено висновки про значний вплив будови останніх на швидкість реакції електронного переносу. Зростання струму інжекції при переході від тримодульного до одномодульного силікату пов'язане з монотрною

Таблиця 3.
Параметри іонного та електронного процесів переносу заряду при рості оксидів у розчині тримодульного силікату натрію

Концентрація електроліту, г/л	$i_1, \text{A/m}^2$	$i_2, \text{A/m}^2$	$i_0, \text{A/m}^2$	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{I/m}$
0,5	100	99,0	0,15	10,7
	200	198,0	0,43	7,5
	300	297,3	1,00	5,8
	400	395,6	2,00	4,5
5	100	98,7	0,08	29,2
	200	196,6	0,20	17,5
	300	296,0	0,49	13,3
	400	385,0	0,89	10,4
15	100	97,4	0,09	37,3
	200	198,0	0,24	33,1
	300	297,0	0,48	27,9
	400	396,4	0,79	24,8
30	100	99,0	0,09	44,1
	200	199,0	0,26	41,1
	300	299,0	0,42	34,7
	400	399,0	0,96	29,2
90	100	99,0	0,08	65,2
	200	197,9	0,25	59,4
	300	297,6	0,56	50,1
	400	396,9	0,99	44,8

будовою їхніх розчинів. Завдяки своїм відносно невеликим розмірам аніони SiO_3^{2-} , які є основою розчинів одномодульних силікатів, входять у оксид без стеричних утруднень. Крім того, ця закономірність може бути пов'язана із зміненою кількістю електронів, які інjektуються крізь границю електроліт-розчин, оскільки концентрація OH^- іонів у одномодульних електролітах значно вище, а висота енергетичного бар'єру нижче.

Визначено струм витоку на завершуючому етапі вольтастатичного анодування, коли іонний перенос здається зневажливо малим:

$$i_{\text{UT}} = i_0 \exp(\alpha n e U), \quad (6)$$

Коефіцієнт ударної іонізації складає $2 \cdot 10^{-5} \text{ I/m}$, а струм інжекції $0,05 \text{ A/m}^2$. Ця величина добре погоджується з i_0 , який був виміряний в ідентичних умовах анодування у гальваностатичному режимі.

При великих напруженнях поля спостерігається гальванолюмінесценція, яку характеризує суцільний спектр. Середня енергія електронів, яка відповідає максимуму спектральної області ($\lambda=500-600$ нм), складає, за рівнянням $E=hc/\lambda$, 2,0 - 2,48 еВ. Червона границя спектру ($\lambda=800$ нм) відповідає енергії 1,6 еВ, що помітно менше за ширину забороненої зони Al_2O_3 (3,58 еВ). Це дає змогу припустити, що центрами випромінювання служать локальні рівні, які утворюють домішкові атоми у забороненій зоні оксиду.

Коли довжина електронної лавини стає сумірною з товщиною півки, настає її пробій. Люмінесценція змінюється окремими іскрами, які швидко рухаються по поверхні півки. За положенням спектральних ліній було визначено випромінюючі елементи. Шляхом порівняння інтенсивності випромінювання атомів натрію, алюмінію та кисню (кремнію) у ході електролізу визначена ямовірна локалізація випромінюючих атомів.

Встановлена залежність кількості іскрових розрядів від концентрації електроліту та часу електролізу. Показано, що загальна кількість іскр з концентрацією зростає аж до 30 г/л, а потім зменшується, що пов'язано із структурними змінами у півці.

ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ УТВОРЕННЯ АНОДНО-ІСКРОВИХ ПОКРИТЬ

Вибір оптимального складу електролітів було зроблено у результаті тривалих випробувань різних розчинів на основі технічного рідкого скла (модуль 2,5-3, щільність 1,45-1,5 г/см³).

Найкращі властивості мали покриття з електролітів

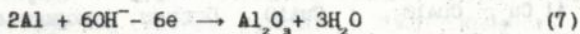
- | | |
|----------------------------------|---|
| 1. Рідке скло - 5 г/л. | 3. Рідке скло - 2 г/л, |
| 2. Рідке скло - 5 г/л, | $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ - 2 г/л, КОН - 2 г/л, |
| $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ - 1 г/л. | $NaAlO_2$ - 2 г/л, |

Обчислена у роботі розсіювальна здібність електролітів на основі рідкого скла складає 60-75%.

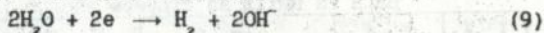
З метою виявлення оптимальних умов що до зміннострумового режиму, а також встановлення механізму впливу катодної складової на процеси росту АП, досліджено електроліз змінним струмом, струмом однапівперіодного випрямлення, а також асиметричним синусоїдальним струмом.

При електролізі струмом однапівперіодного випрямлення фактична маса оксидного покриття із зростанням амплітуди імпульсів збільшується (табл. 4). При електролізі синусоїдним струмом також

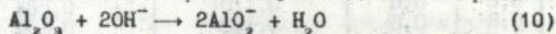
спостерігається зростання маси оксиду по мірі збільшення амплітуди, незважаючи на те, що середнє значення цього струму за період дорівнює нулю. Останнє пов'язане з уніполярною провідністю оксидної плівки. У анодний напівперіод відбувається формування Al_2O_3 з паралельним виділенням кисню, а у катодний - відновлення води з утворенням водню. Таким чином у анодний напівперіод ідуть реакції:



Під час дії катодних імпульсів, коли весь струм через оксид є електронний, відбувається відновлення води:



Разом з цим можливо хімічне розчинення плівки компонентами розчину, яке особливо інтенсивно протікає у катодні напівперіоди:



Вихід за струмом (таблиця 1), обчислювали за формулою:

$$\eta = (m_{\phi} z F) / (I_a t M_{Al_2O_3}) \quad (11)$$

Як видно з таблиці, зростання амплітуди струму однапівперіодного випрямлення викликає закономірне зниження вихід за струмом. Це пояснюється збільшенням частини електронного струму з ростом напруги формування, тобто і внеску у сумарний струм реакції (8).

Цікаво, що при використанні синусоїдного струму вихід за струмом стає вище, ніж, наприклад, при однапівперіодному випрямленні. Це, очевидно, пов'язано з ефектами фарадеевського випрямлення, у результаті якого анодна складова струму у середньому стає більше катодної. Але вплив цього ефекту не дуже великий.

У режимі однапівперіодного випрямлення шорсткість анодно-іскрових покриттів з густиною струму і концентрацією електроліту зростає. При накладенні катодної складової поверхня осадків згладжується.

У режимі однапівперіодного випрямлення при густинах струму від 500 до 1500 А/дм² пористість у найбільш розбавленому електроліті (5 г/л силкату натрію) складає 200-400 пор/см², а у найбільш концентрованому розчині (50 г/л) - 5-15 пор/см². При електролізі асиметричним синусоїдним струмом ці значення

складають відповідно 150 та 25 пор/см². Покриття, сформовані на змінному струмі у більш концентрованих розчинах, пор не мають.

Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено, що фазовий склад покриття визначається типом електроліту, сплаву, а також часом електролізу. Основу покриття, сформованих у рідкому склі за 1 годину ($\delta = 40$ мкм), складають α -, β - Al_2O_3 , Na_5AlO_4 , $NaAlO_2$. У невеличкі кількості присутні η - Al_2O_3 , $NaAlO_2$, а також Al_2Mg_3 , Al_4Cu_6 , $CuAlO_2$, і $CuAlO_4$. Останні утворюються в результаті взаємодії з легуючими компонентами сплаву. При зростанні часу електролізу до двох годин ($\delta=100$ мкм) вміст η - Al_2O_3

Таблиця 4.

Вага та вихід за струмом анодно-іскрових покриттів

I_a, A	I_k, A	$\Delta m_{\text{ф}}, г$	$\Delta m_T, г$	$\eta = \Delta m_{\text{ф}} / \Delta m_T$
0,4	0,4	0,070	0,176	0,39
0,6	0,6	0,116	0,264	0,44
0,8	0,8	0,168	0,352	0,48
1,0	1,0	0,238	0,439	0,54
1,2	1,2	0,350	0,527	0,66
0,2	0	0,041	0,088	0,46
0,4	0	0,057	0,176	0,32
0,6	0	0,098	0,264	0,37
0,8	0	0,130	0,352	0,37
1,0	0	0,150	0,439	0,34
1,2	0	0,189	0,527	0,36
0,8	0,2	0,110	0,352	0,31
0,8	0,4	0,170	- -	0,48
0,8	0,6	0,180	- -	0,51
0,8	1,0	0,198	- -	0,56
1,0	0,2	0,167	0,439	0,38
1,0	0,6	0,235	- -	0,53
1,0	0,8	0,224	- -	0,51
1,0	1,2	0,240	- -	0,54
1,2	0,2	0,192	0,527	0,36
1,2	0,4	0,250	- -	0,47
1,2	0,8	0,310	- -	0,64
1,2	1,0	0,350	- -	0,66
1,2	1,4	0,360	- -	0,68

істотно збільшується і складає основу оксидної плівки. Зміна фазового складу покриття відбувається, очевидно, під дією теплоти іскрових розрядів, інтенсивність яких з ростом товщини зростає.

Максимальний вміст алюмінію у плівці фіксується на границі розділу покриття-метал. По мірі віддалення від неї концентрація алюмінію падає і складає у середньому близько 40%, що примірно відповідає стехіометричному складу оксиду алюмінію. Більш зовнішньої поверхні осадку кількість алюмінію мінімальна.

Концентрація кремнію у покритті не перевищує 5%. Він засереджен переважно на границі оксид-підкладка. Це, очевидно, пов'язано з утворенням на початковій стадії електролізу алюмосилікатів, що виникають у результаті взаємодії адсорбованих на поверхні молекул силікату натрію з оксидами алюмінію.

Оксидні плівки, сформовані у розчині вольфрамату натрію, містять вельми значну кількість вольфраму (до 80%). Він засереджується у середній частині плівки. Його кількість зменшується в напрямку обох границь розділу. Можна зробити припущення про ймовірність утворення різних модифікацій оксиду вольфраму, які входять до складу оксидної плівки.

В покриттях, сформованих з молібдатних розчинів, знайдено включення молібдена, загальна кількість якого не перевищує 0,3%.

Товщина покриття складає 30-70 мкм. Покриття мають двошарову структуру. Після відділення поверхового м'якого шару виявляється дуже гладка поверхня. Твердість бар'єрного шару, який контактує з металом, у 2 рази вища за твердість зовнішнього шару і складає 1500-1660 кг/мм². Анодно-іскрові покриття переважають за твердістю традиційні анодні та емаль-плівки у 2-3 рази.

Порівнювальні випробування на знос анодних та анодно-іскрових покриттів дозволили зробити висновок про те, що останні мають значно вищу зносостійкість. Крім того, вони проявляють кращі захисні властивості у агресивних середовищах.

Пробивна напруга АІП ($\delta = 20-50$ мкм) складає 700-1200 В, що дає змогу використовувати їх як електроізоляцію у радіоелектронних приладах. Показано, що сплави алюмінію з АІП не поступаються за своїми тепловими характеристиками стандартним прокладкам на основі берилію.

Сформульовані основні вимоги до виготовлення промислового зразку джерела живлення, за якими його було спроектовано у Санкт-Петербурзі на НПО "Авангард" та виготовлено Бістровським електротехнічним заводом. Введено у експлуатацію ділянку анодно-іскрового оксидування на Санкт-Петербурзькому заводі "Радиоприбор". Промислова партія зразків з АІП, що були нанесені на ділянці, витримала різноманітні випробування на корозію. Це дало змогу замінити базову технологію Ан.Окс.Хром. на розроблений та запропонований нами процес.

ВИСНОВКИ

1. Проведена порівнянна кількісна оцінка двох модифікацій кулоностатичного методу з генератором імпульсів та з конденсатором, що розряжається. Встановлено межі їх застосування. Показано, що у разі роботи в електролітах з відносно високим питомим опірм найбільш зручною та точною є модифікація з генератором імпульсів.

2. Знайдено кінетичні параметри реакції електронного переносу поблизу стаціонарного потенціалу у системі алюмінію/оксид алюмінію/електроліт. Ємність, густину струму обміну та енергію активації, що обчислені з результатів кулоностатичних вимірювань, складають відповідно $(1,5-5,6) \cdot 10^{-3}$ Ф/м²; $(5,4-10) \cdot 10^{-5}$ А/м²; 0,478 еВ.

3. Дослідження залежності ємності металоксидного електроду алюмінію/оксид алюмінію/електроліт від потенціалу дало змогу стверджувати, що у області негативних та невеликих позитивних потенціалів (-3 - 1 В) анодний оксид має властивості напівпровідника з n-провідністю. У області більш високих потенціалів (1-3 В) поведінка електроду краще підпорядковується діелектричної моделі.

4. Обробка даних ємнісних вимірювань у координатах Мотта-Шотткі дозволила вперше знайти потенціал плоских зон (положення рівня Фермі) та збудувати зонні діаграми анодного оксиду алюмінію. На основі аналізу останніх встановлено, що при невеликих відхиленнях потенціалу від стаціонарного електронна рівноважність у системі Al/Al₂O₃/електроліт є результатом тунелювання електронів з електроліту у зону провідності оксиду. При потенціалах вищих за 1 В рівень Фермі виявляється нижче краю валентної зони, завдяки чому електронна рівновага у системі встановлюється у результаті взаємодії електронів та дірок на границі оксид-електроліт і визначається швидкістю рекомбінації пар електрон-дірка.

5. При великих позитивних потенціалах (>100 В) виникають електронні лавини, первинні електрони яких генеруються у результаті їх тунелювання з домішкових рівней у зону провідності. На основі аналізу спектрів гальваноломінесценції встановлено, що останні знаходяться нижче дна зони провідності приблизно на 1,6 еВ.

6. Визначено напівширину енергетичного бар'єру, густину струму інжекції та коефіцієнт ударної іонізації. Величина останнього залежить від складу та концентрації електроліту і може складати $(5-50) \cdot 10^3$ л/м. Дана оцінка впливу будови силкатних іонів на швидкість реакції електронного переносу. Показано, що у розчинах одномодульного силкату натрія, які складаються з мономерів, струм інжекції приблизно на два порядки більше, ніж у розчині тримодульного силкату, який має схильність до полімерізації.

7. Показано, що іскрові розряди сприяють переходу низькотемпературних модифікації оксиду алюмінію у високотемпературні. Крім того, теплова дія іскрових розрядів стимулює утворення невеликої кількості алумосилкатів різноманітного складу, у результаті чого фізико-механічні властивості анодно-іскрових покриттів покращуються.

8. Розроблені електроліти та режими електролізу для отримання анодно-іскрових покриттів, які мають високі діелектричні, механічні, антикорозійні властивості. Знайдені нові області використання АПП.

9. Виготовлено приміслювий зразок джерела живлення. Введено в експлуатацію ділянку 'анодно-іскрового оксидування' на Санкт-Петербурзькому заводі "Радиоприбор".

Основний зміст дисертації викладено у таких публікаціях:

1. Черненко В.И., Тихая Л.С. Кулоностатический метод и учет омического сопротивления электролита // Укр. хим. журнал. - 1989. - Т. 65. - № 12. - С. 1292-1295.

2. Снежко Л.А., Тихая Л.С., Удовенко Ю.Э., Черненко В.И. Анодно-искровое осаждение силикатов на переменном токе // Защита металлов. - 1991. - Т. 27. - № 3. - С. 425-430.

3. Снежко Л.А., Тихая Л.С. Электронная проводимость оксидов в процессе их анодного роста // Электрохимия. - 1993. - Т. 29. - № 2. - С. 286-288.

4. Снежко Л.А., Папанова И.И., Тихая Л.С., Черненко В.И. Рост оксида алюминия в растворах силиката натрия в области предпробных напряжений // Защита металлов. - 1990. - Т. 26. - № 6. - С. 996-1002.

5. Снежко Л.А., Удовенко Ю.Э., Тихая Л.С. Свойства анодных искровых покрытий, сформированных на сплавах алюминия из щелочных

электролитов //Науч.-тех. семинар "Современные технологии нанесения неметаллических покрытия", Москва, 15-16 мая 1989 г. - М.: Химия, 1989. - С.93-96.

6.Снежко Л.А., Тихая Л.С.; Удовенко Ю.Э., Черненко В.И. Нестационарные методы нанесения покрытия анодно-искровым электролизом //Тез. докл. научно-техн. региональной конф. "Нестационарные электрохимические процессы", Барнаул, сентябрь 1989 г. - Барнаул: Изд-во Алтайского политехн. ин-та. - 1989. - С.100-101.

7.Тихая Л.С., Снежко Л.А., Дуюнов В.Н. Антикоррозионные свойства анодно-искровых покрытия на алюминии //Тез. докл. Всес. конф. "Проблемы коррозии и защиты сплавов металлов и конструкций в морской среде", Владивосток, 18-20 сентября 1991 г. - Владивосток. - 1991. - С.122.

8.Удовенко Ю.Э., Снежко Л.А., Тихая Л.С. Прогрессивная технология получения неметаллических покрытия //Тез. докл. к Совещанию "Совершенствованию технологии гальванических покрытия", Киров, октябрь 1989 г. - Киров. - 1989. - С.58-59.

9. Черненко В.И., Снежко Л.А., Тихая Л.С. Исследование защитных свойств анодных пленок кулоностатическим методом //Тез. докл. Всес. конф. "Проблемы коррозии и защиты сплавов металлов и конструкций в морской среде", Владивосток, 18-20 сентября 1991 г. - Владивосток. - 1991. - С.117.

10.Снежко Л.А., Тихая Л.С., Черненко В.И. Применение кулоно-статического метода для исследования кинетики переходных процессов в оксидах //Тез. докл. Всес. научно- практ. конф. "Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования, Барнаул, 10-13 сентября 1990 г. - Барнаул: Изд-во Алтайского политехн. ин-та, 1990 г. - 1990. - С. 48.

11.Снежко Л.А., Тихая Л.С. Об источниках электронов в оксидах при гальваностатическом анодировании металлов //Тез. докл. Всес. научно- практ. конф. "Теория и практика электрохимических процессов и экологические аспекты их использования, Барнаул, 10-13 сентября 1990 г. - Барнаул: Изд-во Алтайского политехн. ин-та, 1990 г. - 1990. - С. 135.

12.Снежко Л.А., Тихая Л.С., Черненко В.И. Электронная проводимость оксидов при высоких потенциалах //Матер-лы респ. научно-технической конф. "Теория и практика анодного окисления алюминия "АНОД-90", Казань, 11-12 октября 1990 г. - Казань: Изд-во КАИ, 1990 г. - Ч.II. - С. 70-72.

13. Снежко Л.А., Тихая Л.С. Получение коррозионностойких покрытий на алюминии анодно-искровым методом // Тез. зональной научно-технической конф. "Современные проблемы коррозии и защиты металлов от коррозии в народном хозяйстве", Уфа, II-III сентября 1990 г. - Уфа. - 1990. - С. 92.

14. Снежко Л.А., Зинина Н.П., Тихая Л.С., Черненко В.И., Исследование защитных свойств анодно-искровых покрытий на сплавах алюминия // Тез. докл. XII Пермской конф. "Коррозия и защита металлов", Пермь, октябрь 1990 г. - Пермь. - 1990. - С. 139.



КІНЕТИКА АНОДНО-ІСКРОВОГО ОКСИДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ
ОТРИМАННЯ ЗАХИСТНИХ ПОКРИТЬ

Відповідальний за випуск Молчанова Н.Р.
Підписано до друку 12.10.93. Формат 60x84/1/16. Папір друкарський.
Офсетний друк. Умовн. друк. арк. 0,93. Умовн. фарб. відб. 0,93. Тираж 70.
Замовлення № 6818. Замовлене.
Видавничо-поліграфічне орендне підприємство "Дніпро".
ВПОП "Дніпро" 320070, м. Дніпропетровськ, вул. Серова, 7.

AB28814

AB 28.814

[Faint, illegible text, possibly bleed-through from the reverse side of the page]