

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ОКСИДАЦИЯ АЛЮМИНИЯ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ*

Вальтер А. Ф., Гутин С. С., Ляпунцева Т. Г. и Степанов Д. В.

Тремя научно-исследовательскими институтами Союза ведутся работы по электролитическому получению на алюминии оксидного слоя, могущего служить в качестве теплостойкого электрически прочного изолятора, и по изучению его диэлектрических свойств.

Простота получения оксидного слоя, хорошая теплопроводность его, уменьшение габаритов электроаппаратуры (толщина изоляционного оксидного слоя — тысячные доли миллиметра делают эти работы исключительно важными для электропромышленности).

Основная задача состоит в том, чтобы получить наиболее прочную как в электрическом, так и в механическом отношении оксидную пленку непосредственно на поверхности алюминия.

Как известно, нормально электролитический процесс происходит на постоянном токе. В случае же электролитического окисления алюминия лучший результат получается при наложении переменного тока на постоянный или одним переменным током. При этом пленка получается более эластичной, что особенно важно для обмоточной изоляции.

Авторами была поставлена совместная работа по выяснению возможности ведения процесса электролитической оксидации алюминия переменным током высокой частоты. Электрические и термические условия электролиза током высокой частоты резко отличны от условий обычного электролиза. В основном эти условия должны отразиться на кристаллизации оксида, и можно было предполагать, что в условиях электролиза током высокой частоты пленка оксида должна быть более плотной и мелкокристаллической; следовательно, пленка должна обладать отличной от обычных пленок механической прочностью.

Опыты ставились с токами частот: 500, 13 000 и 10^6 пер/сек. В качестве электролитов были взяты водные растворы серной и щавелевой кислот, как наиболее исследованные нами на токах постоянном и переменном 50 пер/сек.

Электролиз током частоты 500 пер/сек не отличается резко от того же процесса с током технической частоты (50 пер/сек). Следует лишь указать на две особенности, замеченные при этих опытах: 1) зависимость свойств пленки от плотности тока и 2) от напряжения на клеммах ванны.

При малых плотностях тока 0,005—0,05 и около 0,5 А/см² при пропускании одинакового количества электричества на единицу поверхности пленка получается равномерной с пробивным напряжением в 350—450 В. При плотностях тока между 0,005—0,05 и 0,5 А/см² равномерной пленки получить не удалось, и пробивное напряжение в этом случае понижается. Это можно видеть на рис. 1.

* Предварительные данные.

При формировании пленки напряжением на клеммах ванны в пределах от 50 до 200 V повышение этого напряжения резкого влияния на качество пленки не оказывает. Следует все же отметить некоторое ухудшение электрической прочности пленки с увеличением напряжения при одинаковой плотности тока формирования и количестве электричества на 1 см²

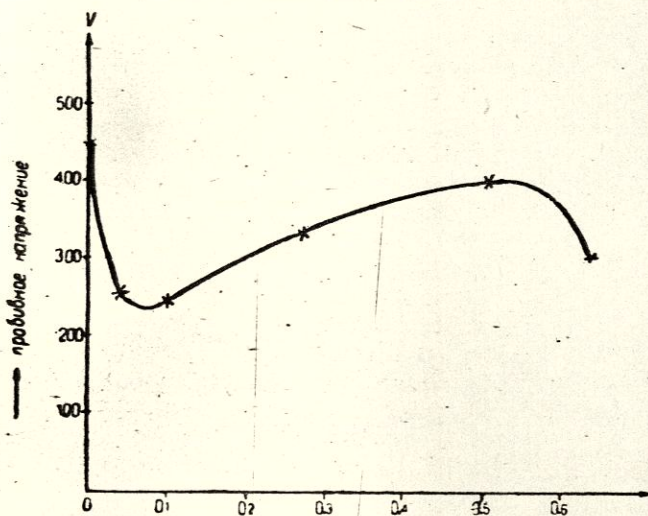


Рис. 1.

вышение пробивного напряжения прекращается. Кроме того, внешне при большом количестве электричества пленка получается неровной, изъеденной. Что касается механической прочности пленки, сформированной током в 500 пер/сек, главным образом ее эластичности, то можно получить лишь качественные указания на то, что она несколько эластичнее пленки, полученной при разных прочих условиях током частоты 50 пер/сек и тем более постоянным током. Количественных данных пока нет, так как еще не выработана методика испытаний пленок на эластичность.

Для электролиза током 13 000 пер/сек мы пользовались машиной с диапазоном частот от 13 000 до 20 000 пер/сек. Осуществить электролиз на частоте в 13 000 пер/сек удалось не сразу. При напряжении на клеммах машины в 160 V и силе тока в цепи около 5–6 A напряжение на клеммах ванны оставалось при этом ничтожно малым.

Надо полагать, что в сравнении с полным сопротивлением машины сопротивление ванны было настолько мало, что на зажимах ее не оказывалось напряжения, достаточного для процесса электролиза.

Попытка применить более высокое напряжение с помощью колебательного контура, последовательно соединенного с высокочастотной машиной, к положительным результатам не привела.

поверхности электрода; это изображено на рис. 2.

Какого-либо закономерного изменения электрической прочности пленки в зависимости от количества пропущенного через единицу поверхности алюминия электричества в интервале от 1 до 18 ампер-минут на 1 см² обнаружить не удалось. Можно предполагать, что уже до 1 ампер-минуты на 1 см² устанавливается какое-то динамическое равновесие в формировании пленки.

Дальнейшее же увеличение ее толщины и по-

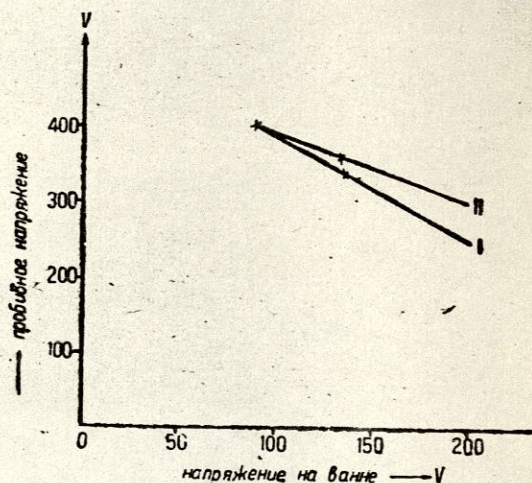


Рис. 2. I — для малых плотностей тока, II — для больших.

Схема, которой пользовались, приведена на рис. 3.

В моменты резонанса ток в цепи колебательного контура достигал 3 А, напряжение на обкладках конденсатора C достигало 1500—2000 В, а напряжение на ванне все же оставалось ничтожно малым.

Только путем предварительной весьма кратковременной оксидации током технической частоты удалось оксидировать эту же пластинку током в 13 000 пер/сек, полученным непосредственно от машины. Предварительная оксидация формировала на алюминиевом электроде слой с сопротивлением, уже достаточным для получения на клеммах ванны напряжения, необходимого для электролитического процесса. В этом случае при электролизе на высокой частоте наблюдалось интенсивное выделение газа с электрода и яркое свечение алюминиевого электрода, причем напряжение на ванне в первый момент достигало 70 В, в отдельных случаях 110 В (при 160 В на машине), но в ходе процесса оно быстро спадало до 25 В и если электролиз продолжался длительно, то спадание напряжения продолжалось, но медленно, и до 10 В; ток при этом поддерживался постоянным. Такое падение напряжения на ванне повторялось во всех опытах, в противоположность электролизу током 50 пер/сек или постоянным, где по мере нарастания оксидного слоя напряжение на клеммах ванны растет. При этом оказалось, что распределение тока высокой частоты на электроде со сколь угодно значительной поверхностью крайне неравномерно, а именно: наибольшая

плотность оказывается по краям, и на пластине всегда имеется более, темный полуэллипс, обращенный выпуклостью вниз; середина же пластины лишь немного отличается по цвету от той части, которая током высокой частоты не обрабатывалась, а лишь предварительно оксидировалась током 50 пер/сек, и совершенно не отличается от нее по пробивному напряжению, в то время как пробивное напряжение темного полуэллипса гораздо выше.

Перемещение одного электрода по отношению к другому во все время электролиза такой неравномерности не устранило. Объяснение этого явления, по видимому, следует искать в скин-эффекте, заключающемся в том, что ток высокой частоты течет преимущественно по поверхности проводника; в нашем случае проводником служил столб жидкости, заключенный между электродами.

Существенно отметить, что с ростом плотности тока оксидированная область увеличивается. Полуэллипс исчезает только с применением электродов в виде узких полосок в 0,25—0,5 см ширины, при этом, по видимому, краевые линии тока сливаются в одно; уже при ширине в 1 см можно заметить, особенно у верхней границы, характерное распределение цветов пленки, а при ширине в 1,5 см оно выступает вполне резко.

Применяя узкие полоски в качестве электрода и плотности тока 2,5—3 А/см², удалось осуществить электролиз при токе частоты 13 000 пер/сек непосредственно на алюминии, без предварительной оксидации током 50 пер/сек. При этом получалась равномерная серая пленка с напряжением пробоя 300—350 В.

Что касается эластичности пленок, полученных током этой частоты, то опять только качественно они кажутся гораздо эластичнее даже пленок, сформированных током в 500 пер/сек.

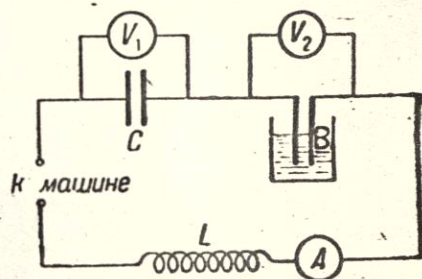


Рис. 3. C — емкость, V_1 и V_2 — вольтметры, B — ванна, L — самоиндукция, A — амперметр.

В отношении работы с током этой частоты еще следует отметить интересное явление: при плотности тока в 3 А/см^2 процесс начинается ровным ярким свечением алюминиевого электрода, которое через 1—2 мин. переходит в интенсивное искрение по всей поверхности. Если же начать несколько снижать плотность тока, то начавшееся искрение быстро прекращается, сменяясь спокойным свечением, и через несколько секунд начинается снова; эта правильная периодичность сохраняется до конца опыта. Период спокойного свечения становится все больше по мере снижения плотности тока: от 20 сек. при 5 сек. искрения для 1 А/см^2 , до 1 мин. при 1 сек. искрения для $0,8 \text{ А/см}^2$. При $0,5 \text{ А/см}^2$ никакого искрения уже не наблюдается. В моменты искрения ток возрастает на несколько десятых ампера; напряжение же падает.

Объяснение такой периодичности процесса может быть дано после более тщательного изучения этого явления.

Опыты по электролитической оксидации алюминия током частоты 10^6 периодов в секунду положительных результатов не дали. И хотя напряжение на отдельных участках контура достигало 1500 V и ток в цепи был 1,5 А, никаких признаков электролиза не наблюдалось. Судя по опыту с частотой в 13 000 пер/сек, и в этом случае, видимо, на бортах ванны имеется лишь ничтожно малое напряжение. Кроме того, даже в случае создания условий для получения необходимого напряжения можно предположить, что время полупериода, в течение которого алюминиевый электрод является анодом, меньше времени электрохимической реакции образования оксида, так что реакция окисления алюминия не успевает произойти.

Детальное изучение сравнительных характеристик пленок, полученных токами различных частот, а также изучение их физических и диэлектрических свойств даст возможность более широко обсудить вопрос о преимуществах и недостатках метода получения оксидных пленок токами высоких частот.

Ленинградский электрофизический институт,
Изоляционный сектор.
Химический ин-т им. Карпова.
Сентябрь 1932 г.

Поступило в редакцию
22 ноября 1932 г.