

АНОДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТЕКСТУРИРОВАННОГО МЕТАЛЛА

Г. С. Воздвиженский, А. Ш. Валеев и Т. Н. Гречухина

В многочисленных исследованиях обстоятельно изучены многие условия образования оксидных покрытий надлежащего качества. Но в основном эти исследования относятся к изучению таких внешних по отношению к металлу условий, как температура, природа и плотность тока, состав электролита и пр. Не отрицая большой роли этих условий, мы считаем необходимым обратить внимание и на значение структуры поверхности самого окисляемого металла. Эмпирическим путем значение этого фактора подмечалось и в технологической практике, и в экспериментальных исследованиях, но не находило еще теоретического обобщения.

Для развития этого обобщения мы располагаем известным экспериментальным материалом. В предыдущей работе [1] показано, насколько большое значение в процессе анодного растворения имеет такое свойство поверхности металла, как текстура. Опираясь на развиваемые одним из нас представления о процессе электродекристаллизации металлов [2], необходимо было допустить и исключительно большое влияние текстуры металла на процесс его анодного окисления с образованием защитных пленок. Было высказано предположение [3], что структура пленки, получаемой при анодном окислении металла, будет определяться структурой поверхности окисляемого металла, и прежде всего ее текстурой. Текстурирование поверхности при определенных условиях может обеспечить получение более компактной, более однородной, а следовательно, и более плотной пленки.

Текстурированная поверхность металла, «выполненная» определенными кристаллическими гранями, обладает большей физической однородностью, которая, в свою очередь, очевидно, должна обеспечить и однородность образующейся первичной пленки. В процессе роста эта первичная пленка может и должна получить различные искажения, меняющие ее структуру. Изложенное предположение находит себе подтверждение в практике анодного окисления различных изделий из алюминия, меди, железа и их сплавов, подвергающихся различным специальным видам обработки, создающим или уничтожающим текстуру.

Однако специальных исследований, насколько нам известно, в этом направлении проведено не было.

Экспериментальная часть

Анодное окисление алюминия. Из кабельного алюминиевого прутка (марка А99.5) прямоугольного сечения с площадью $0,24 \text{ см}^2$ нарезались образцы кубической формы. Все они проходили предварительную обработку перед электрохимическим окислением, различающуюся степенью и характером текстурирования (шлифовка шкуркой 00, механическая полировка с пастой ГОИ, электролитическая полировка в фосфорной кислоте). Электрохимическое окисление проводилось постоянным током в 20%-ном растворе серной кислоты при температуре 20°C и плотности тока $1,5 \text{ А/дм}^2$.

Полученная пленка наполнялась в горячей воде и испытывалась на пористость двумя методами: капельным и электрохимическим [4].

Типичные результаты, полученные из большого числа опытов, представлены в табл. 1 и на фотографиях (рис. 1—4).

Таблица 1

Характер предварительной подготовки образца	Плоскость $\perp$ оси протяжки		Плоскость $\parallel$ оси протяжки	
	время до окрашивания капли в мин.	число пор	время до окрашивания капли в мин.	число пор
Шлифовка шкуркой	9	123	16	70
Полировка механическая	15	65	24	38
Полировка электролитическая	18	40	28	16

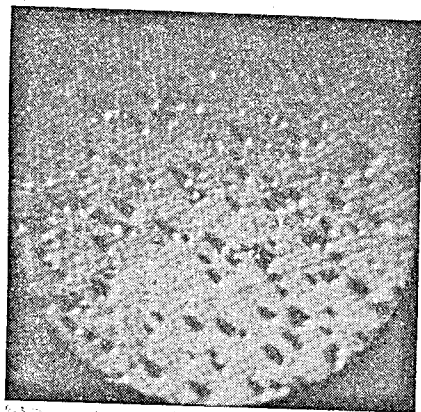


Рис. 1

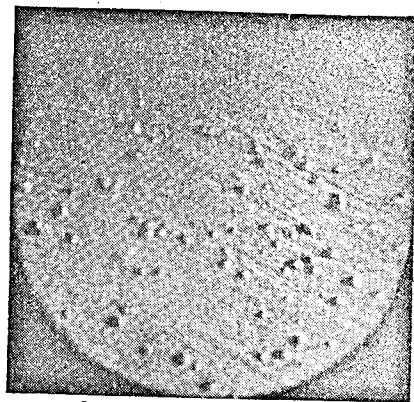


Рис. 2

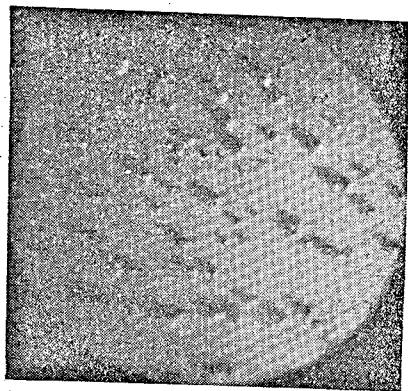


Рис. 3

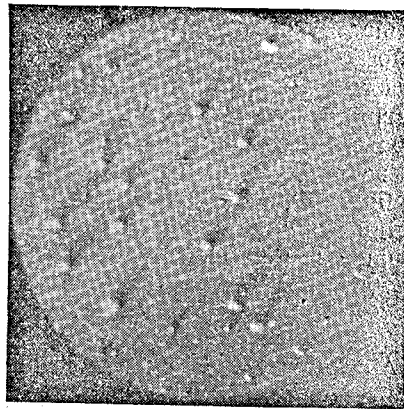


Рис. 4

В табл. 1 приведено время в минутах, которое протекает до момента окрашивания капли электролита, помещенной на испытуемую поверхность, и приведены результаты подсчета числа медных бугорков в поле зрения микроскопа, образующихся на пленке при испытании электрохимическим методом.

На фотографиях приведены снимки поверхности с медными бугорками. На рис. 1 показан снимок со шлифованной поверхности, вырезанной перпендикулярно оси проволоки; на рис. 2 — снимок со шлифованной поверхности, вырезанной параллельно оси проволоки; на рис. 3 — механически полированная поверхность, вырезанная перпендикулярно, и на рис. 4 — механически полированная поверхность, вырезанная параллельно оси проволоки. Приведенные результаты показывают, что качество пленки, полученной анодным окислением алюминия, несомненно, зависит от характера текстуры поверхности образца.

Для алюминия, как известно, характерна текстура протяжки с направлением (111), параллельным оси проволоки [5]. Следовательно, плоскости образца, вырезанные параллельно и перпендикулярно оси проволоки, имеют различную кристаллографическую характеристику и по-разному окисляются. Плоскости, вырезанные параллельно оси проволоки, более однородны кристаллографически и дают более однородную и, следовательно, менее пористую пленку, на что и указывают приведенные выше результаты.

Электролитическая полировка, образующая так называемую текстуру травления [3], также должна способствовать и, как видно по приведенным результатам, действительно способствует получению более однородных, а следовательно, и менее пористых пленок. Эффект электрополировки должен наиболее отчетливо проявиться на поверхности, обладающей текстурой большей степени совершенства. Данные, приведенные в табл. 1, действительно показывают, что на менее текстурированной плоскости образца, вырезанной перпендикулярно оси проволоки, замена шлифовки электролитической полировкой снижает пористость примерно в три раза, в то время как на более текстурированной плоскости образца, вырезанной параллельно оси проволоки, та же замена операций предварительной подготовки снижает пористость почти в пять раз. Не менее отчетливые отношения имеют место и при замене операции механической полировки электролитической: для плоскости, перпендикулярной оси проволоки, снижение пористости примерно в полтора раза, а для плоскости, параллельной оси проволоки, снижение пористости в два с половиной раза. Подобный результат может иметь место только при существенной роли текстуры в процессе образования окисной пленки.

Анодное окисление дюралюмина. В опытах были использованы дюралюминовые трубы квадратного сечения (40 мм), длиной 500 мм из материала марки Д-16 толщиной 2 мм. До оксидирования трубы прошли следующие операции: изгиб при нагревании в пламени ацетиленовой горелки (угол 120°) с последующим охлаждением на воздухе; термообработка в селитряной ванне при температуре 500°C в течение 15 мин. и закалка в холодной воде; травление в ванне следующего состава: кальцинированная сода 50 г/л, хромовокислый натрий 15 г/л, едкий натр 25 г/л при температуре около 100°C в течение 20 мин. с последующим осветлением в крепкой азотной кислоте. Оксидирование труб проведено в ванне, содержащей 150 г/л серной кислоты при следующем режиме: переменный ток, напряжение 21 В, плотность тока 4 А/дм², температура 18°C , продолжительность 40 мин. с последующим наполнением пленки в горячей воде в течение 20 мин.

Каждая оксидированная труба разрезана на пластинки размером 50×100 мм, которые и подвергались исследованию на пористость по методу Г. В. Акимова.

Типичные результаты большого числа испытаний показаны в табл. 2.

Приведенные результаты показывают, что пористость окисной пленки на закаленных образцах в пять раз меньше, чем на отожженных. Эта значительная разница может являться следствием трех факторов, действующих в процессе закалки дюралюмина: изменения размеров зерен при рекристаллизации, гомогенизации в результате образования твердого раствора и образования текстуры. Специально поставленными опытами показано, что изменение размеров зерен существенного влияния на пористость пленки не оказывает. Гомогенизация материала, несомненно, оказывает свое влияние, однако его нельзя признать решающим. Действительно

Таблица 2

	Отожженные образцы		Закаленные образцы	
	прямые участки	изогнутые участки	прямые участки	изогнутые участки
Число медных бугорков (пор) в поле зрения микроскопа при увеличении $\times 180$	23	16	5	3

как на отоженных, так и на закаленных образцах имеется значительная разница в пористости на прямых и изогнутых участках. Данная разница примерно одинакова для отоженных и закаленных образцов. Это свидетельствует о том, что в обоих случаях действует одна и та же основная причина, и, очевидно, прежде всего связанная со структурными изменениями, вызванными изгибом. Этой причиной, скорее всего, является текстурирование поверхности в процессе изгиба. Таким образом опыты анодного окисления дюралюмина подтверждают сделанные выше заключения о роли текстуры в процессе анодного окисления.

Анодное окисление меди. Образцы для опытов изготавливались из прутковой меди диаметром 10 мм. Все они проходили предварительную обработку перед электрохимическим окислением, различающуюся степенью и характером текстурирования (шлифовка шкуркой 00, механическая полировка с пастой ГОИ, электролитическая полировка в растворе фосфорной кислоты удельного веса 1,55). Электрохимическое окисление проводилось в ванне следующего состава [6]: едкого натра — 15%, молибдата аммония — 1%, воды — 84%. Температура 80° С, плотность тока 1 А/дм², продолжительность обработки 12 мин.

Испытание пленки на пористость производилось в 0,25 N растворе серноокислой меди при следующем режиме: плотность тока 2 мА/см², температура 16° С, продолжительность 3 мин.

Типичные результаты, полученные из большого числа опытов, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Способ подготовки поверхности	Число пор в поле зрения микроскопа при увеличении $\times 120$	
	плоскость ⊥ оси протяжки	плоскость оси протяжки
Обработка шкуркой 00	160	78
Механическая полировка	94	38
Электролитическая полировка	51	22

Приведенные результаты показывают, что качество пленки, получаемой анодным окислением меди, несомненно, зависит от характера текстуры поверхности образца. В этом случае имеют место отношения, аналогичные тем, которые описаны выше для алюминия.

Необходимо обратить внимание, что с увеличением продолжительности электрохимического окисления меди структура пленки на различных участках образцов изменилась, и это изменение находило отражение,

прежде всего в пористости пленки на различных плоскостях. Для иллюстрации характера происходящих изменений можно привести данные для пленок, полученных в течение 45 мин. (табл. 4).

Таблица 4

Способ подготовки поверхности	Число пор в поле зрения микроскопа при увеличении 120	
	плоскость ⊥ оси про- тяжки	плоскость оси про- тяжки
Обработка шкуркой .	29	51
Механическая поли- ровка	16	36
Электрополировка . .	12	35

Как показывают приведенные данные (табл. 4), пористость относительно толстых пленок на плоскости, параллельной оси протяжки, во всех случаях больше, чем на плоскости, перпендикулярной оси протяжки, т. е. имеют место отношения, обратные тем, которые отмечены выше для тонких пленок. Очевидно, с увеличением толщины пленки ведущая роль текстуры в определении первичной природы несплошности постепенно уменьшается и заменяется влиянием других факторов, регулирующих структуру пленки и, в частности, ее несплошность. С увеличением толщины пленки, повидимому, повышается роль внутренних напряжений, усиливающих несплошность пленки и приводящих к образованию трещин, пор и искажений. Видимо, на текстурированной поверхности, с своеобразной текстурированной первичной пленкой, распределение внутренних напряжений будет значительно более направленным, что, в свою очередь, приведет к образованию направленных трещин, которые и проявляются в пористости. Менее текстурированная поверхность в указанном отношении находится, видимо, в более выгодном положении. Направленность трещин и искажений в толстых пленках на такой поверхности меньше, а следовательно, меньше проявляется и пористость пленок.

Анодное окисление железа [7]. Анодное окисление железа изучалось на образцах, изготовленных из пруткового армо-железа диаметром 25 мм. Высота образцов 20 мм. Предварительная обработка образцов осуществлялась или механической полировкой с пастой ГОИ или электролитической полировкой в смеси фосфорной и хромовой кислот. Электролитическое окисление образцов проводилось в ванне, содержащей: едкого натра 40%, молибдата аммония 1%, воды 59%. Анодная плотность тока 10 А/дм², температура 125° С. Продолжительность 15 мин. Вращающийся анод. Пористость определялась электроосаждением меди из цианистой ванны при следующем режиме: плотность тока 0,5 м А/см², температура 20° С, продолжительность 60 мин.

Типичные результаты опытов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Способ подготовки поверхности	Число пор в поле зрения микроскопа при увеличении 600	
	плоскость ⊥ оси про- тяжки	плоскость оси про- тяжки
Механическая поли- ровка	98	54
Электролитическая полировка	73	31

Как показывают приведенные результаты, влияние текстуры на пористость окисной пленки имеет место и для железа.

Выводы

1. Показана определяющая роль текстуры металла при анодном окислении алюминия, дюралюмина, меди и железа.

2. Полученный экспериментальный материал является доказательством справедливости и общности представлений об анодных процессах при электролизе с металлическим анодом, как о процессах электродекристаллизации металлов.

Казанский филиал Академии Наук СССР
Химический институт им. акад. А. Е. Арбузова

Поступила
30.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Воздвиженский, Г. П. Дезидерьев, В. А. Дмитриев, ДАН, 65, № 5, 1949.
2. Г. С. Воздвиженский, ДАН, 59, № 9, 1948.
3. Г. С. Воздвиженский, Тр. 2 Всесоюзной конференции по теоретической и практической электрохимии, 1949, стр. 85.
4. Г. В. Акимов, Е. Н. Палеолог, ДАН, 51, 291, 1946.
5. Г. С. Барретт, Структура металлов, 1948, стр. 476.
6. Г. Т. Ляпунцова и А. И. Барашенкова, Журн. прикл. химии, 12, 1, 26, 1939.
7. Г. С. Воздвиженский, А. И. Сивохин и М. Д. Чулаков, Тр. Каз. хим. техн. ин-та, 2, 23, 1934.
8. Г. С. Воздвиженский, Вестн. металлопромышленности, 5, 90, 1937.