

ную стабильность металл-оксидного покрытия Ni—V₂O₅/MoO₃ (снижение скорости коррозии в ~ 2 раза по сравнению с гальваническим никелем) при сохранении высоких физико-механических характеристик покрытия, определяющихся инкорпорированной оксидной фазой. Указанный подход, предполагающий возможность использования оболочки MoO₃ в качестве источника ингибитора коррозии (молибдат-ионов), может быть распространен на широкий круг гальванически осаждаемых композитов.

Работа была поддержана Белорусским республиканским Фондом фундаментальных исследований (грант Х08-110).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Shao I., Vereecken P. M., Chien C. L. et al.* // *J. Mater. Res.* 2002. Vol. 17. P. 1412—1418.
2. *Angerer P., Simunkova H., Schafner E. et al.* // *Surf. Coat. Technol.* 2009. Vol. 203. P. 1438—1443.
3. *Степанова Л. И., Мозолева (Свиридова) Т. В., Бодрых Т. И.* // В кн. *Химические проблемы создания новых материалов.* Под. ред. О. А. Ивашкевича. Вып. 2. Минск: БГУ. 2003. С. 122—134.
4. *Свиридова Т. В., Степанова Л. И., Казаченко В. П.* // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2005. № 2. С. 51—60.
5. *Zimmerman A. F., Palumbo G., Aust K. T., Erb U.* // *Mater. Sci. Eng. A*, 2002. Vol. 328. P. 137—146.
6. *Shrestha N. K., Sakurada K., Masuko M., Saji T.* // *Surf. Coat. Technol.* 2001. Vol. 140. P. 175—181.
7. *Ghouse M.* // *Metal Finish.* 1980. Vol. 78. P. 55—60.
8. *Garcia I., Conde A., Langelaan G., Fransaeer J., Ceis J.P.* // *Corros. Sci.* 2003. Vol. 45. P. 1173—1189.
9. *Peng X., Ping D., Li T., Wu W.* // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145. P. 389—346.
10. *Vapu G. N. K. R., Yusuf M. M.* // *Mater. Chem. Phys.* 1993. Vol. 36. P. 134—138.
11. *Mucos A. I., Anton J. G., Guinon J. L., Perez Herranz V.* // *Electrochimica Acta.* 2004. Vol. 50. P. 957—959.
12. *Shchukin D. G., Sviridov D. V.* // *Electrochem. Comm.* 2002. Vol. 4. P. 402—405.

УДК 533.9.082; 535.37; 620.197.5

С. А. КАРПУШЕНКОВ, А. И. КУЛАК,
С. К. ПОЗНЯК, Г. Л. ЩУКИН

МИКРОДУГОВОЕ ФОРМИРОВАНИЕ АЛЮМООКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗА

Микродуговое (микроплазменное, анодно-искровое, плазменно-электролитическое) анодирование «вентильных» металлов — алюминия и его сплавов, титана, циркония и магния при высоких напряжениях, достигающих 250—350 В, — хорошо известный метод получения оксидных покрытий, характеризующихся высокой термической, механической и коррозионной

стойкостью, электроизоляционными свойствами и низким коэффициентом трения [1—3]. Этот метод базируется на комбинированном действии электрохимического (анодного) окисления, высоковольтной искровой и высокотемпературной обработки. Он успешно используется в автомобиле- и авиационной промышленности, производстве электролитических конденсаторов, получении черных оптических покрытий для телескопов и солнечных коллекторов [4].

Вместе с тем применение микродугового метода для получения оксидных покрытий на «невентильных» металлах — железе и его сплавах, никеле и меди — является затруднительным, поскольку на начальной стадии процесса анодирования на этих металлах, в отличие, например, от алюминия, не образуется поверхностный диэлектрический (барьерный) слой оксида, наличие которого необходимо для реализации режима микродугового анодирования. В качестве одного из возможных путей решения этой проблемы нами было предложено осуществлять процесс микродуговой обработки «невентильных» металлов в растворах, содержащих алюминат либо силикат натрия [5], в которых под действием микродуговых разрядов образуются диэлектрические слои SiO_2 либо Al_2O_3 , выполняющие функцию, аналогичную роли барьерного слоя при анодировании «вентильных» металлов [6, 7].

Очевидно, что механизм образования диэлектрического слоя при анодировании «вентильных» и «невентильных» металлов существенно различается, поскольку в первом случае ключевой стадией является окисление металла, а во втором — разложение компонентов электролита. С учетом этого обстоятельства логично ожидать, что и плазменно-электролитический процесс в этих двух случаях будет существенно различаться. Принимая во внимание, что одним из наиболее информативных способов данных об особенностях микроплазменных процессов анодирования «вентильных» металлов является изучение эмиссии электромагнитного излучения в видимой и УФ-области спектра [7—10], нами впервые исследуется гальванолюминесценция в процессе микродугового формирования покрытия на поверхности «невентильного» металла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс микродуговой обработки железных электродов осуществляли с помощью двухполупериодного выпрямителя, позволяющего плавно варьировать выходное напряжение в пределах 10—300 В. Установка для одновременного определения вольт-амперных характеристик процесса, интенсивности световой и акустической эмиссии (рис. 1) включала электрохимическую ячейку объемом 500 см^3 , снабженную противоэлектродом из нержавеющей стали с площадью поверхности (20 см^2), многократно превышающей площадь (1 см^2) рабочего электрода, изготовленного из низкоуглеродистой стали Ст. 3 (примесный состав, масс. %: 0,35 С; 0,8 Мн; < 0,05 S, < 0,05 Р).

Температуру электролита поддерживали на уровне 25—50 °С путем циркуляции холодной воды в погружном теплообменнике; для снижения температурного градиента электролит перемешивали магнитной мешалкой. В качестве электролита использовали свежеприготовленный раствор, содержащий 0,1 моль/дм³ NaAlO_2 и 0,05 моль/дм³ NaOH . Толщину оксидного слоя,

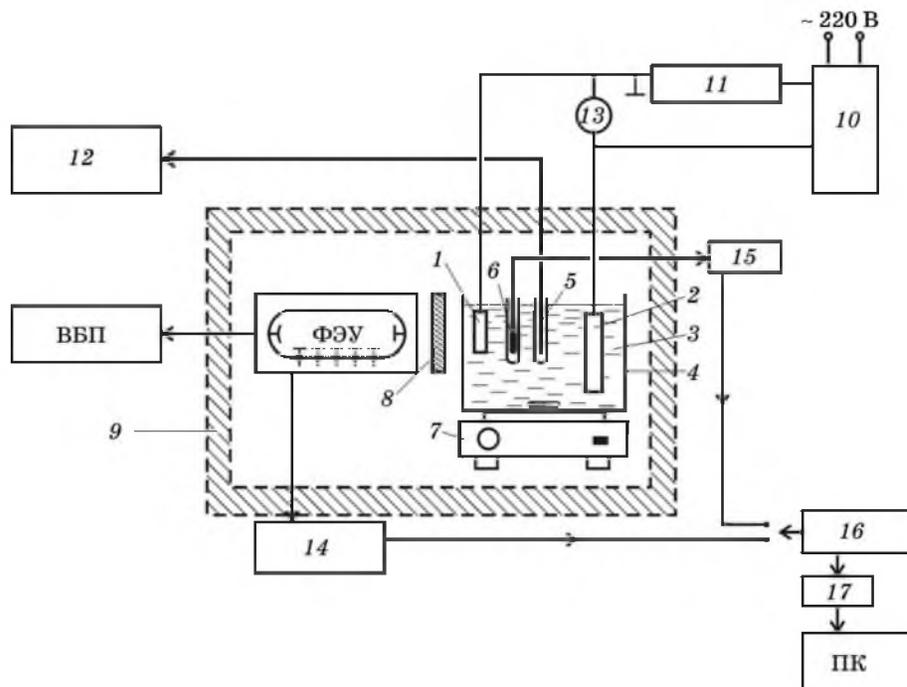


Рис. 1. Схема установки для проведения экспериментов по микродуговому анодированию:

ФЭУ — фотоэлектронный умножитель ФЭУ-119; ВВП — высоковольтный блок питания; ПК — компьютер; 1 — анод (рабочий электрод); 2 — катод (противоэлектрод); 3 — электролит; 4 — электрохимическая ячейка; 5 — термопара; 6 — микрофон; 7 — магнитная мешалка; 8 — светофильтр (тип НС); 9 — светозвукоизоляционная камера; 10 — источник питания постоянного тока; 11 — шунт многопредельный Р6; 12 — вольтметр В7-53; 13 — вольтметр ВК7-15; 14 — усилитель сигнала ФЭУ; 15 — микрофонный усилитель; 16 — осциллограф двухлучевой запоминающий С 9-8; 17 — копканал для передачи данных с осциллографа на компьютер

сформированного в процессе микродуговой обработки, определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии по отполированному поперечному срезу на электродах, залитых эпоксидным компаундом; ввиду заметного разброса значения толщины усредняли по результатам 10 измерений на различных участках поверхности электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При напряжении выше 240—250 В на поверхности железного анода, находящегося в алюминатном электролите, визуально обнаруживаются небольшие одиночные разряды в виде вспышек желтого цвета. Повышение напряжения приводит к усилению искрения и начиная с 320 В имеет место интенсивная эмиссия света, свидетельствующая о наличии микродугового процесса.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) электродной системы, полученные на различных временных этапах процесса, существенно различаются — на начальной стадии плавный рост тока с напряжением имеет место до начала появления визуально обнаруживаемых вспышек (240—250 В), в то время как по прошествии 5 либо 10 мин форма ВАХ соответствует наличию отрицательного дифференциального сопротивления, характеризуясь заметным спадом тока при увеличении напряжения выше 100—120 В (рис. 2, а). При напряжении выше 240—260 В виден второй аномальный участок — дальнейшее снижение плотности тока, с последующим постепенным выходом на насыщение.

Характерно, что для высоких значений напряжения (300—320 В) через 4—5 мин после начала процесса устанавливается почти неизменное во времени значение тока, и процесс роста оксидной пленки носит практически стационарный характер.

На рис. 2, б показана зависимость толщины пленки и кажущегося выхода по току от приложенного напряжения для фиксированного времени анодирования (10 мин). Видно, что резкий рост толщины начинается при напряжениях выше 250 В, что соответствует второму участку отрицательного дифференциального сопротивления на вольт-амперной кривой.

Для лучшего понимания причин существования на ВАХ двух аномальных участков из рис. 3 можно сопоставить зависимости плотности электрического заряда и средней мощности, затрачиваемой при анодировании, от приложенного напряжения. Видно, что их максимумы существенно различны — наибольшая мощность выделяется при 250—260 В, затем имеет место ее спад, в то время как наибольший электрический заряд протекает при 100 В. На этом основании можно предположить, что плотность мощности (на единицу электродной поверхности) является ключевым параметром, опреде-

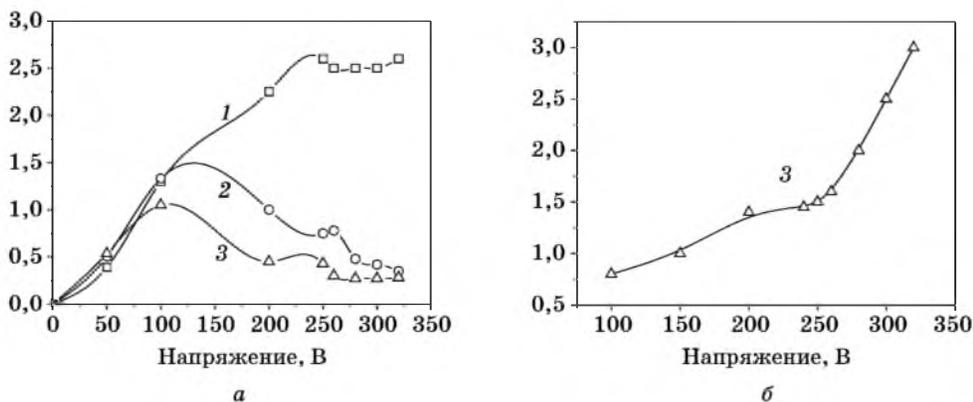


Рис. 2. Зависимость плотности тока (а) и толщины оксидного покрытия (б) от напряжения в процессе анодирования железного электрода в алюминатном электролите: на начальной стадии процесса (1), на 5-й (2) и 10-й (3) минутах анодирования. Каждая точка ВАХ, соответствующая заданному времени анодирования, получена на новом электроде. Продолжительность регистрации значения тока при каждом фиксированном значении напряжения не превышала 10 с

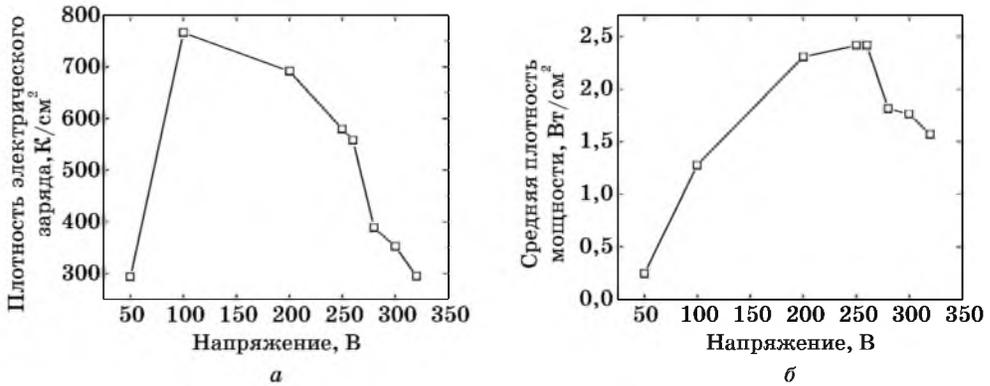
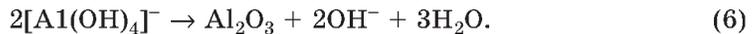
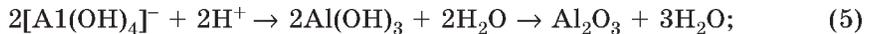
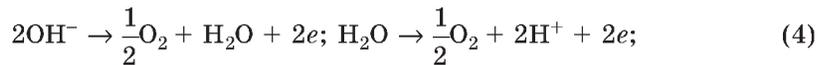
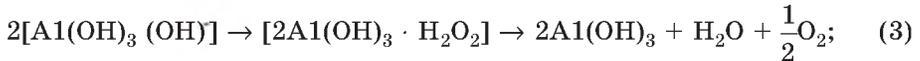
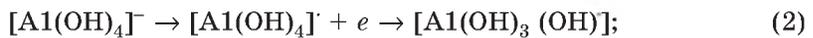
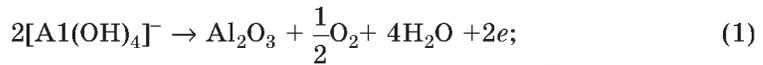


Рис. 3. Зависимость плотности электрического заряда (а) и средней плотности мощности электрического тока (б) от напряжения в процессе анодирования железного электрода в алюминатном электролите

ляющим возникновение микродугового режима анодирования. Это представляется вполне логичным, если учесть, что максимум мощности должен совпадать с максимумом выделения тепловой энергии, в то время как скорость ряда важных стадий процесса осаждения определяется не только интенсивностью зарядового транспорта (1), (2), (4), но и сильно зависит от температуры (3), (5), (6):



Именно наличием «нефарадеевских» процессов (3), (5), (6), и, возможно, их преобладанием над «фарадеевскими» (1), (2), (4), можно объяснить полное отсутствие корреляции между толщиной оксидной пленки и величиной электрического заряда, протекающего через электродную систему.

Исследование гальванолюминесценции в процессе анодирования железа в алюминатном электролите показало, что генерация отдельных световых вспышек происходит, начиная с напряжения около 50 В. Эти вспышки появляются хаотически, как по времени, так и по площади электрода, приблизительно 3—5 вспышек в минуту. Наряду с ними, возможно, генерируется и

некоторый дополнительный поток фотонов с большей частотой следования — в виде квазинепрерывного фона, однако со столь невысокой интенсивностью, что регистрация его использовавшимися в данной работе средствами возможна лишь путем интегрирования; при этом в усредненную величину сигнала вносят вклад и отдельные, более интенсивные вспышки.

Как видно из рис. 4, резкий (почти на три порядка) рост интенсивности гальванолюминесценции происходит при повышении напряжения с 75 до 100 В, выходя далее на насыщение, вплоть до напряжения 180 В. Однако следует отметить, что реальная интенсивность этого свечения невелика и визуально оно практически не обнаруживается. Причина роста интенсивности свечения в этом диапазоне напряжений пока не понятна, можно лишь предположить, что она связана с увеличением поверхностной концентрации и, соответственно, частоты слабых вспышек, обнаруживавшихся при напряжении около 50 В. Эти микроразряды, вероятно, можно рассматривать как результат электрических пробоев двойного электрического слоя на поверхности железа в местах острых выступов и других поверхностных неоднородностей — местах локализации повышенной напряженности электрического поля. Естественно предполагать, что при увеличении напряжения в данный процесс будут вовлекаться и другие участки электродной поверхности с менее выраженной степенью неоднородности.

При увеличении напряжения выше 190 В имеет место второй участок роста интенсивности свечения (приблизительно в 2,5—3 раза), визуально характеризующийся как появление слабых искр, быстро перемещающихся по электродной поверхности.

Третий участок роста интенсивности гальванолюминесценции — более чем на 3 порядка — в интервале 260—300 В (рис. 4) можно однозначно связать с переходом электродной системы в устойчивый режим микродугового анодирования. Этот процесс сопровождается заметным шумом, регистрация

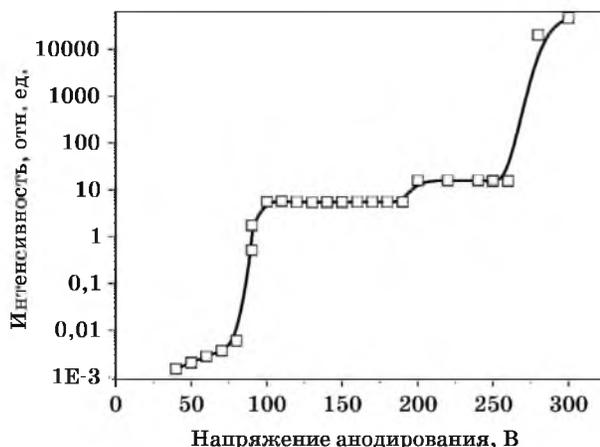


Рис. 4. Зависимость интенсивности гальванолюминесценции от напряжения в процессе анодирования железа в алюминатном электролите

которого с помощью широкополосного микрофона свидетельствует об отсутствии корреляции между частотной характеристикой шумового сигнала и формой электрического тока (рис. 5), соответствующей форме выходного напряжения двухполупериодного выпрямителя, сильно искаженной действием нелинейной нагрузки — электродной системы, функционирующей при высоких электродных потенциалах. Типично шумовой характер акустического отклика позволяет сделать вывод о его кавитационной природе, обусловленной генерацией и схлопыванием кавитационных пузырьков в местах электрических (микроплазменных) разрядов. В то же время хорошо видно наличие корреляции на временных зависимостях интенсивности гальванолюминесценции и электрического тока. Более острая форма пиков гальванолюминесценции по сравнению с пиками электрического тока, очевидно, обусловлена нелинейной зависимостью интенсивности свечения от напряжения (рис. 4).

Следует отметить, что гальванолюминесцентный отклик ранее наблюдался и был достаточно хорошо изучен для процесса микродугового анодирования «вентильных» металлов, прежде всего алюминия и тантала [7—10]. Однако при формировании алюмооксидных покрытий на железе в этот процесс практически не вовлекается металл подложки, в отличие от анодирования алюминия, где покрытие образуется непосредственно в результате интенсивного окисления металла. Отсутствие вклада достаточно высокой энергии, выделяющейся при окислении «вентильного» металла, в общий энергетичес-

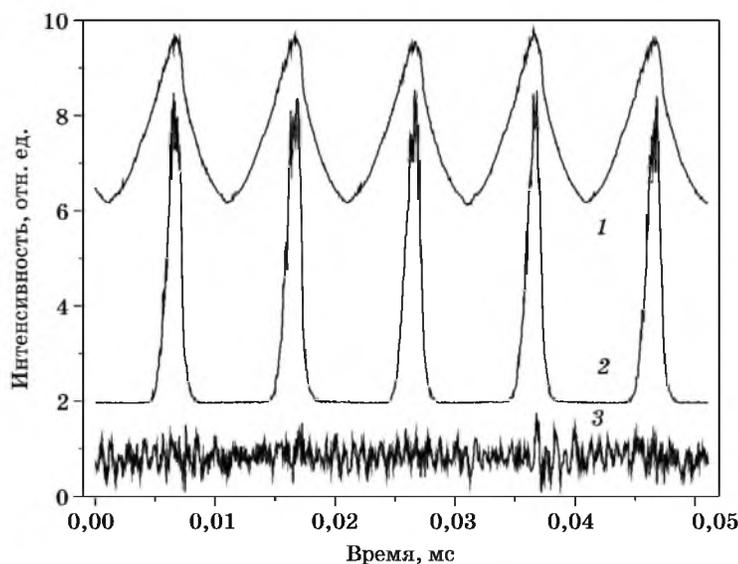


Рис. 5. Типичные временные диаграммы протекающего тока (1), интенсивности гальванолюминесценции (2) и звукового шума (3), генерированного в процессе анодирования железа в алуминатном электролите при напряжении 280 В

кий баланс в процессе анодирования «невентильного» металла, можно рассматривать как одну из причин различий в закономерностях гальванолюминесценции «вентильных» и «невентильных» металлов.

ВЫВОДЫ

1. Анализ вольт-амперных характеристик и зависимостей электрического заряда и мощности от напряжения в ходе анодирования железа в алюминатном электролите позволяет заключить, что наряду с «фарадеевскими» процессами (анодное окисление алюминатных и гидроксильных ионов) важную роль оказывают «нефарадеевские» процессы, связанные с гидролитическим и термическим разложением алюминатных ионов в зоне микродуговых разрядов.

2. Обнаружен эффект гальванолюминесценции при анодировании железа в алюминатном электролите, характеризующийся тремя ступенями резкого роста интенсивности эмиссии фотонов — при напряжениях 75, 90 и 260 В, отражающими изменение механизма анодирования при достижении этих напряжений.

3. Величина гальванолюминесцентного отклика возрастает более чем на 7 порядков при увеличении напряжения от 30—40 до 260—300 В; регистрация этого отклика является удобным высокочувствительным методом детектирования режима микродугового анодирования не только «вентильных», но и «невентильных» металлов.

4. Гальванолюминесцентный отклик в процессе анодирования железа в алюминатном электролите является импульсно-периодическим, с периодом, соответствующим периоду следования импульсов электрического тока, в то время как акустический отклик характеризуется шумовой (кавитационной) природой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гордиенко П. С., Руднев В. С. Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя. Владивосток, 1999. 233 с.
2. Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанова И. И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. 128 с.
3. Баковец В. В., Поляков О. В., Долговесова И. П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 168 с.
4. Kuhn A. T. // *Metal Finish*. 2002. Vol. 100. № 11—12. P. 44—50.
5. Щукин Г. Л., Беланович А. Л., Карпушенков С. А. и др. // *Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук*. 2002. № 4. С. 5—7.
6. Brown S. D., Kuna K. J., Tran Bao Van // *J. Am. Ceram. Soc.* 1971. Vol. 54, № 8. P. 384—390.
7. Shimizu K., Tajima S. // *Electrochim. Acta*. 1980. Vol. 25. № 3. P. 259—266.
8. Харитонов Д. Ю., Гогиш-Клушин С. Ю., Новиков Г. И. // *Изв. АН БССР. Сер. хім. навук*. 1988. № 3. С. 3—6.
9. Гардин Ю. Е., Кулабухов В. М., Одынец Л. Л. и др. // *Электрохимия*. 1971. Т. 7. № 8. С. 1184—1185.
10. Гардин Ю. Е., Одынец Л. Л., Тумаков В. С. // *Электрохимия*. 1970. Т. 6, № 10. С. 1562—1564.