

Н. Д. ТОМАШОВ и А. В. БЯЛОБЖЕСКИЙ

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОРИСТОСТИ АНОДНЫХ ОКИСНЫХ ПЛЕНОК НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

(Институт физической химии Академии наук СССР)

Известно, что окисная пленка, получаемая на алюминии и его сплавах в результате процесса анодного оксидирования, очень пориста [1]. Степень пористости определяет основные физические и физико-химические свойства анодных окисных пленок и поэтому имеет весьма важное значение. Механические качества анодной пленки: ее адсорбционная способность и адгезия к лакокрасочным покрытиям зависят в первую очередь от степени пористости пленки. Однако до сих пор не имеется достаточно надежных данных о величине пористости анодных пленок. А. Г. Самарцев [2] определяет величину пористости сернокислотной пленки в 42—45% (по отношению к общему объему пленки), Глэман [3] дает цифру 14% и т. д. Эти расхождения указывают на то, что степень пористости анодных окисных пленок значительно зависит от метода и условий получения пленок. Одновременно, однако, это объясняется и тем, что до последнего времени не была разработана достаточно простая и надежная методика для определения пористости пленок. Осложняющим обстоятельством при разработке методики является малый диаметр пор анодных пленок (от 0,05 до 0,1 μ) (рис. 1), что делает их невидимыми в обычном оптическом микроскопе даже при максимальных увеличениях.

В процессе работы с толстыми анодными пленками (от 40 μ и выше) нами была разработана методика определения пористости пленки как непосредственно по величине привеса анодированного образца после наполнения пленки в горя-

чем минеральном масле, так и путем расчета пористости по толщине пленки и толщине проанодированного металла. Описание этих методик приводится ниже.

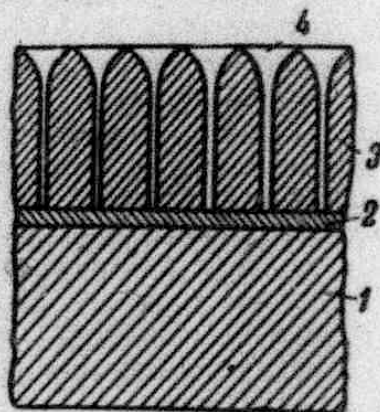


Рис. 1. Схема строения анодной окисной пленки на алюминии:

1 — металл; 2 — тонкая (0,01—0,1 μ) беспористая часть пленки; 3 — внешняя пористая часть пленки; 4 — поры (диаметр 0,05—0,1 μ)

Прямое определение пористости анодной пленки по наполнению в минеральном масле

Образец технического алюминия (содержание алюминия 99,7%) после анодирования в сернокислотной ванне тщательно промывают под сильной струей проточной воды, затем споласкивают в дистиллированной воде, сушат фильтровальной бумагой и выдерживают в течение суток в эксикаторе. На следующие сутки образец взвешивают на аналитических весах и помещают в сосуд с веретенным маслом, нагретым до 150°. Образец вместе с сосудом охлаждают до комнатной температуры, после чего его вынимают из масла. Избыток масла

удаляют с поверхности образца фильтровальной бумагой. Наполненный образец после пребывания в эксикаторе в течение суток опять взвешивают. Разность полученного веса и первого взвешивания дает вес масла, адсорбированного порами пленки. Затем образец обезжиривают ацетоном в аппарате Сокслета и производят контрольное взвешивание образца на полноту удаления масла из пор. После правильно проведенного обезжиривания вес образца становится равным его весу до наполнения маслом. На ультрамикрометре измеряют толщину образца. После этого пленку снимают при температуре 93° в растворе, содержащем 45 мл ортофосфорной кислоты (уд. в. 1,561), 20 г хромового ангидрида и до 1 л дистиллированной воды.

После снятия пленки образец опять промывают, сушат сначала фильтровальной бумагой, а потом в эксикаторе, после чего его взвешивают и на ультрамикрометре определяют его толщину. Зная проанодированную площадь образца, можно вычислить процент ее пористости по формуле:

$$\beta = \frac{P \cdot 10^6}{\gamma \cdot \delta \cdot S},$$

где

β — пористость пленки, выраженная в процентах к общему объему пленки;

P — вес масла, адсорбированного порами пленки (в граммах);

γ — удельный вес масла;

δ — толщина пленки (в μ);

S — площадь поверхности образца, покрытая анодной пленкой (в см^2).

При разработке методики встал вопрос о степени полноты заполнения пор маслом. Дело в том, что поры представляют собой длинные узкие каналы (см. рис. 1), заполненные в случае сухого состояния пленки воздухом. При погружении образца в горячее масло воздух частично выходит из пор, и при охлаждении в поры засасывается масло.

Можно было предполагать, что часть воздуха, оставшегося в по-

рах, будет уменьшать степень заполнения их маслом. Кроме того, возможно, что оставшийся в порах воздух, вследствие незначительности его количества, полностью растворится в масле при охлаждении образца. Для выяснения этого вопроса были проделаны следующие опыты: образец наполняли маслом сначала при $100-150^\circ$, а затем после взвешивания наполнение повторяли при $220-290^\circ$. Очевидно, если воздух в порах полностью растворялся в масле, то изменений привеса от вторичного наполнения быть не могло, во всяком случае они были бы очень незначительны. В противоположном случае наблюдалось бы увеличение привеса примерно в два раза при более высокой температуре наполнения, что видно из следующих рассуждений.

Обозначим объем воздуха в порах при 20° через V_0 . С вполне достаточной для наших расчетов точностью можно принять, что при нагреве и охлаждении воздух в порах ведет себя, как идеальный газ. Тогда, согласно закону Гей-Люссака, при нагреве до 120° объем воздуха V_1 в порах будет:

$$V_1 = V_0 + \frac{100}{273} V_0.$$

Очевидно, что часть воздуха, которая при этом выйдет из пор, будет равна приращению объема:

$$\Delta V_1 = V_1 - V_0 = \frac{100}{273} V_0.$$

Это соответствует объему масла, который войдет в поры при охлаждении образца с маслом и даст привес образца при взвешивании.

При нагреве до 220° соответственно:

$$V_2 = V_0 + \frac{200}{273} V_0$$

и

$$\Delta V_2 = V_2 - V_0 = \frac{200}{273} V_0,$$

где ΔV_2 — объем воздуха, вышедшего из пор, и одновременно объём масла, вошедшего в поры при охлаждении образца.

Тогда отношения привеса образца при 220° (P_{220}) к привесу при 120° (P_{120}) будет равно:

$$\frac{P_{220}}{P_{120}} = \frac{\Delta V_2}{\Delta V_1} = \frac{200}{100} = 2.$$

Примерно такое же соотношение будет и в случае наполнения пленки при температурах масла 150° и 290° .

Данные опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение привеса пленки при различных температурах наполнения

№ образца	Вес до наполнения маслом	Вес после наполнения маслом при температуре:			
		120°	220°	150°	290°
54	6,2219	6,2267	6,2277	—	—
60	6,3527	6,3602	6,3608	—	—
289	5,9082	—	—	5,9560	5,9521
290	6,1993	—	—	6,2074	6,2073

Как видно из приведенных данных, в случае наполнения пленки маслом при 120° и 220° увеличение привеса при повышении температуры незначительно и не соответствует тому увеличению, которое было бы, если бы воздух в порах не растворялся в масле.

Что же касается температур наполнения 150° и 290° , то тут наблюдается даже небольшое уменьшение привеса в случае более высокой температуры. Таким образом, опыт подтвердил предположение о том, что воздух, находящийся в порах, полностью растворяется в масле при данном методе наполнения даже при температурах наполнения $120-150^\circ$ (особенно в случае 150°). Этим методом была определена пористость более 200 образцов с вполне удовлетворительной сходимостью для анодных пленок одинакового происхождения.

Метод расчета пористости пленки по толщине пленки и толщине проанодированного металла

Как известно, анодная пленка имеет объем больший, чем металл, из которого она образовалась. Это

происходит потому, что молекулярный объем оксида, в который превращается алюминий в процессе анодирования, больше молекулярного объема самого алюминия. Таким образом, образующаяся пленка выступает над металлом, как это изображено на рис. 2. Очевидно,



Рис. 2. Схема расположения пленки на металле:

1 — металл; 2 — толщина слоя проанодированного металла; 3 — общая толщина пленки

что отношение объема пленки к объему металла, пошедшего на образование пленки, является функцией отношения молекулярных объемов образующегося оксида и металла. Если бы не происходило растворения пленки в процессе анодирования, можно было бы, измеряя соответствующие объемы пленки и металла и исходя из удельных весов для известных форм окиси алюминия, определить состав (степень гидратирования) образовавшегося оксида при различных степенях гидратирования.

Н. Д. Томашов и М. Н. Тюкина на основании проведенных опытов с растворением анодных пленок при различных температурах предположили, что анодные окисные пленки в процессе анодирования растворяются главным образом не с поверхности, а в порах. Таким образом, измеряемая толщина пленок в процессе анодирования практически не меняется вследствие одновременно идущего процесса их растворения.

Исходя из этого предположения и заменив отношения объемов пленки и металла отношениями их толщин $\frac{\delta}{b}$ (что, очевидно, вполне возможно, так как при анодировании площадь образца практически не меняется), был определен молекулярный состав пленки.

Для проверки правильности предположения о незначительности рас

творения пленок с поверхности в процессе анодирования нами были проделаны следующие опыты.

Образцы из технического алюминия подвергались анодированию, с применением внутреннего охлаждения при плотности тока 6 а/дм^2 в растворе 4-н. серной кислоты, на толщину пленки порядка 80 м , при различных температурах. Площадь анодирования образца была 8 см^2 . Затем анодированные образцы взвешивали и измеряли толщину их анодированной части. После этого образцы в том же приспособлении, в котором они подвергались анодированию, помещали для растворения пленки в раствор 4-н. серной кислоты при той же температуре, при которой проводили анодирование. В этом растворе образцы выдерживали определенное количество часов. Электролит непрерывно перемешивали. Затем снова проверяли вес образца и толщину анодированного участка.

Полученные данные приведены в табл. 2. Данные табл. 2 показывают, что действительно заметное изменение толщины пленки вследствие ее растворения наблюдается только при температуре электролита порядка 20° ; при более низких температурах (от нуля до 10°) толщина пленки практически не меняется при растворении до 4 час. В то же время имеет место довольно значительное растворение пленки в порах, о чем свидетельствуют потери в весе.

Таким образом, метод, предложенный Н. Д. Томашовым и М. Н. Тюкиной для определения состава оксида, из которого состоит пленка, может быть применен в случае, если температура электролита не превышает $+10^\circ$.

В настоящей работе эта методика была развита в применении к расчету пористости пленки. Предложенная методика состоит в следующем.

Зная удельные веса известных естественных оксидов алюминия (безводный оксид Al_2O_3 — 3,85; одноводный гидрат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — 3,41 и трехводный гидрат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — 2,42), можно рассчитать для каждого из них требуемое отноше-

Таблица 2

Уменьшение веса и изменение толщины анодной оксидной пленки на техническом алюминии при растворении ее в 4-н. H_2SO_4

№ образца	Температура, $^\circ\text{C}$	Уменьшение веса (г) после пребывания в кислоте		Уменьшение толщины (мм) после пребывания в кислоте	
		2 час.	4 час.	2 час.	4 час.
296	0,5	0,0058	—	0,001	—
298		—	0,0145*	—	0,001
299	5	0,0077	—	0,001	—
300		—	0,0107	—	0,002
301	10	0,0200	—	0,001	—
302		—	0,0411	—	0,003
303	20	0,1244	—	0,024	—
304		—	0,1324	—	0,076

* Растворение проводилось в течение 6 час.

ние $\frac{\delta}{b}$ и затем построить график величины удельного веса оксида, как функции отношения $\frac{\delta}{b}$.

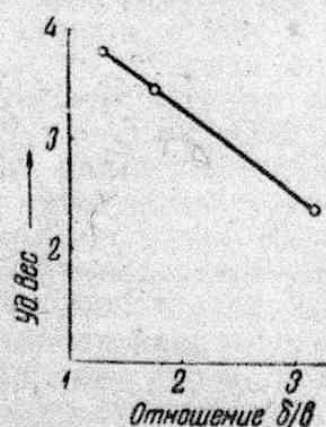


Рис. 3. Удельный вес анодных оксидных пленок как функция отношения толщины пленки (δ) к толщине проанодированного металла (b)

(рис. 3). Определив для искомой пленки отношение $\frac{\delta}{b}$, по графику рис. 3 можно найти удельный вес, который соответствует этому отношению. Очевидно, что это и будет

Таблица 3

Пористость пленок, полученных в 4-н. H_2SO_4 с применением внутреннего охлаждения

Температура °C	Количество электричества, пропущенного при анодировании а/мин	Пористость пленки (%), определяемая					
		расчетом			по наполнению маслом		
		плотность тока:			плотность тока:		
		2 а/дм ²	4 а/дм ²	6 а/дм ²	2 а/дм ²	4 а/дм ²	6 а/дм ²
- 6	240	15,0	14,8	—	11,5	12,9	—
	выше 240*	14,5	12,0	10,5	11,2	11,0	11,0
+ 5	240	21,0	15,5	19,0	11,5	9,4	10,7
	выше 240*	14,5	7,0	7,5	14,4	10,8	6,4
+10	240	15,0	20,0	20,0	12,9	11,5	11,5
	выше 240*	10,5	6,0	10,0	14,9	—	10,4

* Выше 240 а/мин означает в данном случае, что образец анодировался до пробоя.

тот удельный вес, который должна была бы иметь пленка, если бы не было пор. Найдя опытным путем объемный вес (вес единицы объема пленки с включением пор) определяемой пленки и деля его на найденный из графика истинный удельный вес пленки, находим коэффициент α , характеризующий степень заполнения единицы объема пленки оксидом. Отсюда процент пористости пленки $\beta = (1 - \alpha) 100$.

В табл. 3 приведены данные по пористости, определенной двумя описанными методами.

Как видно из табл. 3, расчетные данные, несмотря на известный разброс, имеют тот же порядок, что и данные, полученные из прямого опыта. Пористость пленок, полученных в 4-н. H_2SO_4 при внутреннем охлаждении, лежит в пределах 10—15%.

Обе предложенные методики были проверены нами для пленок толщиной 40 μ и выше; для более тонких пленок эти методы не проверялись, но принципиально, по видимому, они будут применимы и в этом случае.

Выводы

1. Дано описание методик определения процента пористости анодных оксидных пленок на алюминиевых сплавах:

а) по наполнению пор пленки минеральным маслом;

б) расчетом пористости по данным определения толщины пленки и проанодированного металла.

2. Приведены значения пористости, найденные независимо обоими методами для сернокислотных пленок, полученных в четырехнормальном растворе серной кислоты при внутреннем охлаждении. Оба метода дают довольно близкие результаты. Пористость рассмотренных пленок находится в пределах 10—15%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, Вестник инженеров и техников, 2 (1946).
2. А. Г. Самарцев, Оксидные покрытия на металлах, Изд. АН СССР (1944).
3. Глеман, Гальвано, № 118, 119, (1946); № 120, 121, 122, 123, 124 (1947).