

МЕХАНИЗМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ
В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Г. В. Акимов, Н. Л. Томашов и М. Н. Тюкина

Лаборатория коррозии сплавов КЭИН Академии Наук СССР

Анодное окисление алюминиевых сплавов (сокращенно „анодирование“) является важнейшим методом обработки поверхности самолетных деталей из алюминиевых сплавов с целью защиты их от коррозии.

Известно, например, что в сухопутных условиях службы, самолет, детали которого прошли анодную обработку (серноокислотным методом) с последующим наполнением пленки в растворе хромпика, не подвергается коррозии в течение более одного года эксплуатации без всякой дополнительной защиты лакокрасочными покрытиями. Помимо непосредственного большого повышения коррозионной устойчивости анодная пленка дает прекрасный подслей для последующего лакокрасочного покрытия. Это является весьма важным обстоятельством, так как поверхность необработанного алюминия обладает очень низкой адгезионной способностью в отношении красочной пленки.

Отсюда понятно столь большое распространение этого метода для обработки поверхности алюминиевых сплавов, особенно в области авиационной технологии.

По литературным данным [1] можно, например, заключить, что свыше 5% от общего количества добываемого алюминия проходит процесс анодной обработки. Большинство деталей самолета из алюминиевых сплавов подвергается анодированию [2].

Физико-химический механизм возникновения и роста оксидных пленок на аноде является сложным процессом и не может еще считаться, несмотря на значительное количество работ, посвященных этому вопросу, выясненным во всех его подробностях. Между тем, знание механизма процесса и установление взаимной связи между различными факторами, определяющими рост и свойства защитной окисной пленки, крайне существенно для разработки рациональных методов анодной обработки алюминиевых сплавов и управления этим важным технологическим процессом.

В настоящем исследовании мы попытались, хотя бы в самых общих чертах, представить механизм возникновения окисной пленки на алюминии при анодной обработке. Для этого нам пришлось получить ряд новых экспериментальных данных, отсутствующих в литературе по интересующему нас вопросу. Сюда относится прежде всего определение электрического и материального баланса процесса оксидирования алюминия. Далее, мы изучали изменение силы тока со временем при постоянном наложенном потенциале.

Эти данные являются хорошим показателем тех изменений, которые происходят в защитной пленке с течением процесса оксидирования. Характер защитной пленки на алюминии, анодно обработанном

в различных условиях, проявляется также и по результатам коррозионных испытаний и измерений электродного потенциала. Наконец, некоторые данные о ходе процесса представляют также изменения отношения $\frac{V}{I}$ при различных значениях наложенного потенциала.

Все исследования касаются только процесса анодной обработки в серной кислоте. Этот метод является технически наиболее совершенным и поэтому должен быть изучен теоретически в первую очередь.

1. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Многочисленными работами установлено [1,3 и др.], что возникновение и рост пленки при анодной поляризации алюминия наблюдается только в таких электролитах, которые оказывают умеренное разъедающее действие на возникающую окисную пленку.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика различных электролитов по их действию на алюминиевый анод

Группа	Действие электролита на окис алюминия	Примеры электролитов	Техническое применение	Толщина возникающих пленок, μ	Характеристика пленок
1	Не растворяет	Нитраты	—	$< 0,1$	Очень плотные, очень тонкие пленки
2	Почти не растворяет	Бораты, бикарбонаты, фосфаты	Вентильное действие пленок	$0,1-0,6$	Плотные тонкие пленки
3	Слабо растворяет	$H_2C_2O_4$, H_2SO_4 , $(COOH)_2$ сульфаты, квасцы, перманганаты	Получение утолщенных пленок специального назначения, например, электроизолирующих слоев	$50-150$ (в специальных случаях до 600μ)	Достаточно плотные пленки большой толщины
4	Заметно растворяет	$H_2C_2O_4$, H_2SO_4 , $(COOH)_2$ (более концентрированные и при более повышенной температуре, чем в предыдущем случае)	Получение защитных пленок	$3-30$	Умеренно пористые пленки средней толщины
5	Сильно растворяет (равномерно)	Едкие щелочи	Электролитическая полировка	—	Очень тонкие, не сплошные пленки
6	Сильно, неравномерно растворяет (перфорирует)	HCl, хлориды	—	—	Перфорированная тонкая пленка

В электролитах, активно растворяющих или перфорирующих пленку (таких как едкие щелочи, соляная кислота, хлориды), пленка сколько-нибудь заметной толщины не может образовываться, так как немедленно будет стравливаться. Однако в электролитах, совершенно не воздействующих на пленку, рост пленки также не имеет места, так как первоначально возникающая пассивная пленка столь плотна, что препятствует дальнейшему протеканию анодного процесса. Непременным условием роста пленки является поддержание ее в течение анодного процесса в разрыхленном, проницаемом для ионов состоянии, что и достигается некоторым воздействием электролита на пленку. По характеру анодного процесса и получаемой пленки можно разделить все электролиты на шесть групп (табл. 1).

Процесс роста пленки на аноде, таким образом, является результатом двух процессов: анодного (электрохимического) образования пленки и химического растворения пленки.

Рост пленки имеет место только в том случае, если скорость первого процесса превышает скорость второго процесса. В электролитах групп 5-й и 6-й рост пленки не происходит потому, что скорость растворения пленки превышает скорость ее образования. В электролитах групп 1-й и 2-й, несмотря на то, что здесь скорость растворения пленки меньше, чем скорость ее образования, пленка также практически не растет, так как абсолютная скорость образования оксида чрезвычайно мала. И только для электролитов, указанных в группах 3-й и 4-й, когда, с одной стороны, начальная скорость растворения пленки ниже, чем скорость ее образования, а с другой стороны, сплошность пленок не настолько велика, чтобы препятствовать протеканию анодного процесса, — имеется возможность для роста пленок.

2. ВЕСОВЫЕ ПОТЕРИ ОБРАЗЦОВ В ПРОЦЕССЕ АНОДНОЙ ОБРАБОТКИ

Изменение веса образца в процессе анодирования является одним из принятых методов исследования процессов анодирования. Построенная нами кривая изменения веса образца плакированного дуралюмина с течением времени анодирования имеет вид кривой I на рис. 1. В начальных стадиях имеется привес образца, все увеличивающийся до 40—50 мин. анодной обработки. От этой точки начинается уже понижение кривой и после приблизительно 70 мин. анодной обработки образец принимает первоначальный вес. Дальше идет неизменное уменьшение веса образца. Кривая переходит почти в прямую, указывая тем самым на установление некоторой постоянной скорости растворения оксида и на прекращение дальнейшего утолщения пленки.

Если считать, что на этом участке (после 90 мин. анодирования) практически имеет место изменение веса образца только за счет одного процесса растворения алюминия (точнее — окисной пленки Al_2O_3), то по наклону этого прямолинейного участка можно сделать заключение о скорости химического растворения Al_2O_3 . Для данных условий эта скорость (в пересчете на Al) может быть принята равной $0,0023$ г Al в 1 мин. с 1 dm^2 , что для 20-минутного режима анодирования составит потери алюминия $0,046$ г/ dm^2 , или $4,6$ г/ m^2 . Это число находится в хорошем соответствии с практическими заводскими данными — порядка 5 г/ m^2 . Если считать скорость химического растворения окисной пленки постоянной во все время процесса, то прямая II, проведенная из начала координат с равным наклоном к кривой III, будет являться кривой изменения веса образца за счет растворения

алюминия. По разнице кривых *I* и *II* можно начертить кривую *III*, которая будет показывать привес, получаемый образцом за счет ассимиляции кислорода, идущего на образование окисной пленки.

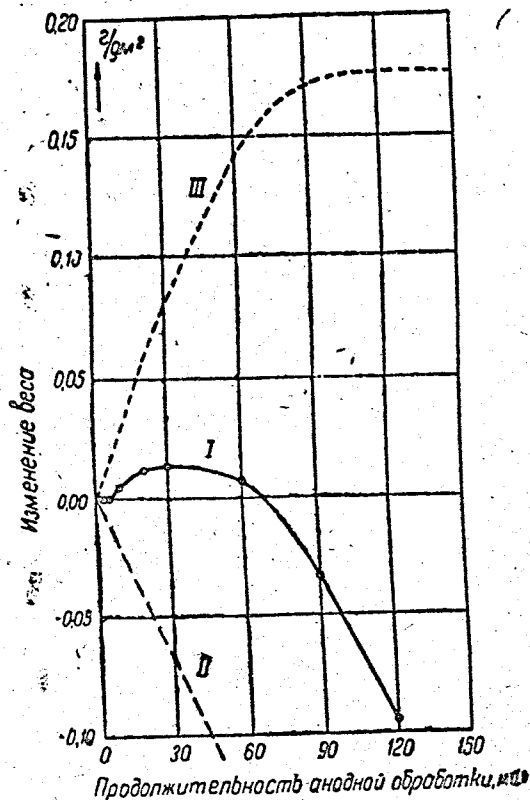


Рис. 1. Изменение веса образца плакированного алюминия в граммах на 1 дм² в течение процесса анодирования в 20% H₂SO₄ при температуре 20° и плотности тока в 1 А/дм² (кривая *I*); *II* — убыль веса за счет растворения алюминия; *III* — увеличение веса за счет ассимиляции кислорода алюминием (образование окисной пленки).

ка, концентрация электролита, температура), может быть получена лишь вполне определенная для данных условий „предельная толщина“ пленки. Достижение таких предельных толщин пленки надо представлять себе так: скорость химического растворения пленки мало зависит от толщины пленки и поэтому может, в первом приближении, считаться постоянной в течение всего процесса анодирования. Скорость роста пленки, наоборот, сильно уменьшается с утолщением пленки. В хромокислом и оксалатном способе анодирования уменьшение скорости роста пленки с увеличением ее толщины определяется, в первую очередь, увеличением омического сопротивления пленки и связанным с этим уменьшением плотности тока. В литературе [3] для таких случаев дается типичная кривая изменения плотности тока во времени при постоянном наложенном напряжении, изображенная на рис. 3.

При анодировании в серной кислоте, как показали наши опыты, уменьшение скорости роста пленки с течением процесса определяется

Таким образом, экспериментально наблюдаемая кривая *I* изменения веса образца будет являться результирующей между кривой *III*, т. е. привесом за счет ассимиляции кислорода, и кривой *II* — убылью веса за счет растворения алюминия. По этим данным построена указанная ниже (рис. 2) диаграмма распределения электричества в процессе сернокислотного анодирования.

Следует отметить, что согласно кривой *I* (рис. 1), максимальная скорость увеличения веса лежит не в первые моменты анодирования, а лишь по истечении нескольких минут анодной обработки. Это надо объяснить, повидимому, тем, что в первые минуты имеет место в заметной степени процесс анодного (электрохимического) растворения алюминия.

3. БАЛАНС ЭЛЕКТРИЧЕСТВА В ПРОЦЕССЕ АНОДИРОВАНИЯ. ПРЕДЕЛЬНАЯ ТОЛЩИНА ПЛЕНКИ

При увеличении времени анодирования рост пленки не продолжается безгранично. В зависимости от условий опыта (электролит, плотность то-

не увеличением омического сопротивления пленки, но изменением самого характера электродного процесса. Было установлено, что с утолщением пленки все большая часть тока начинает расходоваться на побочный процесс — выделение кислорода на катоде.

На основании проведенного нами изучения процесса анодирования алюминия (плакированный дуралюмин) в серной кислоте можно построить такую диаграмму распределения электрической энергии во времени (рис. 2)*. Здесь прямая I показывает общий расход электричества во времени в кулонах на 1 дм², исходя из того, что плотность тока в течение процесса анодирования поддерживается постоянной и равной 1 А/дм². Кривая II дает расход электричества на процесс анодного растворения алюминия и показывает, что растворение алюминия в первом

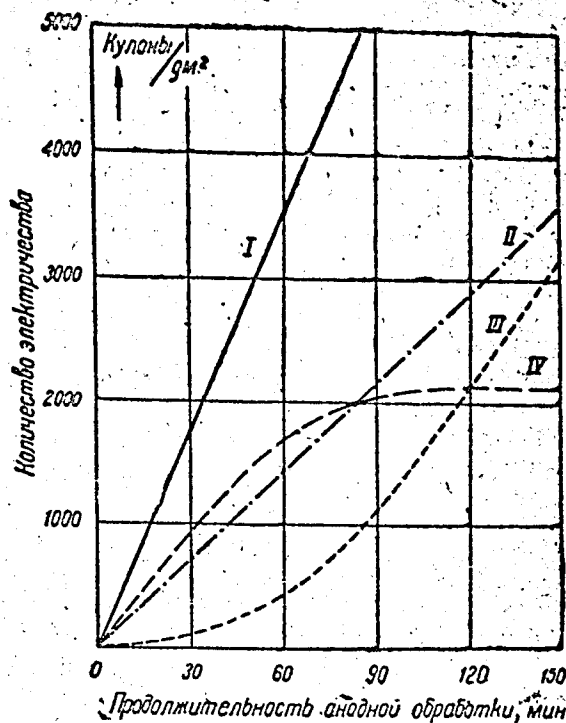


Рис. 2. Диаграмма распределения электрической энергии во времени в процессе анодирования алюминия в серной кислоте (H_2SO_4 — 20%, $t = 20^\circ$, плотность тока 1 А/дм²).

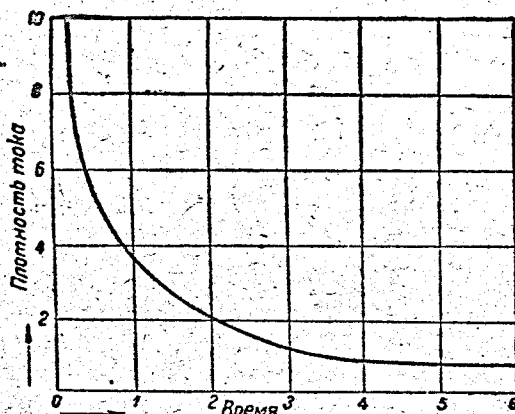


Рис. 3. Типичная кривая изменения силы тока во времени при постоянном напряжении при анодировании по хромовокислому или шавелевокислому способу.

приближении пропорционально времени пребывания образца в ванне. Кривая III относится к количеству электричества, затрачиваемому на анодное выделение кислорода. На выделение кислорода в начале процесса (до 20—30 мин.) расходуется незначительное количество электричества, однако, с течением времени выделение кислорода более и более усиливается и может, в конце концов, стать доминирующим процессом. Наоборот, кривая IV, относящаяся к количеству электричества, расходуемому на возникновение оксидной пленки, показывает, что только в начале процесса большая

* Диаграмма, приведенная на рис. 2, построена на основании определения весовых изменений образца в процессе анодной обработки, как это было указано выше. Непосредственное определение количеств растворяющегося алюминия и выделяющегося кислорода, а также кинетика роста пленки, которые несомненно должны уточнить эту диаграмму, будут произведены позднее.

часть количества электричества расходуется целесообразно, т. е. идет на образование пленки. С течением времени доля полезно расходуемого количества электричества уменьшается. В данном случае, после 80 мин. на образование пленки расходуется уже меньшая часть количества электричества, чем на растворение алюминия, а через 120 мин. меньше, чем на процесс выделения кислорода.

Из диаграммы следует, что установление предельной толщины пленки при сернокислотном анодировании определяется вытеснением процесса анодного окисления побочным процессом выделения кислорода. Для данного случая, исходя из хода кривой IV, предельная толщина пленки соответствует 2125 кулонов полезно ассимилированного электричества на 1 дм² поверхности.

Исходя из этой цифры и считая, что каждый ампер-час полезно ассимилируемого электричества дает утолщение пленки на 16,4 мк*, предельная толщина оксидной пленки для данных условий может быть определена в

$$\frac{2125 \cdot 16,4}{60 \cdot 60} = 9,7 \approx 10 \text{ мк.}$$

Для времени анодирования 20 мин. (что соответствует нормальному режиму сернокислотного анодирования) из кривой IV найдем, что ассимилированное количество электричества составляет 686 кулонов/дм². Это дает толщину получаемой пленки:

$$\frac{686}{3600} \cdot 16,4 = 3,12 \approx 3 \text{ мк.}$$

Благодаря пористости толщина пленки будет, повидимому, немного больше 3 мк.

Практически не имеет смысла получать пленки предельной толщины — это было бы связано с нерациональным расходом времени и энергии. В случае необходимости получения более толстых пленок рациональнее изменить режим, например, увеличить плотность тока, уменьшить активность электролита (до некоторого предела), ввести охлаждение анода и т. д.

4. ИЗМЕНЕНИЕ СИЛЫ ТОКА ВО ВРЕМЕНИ

Для сернокислотного метода анодной обработки омическое сопротивление пленки, если не считать первых секунд анодирования, не увеличивается во времени; наоборот, имеется тенденция к небольшому уменьшению сопротивления пленки с течением анодной поляризации.

На рис. 4 даны результаты некоторых проведенных нами опытов, показывающие изменение плотности тока во времени при ряде постоянных наложенных напряжений. Оказывается, что при всех

* Для образования грамм-молекулы Al_2O_3 (т. е. 102 г оксидной пленки) затрачивается 6 фарадеев, или 6·96500 кулонов, или $\frac{6 \cdot 96500}{60 \cdot 60} = 160,8$ А-час электричества.

На один А-час, следовательно, приходится $\frac{102}{160,8} = 0,63$ г оксида. Если считать удельный вес пленки оксида равным 3,85 (средний между плотностью аморфного $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,7$ и кристаллического $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,0$), то 1 А-час дает приращение пленки на 1 дм² из $\frac{0,63}{3,85} \cdot 100 = 16,4 \text{ мк.}$

наложенных напряжениях (4; 7,9; 10,25; 12,4; 13,9 и 15 В, соответствующих устойчивым значениям плотностей тока приблизительно 0,2; 0,6; 1; 1,5; 2,2 и 5,4 А/дм²) только в первые 3–8 сек.* сила тока резко падает, затем наступает возрастание силы тока, стремящееся к некоторому постоянному значению. Так как для каждого опыта напряжение поддерживалось постоянным и так как изменение потенциалов самих электродов вследствие поляризации невелико по сравнению с накладываемым напряжением, то, очевидно, изменение плотности тока во времени будет определяться изменением омического сопротивления пленки. В соответствии с ходом кривых можно за-

ключить, что омическое сопротивление пленки в первые секунды сильно возрастает, затем постепенно уменьшается, стремясь к некоторому постоянному значению. Кривые: плотность тока — время при постоянном напряжении имеют здесь принципиально другой характер, чем в случае анодного окисления в хромовой кислоте.

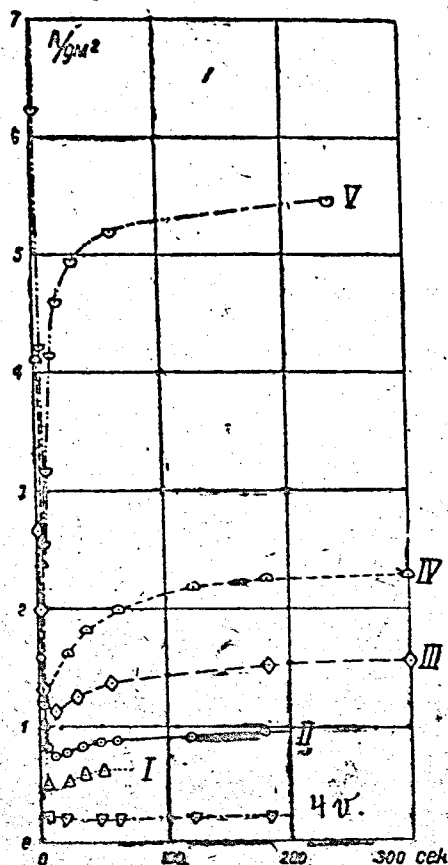


Рис. 4. Кривые изменения силы тока во времени при ряде постоянно наложенных напряжений. I—7,9; II—10,25; III—12,4; IV—13,9; V—15 вольт. Серная кислота 29%, $t=20^{\circ}$.

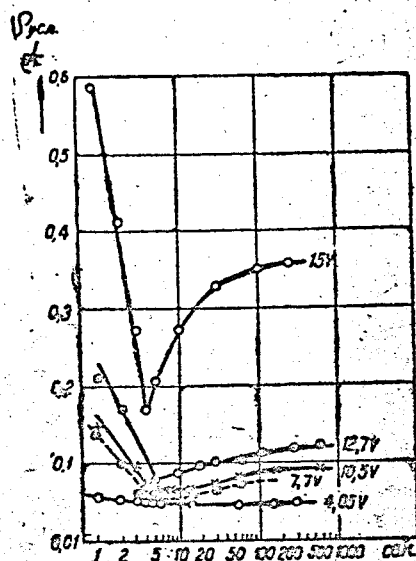


Рис. 5. Кривые изменения $\rho = \frac{I}{V}$ во времени и полулогарифмических координатах. Условия те же, что на рис. 4.

На рис. 5 результаты измерений, представленные на рис. 4, пересчитаны в $\rho_{\text{условн.}} = \frac{I}{V}$ и изображены в полулогарифмических координатах. Из диаграммы следует, что:

* В этих опытах сила тока регистрировалась микрогальванометром Момс с периодом колебания зеркала 0,2 сек. Методика проведения опытов, анодирования подробно описана во второй нашей статье.

1. Минимум r для всех кривых лежит, приблизительно, в одном интервале времени (4—7 сек.).

2. Левые (ниспадающие) части кривой, приблизительно, логарифмичны. Наклон логарифмики тем круче, чем выше наложенное напряжение.

3. Чем ниже наложенное напряжение, тем ниже расположена вся кривая.

4. Разница между минимальным значением r и установившимся (т. е. глубина провала кривой) тем больше, чем больше наложенное напряжение.

Левая ветвь кривой, несомненно, обусловлена возникновением плотной пленки Al_2O_3 и соответствующим падением проводимости пленки. Положение правой части кривой (за минимумом) вероятно связано с разрушением пленки под действием электролита.

Следует отметить интересный парадокс: омическое сопротивление пленки уменьшается (после нескольких секунд от начала анодирования), несмотря на то, что рост пленки в толщину продолжается еще длительное время (см., например, рис. 7). Этот несколько противоречивый, на первый взгляд, факт вполне объясняется, однако, тем, что с течением времени анодирования окисная пленка делается более рыхлой и проницаемой для ионов. Подобная зависимость плотности тока от времени (при постоянном наложенном напряжении) относится не только к обычно применяемому режиму (плотность тока 1 А/дм^2), но также и к режимам со значительно большими или меньшими плотностями тока, как это следует из рис. 3. Этот вид кривых, естественно, не дает возможности объяснить уменьшение скорости роста пленки увеличением ее омического сопротивления.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ АНОДИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

Известно, что потенциал алюминия, лишенного защитной пленки (например, путем предварительного амальгамирования или посредством механической зачистки), приближается по величине к равновесному потенциалу алюминия.

Наличие оксидной пленки значительно смещает значение потенциала алюминия в положительную сторону. Так, по данным Г. В. Акимова и Г. Б. Кларк [6], потенциал алюминия, непрерывно зачищаемого под раствором 3% NaCl, имеет потенциал $-1,25 \text{ В}$, в то время как незачищаемый алюминий, имеющий воздушно образованную защитную окисную пленку, дает в том же растворе потенциал порядка $-0,56 \text{ В}$. Можно было бы предполагать, что при возникновении утолщенных анодных пленок алюминий даст еще большее смещение потенциала в положительную сторону. Однако для случая анодирования в серной кислоте, как показали наши опыты, это не имеет места. На рис. 6 приведены результаты изменения потенциалов плакированного дуралюмина, анодированного в 20% серной кислоте, при температуре 20° , плотностью тока в 1 А/дм^2 в течение разного времени. Кривая I относится к измерению потенциала через 0,5 мин. после погружения, кривые II и III дают значение потенциалов соответственно после 1 часа и 24 часов выдержки в растворе, в котором производилось измерение (3% NaCl). Потенциалы даны по отношению к 1 н. — водородному электроду.

Кривая I показывает, что непосредственно после погружения в раствор образцы имеют тем более отрицательный потенциал, чем большее время они подвергались анодной обработке (т. е. чем анодная пленка на их поверхности толще). Этот противоречивый с

первого взгляда факт делается вполне понятным, если принять во внимание увеличивающуюся с течением времени анодирования пористость оксидной пленки. Такое поведение потенциалов в зависимости от времени анодирования находится в полном соответствии с указанным выше уменьшением омического сопротивления пленки в процессе анодной обработки.

В самом деле, если пленка становится более рыхлой и проницаемой, то вполне понятно, что потенциал алюминия может становиться более отрицательным, несмотря на большую толщину пленки. В течение времени выдержки в растворе, например, после 60 мин. и особенно после суток, картина изменяется, а именно, в этом случае уже образцы, подвергшиеся более продолжительному анодированию, имеют потенциал немного более положительный, чем образцы, имеющие более тонкий слой анодной окисной пленки. Это можно объяснить тем, что более толстые рыхлые пленки с увеличением времени выдержки в растворе 3% NaCl имеют большую тенденцию к уплотнению („наполнению“), т. е. большому или меньшему закрыванию пор вследствие гидратации Al_2O_3 , или адсорбции каких-либо молекул или ионов из раствора. В этом случае более толстые пленки, несмотря на их повышенную рыхлость, могут сравняться или даже превзойти по непроницаемости более плотные тонкие пленки. При очень толстых рыхлых пленках (например, после 120 мин. анодирования) процесс наполнения идет столь интенсивно, что уже через полминуты пленка может заметно снизить свою проницаемость; этим обстоятельством мы и объясняем, почему кривая I имеет изгиб книзу после 60 мин. анодирования.

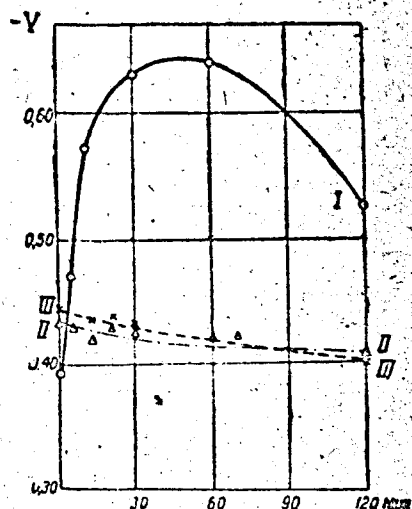


Рис. 6. Потенциалы плакированного дуралюмина в растворе 3% NaCl в зависимости от времени предварительной анодной обработки образцов в растворе 20% H_2SO_4 при плотности тока 1 А/дм² и температуре 20°. I — 0,5 мин. после погружения образцов в раствор 3% NaCl; II — 60 мин.; III — 24 часа после погружения.

6. КАПЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ АНОДИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Контроль качества анодной пленки на алюминии определяется обычно разработанной ВИАМ* каплевой пробой. При этом испытании коррозионная устойчивость оксидной пленки полагается приблизительно пропорциональной времени, по прошествии которого наступает позеленение нанесенной на анодированную поверхность капли раствора: $K_2Cr_2O_7$ — 3 г, HCl удельного веса 1,16 — 2 мл, воды — 75 мл. Подобные испытания, проведенные для образцов плакированного алюминия, анодированного по обычному сернокислотному режиму (20% H_2SO_4 , 20°, 1 А/дм²), показали следующую зависимость между временем анодирования и защитными свойствами пленки на поверхности плакированного дуралюмина (рис. 7)*. Очевидно, что с увеличением времени анодной обработки коррозионная устойчивость возрастает.

* Без наполнения пленки в растворе хромпика.

Принимая во внимание аналогичный ход кривых капельного испытания (рис. 7) и кривой роста пленки (кривая IV на рис. 2 или кривая I на рис. 1), можно заключить, что продолжительность выдержки капля до начала позеленения приблизительно пропорциональ-

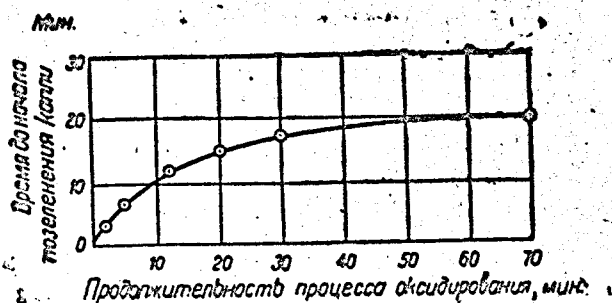


Рис. 7. Химическая устойчивость анодной пленки при испытании каплей раствора 3% $K_2Cr_2O_7$ + 2 объемных процента HCl в зависимости от времени анодной обработки.

на толщине возникшей пленки (при одном и том же режиме роста пленки). При анодировании более 60—70 мин. полученные пленки уже настолько рыхлы, что капли, растекаются и испытание в таком простом виде является уже неприменимым.

7. ИЗМЕНЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ $\frac{V}{I}$ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ НАЛОЖЕННОГО НАПРЯЖЕНИЯ

Если из кривых изменения силы тока во времени при ряде постоянно наложенных напряжений, данных на рис. 4, попытаться вычислить по соотношению $\frac{V}{I}$ омическое сопротивление оксидной пленки, возникшей при разных наложенных потенциалах (а следовательно, при разных плотностях анодного тока), но при одинаковом пропущенном количестве электричества, равном 1200 кулонов/дм², то получим следующие величины (см. табл. 2 и рис. 8).

ТАБЛИЦА 2

Зависимость между наложенным напряжением и установившейся плотностью тока, после пропускания 1200 кулонов электричества на 1 дм² в растворе 20% серной кислоты при 20°

№ опыта	Наложённое напряжение V	Установившаяся после пропускания 1200 кулонов плотность тока А/дм ²	$W = \frac{V}{I}$ Ω	Время анодной обработки, мин.
1	4,12	0,196	21	100
2	7,5	0,537	14	40
3	10,25	0,986	10,39	20
4	12,8	1,56	8,2	13,5
5	13,6	2,28	5,96	10
6	15,0	5,4	2,77	4

Из таблицы следует, что соотношение $\frac{V}{I}$ тем меньше, чем при большей плотности тока получена анодная пленка. Однако из этого еще нельзя заключить, что омическое сопротивление пленки, полученной при большей плотности тока, будет меньше. Оказалось, что величина $\frac{V}{I}$ характеризует омическое сопротивление пленки лишь при данном наложенном напряжении и что эта величина зависит от наложенного напряжения.

Мы измерили отношение $\frac{V}{I}$ для пленок, полученных при разных плотностях тока (но при одном количестве электричества, равном 1200 кулонов), при условии, что наложенный потенциал был постоянным. В этих условиях отношение $\frac{V}{I}$ оказалось приблизительно постоянным и мало зависело

от плотности тока, при которой получалась пленка.

С другой стороны, наоборот, один и тот же образец с постоянной, заранее полученной на нем пленкой, дает приблизительно подобную же зависимость отношения $\frac{V}{I}$ от наложенного напряжения, что и данные в табл. 2. На рис. 8 нанесена найденная экспериментальная кривая изменения $\frac{V}{I}$ в зависимости от наложенного напряжения для образца плакированного дуралюмина с предварительно полученной анодной пленкой по методу ВИАМ (20% H_2SO_4 , 20°, плотность тока 1 А/дм²). Измерения отношения $\frac{V}{I}$ производилось также в растворе 20% H_2SO_4 при 20°, поляризуя образцы анодным током. При этом каждая экспериментальная точка определялась после выдержки не более 0,5 мин. с таким расчетом, чтобы в процессе измерения состояние предварительно полученной на образце анодной пленки заметно не изменилось.

Из кривой видно, что с увеличением напряжения омическое сопротивление пленки $\left(\frac{V}{I}, \text{отнесенное к } 1 \text{ дм}^2 \text{ поверхности образца}\right)$ падает. Если измерение $\frac{V}{I}$ производить достаточно быстро, то можно получить довольно хорошую воспроизводимость кривой как при возрастании, так и при уменьшении напряжения.

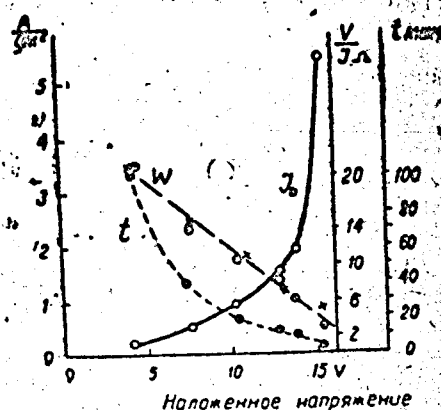


Рис. 8. Зависимость $W = \frac{V}{I}$, I , и t от наложенного напряжения. Все кривые относятся к картине, полученной после пропуска 1200 кулонов. $\odot - \frac{V}{I}$ — измерение во время анодного окисления; $\times - \frac{I}{V}$ — измерение на образцах с готовой пленкой; I_D — устанавливающий ток; t — время анодной обработки.

Это изменение омического сопротивления пленки; естественно, определяется не структурой пленки, которая вероятно остается приблизительно постоянной в течение опыта, но зависит непосредственно от напряжения, при котором измерялось сопротивление. Можно сказать, что переходное сопротивление в анодной пленке не подчиняется закону Ома; если бы закон Ома выполнялся, то сопротивление должно бы быть независимым от напряжения.

Три фактора могут быть привлечены для объяснения уменьшения сопротивления анодной оксидной пленки на алюминии при увеличении наложенного напряжения.

1. Увеличение электропроводности электролита в порах пленки в связи с большим нагревом его при больших плотностях тока, соответствующих большому наложенному напряжению.

2. Эффект Вина, т. е. увеличение электропроводности электролита при наложении очень больших напряжений (в тонком слое электролита, находящегося в порах, где будет иметь место большой градиент потенциала) на поверхности электрода.

3. Прохождение электронов через окисную пленку в сильном электрическом поле.

Элементарные подсчеты показывают, что фактор первый и второй, хотя и действуют оба в сторону увеличения проводимости пленки при увеличении наложенного напряжения, однако, оказываются количественно недостаточными [7] для объяснения такого большого наблюдаемого изменения сопротивления пленки с напряжением.

В основном этот эффект будет определяться, повидимому, третьим фактором, т. е. облегчением прохождения электронов через тонкий слой изолирующей пленки — при увеличении напряжения.

Если учесть (см. ниже), что эффективной является не вся толщина пленки, а небольшая ее часть, вероятно не превосходящая 10% от общей толщины, то для пленки толщиной 1—10 мк при напряжении 10 В напряженность поля будет весьма значительна 10^6 — 10^5 В/см. При такой напряженности поля уже возможно прохождение электронов через тонкий слой пленки.

8. ВЕРОЯТНЫЙ МЕХАНИЗМ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

1. Оригинальными опытами Руммеля [4] с окрашенными пленками а также рядом наблюдений других исследователей [1] над последовательностью расположения пленок, возникших от переменного и постоянного тока, доказано, что рост пленки при анодном окислении идет не с внешней стороны, как это имеет место при гальваническом осаждении металлов, а с внутренней стороны, т. е. под пленкой. Исходя из этого, как будто можно утверждать, что при анодной поляризации имеет место проникновение окислителя через пленку к поверхности алюминия.

Руммель, основываясь на гипотезе Гюнтер-Шульце, считает, что поры пленки целиком или частично заполнены газом. Продвижение электричества и кислорода происходит путем газового разряда. Так же как и Гюнтер-Шульце, Руммелю для объяснения того, почему в порах нет электролита, приходится прибегать к особой силе, вытягивающей жидкость из капилляров (пор). Эта сила связана с образованием пространственного заряда в пленке.

Мотт [5], исходя из современной теории полупроводников, полагает, что рост пленки на алюминии обусловлен прохождением ионов алюминия через пленку Al_2O_3 . Это в равной степени относится и к обра-

зованию окисной пленки на алюминии при действии кислорода и к утолщению защитной пленки на алюминии при анодном окислении.

Таким образом, гипотеза Мотта прямо противоположна точке зрения Руммеля.

2. Пленку на анодно-поляризуемом алюминии грубо можно разделить на два слоя: тонкий относительно плотный, прилегающий к металлу и состоящий из мало гидратированной Al_2O_3 , и толстый рыхлый слой, состоящий из Al_2O_3 в значительной степени гидратированной (рис. 9).

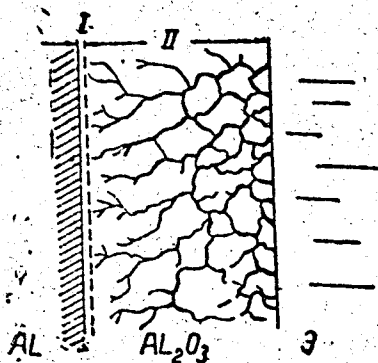


Рис. 9. Схема строения защитной пленки на анодированном алюминии.

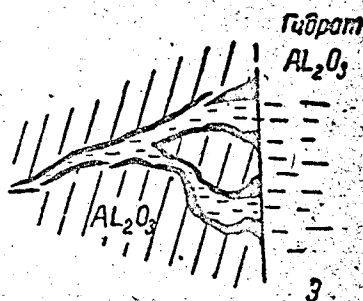


Рис. 10. Схема строения каналов в пленке.

Рыхлость пленки обусловлена, главным образом, растворяющим действием электролита (H_2SO_4). Разрушение пленки $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ идет неравномерно, а по наиболее слабым местам с образованием внутренних пор, соединенных разветвленными „ходами“ или трещинами — каналами. Возможно, что неравномерному растворяющему действию H_2SO_4 помогают внутренние напряжения в пленке, возникающие при росте.

Рыхлость пленки, т. е. количество пор и трещин в слое, увеличивается по направлению от внешней поверхности пленки к внутренней.

Не исключена возможность и того, что внутренний плотный слой в процессе анодной обработки тоже в ряде мест подвергается действию кислоты с обнажением металла, но эти места быстро закрываются возникающей пленкой окисла.

Диаметр канала (поры) тем больше, чем ближе канал к поверхности. Таким образом, можно приписать каналам конусообразную форму. Стенки канала чем ближе к поверхности, тем в большей степени превращены в гидратированную окись алюминия (рис. 10). Конусообразная форма каналов и гидратирование стенок канала является прямым следствием того, что H_2SO_4 действует на защитную пленку неравномерно и окись алюминия разрушается тем сильнее, чем дальше находится пленка в соприкосновении с электролитом.

Толщину тонкого плотного слоя можно приблизительно оценить в $0,05—0,1 \mu$.

3. Толстый рыхлый слой пленки можно рассматривать как продолжение электролита с той разницей, что эффективное сечение составляет лишь небольшую часть общей площади электрода (порядка $1—5\%$). Поэтому сопротивление в области рыхлой пленки будет значительно выше, чем в самом электролите, и вероятно на участке рыхлой пленки происходит заметное падение наложенной разности потенциалов.

4. Вопрос о росте пленки сводится в сущности к вопросу о возникновении тонкой плотной пленки. Раз образовавшись, тонкий слой Al_2O_3 , немедленно начинает разрушаться под действием электролита и постепенно превращается, с внешней своей стороны, в толстый рыхлый слой.

Так как этот слой относительно очень тонок, то каков бы не был механизм его образования, металлографическое исследование, подобное тому, как это делал Рунмель, откроет движение пленки вглубь, т. е. образование нового слоя под старым слоем толстой пленки.

Сам механизм образования тонкой пленки может быть представлен различным образом:

1. Прохождение ионов алюминия Al^{+++} через пленку Al_2O_3 в электрическом поле большой напряженности и образование на внешней поверхности тонкой пленки Al_2O_3 из Al^{+++} и O^{--} .

2. Местное разрушение тонкой пленки действием электролита и образование Al_2O_3 с одновременным разрядом аниона.

3. Электрический пробой тонкой пленки во многих пунктах и прохождение O^{--} в этих местах с образованием Al_2O_3 .

4. Прохождение O^{--} (или других анионов) через пленку и образование Al_2O_3 на внутренней поверхности тонкой пленки.

В настоящее время еще нельзя сделать какого-либо определенного заключения о преимуществах той или иной схемы.

5. Развитие процесса выделения кислорода в виде пузырьков газа с течением анодного окисления можно объяснить следующим образом.

В ходе процесса окисления за счет гидратирования стенок каналов электронная проводимость пленки повышается. Поэтому появляется возможность разряда ионов кислорода в начале канала, т. е. на большом расстоянии от самого металла. Этому же способствует и измерение pH раствора в каналах пленки, происходящее за счет миграции положительно заряженных ионов из пленки (к катоду), и замещения части H^+ -ионов ионами алюминия, при затрудненной диффузии свежего раствора в поры пленки.

ВЫВОДЫ

Обсуждены некоторые закономерности анодного окисления плакированного дуралюмина в серной кислоте.

1. Дана классификация электролитов по их влиянию на процесс анодного окисления алюминия.

2. Выведен электрический баланс процесса анодирования.

3. Разобраны возможные механизмы установления предельной толщины анодной пленки и показано, что при анодировании в серной кислоте это достигается вследствие усиления побочного процесса — выделения кислорода.

4. Снятые кривые изменения силы тока во времени при постоянном наложенном напряжении показывают, что омическое сопротивление пленки при возрастании толщины не увеличивается, а несколько уменьшается. Этот факт объяснен увеличивающейся пористостью пленки в течение процесса анодирования.

5. Измерение потенциалов образцов плакированного дуралюмина, анодированных в течение различного времени, показало, что потенциалы (измеренные в первые минуты погружения образцов) более отрицательны для образцов с более толстой пленкой. Этот факт может быть объяснен увеличением пористости пленки в течение процесса анодирования.

6. На основе анализа экспериментальной кривой изменения веса образца в процессе анодирования выведена скорость растворения алюминия в ванне.

7. Проведенные капельные испытания образцов плакированного дуралюмина, анодированного в течение различного времени, показали, что приблизительно до 1 часа анодирования время капельного испытания приблизительно пропорционально толщине анодной пленки.

8. На основе определения и анализа величины $\frac{V}{I}$ (отношение напряжения на клеммах к плотности протекающего тока) показано, что величина $\frac{V}{I}$, характеризующая переходное омическое сопротивление пленки, не зависима от наложенного напряжения, но увеличивается с увеличением наложенного напряжения.

Высказаны некоторые соображения, на основе которых можно объяснить это явление.

9. На основании обсужденных закономерностей предложен вероятный механизм анодного окисления алюминия в серной кислоте.

THE MECHANISM OF THE ANODIC OXYDATION OF ALUMINIUM IN SULPHURIC ACID

G. V. Akimov, N. L. Tomashov and M. N. Tyukina

Summary

Certain principles of the anodic oxydation of plaked duralumin in sulphuric acid have been discussed.

1. The classification of electrolytes has been given according to their influence upon the process of the anodic oxydation of aluminium.

2. The electrical balance of the anodation process has been computed.

3. Possible mechanisms for the establishment of the final thickness of the anodic film have been discussed and it has been demonstrated that in case of anodation in sulphuric acid this is achieved owing to the increase of a side process—the evolution of oxygen.

4. Curves have been plotted for the change in the strength of current against time at constant voltage and those curves showed that the ohmic resistance of the film not only does not increase with an increase of its thickness, but even somewhat decreases. This fact has been explained by an increasing porosity of the film during the process of anodation.

5. The measurements of the potentials of samples of plaked duralumin anodated within different periods of time have shown that the potentials (measured within the first minutes of immersion of the samples) are more negative for samples with a thicker film. This can be explained by the fact of an increasing porosity of the film during the anodation process.

6. On the base of analysis of the experimental curve showing the change in the weight of the sample during the anodation process the rate of the solution of aluminium in the bath has been deduced.

7. Drop tests of the samples of plaked duralumin anodized during different periods of time have shown that approximately up to 1 hour of anodation the time of the drop test is nearly proportional to the thickness of the anodic film.

8. On the base of the determination of the analysis of the value $\frac{V}{I}$ (ratio of the tension at the clumps and the density of the passing current) it has been demonstrated that the value $\frac{V}{I}$ which characterizes the transitional ohmic resistance of the film is not independent from the voltage applied, but increases with an increase of the latter.

Certain considerations have been expressed on the base of which the explanation of this phenomenon becomes possible.

9. On the base of the principles discussed a probable mechanism of the anodic oxydation of aluminium in sulphuric acid has been proposed.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Rohrig u. L. Lux. Статья „Oberflächenschutz des Aluminiums und der Aluminiumlegierungen durch Oxydschichten“ в книге Kröhnke u. G. Masing „Der Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe und ihrer Legierungen“. В. 3. Leipzig, 1940.—
2. В. О. Крениг и Р. С. Амбарцумян. Коррозия металлов в авиации. Оборонгиз, Москва, 1941.—
3. А. Jonny. Die Elektrolytische Oxydation des Aluminiums und seiner Legierungen. Dresden, 1938.—
4. Th. Rummel. Z. Phys., 99, 1936, 518.—
5. Mott. Trans. Farad. Soc., 35, 1939, 1579; 36, 1940, 472.—
6. В. Акимов. Коррозия металлов в нейтральных электролитах с кислородной поляризацией. ОНТИ, 1938.—
7. М. Дол. Основы теоретической и экспериментальной электрохимии, ОНТИ, 187.

Поступило в Редакцию
16 июня 1942 г.