

УДК 666.233

Г. К. Буркат^{1, 2}, В. Ю. Долматов^{2, *}, И. В. Сафронова²,
А. А. Малыгин¹, V. Myllymäki³, A. Vehanen³,
Нгуен Тхи Тхань Бинь⁴

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

²ФГУП «Специальное конструкторско-технологическое бюро «Технолог», г. Санкт-Петербург, Россия

³Carbodeon Ltd. Оу, г. Вантаа, Финляндия

⁴Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь

*diamondcentre@mail.ru

Оксидирование алюминия в присутствии наноалмазных добавок

Исследована кинетика процесса оксидирования алюминия в присутствии модифицированных наноалмазов и алмазосодержащей шихты (АШ-бор и ДНА-ТАН). Показано их влияние на рост и качество анодных пленок: увеличилась толщина пленки и выход по току (на 13 % при 2 А/дм²), уменьшилось количество пор в 2 раза при использовании наноалмазных добавок, сквозные поры не обнаружены, микротвердость оксидного покрытия увеличилась в 1,5–1,6 раз (до 1020 кг/мм²).

Ключевые слова: оксидирование, анодирование, алюминий, модификация, детонационные наноалмазы, алмазная шихта, бор, аминирование.

ВВЕДЕНИЕ

Оксидирование алюминия (анодирование) является универсальным и распространенным процессом на современных предприятиях. Основное назначение оксидных пленок, нанесенных на алюминий – защита от коррозии, упрочнение поверхности, а также создание промежуточного слоя при нанесении лакокрасочных покрытий [1].

Наиболее распространенным и экологичным является оксидирование в серной кислоте, концентрация которой в среднем составляет 200 г/л, плотность анодного тока $i_a = 0,8–2,0$ А/дм², напряжение – до 24 В, температура электролита $T = 10–20$ °С, время анодирования – 15–60 мин [1, 2].

Рост анодной пленки начинается с роста барьерного слоя. Образовавшаяся пленка оксида алюминия Al_2O_3 взаимодействует с электролитом, частично растворяется и в процессе окисления металла образуется сплошной оксидный слой. В слое возникают поры в виде цилиндрических каналов, рост которых начинается от барьерного слоя. Количество и размер пор зависит от плотности тока и температуры электролита. Чем ниже температура электролита, тем меньше пористость и размер пор. Проведение процесса при комнатной (18–20 °С) температуре приводит к растравливанию каналов пор, значительному увеличению их размеров, повышению пористости и снижению коррозионной

© Г. К. БУРКАТ, В. Ю. ДОЛМАТОВ, И. В. САФРОНОВА, А. А. МАЛЫГИН, V. MYLLYMÄKI, A. VEHANEN, 2017

стойкости. Для улучшения коррозионной стойкости после процесса анодирования обязательной является операция пропитки, которая удаляет остатки электролита из пор и вызывает возникновение в них уплотняющего слоя из гидроксида алюминия. Эту операцию проводят следующим образом: детали промывают в воде при комнатной температуре, а затем помещают в горячую воду для наполнения оксидной пленки ($T = 90\text{--}95\text{ }^\circ\text{C}$, время – 20–25 мин, рН 4,5–6,5), пленка гидратируется, в результате возрастает ее объем, уменьшается диаметр пор и повышаются защитные свойства покрытия. Иногда процесс наполнения проводят в растворе бихромата калия или натрия в кислой или щелочной среде. Тем самым обеспечивается улучшение физико-химических характеристик покрытия [1].

Цель представленного исследования – уменьшение пористости покрытия в процессе анодирования. В качестве уплотняющих добавок использованы модифицированные детонационные наноалмазы (ДНА), описанные в [3–6] и модифицированная алмазная шихта (АШ-бор). АШ получали при взрыве зарядов из смеси тротила и гексогена 50/50 с модифицирующими добавками, например H_3BO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использовали ДНА, первоначально полученные обработкой стандартной АШ азотной кислотой HNO_3 при высоких температуре и давлении [7] и затем модифицированные аммиаком при высокой температуре (180–240 $^\circ\text{C}$) и давлении (до 60 атм) – ДНА-ТАН [8]. АШ-бор получали подрывом зарядов смеси тротила с гексогеном (50/50) с борной кислотой (6 % (по массе)) в водной среде (чистая дистиллированная вода). В полученной АШ-бор содержится ~ 8 % бора, в ДНА-бор – 0,46 % бора.

Была изучена кинетика процесса оксидирования, исследование анодных покрытий с наноалмазными добавками проводили методами атомно-силовой микроскопии.

Анодирование алюминия в присутствии ДНА является малоизученным процессом в электрохимии. Можно предположить, что влияние ДНА проявляется следующим образом:

- проникновение ДНА в поры образующейся пленки Al_2O_3 во время электролиза как пропиточного материала (одиночные частицы ДНА имели очень маленькие (4–6 нм) размеры и в результате миграции проникали в наноразмерные поры);

- частицы ДНА имели в большинстве случаев отрицательный электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) и поэтому проникали через поры к аноду (заряженному положительно); это происходило в том случае, если ДНА или их первичные агрегаты имели размеры меньше диаметра пор оксидной пленки.

Было рассмотрено влияние концентрации АШ-бор и ДНА-ТАН на выход по току, напряжение на ванне и структуру пленок, полученных при различных плотностях тока. Концентрацию АШ-бор в электролите изменяли в интервале от 0 до 7 г/л, а ДНА-ТАН – от 1 до 10 г/л. При увеличении в электролите концентрации АШ-бор толщина покрытия при прочих равных условиях увеличивалась, наибольшее значение было достигнуто при 2 $\text{A}/\text{дм}^2$ (рис. 1). Вероятно, при этой плотности тока диаметр пор был максимальным и удобным для проникновения АШ-бор, таким образом, наибольшее количество добавки АШ-бор проникло в поры образующейся пленки. Так, без АШ-бор толщина пленки была 18,8 мкм, а при увеличении концентрации АШ-бор

от 1 до 7 г/л (при прочих равных условиях) толщина пленки увеличилась от 19,3 до 22,3 мкм. Время электролиза во всех случаях было постоянным при плотности тока 2 А/дм². При других плотностях тока толщина покрытия практически не зависела от концентрации АШ-бор.

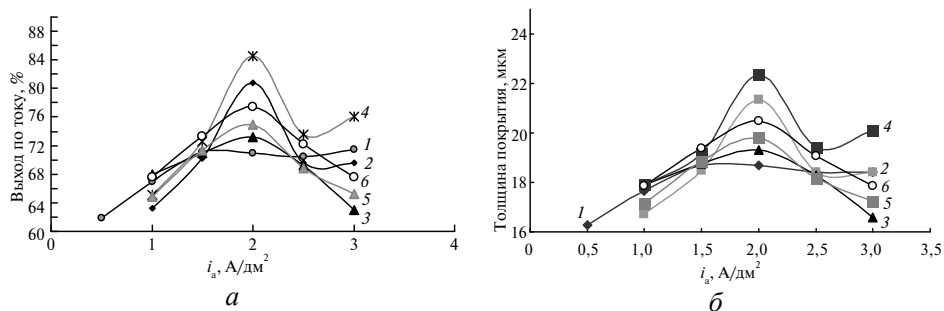


Рис. 1. Зависимость выхода по току (а) и толщины покрытия (б) от плотности тока без добавок (1) и с добавкой АШ-бор концентрации 1 (2), 2 (3), 3 (4), 5 (5), 7 (6) г/л; температура электролита – 12 °С.

Максимальный выход по току соответствует покрытиям, полученным при плотности тока 2 А/дм². При этом выход по току при концентрации АШ-бор равной 3 г/л был равен 84 %, а без АШ-бор – 71 %. Внешний вид образцов изменялся незначительно, приобретая более темные оттенки из-за адсорбции (соосаждения) ДНА или АШ.

На рис. 2 представлены зависимости напряжение–время при использовании АШ-бор. Данные получены для электролита при $T = 12$ и 16 °С и $i_a = 2$ и 5 А/дм². Закономерен скачок напряжения для большей плотности тока, хотя и незначительный. Такая зависимость может косвенно указывать на включение добавки АШ-бор даже в первоначальный барьерный слой, увеличивая его плотность.

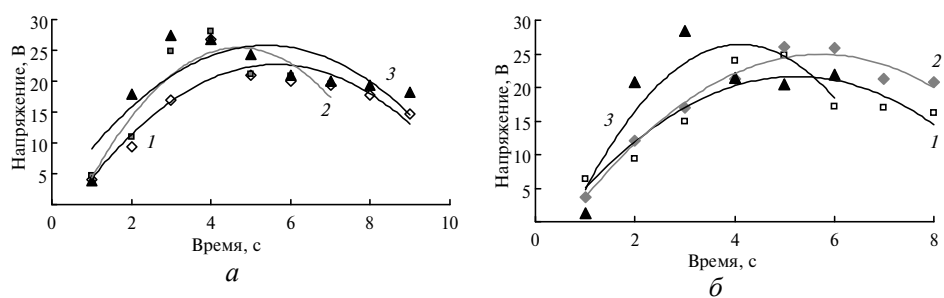


Рис. 2. Изменение напряжения на ванне во времени в момент включения тока в электролите без добавок (1) и с добавкой АШ-бор концентрации 2 (2), 5 (3) г/л; температура электролита – 12 (а) и 16 (б) °С; плотность тока – 2 А/дм².

При использовании АШ-бор во время роста анодной пленки происходит небольшое повышение напряжения, оставаясь для всех концентраций АШ-бор выше значений напряжения для электролита без добавок (рис. 3).

Наибольшая величина напряжения была зафиксирована в электролите с концентрацией АШ-бор 3 г/л при плотности тока 2 А/дм². Этой концентрации соответствует и наибольшая толщина покрытия.

Исследование маслосъемности анодных покрытий, позволяющее количественно оценить в нем объем пор, показало, что использование электролита с АШ-бор концентрации 3 г/л позволило снизить пористость практически в 2 раза (табл. 1).

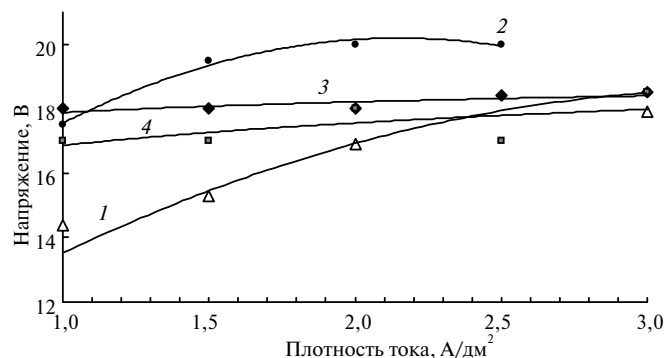


Рис. 3. Зависимость напряжения на ванне от плотности тока в электролитах без добавок (1) и с добавкой АШ-бор концентрации 3 (2), 5 (3), 7 (4) г/л; температура электролита – 12 °С.

Таблица 1. Объем пор анодных пленок Al_2O_3 , полученных в электролитах с различной концентрацией АШ-бор

Концентрация АШ-бор в электролите, г/л	0	1	2	3	5	7
Объем пор, мл/см ²	0,025	0,015	0,017	0,011	0,017	0,014

Исследование микроструктуры анодных покрытий, проведенное методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), показало, что используемые алмазосодержащие добавки при анодировании алюминия влияют на структуру образующихся оксидных пленок, нарушая их упорядоченность. Было выявлено, что частицы наноалмазов при включении в поры растущей пленки не всегда полностью их закрывают. Это объясняется тем, что размер агрегатов наноалмазных частиц почти такой же, как и размер пор покрытия, а иногда даже больше (от 40 до 100 нм). Наличие наноалмазных частиц в оксидном покрытии подтверждено результатами исследования поверхности пленок методом АСМ (рис. 4, 5).

АСМ-исследование поверхности образцов, полученных в электролите без добавок (см. рис. 4 (а, б) и 5 (а)), показало наличие текстуры, состоящей из близко расположенных друг к другу частиц, ориентированных вдоль длинной оси частицы.

Латеральные размеры отдельных частиц в среднем по длинной оси составляют 350 нм. Исследование поверхности в режиме фазового контраста свидетельствует об однородности электрофизических свойств на всем участке образца, полученного в электролите без добавок. Для образцов, полученных в электролите с АШ-бор концентрации 3 г/л, обнаружен участок, где одна из пластин при сканировании имеет резкое отличие от остальных (см. рис. 4 (в, г)). На поверхности этих же образцов был обнаружен плотный слой кристаллитов наноалмазов. В 3D-представлении топографии поверхности зафиксированы выступы над поверхностью, величина которых составляет 5 нм (см. рис. 5 (б)), а также частицы сферической формы с латеральными размерами 30–50 нм. Адгезия и пластинчатых, и сферических частиц с поверхностью одинакова, что говорит о близкой природе этих объектов.

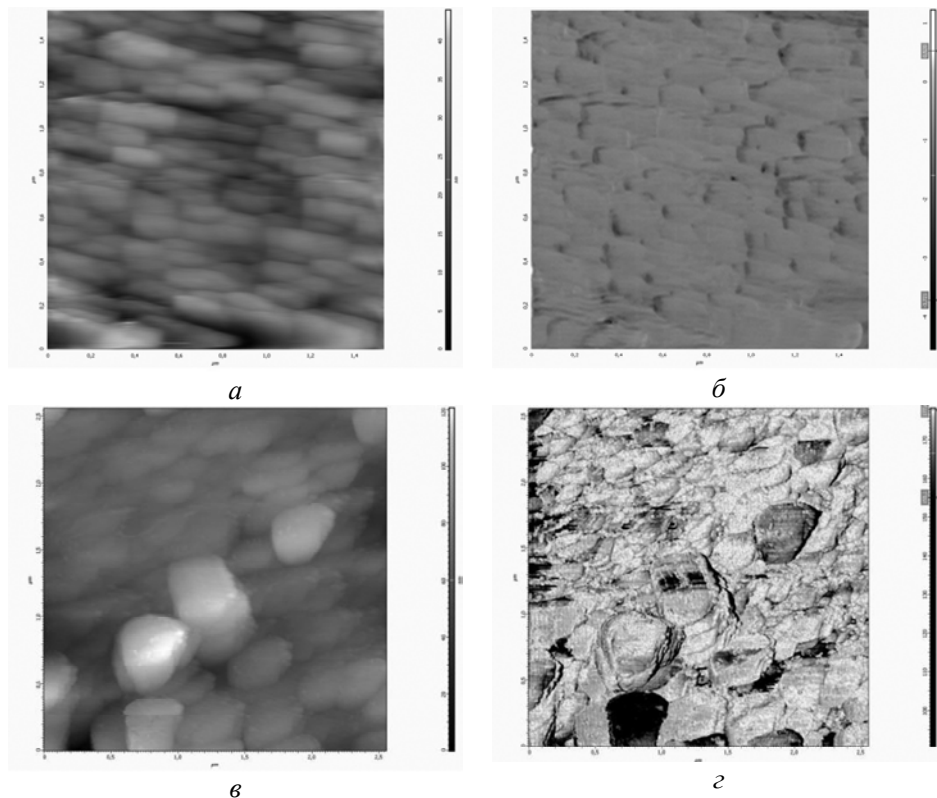


Рис. 4. АСМ-снимки поверхности образцов, полученных без добавок (*а, б*) и с добавкой АШ с концентрацией 3 г/л (*в, г*); температура электролита – 16 °С; $i_a = 2,5 \text{ А/дм}^2$: топография поверхности (*а, в*), режим фазового контраста (*б, г*).

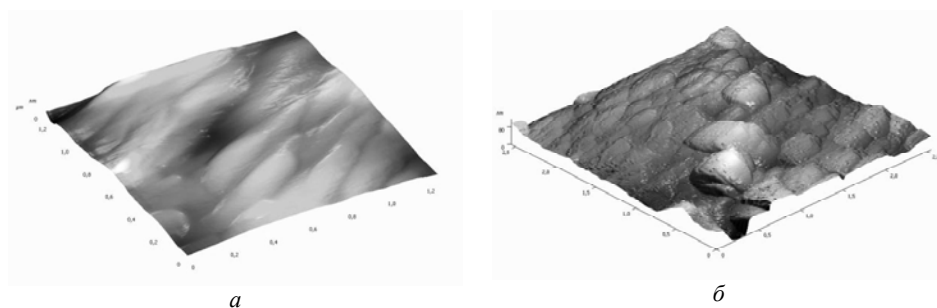


Рис. 5. 3D-представление топографии поверхности образцов, полученных в электролите без добавок (*а*) и с добавкой АШ-бор с концентрацией 3 г/л (*б*); температура 16 °С; $i_a = 2,5 \text{ А/дм}^2$

Микроструктуру оксидных покрытий на алюминии исследовали на микрошлифах методом растровой микроскопии. На микрошлифах образцов, полученных в электролитах без добавок, наблюдаются сквозные поры, а на образцах, полученных в присутствии АШ-бор, сквозных пор не обнаружено. На снимках микрошлифов этих образцов (рис. 6) при увеличении в 2000–3000 раз отчетливо видны поры в покрытии, полученном без добавок. На образцах, полученных в электролите с добавкой АШ-бор (см. рис. 6 (2)) поры отсутствуют, а на поверхности находятся включения инородных частиц, которые являются частицами наноалмазов, что подтверждают данные АМС (см. рис. 4 и 5). Оксидные покрытия, полученные в электролитах в присут-

вии алмазосодержащих добавок имеют более плотную микроструктуру. Размер зерна на всех образцах чрезвычайно маленький и одинаковый (в пределах 60–80 нм) независимо от добавки.

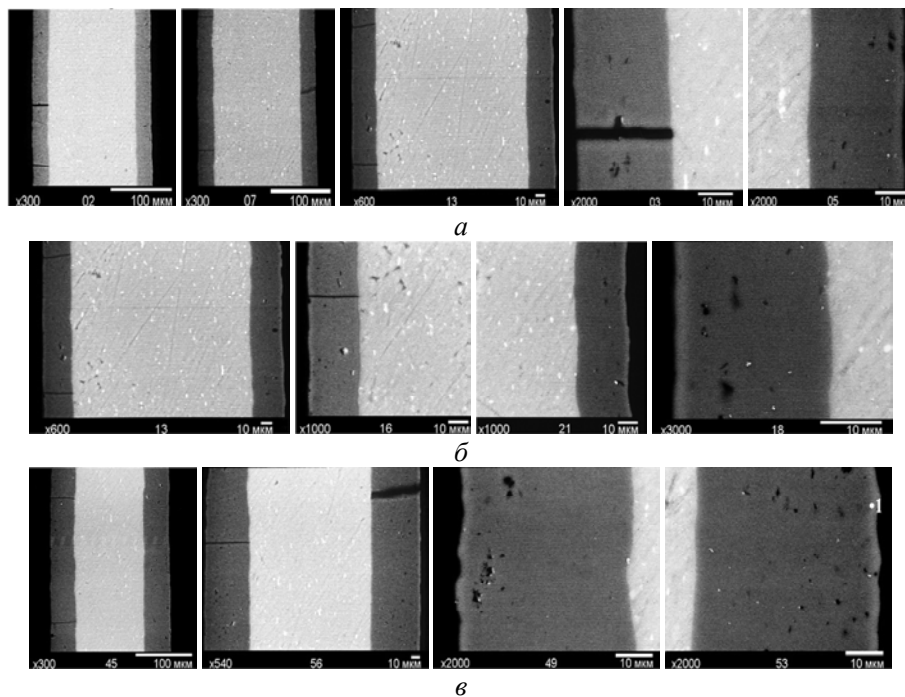


Рис. 6. Снимки микрошлифов оксидных пленок на алюминии, полученных в электролите без добавок (*а*), с добавкой АШ-бор концентрации 3 г/л (*б*) и ДНА-ТАН концентрации 2 г/л (*в*).

Электрохимические исследования зависимостей изменения напряжения от времени и от плотности анодного тока в присутствии добавок (см. рис. 2 и 3) хорошо согласуются с данными, полученными при изучении структуры анодных пленок методами АСМ и растровой микроскопии. Наличие на поверхности образцов наноалмазных добавок, входящих в поры покрытия, несомненно, должно привести к повышению напряжения на электролизере вследствие диэлектрических свойств ДНА, при этом пленки становятся более плотными.

Внедрение наноалмазных добавок в растущий оксидный слой подтверждается проведенными исследованиями физико-химических свойств покрытий. Исследование микротвердости оксидных покрытий проводили на шлифах, толщина оксидной пленки была 40 мкм (табл. 2).

Данные, представленные в табл. 2, еще раз подтверждают, что добавка в электролит наноалмазов при их концентрации 2–3 г/л позволяет получать оксидные пленки в 1,5–1,6 раза тверже, чем такие же пленки, полученные в электролите без добавок. Эти данные хорошо согласуются с данными АСМ и данными электрохимических исследований.

Для наноалмазной добавки марки ДНА-ТАН [8] все исследованные зависимости показывают такие же закономерности, какие были получены для добавки АШ-бор. Изменение напряжения во времени для добавки ДНА-ТАН (рис. 7) повторяет таковую для АШ-бор (см. рис. 2) с той лишь разницей, что ДНА-ТАН значительно увеличивает первоначальный скачок напряжения (для АШ-бор – 25 В, а для ДНА-ТАН – 32 В). В дальнейшем напряжение остается

выше 20 В, в то время как для АШ-бор – на уровне напряжения для электролита без добавок. Это может быть связано с тем, что частицы ДНА-ТАН являются диэлектриками, в отличие от частиц АШ-бор, содержащего электропроводящий нанографит, кроме того, очищенные ДНА имеют меньшие размеры, чем АШ-бор.

Таблица 2. Микротвердость оксидных покрытий, полученных при различной концентрации наноалмазных добавок АШ-бор и ДНА-ТАН

Добавка в электролите	Без добавки		АШ-бор		ДНА-ТАН			
Концентрация добавки, г/л	0	0	2	7	1	2	5	7
Микротвердость пленок, кгс/мм ²	623	623	997	707	612	1019	635	657

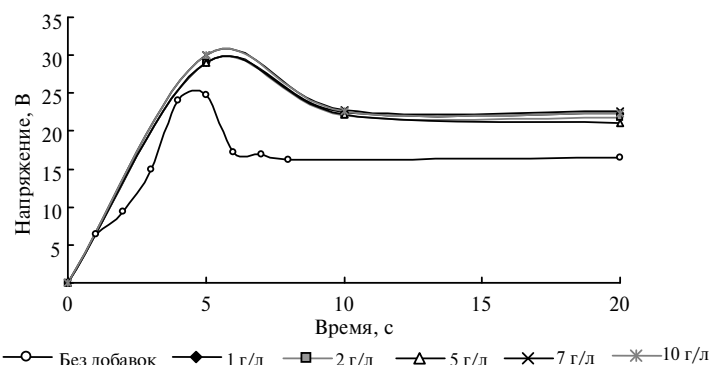


Рис. 7. Изменение напряжения на электролизере во времени для электролитов без добавок и с добавкой ДНА-ТАН различной концентрации; температура электролита – 16 °С.

Зависимость напряжения от плотности тока и концентрации добавки ДНА-ТАН в электролите (рис. 8) также повторяет зависимость для добавки АШ-бор (см. рис. 3). При этом напряжение на ванне для добавки ДНА-ТАН выше на 2 В по сравнению с напряжением на ванне для добавки АШ-бор.

Все эти данные хорошо согласуются с данными атомно-силовой микроскопии для образцов, полученных в электролитах с добавками ДНА-ТАН. Пористость оксидных покрытий с ДНА-ТАН немного меньше, чем покрытий с АШ-бор, что подтверждают данные табл. 3.

Таблица 3. Объем пор анодных пленок Al₂O₃, полученных в электролитах с различной концентрацией ДНА-ТАН при плотности тока 2,5 А/дм²

Концентрация ДНА-ТАН в электролите, г/л	0	1	2	5	7	10
Объем пор, мл/см ²	0,025	0,014	0,012	0,013	0,012	0,014

Отсюда следует, что добавка ДНА-ТАН при большем (от 2 до 7 г/л) диапазоне концентраций включается в покрытие. Добавка АШ-бор создает малую пористость только при концентрации 3 г/л, а ДНА-ТАН – от 2 до 10 г/л.

Это показывает, что частицы ДНА-ТАН, имея меньший размер, чем АШ в большей степени включаются в оксидное покрытие.

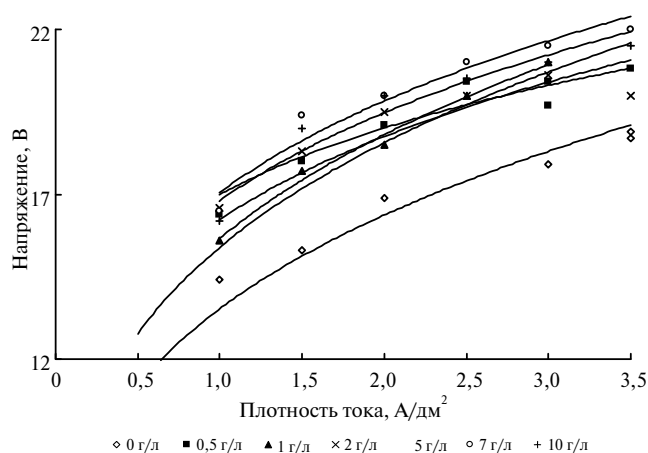


Рис. 8. Зависимость напряжения на ванне от плотности тока в электролитах без добавок и с добавкой ДНА-ТАН различной концентрации; температура электролита – 16 °С.

ВЫВОДЫ

Применение АШ-бор в электролите анодирования увеличивает толщину покрытия Al_2O_3 с 18,8 до 22,3 мкм при $i_a = 2 \text{ А/дм}^2$ и прочих равных условиях, выход по току увеличивается на 13 %.

Покрyтия Al_2O_3 при использовании АШ-бор и ДНА-ТАН в широком диапазоне концентрации имеют пористость в 2 раза ниже, чем полученные без наноалмазных добавок.

При использовании АШ-бор и ДНА-ТАН в оксидном покрытии не обнаружены сквозные поры.

Оксидные покрытия, полученные в присутствии АШ-бор и ДНА-ТАН, имеют более плотную структуру и размер зерна 60–80 нм.

Микротвердость оксидного покрытия, полученного в присутствии наноалмазов концентрации 2–3 г/л, достигает 1020 кг/мм^2 (в 1,5–1,6 раз выше, чем покрытия без наноалмазов).

Досліджено кінетику процесу оксидування алюмінію в присутності модифікованих наноалмазов і алмазоутримуючої шихти (АШ-бор і ДНА-ТАН). Показано їх вплив на зростання і якість анодних плівок: збільшилася товщина плівки і вихід за струмом (на 13 % при 2 А/дм^2), зменшилася кількість пор в 2 рази при використанні наноалмазних добавок, наскрізні пори не виявлено, мікротвердість оксидного покриття збільшилася в 1,5–1,6 разів (до 1020 кг/мм^2).

Ключові слова: оксидування, анодування, алюміній, модифікація, детонаційні наноалмази, алмазна шихта, бор, амінування.

The study of the kinetics of aluminum oxidation process in the presence of modified nanodiamonds and diamond-charge (DCS-boron and DND-TAN) shows their impact on the growth and quality of anodic films: an increase the film thickness and the current efficiency of 13 % at 2 A/dm^2 and using DCS-boron; number of pores decreased 2 times using nanodiamond additives; pinholing are not detected; micro-hardness of the oxide coating increased 1,5–1,6 times (up to 1020 kg/mm^2).

Keywords: oxidation, anodizing, aluminum, modification, detonation nanodiamonds, diamond-containing stock, boron, amination.

1. *Гальванические покрытия в машиностроении: Справ. В 2 т. / Под ред. М. А. Шлугера.* – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 2. – С. 60–63.
2. *Пат. 2169800, РФ, МКИ 7 C25D 11/06.* Способ получения неорганического оксидного композиционного покрытия алюминия и его сплавов / Б. Лунг, В. Ю. Долматов, Г. К. Буркат. – Оpubл. 27.06.01, Бюл. № 18.
3. *Долматов В. Ю., Ланчук Н. М., Панова А. Н. и др.* Особенности парамагнетизма и комбинационного рассеяния света в детонационных наноалмазах, синтезированных в присутствии легирующих элементов // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 235–243.*
4. *Долматов В. Ю., Кулакова И. И., Муллымаки V. и др.* Инфракрасные спектры детонационных наноалмазов, модифицированных во время синтеза // *Сверхтв. материалы. – 2014. – № 5. – С. 61–79.*
5. *Долматов В. Ю., Панова А. Н., Бочечка А. А. и др.* Влияние условий синтеза детонационных наноалмазов на их термостойкость // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – Вып. 17. – С. 213–219.*
6. *Долматов В. Ю., Панова А. Н., Ланчук Н. М. и др.* ЭПР и КРС композиционных углеродосодержащих материалов, полученных спеканием наноалмазного порошка, синтезированного ударно-волновым методом // *Материалы и структуры современной электроники: Сб. науч. тр. VI Междунар. науч. конф., Минск, 8–9 окт. 2014 г. – Минск: БГУ, 2014. – С. 175–178.*
7. *Пат. 2109683 РФ, МКИ C01B 31/06.* Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В. Ю. Долматов, В. Г. Суцев, В. А. Марчуков. – Оpubл. 27.04.98, БИ № 12
8. *Пат. 2384524 РФ.* Способ получения стабильной суспензии детонационных наноалмазов / Долматов В. Ю., Марчуков В. А., Суцев В. Г., Веретенникова М. В. – Оpubл. 29.04.08.

Поступила 27.05.16