

УДК 669.715/621.794.61

Т. Б. Янко, канд. техн. наук В. О. Скачков

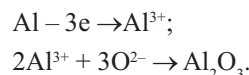
Державна інженерна академія, м. Запоріжжя

## АНАЛІЗ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВАХ

*Проведено аналіз літературних витоків з анодування алюмінію та його сплавів. Розглянуто теорії утворення анодної плівки, а також фактори, що впливають на її ріст. Розглянуто вплив легувальних компонентів алюмінієвих сплавів на процес анодування та товщину анодної плівки.*

### 1 Теорії утворення анодного оксиду

На основі даних електронної мікроскопії [1] встановлено, що анодні оксиди складаються з двох шарів: щільного тонкого – бар'єрного, що прилягає до металу, та зовнішнього пористого сильно гідратованого шару значної товщини (100 мкм та більше). На цій основі були створені так звані фізико-геометричні уяви (рис. 1) про ідеальну модель анодної плівки [2]. Згідно з вищезазначеними припущеннями, зростання анодної плівки зводиться до росту бар'єрного шару і для алюмінію може бути зазначено як



Внаслідок взаємної дифузії іонів  $\text{Al}^{3+}$  та  $\text{O}^{2-}$  під плівкою утворюється новий шар  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Утворена плівка взаємодіє з електролітом і частково розчинюється. При цьому враховується, що на металі спочатку утворюється безпористий бар'єрний оксидний шар. Його початком слугують лінзоподібні мікроосередки, що зростаються в процесі окислення металу в суцільний шар

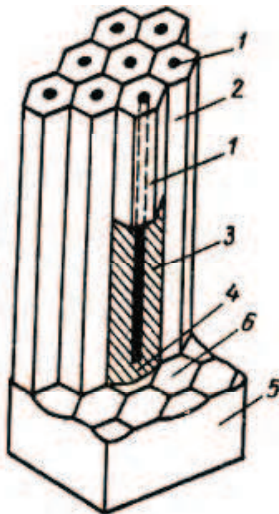


Рис. 1. Схема моделі потовщених анодних плівок:

1 – пора; 2 – окисний осередок; 3 – стінка окисного осередку; 4 – безпористий анодний шар; 5 – відбитки основи окисного осередку; 6 – алюміній

окси. Анодний окис являє собою щільно упаковані осередки, які спрямовані перпендикулярно до поверхні металу й рівнобіжно одне до одного. Пори виникають в центрі осередку у вигляді циліндричних каналів. Їх основою є безпористий бар'єрний шар (рис. 1). Зростання анодного оксиду відбувається під бар'єрним шаром за рахунок подовження пори осередку від підтравлювальної дії електроліту. Напівсферична форма дна осередку, що зростає при цьому зберігається.

Фізико-геометрична модель не враховує: зв'язок між складом і структурою бар'єрного та пористого шару, хімічних реакцій під бар'єрним шаром; у ній незрозумілий механізм перетворення суцільного бар'єрного шару в закономірно перетворений пористий і т.д. Ці недоліки не були зняті і спробою ввести уяву про додатковий перехідний (або псевдобар'єрний) шар, про його неоднорідний склад [2].

Застосування нових методів аналізу дозволило виявити складність сполуки оксиду. Зокрема, було встановлено [3], що до складу оксиду входить значна кількість аніонів електроліту. З урахуванням цих даних була розроблена колоїдно-електрохімічна теорія, що розглядає фазові (товщиною більше 1 мкм) анодні оксиди як колоїдні утворення специфічної (орієнтованої) структури й властивостей, а також показує вплив на них аніонів електроліту (рис. 2). За цією теорією анодний оксид являє собою орієнтований електричним полем гелю оксиду металу. Частилки гелю розташовані перпендикулярно до поверхні металу. Пори розташовуються між волокнистими частками оксиду й заповнені електролітом. Аніони електроліту адсорбують на зовнішній поверхні міцел орієнтованого гелю, доповнюють ним необхідну для гідратації воду й перешкоджають злиттю часток у суцільний безпористий шар. Природно, що ступінь «оводненості» часток гелю й кількість аніонів у ньому залежать від умов експерименту, природи електроліту й металу. У результаті електрохімічних реакцій окислювання на аноді виникають зародкові частки оксиду алюмінію, названі мононами.

Одночасно під плівкою оксиду виникає електродекристалізація металу (вихід іонів з решітки  $\text{Al}^{3+} \times 3e \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$ ). Цей процес протікає інтенсивно на активних ділянках поверхні (мікроступні, грані кристалітів

і т.п.). Зустріч іонів металу з іонами окислювача, що дифундують до анода, приводить до утворення оксиду, наприклад, за рівнянням:

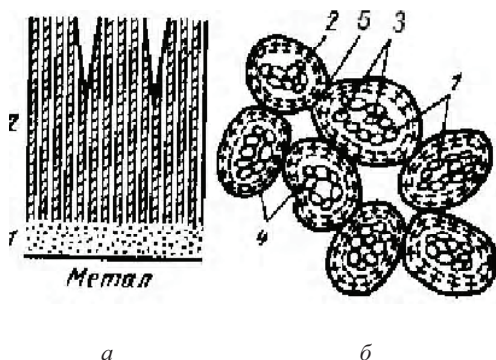
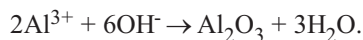


Рис. 2. Спрощена схема будови анодного оксиду алюмінію:

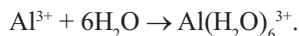
*a* – наявність двох шарів у оксиді

1 – бар'єрного (мононого); 2 – зовнішнього пористого (частокіл міцел з мікро- та макропорами);

*b* – вид зверху

1 – монони; 2 – поліони; 3 – субмікропори (поміж точок дотику моноіонів); 4 – міцели, що складають окис; 5 – мікропори (поміж міцел, що торкаються)

Гідратуючись, частина іонів металу прориває фронт зростаючих часток оксиду й переходить в електроліт:



Інша частина витрачається на утворення багатоядерних гідроксо- і оксокомплексів з координаційним числом «шість». Такий процес завершується утворенням паличкоподібних часток колоїдного ступеня дисперсності (у перетині). Виникають частки поліалюмодіаланів, тобто частки полімеру гідрооксиду алюмінію, у якому проявляються водневі зв'язки й зв'язки через ол-групи (ОН-групи).

Розглянуті процеси протікають безпосередньо в поверхні металу, «під плівкою», через яку проникають аніони електроліту й сорбуються на зростаючих (без відриву в електроліт) частках. Заряджені частки (паличкоподібні, волокнисті міцели) орієнтуються електричним полем по нормалі до поверхні металу.

Негативні заряди міцел, що адсорбували аніони електроліту, перешкоджають їхньому злиттю в суцільний поверхневий шар полімеру. Колоїдно-електрохімічна теорія набула порівняно широкого поширення, але й вона не пояснює деякі особливості росту й будови оксиду (наприклад, неясні причини світіння анода при анодній поляризації, швидкій полімеризації фазового оксиду, орієнтації полііонів нормально до поверхні металу, тріщиноутворення оксиду й т.д.).

Велика подібність кінетичних характеристик окислювання й електрофізичних параметрів оксидів уже давно порушує питання про єдиний механізм для всіх способів окислювання. Викладеним вимогам повною мірою відповідає тільки плазмена теорія окислювання [4].

Згідно з цією теорією бар'єрний шар постійного типу, як це зазвичай розуміють, не існує. Схема утворення анодного оксиду наведена на рис. 3. Теорія припускає наявність у процесі анодної поляризації прилягаючого до металу й дуже тонкого шару, що перебуває під оксидною плівкою, плазми. У цьому випадку під дією електричного поля, аніонів електроліту й води виростають частки орієнтованого гелю. Розташований під анодним оксидом, плазменний шар обумовлює рівне (без мікропробіів) світіння анода, а при вимиканні струму він перетворюється в суцільний бар'єрний шар (рис. 3, III стадія). Зростання часток у висоту походить із низькотемпературної плазми, яка безупинно обновляється, що силою електричного поля виштовхує із себе потоки іонів  $\text{Al}^{3+}$  і доповнює їхню втрату за рахунок решітки металу.

Основні положення, що підкреслюють плазмену природу світіння, зводяться до наступного. Вид кривої яскравість – формуюча напруга при анодуванні аналогічній залежності яскравість – прикладена напруга для тліючого розряду постійного струму. При анодуванні чітко відзначається напруга виникнення світіння (своєрідний аналог потенціалу запалювання розряду). Для світіння характерний безперервний спектр. Такий спектр дають іонізовані гази при високому тиску. Припущення про наявність високого тиску в прианодному шарі добре пояснює тріщиноутворення оксиду при анодуванні. Присутність плазми створює передумови для швидкої полімеризації фазового оксиду, а також добре пояснює неоднорідність електрофізичних параметрів оксиду по товщині, зокрема те, що анодний оксид поблизу металу має більш щільне упакування. Плазма й пов'язані з нею гідродинамічні явища сприяють орієнтації полііонів нормально до поверхні металу. Спектр струмових шумів при анодуванні аналогічний спектру струмових шумів плазми. Яскравість анодного спалаху на початку анодування набагато більша, ніж при закінченні процесу. Відношення яскравостей залежить від товщини й оптичних властивостей оксиду.

Добавки в електроліт, що роблять окис непрозорим, гасять світіння, що може бути тільки в тому випадку, якщо світіння перебуває «під плівкою». Яскравість світіння пов'язана з потенціалами іонізації компонентів електроліту й металу [5].

## 2 Дослідження впливу факторів на анодування

### 2.1 Вплив температури та щільності струму

Як було зазначено вище, для одержання оксидних плівок великої товщини необхідно створити такі умови електролізу, при яких зменшується розчинення оксиду, що формується. Швидкість розчинення плівки в

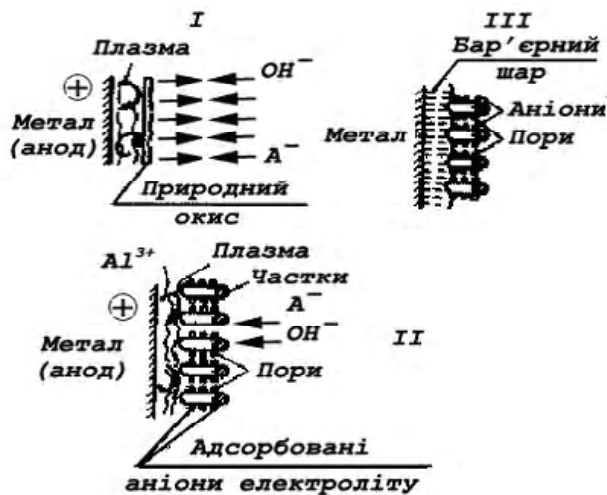
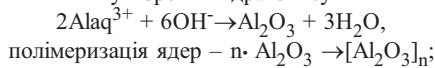
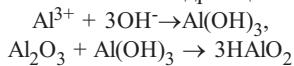


Рис. 3. Схема утворення анодного окису

I стадія: на аноді –  $Al^{3+} + 3e^{-}(H_2O) \rightarrow Al^{3+}aq + 3e^{-}$ ,  
утворення ядра окису



II стадія: часткова гідратація окису



(входить до ядра частки разом з  $Al_2O_3$ );

III стадія: після вимикання струму – адсорбовані на частках аніони перешкоджають злиттю часток в суцільний шар

сірчаноокислому електроліті зростає майже в 10 разів при підвищенні температури на 22-23 °С. Очевидно, що одним з ефективних шляхів зниження розчинності оксиду є зниження температури, при якій відбувається його формування. При цьому потрібно враховувати температуру не тільки електроліту, але й металу, що обробляється.

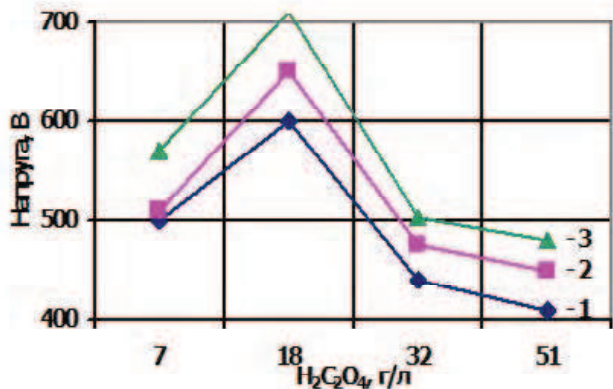


Рис. 4. Вплив вмісту щавлевої кислоти в електролітові й щільності струму на пробивну напругу електроізоляційної плівки при витримці 2,5 години:

1 –  $I_a = 2,5 \text{ а/дм}^2$ ; 2 –  $I_a = 3,0 \text{ а/дм}^2$ ; 3 –  $I_a = 3,5 \text{ а/дм}^2$

З ходу кривих рис. 4 також видно, що підвищення анодної щільності струму сприяє утворенню плівок з більш високим електроізоляційними властивостями. Крім того, виконання процесу при більш високій щільності струму дозволяє інтенсифікувати процес електроізоляційного анодування. Так, в електроліті, що містить 200 г/л сірчаної кислоти й 19 г/л щавлевої кислоти при щільності струму 2,5-3 а/дм<sup>2</sup>, гладкі темно-сірі плівки з величиною пробивної напруги 600 В можуть бути отримані при витримці 2,5 години, а при  $I_a = 3,5$  і 4 а/дм<sup>2</sup> окисні плівки з такими ж електроізоляційними властивостями утворюються за 2 години й 1 годину відповідно. Однак слід зазначити, що при  $I_a = 3,5$  і 4 а/дм<sup>2</sup> на поверхні окисних плівок після ущільнення спостерігається слабо виражена волосоподібна сітка поздовжніх і поперечних тріщин, що пояснюється різною величиною коефіцієнту об'ємного розширення окисної плівки й алюмінієвого сплаву. В електроліті, що містить одну щавлеву кислоту, високоякісні окисні плівки були отримані при  $I_a = 2,5$  а/дм<sup>2</sup> і терміну витримки 2,5 години. Однак величина пробивної напруги окисних плівок становить тільки 350 В, а при подальшому збільшенні тривалості електролізу ріст плівки припиняється й спостерігається її підтравлювання. Так, за 120 хв товщина плівки складала 115 мк, а за 180 хв – 118 мк, що пояснюється неприпустимо великим підвищенням температури електроліту з 8 до 23 °С незважаючи на інтенсивне перемішування й охолодження. При збільшенні щільності струму до 3–4 а/дм<sup>2</sup> спостерігається різке підвищення напруги на електродах і пробив плівки безпосередньо в процесі електролізу [6, 7].

## 2.2 Вплив напруги, потужності й часу

Оксидування за режимом постійної потужності починають при високій щільності струму й підтримують стабільне значення потужності, контролюючи її за ватметром. Щільність струму при цьому досить швидко знижується, а напруга зростає. При використанні режиму падаючої потужності початкову щільність струму також установлюють досить високою, після чого допускають мимовільну зміну всіх електричних параметрів – сили струму, напруги, потужності. В обох зазначених випадках електроліз проходить із меншим виділенням джоулевої теплоти в порівнянні зі звичайним режимом і, як наслідок цього, з меншим нагріванням електроліту й анода. Сприятливий вплив режимів постійної й падаючої потужності на тепловий баланс процесу оксидування уможливає формування оксидних плівок великої товщини без глибокого охолодження електроліту. У порівнянні з глибоким анодуванням при постійній щільності струму режими постійної або падаючої потужності дозволяють зменшити тривалість електролізу за рахунок використання високої початкової щільності струму.

При режимі постійної або падаючої потужності збільшення напруги на ванні відбувається значно по-

вільніше й, отже, повільніше зростає температура металу. Зі збільшенням кількості струму, пропущеного через анод, різницю температур анод – електроліт при звичайному режимі електролізу, коли потужність струму зростає, збільшується тим більше, чим вищою була щільність струму. При режимові постійної потужності зміна цієї температурної характеристики незначна.

Анодний вихід струму зі збільшенням товщини плівки падає, а витрата електрики на утворення одиниці ваги плівки зростає. Ці зміни стають понад помітними зі зменшенням чистоти алюмінію.

При 65-70 В сильно збільшується швидкість розчинення плівки в електроліті. При напрузі більше 80 В на металі не утвориться компактного твердого покриття, а залишається на поверхні м'яка плівка, що легко стирається

Режим товстошарового анодування при безупинно зменшуваній потужності запропоновано проводити в 16 %-ній кислоті при температурі 10-20 °С, початкової щільності струму 15-18 А/дм<sup>2</sup>, при її поступовому падінні, супроводжуваному одночасним мимовільним підвищенням клемової напруги (режим саморегулювання електричних параметрів). На початку процесу плівка швидко росте, підвищується її електричний опір, знижується сила струму. Цей процес проводиться за умови невеликої потужності джерела струму (напруга джерела струму не повинна перевищувати клемову напругу на ванні більш ніж у 2 рази). Початкова напруга на ванні встановлюється не більше 45 В.

Збільшення тривалості понад певну величину при цих умовах (електролітові, температурі й т.д.) приводить до розрихлення плівки [7].

### **2.3 Вплив інтенсивності механічного перемішування електроліту й ультразвукового поля на процес анодування**

На якість покриттів суттєво впливає інтенсивність перемішування електроліту. Перемішування найчастіше здійснюють механічною або магнітною мішалкою, стисненим повітрям або азотом і ультразвуковим полем малої потужності.

При малій щільності струму (1 А/дм<sup>2</sup>) механічне перемішування й ультразвукове поле мало змінюють параметри анодного оксиду (за винятком пористості оксидів, що були отримані в ультразвуковому полі).

Плівки, формовані при щільності струму 3 і 5 А/дм<sup>2</sup> в ультразвуковому полі, виходять товщими. Їхня товщина зростає майже пропорційно збільшенню щільності струму, що дозволяє зробити висновок про незначність травлення електролітом в ультразвуковому полі.

Для механічного перемішування характерно те, що підвищення щільності струму приводить до незначного збільшення товщини оксидів і різкого збільшення пористості. Особливо різко це проявляється при великій частоті обертання. Відомо, що

при високій щільності струму (3-5 А/дм<sup>2</sup>) виділяється значна кількість теплоти, що приводить до роз'ятривання плівки й погіршення її параметрів. Ультразвукове поле енергійно перемішує електроліт, видаляє газову фазу з електродів і сприяє створенню рівномірної температури в об'ємі ванни. Через це застосування ультразвукового поля невеликої потужності (декілька Вт/дм<sup>3</sup>) варто вважати доцільним у тих випадках, коли необхідне одержання оксидів з підвищеними параметрами.

Перемішування електроліту стисненим повітрям або азотом застосовують порівняно часто. Переваги методу полягають у простоті устаткування, рівномірному перемішуванні всього об'єму, а також у тім, що дзеркало ванни вільне від додаткового устаткування (електродвигунів і мішалок, ультразвукових вібраторів). Перфоровані труби, виготовлені звичайно із пластику або корозійностійкої сталі, прокладають по дну ванни, так що практично вони не заважають проведенню процесу. Але в цього методу є суттєвий недолік. Бульбашки газу, проходячи через електроліт і утворюючи піну на поверхні, безупинно змінюють опір міжелектродного проміжку. Постійний струм таким чином ніби перетворюється в пульсуючий, що накладає певні особливості на процес анодування. У випадку, коли до параметрів оксиду висуваються тверді вимоги, необхідне застосування електронних пристроїв, що стабілізують струм.

У загальному випадку можна рекомендувати проводити вимір змінної складової струму в ланцюзі формування й збільшувати тиск газу доти, поки пульсації струму не перевищать 2-3 % [8].

### **2.4 Вплив домішок**

У випадку, якщо легувальні присадки утворюють гомогенні тверді розчини з алюмінієм, процес анодування сплавів і характер анодних плівок, що утворюються на них, порівняно мало відрізняються від процесу анодування і якості плівок на чистому алюмінії. Якщо легувальні компоненти утворюють нові гетерогенні фази в структурі алюмінію, то подібні присадки спричиняють значно більший вплив як на протікання прогину анодного окислювання, так і на властивості одержуваних анодних плівок.

При анодуванні гетерогенних алюмінієвих сплавів збільшуються швидкість побічних процесів (головним чином виділення кисню на нерозчинних у сірчаній кислоті включеннях і анодне розчинення нестійких у сірчаній кислоті фаз, що викликає додаткову витрату електричного струму. Хід кривих напруга-час звичайно змінюється. Так, більш швидке зростання напруги порівняно з чистим алюмінієм є характерним для випадку нагромадження в плівці нерозчинних у сірчаній кислоті кристалів інтерметалевих сполук. Навпаки, зменшення швидкості зростання напруги в часі спостерігається, якщо фазова складова гетерогенного сплаву частково або повністю розчиняється [8].

## Перелік посилань

1. Томашов Н. Д. Толстослойное анодирование алюминия / Н. Д. Томашов, М. Н. Тюкина, Ф. П. Заливалов. – М. : Машиностроение, 1966. – 216 с.
2. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М. : Машиностроение, 1988. – 224 с.
3. Томашов Н. Д. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов / Н. Д. Томашов, М. Н. Тюкина, Ф. П. Заливалов. М. : «Машиностроение», 1968. – 157 с.
4. Томашов Н. Д. Влияние различных факторов на рост анодной пленки на алюминии в растворе серной кислоты / Н. Д. Томашов, А. В. Бялобжеский // Сб. «Исследования по коррозии металлов». Труды ИФХ АН СССР. – М. : Изд-во АН СССР, 1955. – № 4. – 109 с.
5. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / [под ред. И. Н. Францевича]. – К. : Наукова думка, 1985. – 278 с.
6. Суминов И. В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов. – М. : Экомет, 2005. – 368 с.
7. Черненко В. И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях / [В. И. Черненко, Л. А. Снежко, И. И. Папанова, К. И. Литовченко]. – К. : «Наукова думка», 1995. – 198 с.
8. Вячеславов П. М. Контроль электролитов и покрытий / П. М. Вячеславов, Н. М. Шмелева. – Л. : Машиностроение, 1985. – 96 с.

Одержано 21.10.2008

*Проведен анализ літературних джерел по анодуванню алюмінію і його сплавів. Розглянуті теорії утворення анодної плівки, а також фактори, що впливають на її ріст. Розглянуто вплив легируючих компонентів алюмінієвих сплавів на процес анодування і товщину анодної плівки.*

*The references analysis of aluminium anodizing and its alloys was carried out. Theories of formation of an anode film and factors influencing its growth have been considered. Influence of alloying components of aluminium alloys on anodizing process and anode film thickness has been considered.*

УДК 621.762.4

Д-р техн. наук Л. Л. Роганов, Л. В. Попивненко

Донбасская государственная машиностроительная академия, г. Краматорск

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕССУЕМЫХ В ЗАКРЫТЫХ МАТРИЦАХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*В статье предложен ряд способов получения качественных изделий из порошковых материалов, прессуемых в закрытых матрицах при высоких давлениях.*

Из практики прессования порошковых материалов известно, что наиболее распространенным способом их уплотнения является прессование в закрытых матрицах. К преимуществам метода относят высокую производительность, сравнительную простоту штамповой оснастки, простоту реализации процесса, возможность использовать прессовое оборудование широкой номенклатуры и т.д. [1]. Однако при всех своих достоинствах способ прессования порошковых материалов в закрытых матрицах имеет существенный недостаток: невозможность получать качественные прессовки (без расслаивающих трещин) высокой плотности (более 0,9-0,92 относ. ед.). Указанный недостаток имеет существенное влияние при уплотнении смесей порошковых материалов с высокими прочностными свойствами, которые имеют частицы сферической, оско-

лочной или чешуйчатой формы. Причиной появления расслаивающих трещин при прессовании в закрытых матрицах является упругое последствие.

Явление упругого последствие проявляется внутри матрицы после снятия давления прессования, а также при выходе прессовки из матрицы пресс-формы в процессе операции выпрессовки. Давление выталкивания пропорционально давлению прессования и зависит от коэффициента внешнего трения и коэффициента Пуассона прессуемого порошка. Известно, что чем больше давление прессования, тем больше боковое давление, действующее на стенку матрицы и распирающее ее, и тем выше вероятность растрескивания прессовки на выходе из матрицы вследствие проявления эффекта упругого последствие [1].

Величина упругого последствие зависит от ряда