

В. В. СВИРИДОВ, Г. Л. ШУКИН,
А. Л. БЕЛАНОВИЧ, В. П. САВЕНКО,
Л. С. ИВАШКЕВИЧ, Т. Л. МАСЬКЕВИЧ

МИКРОПЛАЗМЕННОЕ АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВА С МЕДЬЮ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ, СОДЕРЖАЩЕМ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ

Peculiarities of the formation anodic oxide on surface of aluminium and it's alloy, containing copper, in sodium phosphate solution by anodic spark oxidation in electrolyte and influence on this process the presence of addition copper complex to electrolyte have been investigated.

В результате ранее проведенных исследований установлено, что в процессе микроплазменного анодирования (МПА) нелегированного алюминия в растворе фосфата натрия рост пленки прекращается после достижения ею толщины 15 мкм, в то время как на сплаве алюминия, содержащем медь, толщина оксидного слоя может достигать 90 мкм и более [1, 2].

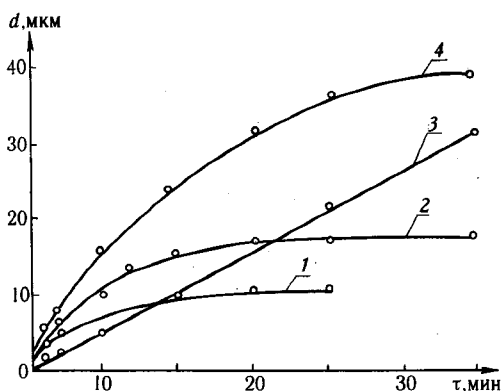


Рис. 1 Зависимость толщины оксидной пленки от времени МПА нелегированного (1, 2) и легированного медью (3, 4) алюминия в водном растворе тринатрийфосфата ($5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) без (2, 3) и в присутствии (1, 4) добавки аминокислотного комплекса меди ($5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л)

Известно [3, 4], что оксидные пленки в процессе МПА формируются как в результате окисления металла, так и за счет продукта деструкции компонентов электролита. Различие в кинетике роста оксидного слоя в процессе МПА алюминия и его сплава с медью можно, по-видимому, объяснить соосаждением с оксидом алюминия медьсодержащих соединений. Цель данного исследования — выяснить, какое влияние на рост пленок будет оказывать соосаждение с оксидом алюминия меди или ее соединений, поставляемых не из подложки, а из раствора, а также установить состав формирующихся в этих условиях пленочных слоев продукта микроплазменного анодирования.

В качестве добавки в электролит (раствор фосфата натрия) использовался растворимый в этом электролите комплекс меди — аминокислоты. Анодирование проводили в гальваностатическом режиме при температуре 18—30 °С на пластинах алюминия (99,3 %) и его сплава Д16АТ (3,8—4,5 % Cu, 1,2—1,8 % Mg) площадью 3 см² без плакирующего слоя алюминия в электролите, содержащем тринатрийфосфат ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) без и в присутствии добавки аминокислотного комплекса меди. Толщину оксидного слоя определяли на поперечном микрошлифе с помощью микроинтерферометра МИИ-4. Фазовый состав пленок определяли рентгенографическим методом на дифрактометре HZG-4A («Карл Цейс Йена») с применением Cu K_α-излучения (Ni-фильтр), скорость записи рентгенограмм 1 град/мин. Электронно-микроскопическое исследование микроструктуры пленок проводили на электронном микроскопе Nanolab-7 со сканирующей приставкой.

Ранее [2] нами было установлено, что в растворе фосфата натрия ($5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) МПА при плотности тока 10 А/дм² приводит к формированию пленки серо-белого цвета с вкраплениями (0,2—2 мм) порошкообразного фосфата алюминия, рост которой после достижения 15 мкм за 10 мин прекращается. Введение в фосфатный раствор добавки медного комплекса в количестве (0,2—7,5) · 10⁻² моль/л повышает напряжение формирования пленки с 300 В до 400 В, а также приводит к уменьшению времени появления искр на поверхности формируемой пленки (через 15 мин в электролите без добавки и через 1 мин в

присутствии добавки) и к интенсификации процесса образования порошкообразного продукта на поверхности пленки. Рост пленки в этом случае прекращается после достижения ею толщины 10 мкм (рис. 1, кр. 2), и на ее поверхности происходит осаждение порошкообразного продукта светло-коричневого цвета. При концентрации добавки больше $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л при плотности тока 10 А/дм² напряжение формирования понижается до 270 В и в местах пробоя происходит локальное осаждение рыхлого порошка темно-коричневого цвета.

Таблица 1

Фазовый состав оксидной пленки, полученных методом МПА на нелегированном (АДОМ) и легированном медью (Д16АТ) алюминии

t, мин	АДОМ		Д16АТ	
	Состав пленки	d, мкм	Состав пленки	d, мкм
1	Аморфные продукты	3	Следы α -, γ -, δ -Al ₂ O ₃	1
2	Аморфные продукты	5	γ -Al ₂ O ₃ Следы α -, δ -Al ₂ O ₃	2
5	Аморфные продукты Следы α -, γ - δ -Al ₂ O ₃	9	γ -Al ₂ O ₃ Следы α -, δ -Al ₂ O ₃	5
20	Аморфные продукты Следы α -, γ -, δ -Al ₂ O ₃	15	γ -Al ₂ O ₃ Следы α -, δ -Al ₂ O ₃	18
30	Аморфные продукты Следы α -, γ -, δ -Al ₂ O ₃ AlPO ₄	16	α -, γ -, δ -Al ₂ O ₃ Следы AlPO ₄ 0 1:10:3*	27
60	Аморфные продукты Следы α -, γ -, δ -Al ₂ O ₃ Следы AlPO ₄	16	α -, γ -, δ -Al ₂ O ₃ Следы AlPO ₄ 1:10:5*	54
120	AlPO ₄ α -, γ -, δ -Al ₂ O ₃ 10:10:5*	17	α -, γ -, δ -Al ₂ O ₃ Следы AlPO ₄ 2:10:5*	110

Примечание: *—мольное соотношение фаз α -Al₂O₃: γ -Al₂O₃: δ -Al₂O₃

Рентгенографическое исследование показало, что при отсутствии добавки соединения меди в электролите образующиеся на ранней стадии МПА пленки (время МПА 3—4 мин, толщина 3—5 мкм) состоят из аморфных продуктов. Более толстые пленки (9—15 мкм, время анодирования 5—20 мин) дополнительно содержат малые количества (едва обнаруживаемые рентгенографически) оксидов алюминия: α -, γ -, δ -Al₂O₃ (табл. 1). В покрытиях толщиной 16 мкм, формируемых в течение 30—60 мин, содержатся те же оксиды, но в большем количестве, а кроме того обнаруживаются также следы AlPO₄. В пленках, сформировавшихся в течение 120 мин (при этом их толщина практически не изменялась и составляла 17 мкм), обнаружилось большее количество кристаллических оксидов алюминия, что обеспечило возможность их идентификации как смеси оксидов. Мольное соотношение фаз оксидов α : γ : δ = 2:2:1.

На состав покрытия существенное влияние оказывает наличие в электролите добавки соединения меди и ее концентрация (табл. 2). Это влияние прежде всего выражается в большем относительном количестве фосфата алюминия в тонких пленках и в обеспечении формирования кристаллических форм оксида алюминия. С увеличением концентрации добавки в электролите возрастает содержание в пленке кристаллической фазы α -Al₂O₃. При использовании электролита, содержащего малое количество соединения меди, заметно лишь появление окраски у покрытия, а медьсодержащие кристаллические фазы обнаруживаются при концентрации добавки больше $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При этом существенно, что увеличение концентрации соединения меди в электролите приводит к

изменению фазового состава кристаллических продуктов в составе покрытия: при концентрации добавки $7,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л основными кристаллическими компонентами являются металлическая медь и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а фазы $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlPO_4 представлены в значительно меньших количествах, при концентрации добавки 0,2 моль/л в пленке обнаруживаются металлическая медь, оксиды Cu_2O , CuO , фосфат алюминия, а оксидные фазы алюминия представлены только $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. табл. 2).

Таблица 2

Фазовый состав оксидных пленок, полученных методом МПА на нелегированном (АДОМ) и легированном медью (Д16АТ) алюминии в растворе, содержащем растворенный комплекс меди

Концентрация медного комплекса, моль/л	Фазовый состав пленки			
	АДОМ	$\alpha:\gamma:\delta^{**}$	Д16АТ	$\alpha:\gamma:\delta^{**}$
$2,2 \cdot 10^{-3}$	ОФ*— AlPO_4 $\alpha\text{-}$, $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	4:10:5	ОФ— $\alpha\text{-}$, $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Следы— AlPO_4	3:10:6
$2,2 \cdot 10^{-2}$	ОФ— AlPO_4 $\alpha\text{-}$, $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$	7:10:8	ОФ— $\alpha\text{-}$, $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Следы— AlPO_4	6:10:5
$7,5 \cdot 10^{-2}$	ОФ— Cu $\alpha\text{-}$, $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ AlPO_4	25:10:8	ОФ— $\alpha\text{-}$, $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Следы— AlPO_4	20:10:5
$2,2 \cdot 10^{-1}$	ОФ— Cu ОФ— $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ AlPO_4 следы— CuO , Cu_2O	1:0:0	ОФ— $\alpha\text{-}$, $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ Следы— AlPO_4	50:10:6

Примечание: *—основная(ые) фаза(ы); **—мольное соотношение фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$; время МПА—30 мин, плотность тока—10 А/дм².

Электронно-микроскопическое исследование начальных стадий процесса МПА в электролите, не содержащем медь, показало, что в первые 5—10 с идет образование обычной оксидной пленки. Затем на поверхности пленки в отдельных местах появляются глобулы рентгеноаморфного порошкообразного продукта (после его прогрева при 900 °С происходит кристаллизация с образованием фазы AlPO_4) размером 50—200 мкм, которые растут из-под оксидной пленки. Концентрация и размеры глобул возрастают с увеличением времени протекания процесса, и фосфат алюминия покрывает всю поверхность образуемой пленки. После появления искр на поверхности пленки в местах пробоя происходит частичное отделение порошка фосфата алюминия от пленки и образование кратерообразных оплавленных глобул оксида алюминия, а в итоге формируется глобулярная структура оплавленного оксида и порошкообразного фосфата алюминия (рис. 2, а).

Рост пленки в присутствии добавки медного комплекса ($0,2\text{--}2,2$) $\cdot 10^{-2}$ моль/л в начальный период протекает так же, как и без добавки: на поверхности оксидной пленки появляются очаги вкраплений порошкообразного фосфата алюминия, размеры и количество которых увеличиваются. После появления искровых разрядов образуются оплавленные участки оксида алюминия. Затем, в отличие от роста пленок в электролите без добавки, наряду с образованием оплавленных глобул ускоряется процесс формирования глобул рыхлого продукта (рис. 2, б).

Иначе происходит рост пленок на поверхности сплава $\text{Al}\text{--}\text{Cu}$. В этом случае при плотности тока 10 А/дм² наблюдается линейный рост толщины пленки с увеличением времени анодирования (рис. 1, кр. 3). Искрение появляется при более низких (на 20 В), чем при анодировании нелегированного алюминия, напряжениях. Однако процесс МПА в этом случае протекает при более высоком напряжении (400—420 В вместо 300 В, что характерно для оксидирования нелегированного алюминия). Образующиеся пленки прочные, серо-коричневого цвета.

Введение медного комплекса в электролит приводит в начальный период к увеличению скорости роста пленок на поверхности медьсодержащего сплава. Однако после достижения пленкой толщины 30 мкм ее рост замедляется (рис. 1, кр. 4). Напряжение формирования пленки, как и в электролите без добавки, составляет 400 В.

Как показало рентгенографическое исследование, на поверхности медьсодержащего сплава алюминия формируются пленки, состоящие из α -, γ -, δ - Al_2O_3 (в относительно толстых пленках обнаружены следы AlPO_4) (см. табл. 2). При этом γ - Al_2O_3 является доминирующей фазой по сравнению с составом пленки на нелегированном алюминии. Относительное количество фазы α - Al_2O_3 возрастает при увеличении толщины пленки с 30 до 110 мкм. Рентгенографически медь и ее соединения в пленке не обнаруживаются.

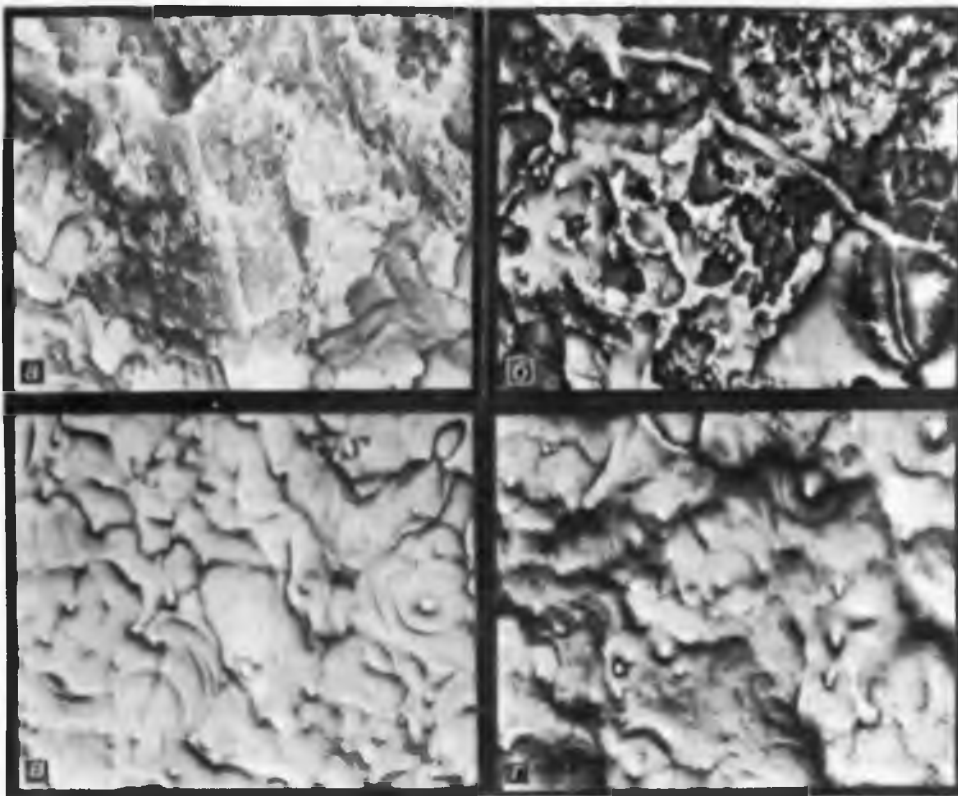


Рис. 2 Электронно-микроскопические снимки поверхности покрытий, сформированных МПА на поверхности нелегированного (а, б) и легированного (в, г) алюминия в растворе фосфата натрия без (а, в) и в присутствии (б, г) добавки аминокислотно-медного комплекса

Пленочные покрытия, полученные на сплаве алюминия в присутствии (как и в отсутствие) добавки соединения меди, состоят главным образом из оксидов алюминия α -, γ -, δ - Al_2O_3 , при этом AlPO_4 проявляется на рентгенограммах в виде следов (на грани обнаружения рентгенографическим методом). Как и в случае покрытий на нелегированном алюминии, в пленках на медьсодержащем сплаве увеличение концентрации добавки в электролите приводит к повышению доли оксида α - Al_2O_3 . В отличие от нелегированного алюминия металлическая медь и ее оксиды в составе покрытий на поверхности сплава не обнаружены (см. табл. 2).

Электронно-микроскопическое исследование показало, что в первые секунды после начала МПА процесс на поверхности сплава протекает так же, как и на поверхности нелегированного алюминия: происходит обычное анодирование с образованием сплошной пленки. Затем образуются

мелкие оплавленные кратерообразные глобулы размером 1,5—3 мкм, которые по мере роста увеличиваются до 10—15 мкм и постепенно покрывают всю поверхность образца. С увеличением толщины пленки глобулы достигают размеров 22—24 мкм, а поверхность представляет собой оплавленную глобулярную структуру (рис. 2, в). Введение добавки в электролит ускоряет процесс появления оплавленных кратерообразных глобул.

Дальнейший рост пленки на поверхности сплава протекает аналогично тому, как и в растворе без добавки (рис. 2, з).

Рассмотренные результаты свидетельствуют о влиянии добавок, способных к химическим превращениям в процессах микроплазменного анодирования в электролите, на характер этих процессов и состав образующихся при этом пленочных структур. Прежде всего продукты превращения добавок могут включаться в формируемую оксидную пленку либо выделяться на ее поверхности в виде отдельной фазы, хотя при этом в процессе МПА нелегированного алюминия в использованном в данном случае электролите не создаются условия, благоприятствующие химическому взаимодействию продукта превращения добавки с оксидом алюминия, которое возможно при достаточно высоких температурах (выше 700 °С, при более высокой температуре протекает еще быстрее). При этом существенно, что медь включается в состав пленочной структуры только в случае, если происходит процесс МПА нелегированного алюминия, а в случае МПА медьсодержащего сплава медь не попадает в рентгенографически определяемых количествах в пленочную структуру, а включается лишь в количествах, обеспечивающих появление у пленки окраски.

Интересен тот факт, что хотя условия МПА благоприятствуют протеканию окислительных процессов, тем не менее оксиды меди формируются только при наличии меди в растворе в достаточно большом количестве. При меньшем содержании меди в растворе она включается в пленочный продукт оксидированного алюминия в виде металлической фазы. Это указывает на существенную роль в процессе МПА термически возбуждаемых реакций, которые при отсутствии интенсивного источника кислорода могут приводить к формированию продуктов в восстановленной форме. Отметим, что медь рентгенографически не обнаруживается в пленочных структурах пока их толщина мала и соответственно условия для протекания термически стимулируемых химических превращений неблагоприятны.

Другая роль добавок меди в электролит заключается в том, что она заметно влияет на самую начальную стадию МПА нелегированного алюминия, способствуя повышению напряжения, при котором происходит процесс формирования пленки с 300 до 400 В. В данном случае соединения меди, по-видимому, адсорбируясь на поверхности анодной пленки, увеличивают частоту возникновения микропробоев, способствующих спеканию образующегося фосфата алюминия, что является причиной повышения сопротивления пленки, а следовательно, и повышения напряжения ее формирования. Различие условий, при которых происходит формирование плазменных образований в присутствии добавки в электролите и при ее отсутствии, сказывается существенным образом и на фазовом составе кристаллических оксидов алюминия, способствуя как увеличению содержания кристаллических фаз, так и образованию высокотемпературной формы оксида $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, при использовании для МПА электролитов, содержащих добавки, способные входить в состав пленочных образований в условиях МПА, следует учитывать, что эти добавки, во-первых, могут успевать прореагировать с оксидом алюминия, если данная реакция успеет произойти в очагах разряда с высокой температурой, а во-вторых, могут существенно влиять на условия формирования плазменных разрядов, что обуславливает изменение фазового состава алюминийсодержащей фазы.

1. Савенко В. П., Беланович А. Л., Щукин Г. Л. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 1. С. 3.

2. Савенко В. П., Беланович А. Л., Щукин Г. Л., Свири-

дов В. В. // Весті АН Беларусі. Сер. хім. навук. 1993. № 2. С. 34.

3. Brown S. D., Kuna K. I., Van T. B. // Journ. Amer. Ceramic Soc. 1971. V. 54. № 8. P. 384.

4. Gruss L. L., McNeil W. // Electrochem. Technol. 1963. V. 1. № 9-10. P. 283.

УДК 542.61

Ф. Н. КАПУЦКИЙ, Т. Л. ЮРКШТОВИЧ,
Г. Л. СТАРОБИНЕЦ, Т. И. БОРЩЕНСКАЯ

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НЕОБМЕННОГО СРОДСТВА α -АМИНОКИСЛОТ К ИОНООБМЕННИКАМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

The nonexchange free energy sorption a number of α -aminoacids by a weakacid cationexchanger and a strongbase anionexchanger from binary water-ethanol mixtures has been studied. The polar item of the sorption free energy correlated well with the transfer free energy of the acids from water to the water-ethanol mixtures via Collander type expression.

Среди интенсивно разрабатываемых в настоящее время методов создания физиологически активных полимеров [1], представляющих собой сочетание полимера-носителя и физиологически активного вещества (ФАВ), наиболее доступным подходом является создание таких условий, при которых полимер-носитель выполняет лишь функцию контейнера, т. е. в удерживании ФАВ не участвуют электровалентные или ковалентные связи. Этот сравнительно простой метод открывает широкие возможности регулирования скорости миграции ФАВ из полимерного контейнера и тем самым влияет на уровень его активности и на длительность проявления миграции [2].

При оценке пригодности использования полимера в качестве контейнера необходимо учитывать коэффициенты межфазного распределения ФАВ в системе контейнер — внешняя среда. В настоящее время большое значение приобретает разработка метода модельного прогнозирования этих величин. Для этой цели принято пользоваться соотношением Колландера:

$$\lg P_{p-s} = a \lg P_{s-s} + b, \quad (1)$$

где P_{s-s} — коэффициент распределения ФАВ в двухфазной моделирующей системе типа вода — несмешивающаяся с нею органическая жидкость (обычно октанол), P_{p-s} — коэффициент распределения ФАВ между внешней средой и контейнером, «а» и «b» — константы, значения которых предварительно определяют при помощи нескольких модельных ФАВ.

В ряде работ [3—5] показана эффективная моделирующая способность системы вода — октанол при использовании соотношения (1), однако нередки исключения, природу которых нетрудно понять. Октанол содержит сравнительно невысокую концентрацию полярных ОН-групп в большом объеме неполярных радикалов, и поэтому система вода — октанол весьма чувствительна к гидрофобным взаимодействиям. Эта система хорошо имитирует физико-химические свойства полимерных контейнеров тогда, когда доминирующим слагаемым свободной энергии переноса ФАВ из водного раствора в контейнер является свободная энергия гидрофобных взаимодействий. Если же в процессе распределения участвуют силы взаимодействия иной природы, моделирующая способность системы вода — октанол резко ухудшается. Например, в [3] показано, что эта система неудовлетворительно прогнозирует значения P_{p-s} ФАВ, содержащих протонодонорные группы (например: нитроглицерин, нитрозепам), при использовании в качестве контейнера полихлорвинила, пластифицированного диэтилгексилфталатом. Таким образом, основным недочетом моделирующих систем типа вода — октанол является их недостаточно гибкая способность имитировать физико-химические свойства полимерных контейнеров, содержащих протоноакцепторные или другие полярные сорбционные центры.

С целью расширения имитирующей способности моделирующих систем нами рассмотрен иной подход к их выбору, суть которого заклю-