

# СОСТАВ И СТРОЕНИЕ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

А.В. Вихарев, А.А. Вихарев, И.Н. Заезжаева, Л.Ю. Макаренко

## ВВЕДЕНИЕ

Устойчивость алюминия в окружающей среде обеспечивается образованием на его поверхности естественной оксидной пленки. В XIX столетии научились искусственно утолщать поверхностную пленку в процессе, названном анодированием. В дальнейшем анодные пленки в силу разнообразия их функциональных свойств стали использовать как самостоятельный материал в различных отраслях техники. Специфика анодного оксида алюминия, по сравнению со всеми остальными оксидами алюминия, заключается, прежде всего, в том, что в его состав при анодировании из электролита входят так называемые структурные анионы. Из-за этого появляются сомнения в правомерности отнесения данного вещества к оксидам.

Вопрос о составе и строении анодного оксида алюминия (АОА) был предметом дискуссий много лет. Проблема не в затруднениях определения этих параметров, а в том, как соотносятся различные составные части данного вещества.

Одни исследователи считают, что структурные анионы просто механические примеси [1], другие – адсорбированные ионы [2], третьи рассматривают их как неотъемлемую часть молекулярной структуры [3]. В наших представлениях анодный оксид алюминия имеет строение клатрата [4], в котором оксидная матрица является «хозяином», а структурные анионы выполняют роль «гостя». С этих позиций данное вещество, несомненно, должно быть отнесено к одной из форм многочисленных видов оксидов алюминия, может быть самой интересной из-за разнообразия ее свойств.

Так же нет единого мнения о количестве и состоянии воды в АОА: входит ли она в пленку на этапе анодирования или захватывается при последующих обработках, хотя на некоторые из этих вопросов, а также о формах воды в АОА ответ был дан в работе [5].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящем сообщении обсуждаются результаты исследования АОА методом дериватографии (методика описана ранее [6]), с

использованием на приборе ИК – спектроскопии и электронной микроскопии. Образцы для снятия ИК – спектров готовили с добавлением бромида калия, прессуя в таблетки толщиной 3 мм. Электронные снимки получены на сквозных прозрачных анодных пленках на сканирующем электронном микроскопе JSM-840. Анодные пленки сформированы в 20% серной и 3% щавелевой кислотах методом сквозного анодирования [7] алюминиевой фольги А5ФЛ содержащей 99,6% основного металла.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Так пленка из серной кислоты (рис. 1а), сформированная на постоянном токе при плотности  $1 \text{ A/дм}^2$ , кристаллизуется (удаление сульфатного иона) при температуре  $920\text{--}940^\circ\text{C}$ . Пленка, сформированная при тех же условиях в щавелевой кислоте (рис. 1б), кристаллизуется при температуре  $850\text{--}860^\circ\text{C}$ .

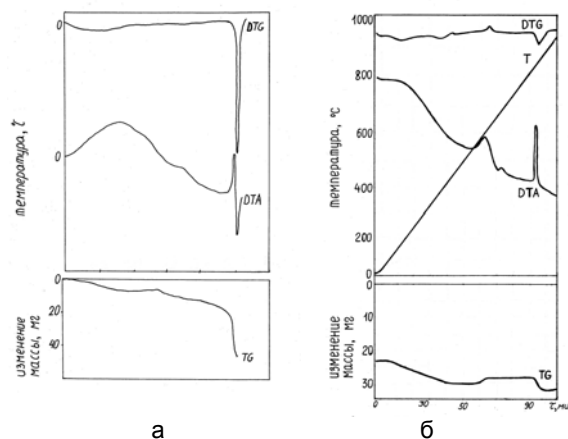


Рис. 1. а) Дериватограмма пленки полученной в серной кислоте на постоянном токе, б) дериватограмма пленки, полученной в щавелевой кислоте на постоянном токе

Кристаллизация высвобождает структурные анионы, и они покидают оксид, а механизм вхождения структурных анионов в оксидную пленку при анодировании представляется следующим образом: анионы электролита под действием электрического тока удерживаются у поверхности положительно заряженного анода, роль которого выполняет

## СОСТАВ И СТРОЕНИЕ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

анодируемая алюминиевая пластинка. На-растающий каркас анодного оксида окружает анионы электролита и капсулирует их. Таким образом, они становятся структурными, в этом случае возникают многочисленные ассоциативные связи между «гостем» - структурным анионом и «хозяином» - оксидной матрицей, состоящей из  $Al_2O_3$ . Такая связь повышает термическую стабильность системы [9] и не вызывает расщепление полос в ИК-спектре, что и наблюдается на рис. 2 [10].

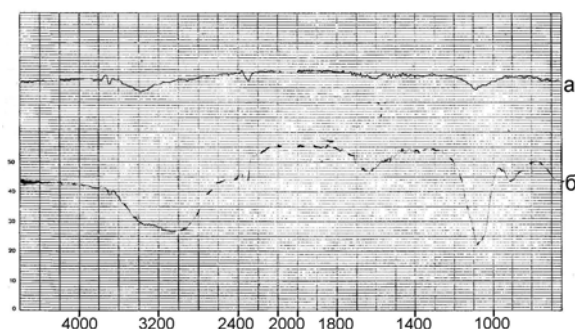


Рис. 2. ИК – спектры АОА, а) полученные в 20% серной кислоте на постоянном токе, б) то же на переменном токе

Присутствие «гостя» - структурного аниона не дает возможности АОА переходить в известные гидратные формы алюминия при гидратации, тогда как АОА, полученный в хромовой кислоте, не содержащей структурных анионов легко переходит в тригидроксид (байерит) при наполнении в воде [8].

Таким образом, структурный анион является фактором, стабилизирующим структуру АОА. Это приводит к возрастанию температур разложения АОА, как уже отмечалось ранее [9]. Поэтому АОА никак не может отождествляться с соответствующими солями алюминия, как считают некоторые авторы. Если вновь обратимся к дериватограммам (рис. 1), то видно, что у оксидов из щавелевой кислоты процесс кристаллизации и удаление анионов идут практически одновременно, а у оксидов из серной кислоты удаление структурных анионов растягивается в температурном интервале от  $760^{\circ}C$  до  $920^{\circ}C$  ( $940^{\circ}C$ ). По-видимому, эти анионы присутствуют в оксиде в 2-х формах с разной прочностью связи. Одни способны покинуть АОА еще до его кристаллизации - это 30% анионов. Потом происходит кристаллизация и удаление остальной - основной массы анионов (70%). Удаление сопровождается эндоэффектом. Возможно, эндоэффект есть и при

удалении оксалатных ионов, но очень большой экзоэффект при этой же температуре, скрывает незначительный эндоэффект.

Вышеописанная картина встраивания структурного аниона в оксидную матрицу при анодировании заставляет предположить, что плотность тока анодирования должна значительно влиять на количество структурных анионов. При малых токах за счет теплового движения часть анионов может вырваться из растущего каркаса анодного оксида. При больших плотностях тока анионы электролита настолько прочно «прижаты» к поверхности анода, что не могут этого сделать и практически все остаются в оксиде. Чтобы проверить это предположение, были получены анодные оксидные пленки (АОП) при плотности тока от  $0,3 A/dm^2$  до  $5 A/dm^2$ . По потерям массы было подсчитано количество структурных анионов в оксиде. Предположение полностью подтвердилось: с повышением плотности тока содержание структурных анионов в оксиде возросло – рис. 3.

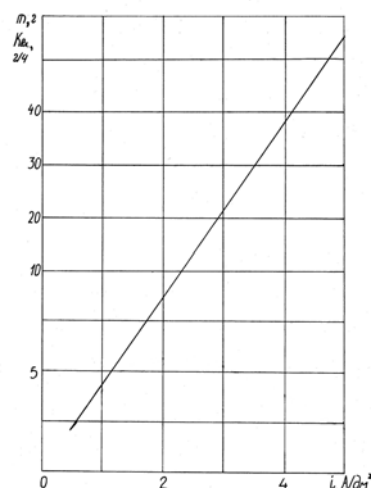


Рис. 3. График зависимости количества структурных анионов от плотности тока на единицу времени анодирования

Все вышеописанные зависимости получены на пленках, сформированных на постоянном токе. Развивая идею клатратного строения, возникла мысль о том, что если заменить постоянный ток на переменный, то пленки должны изменить свой состав и структуру. Предполагалось, что переменный ток не позволит анионам электролита концентрироваться у поверхности электродов. Постоянная смена полярности будет «отшибать» их от анода как вибратор, и АОП получатся без структурных анионов. Единичные работы по

анодированию в переменном токе в литературе описаны, но их проводили с надеждой получить какие-то позитивные практические результаты, но никак не для объяснения особенностей строения анодных пленок. В данной работе анодирование выполнено на переменном токе промышленной частоты при тех же плотностях тока, что и на постоянном.

Дериватограмма пленки полученной на переменном токе при  $1 \text{ А/дм}^2$  из щавелевой кислоты (рис. 4а) свидетельствует о том, что сделанное предположение полностью подтвердилось, структурных анионов в пленке нет (нет потери массы) (кривая ТГ), а температура кристаллизации снизилась до  $800^\circ\text{C}$ . Пленки из серной кислоты повели себя несколько иначе (рис. 4б). Структурные анионы в них все-таки вошли, но вошли они совершенно в иной функциональной форме. Исчез экзотермический эффект при  $920^\circ\text{C}$ , но сохранился эндотермический эффект удаления структурных анионов при температуре  $820^\circ\text{C}$ .

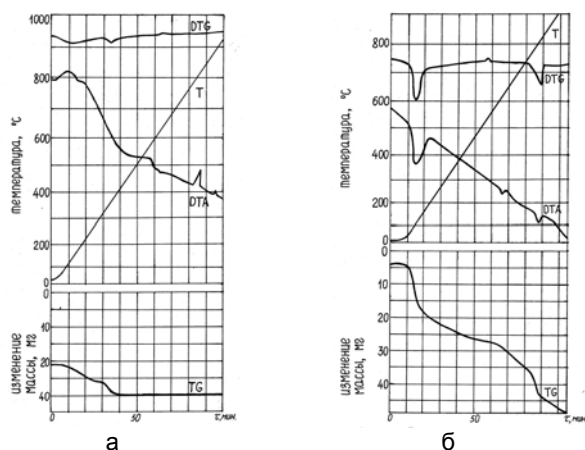


Рис. 4. а) Дериватограмма пленки, полученной в щавелевой кислоте на переменном токе, б) полученной в серной кислоте на переменном токе

На ИК – спектрах (рис. 2б) четко видны пики присущие сульфат ионам, при  $1100$  и в районе  $800 - 900 \text{ см}^{-1}$  [10]. Тогда как в пленке, полученной на постоянном токе, он почти не проявляются (рис. 2а). Структурные анионы в пленках, сформированных на переменном токе, уже не являются фактором стабилизирующим структуру анодной пленки. Об этом свидетельствует количество воды, содержащейся в ненаполненной (или иногда говорят нативной) анодной пленке. Ее масса составляла  $22 - 24\%$ , т.е. фактически пленка представляет собой гидроксид (рис. 4б). Такого большого количества воды никогда не содержали пленки, сформированные на постоянном токе и имеющие структурные анионы.

Стандартное наполнение полученных анодных оксидов в течение 30 минут при  $95^\circ\text{C}$  и течение трех суток при комнатной температуре довело содержание воды до  $27\%$ , т.е. до таких же количеств, как у пленок сформированных на постоянном токе из хромовой кислоты и не содержащих структурных анионов [8]. Отсутствие экзотермических эффектов на кривых ДТА, у полученных оксидов, говорит в пользу того, что они относятся к различным кристаллическим разновидностям гидроксидов алюминия.

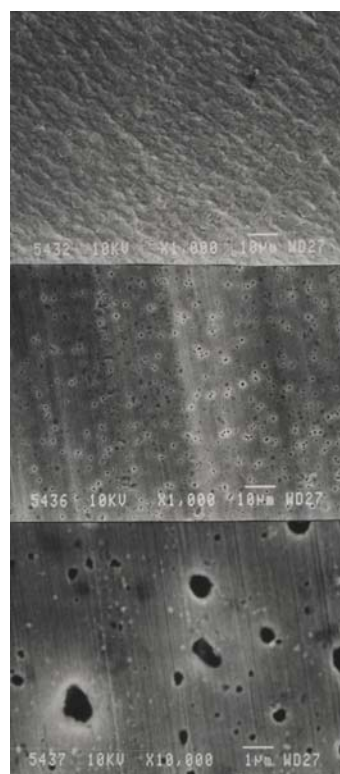


Рис 5. Электронные снимки некоторых АОА

Несомненно, такие изменения в составе должны изменить характер микроструктуры пленок. Действительно, влияние заметно, об этом говорят электронные снимки. На рис. 5а приведен электронный снимок анодного оксида из щавелевой кислоты, полученного на постоянном токе  $2 \text{ А/дм}^2$ . На рис. 5б – пленки, сформированной на переменном токе при тех же параметрах. На рис. 5в – электронный снимок этой же пленки при увеличении  $10000\times$ .

Прежде всего, видна анизотропность структуры анодных оксидов полученных на постоянном токе и изотропность – на переменном. В последних присутствует очень много частиц не проанодированного алюми-

## СОСТАВ И СТРОЕНИЕ АНОДНЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

ния (черные точки), заблокированного образовавшимся гидроксидом алюминия. Величина зерен металлических включений от 0,1 до 1,5 мкм.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в результате работы получен важный материал по составу и строению анодных оксидов алюминия. Впервые сформированы анодные оксиды в щавелевой кислоте не содержащие структурных анионов и пленки из серной кислоты, структурные анионы которых функционально разительно отличаются от ранее изученных.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лихтенбергер Э. Исследование механизма анодного оксидирования алюминия и структуры оксида. // ЖПХ. – 1961 – т.34, № 6. – С. 1286.
2. Томашов Н.Д., Тюнина М.Н., Заливалов Ф.П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. – М.: Машиностроение, 1968., с. 156.
3. Капе J.M. Thick oxide Films on Aluminium Alloys. // Metal Industry. – 1957 – V. 91, № 10, P. 198.
4. Вихарев А.В., Компанеец Е.Ю., Соловьева Н.А., Состав и термостабильность анодных оксидов алюминия. // ЖПХ, 1994. №7. – С. 1100-1104.
5. Компанеец Е.Ю., Взаимодействие с водой анодного оксида алюминия. – Барнаул: Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, 1980.-190 с.
6. Компанеец Е.Ю., Вихарев А.В. Влияние условий наполнения анодного оксида алюминия на характер его связи с водой. // Защита металлов, 1978. №4 – с. 441-444.
7. Ведерников А.П. Изоляция оксидных пленок алюминия. – Казань: ЦБТИ, 1959 – 145 с.
8. Вихарев А.В., Черных М.А., Компанеец Е.Ю., Вагина Э.А. Исследование анодного оксида алюминия, сформированного в хромовой кислоте. // Защита металлов, 1985. №4. – С. 601-604.
9. Черных М.А., Вихарев А.В., Овсянникова Н.Г. О влиянии структурных анионов на процесс кристаллизации анодных оксидов алюминия при нагреве. // ЖПХ, 1981. №10. – С. 2301-2303.
10. Накомото К., ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991.-505 с.