

ные никелевые покрытия, полученные из обоих исследованных растворов химического никелирования, рентгеноаморфны. Согласно данным атомно-эмиссионного анализа, эти покрытия содержат 5,5—5,7 вес. % фосфора. Нагревание пленок в атмосфере аргона с постоянной скоростью приводит, согласно данным ДСК (рис. 3), к появлению размытого пика в интервале температур 240—270 °С, связанного, по-видимому, с удалением водорода, адсорбированного по границам зерен покрытий. При дальнейшем повышении температуры до 330 °С и выше начинается кристаллизация сплава никель — фосфор, характеризующаяся экзотермическим эффектом, максимум которого в обоих случаях приходится на 338 °С.

Сопоставление результатов ДСК и рентгенографического исследования приводит к заключению, что наблюдаемый экзотермический эффект при 338 °С соответствует выделению фазы Ni_3P и не зависит от состава исследуемого раствора.

Таким образом, использование в составе исследованных растворов химического никелирования сульфаминовокислого никеля вместо хлорида никеля не оказывает существенного влияния на скорость осаждения никеля, величину индукционного периода реакции, концентрацию соосаждающегося фосфора и величину удельного электрического сопротивления никелевых покрытий, но способствует образованию более блестящих, механически более прочных и однородных по микроструктуре покрытий.

Список литературы

1. Езыкян А. Я., Кукоз Ф. И., Садаков Г. А. // Физика конденсированных сред: Тр. Новочеркас. политех. ин-та. 1975. Т. 3. 28. С. 103.
2. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Браницкий Г. А., Соколов В. Г. // Конф. по теорет. основам техн. нанесения хим. покрытий из металлов и сплавов. Киев, май 1988: Тез. докл. Киев, 1988. С. 14.
3. ОСТ 4 ГО.054.076. Покрытия металлические и неметаллические (неорганические).
4. Бобровская В. П., Бирюкова Н. М., Соколов В. Г. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер 2: Хим. Биол. Геогр. 1991. № 1. С. 28.

УДК 621.357.8:669.716.9

В. В. КОЛЕДА, А. А. КАЗАКОВ, Г. Л. ЩУКИН

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ АНОДНЫХ ПЛЕНОК ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ИХ ТОЛЩИНУ

Одним из перспективных направлений электрохимической обработки алюминия является получение с помощью переменного тока композитных анодных покрытий, представляющих собой оксид алюминия с введенными компонентами различной химической природы. Это позволяет получать окрашенные покрытия, обладающие высокой коррозионной стойкостью, механической прочностью и декоративным внешним видом. Одним из способов получения таких композитных покрытий является анодирование алюминия в сернокислых электролитах, содержащих сульфаты различных металлов. В результате проведенного исследования установлено [1], что введение в электролит анодирования некоторых сульфатов металлов приводит к образованию анодного оксида (АО), содержащего сульфид соответствующего металла, который осаждается в порах оксида.

В данной работе рассмотрены особенности формирования переменным током анодных оксидных пленок (АОП), окрашенных в зеленый цвет, в электролите, содержащем серную кислоту и сульфат меди. Изучено влияние температуры электролита анодирования, величины клеммового напряжения, продолжительности анодирования и состава электролита на толщину формирующегося оксида.

Для исследования использовали пластины 0,1 дм² из алюминия А-0

(99,6 %), АД-1М (99,3 %) и сплавов АМГ (присадки Mg — 2,0—2,8 %, Mn — 0,2—0,6 %), АМЦ (присадка Mn — 1,0—1,6 %). Подготовка поверхности образцов включала обезжиривание в органическом растворителе (ацетон, хлороформ и др.) с последующей обработкой в 6 %-ном растворе NaOH при 60—80 °C в течение 1—2 мин и обработку в 40 %-ном растворе азотной кислоты при комнатной температуре в течение 30—60 с. Перед каждой последующей операцией электроды промывали последовательно холодной проточной и дистиллированной водой. Модифицированные АОП получали при анодировании алюминия и его сплавов синусоидальным током (50 гц) в водных электролитах, содержащих от 20 до 400 г/л H_2SO_4 и от 0,01—1,0 г/л $CuSO_4$. Напряжение во время электрохимической обработки поддерживали постоянным при помощи автотрансформатора АЛ-2500 и фиксировали вольтамперметром переменного тока магнитоэлектрической системы Ц-4360. Противоелектродами служили пластины алюминия. Температуру электролита поддерживали постоянной с помощью ультратермостата УТ-15. Для избежания местного перегрева электролит в процессе анодирования перемешивали электромеханической мешалкой. Толщину АОП определяли методом поперечного шлифа с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Для исследования влияния условий формирования анодных пленок оксида алюминия использовали метод математического планирования эксперимента.

Исследовали влияние температуры процесса, приложенного клеммового напряжения, продолжительности анодирования, концентрации серной кислоты и концентрации модифицирующей добавки ($CuSO_4$) на толщину образующегося оксидного покрытия. С учетом литературных данных по получению анодных оксидных покрытий на алюминии [2—5] выбрана область изменения параметров проведения процесса: температура 10—50 °C, клеммовое напряжение 5—50 В, продолжительность анодирования 10—90 мин, концентрация H_2SO_4 20—400 г/л, концентрация $CuSO_4$ 0,01—1,0 г/л.

Для выбора метода планирования эксперимента и определения границ изменения факторов было проведено предварительное исследование, которое выявило существенную нелинейность зависимостей толщины АОП от температуры электролита анодирования, приложенного клеммового напряжения и времени анодирования. Зависимости же толщины покрытия от концентрации H_2SO_4 и $CuSO_4$ хорошо аппроксимируются линейной функцией. Кроме того, установлено, что формирование модифицированных АОП при одинаковых режимах электролиза происходит качественно одинаково на поверхности всех изучавшихся в данной работе образцов алюминия А-0, АД-1М и сплавов АМГ, АМЦ.

Для математического описания изучавшегося процесса использовали метод ортогонального центрального композиционного планирования эксперимента, что позволяет описать поверхность отклика полиномом второй степени и выявить влияние каждого из указанных факторов и эффектов взаимодействия.

Параметром оптимизации выбрана толщина образующегося АО алюминия (Y), которая рассматривалась в зависимости от пяти значимых факторов: Z_1 — температура электролита анодирования (°C); Z_2 — приложенное клеммовое напряжение (В); Z_3 — время анодирования (мин); Z_4 — концентрация серной кислоты (г/л); Z_5 — концентрация модифицирующей добавки (сульфата меди, г/л).

На основании априорной информации в качестве верхнего уровня факторов были приняты $Z_1 = 35$ °C, $Z_2 = 40$ В, $Z_3 = 60$ мин, $Z_4 = 400$ г/л, $Z_5 = 1,0$ г/л. В качестве нижних уровней — $Z_1 = 10$ °C, $Z_2 = 10$ В, $Z_3 = 20$ мин, $Z_4 = 50$ г/л, $Z_5 = 0,05$ г/л. Выбранные интервалы изменения факторов обусловлены следующим. Повышение температуры электролита выше 35 °C ведет к интенсивному растворению анодного оксида, а проведение процесса при низких температурах (ниже 10 °C) требует

Основные характеристики плана эксперимента
(звездное плечо $\alpha^2=2,39$)

Характеристика	Z_1 , °C	Z_2 , В	Z_3 , мин	Z_4 , г/л	Z_5 , г/л
Основной уровень	22,5	25	40	225	0,525
Интервал варьирования	8,0	10	13	113	0,307

специального оборудования, что делает маловероятным промышленное осуществление процесса. Анодирование алюминия и его сплавов переменным током при клеммовом напряжении выше 40 В вызывает прогар АОП вследствие выделения большого количества джоулева тепла, что приводит к моментальному отслоению анодного покрытия. При напряжении анодирования ниже 10В образуются АОП с малыми значениями толщины, не представляющие практического интереса, а при напряжении ниже 5В пленка вообще не образуется. Ограничение верхнего уровня изменения времени анодирования 60 мин обусловлено тем, что с дальнейшим увеличением продолжительности электролиза возрастает скорость растворения АОП в сернокислом электролите. Уменьшение времени анодирования ниже 20 мин ведет к образованию тонких оксидных покрытий. Верхний уровень концентрации H_2SO_4 был выбран равным 400 г/л, так как известно [4], что при дальнейшем увеличении содержания H_2SO_4 электропроводность электролита уменьшается и как следствие этого замедляется процесс анодирования. Низкая концентрация H_2SO_4 в электролите (ниже 50 г/л) приводит к уменьшению растворяющей способности электролита, т. е. к образованию беспористых пленок, что, в свою очередь, влечет за собой уменьшение скорости роста пленки ниже допустимого предела. Увеличение концентрации $CuSO_4$ выше 1 г/л вызывает выделение металлической меди на поверхности АО, которая блокирует дальнейший рост пленки.

При проведении эксперимента задавались условия, приведенные в таблице.

С целью уменьшения числа опытов эффектами взаимодействия выше второго порядка пренебрегли. В связи с этим в качестве ядра плана ортогонального ЦКП была использована полуреплика от плана ПФЭ (полного факторного эксперимента) 2^{5-1} с генерирующим соотношением $X_5 = X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \cdot X_4$, обеспечивающая несмешанные оценки линейных эффектов и эффектов парного взаимодействия [6, 7].

По полученным экспериментальным данным с помощью стандартной программы регрессионного анализа на ЭВМ СМ-4 были рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии. Математическая модель (после исключения незначимых коэффициентов), адекватно описывающая процесс анодирования алюминия током переменной полярности в сернокислом электролите, содержащем $CuSO_4$, имеет вид (кодированная форма):

$$\begin{aligned}
 Y = & 25,9 - 3,18X_1 + 15,6X_2 + 1,37X_4 + 9,29X_5 - 1,76X_1^2 + \\
 & + 2,84X_2^2 - 2,60X_3^2 - 2,63X_1X_2 + 1,88X_1X_3 - 1,38X_1X_4 - \\
 & - 5,63X_1X_5 - 1,38X_2X_4 + 5,63X_2X_5 - 5,88X_3X_4 + 1,38X_4X_5.
 \end{aligned} \quad (1)$$

Наличие квадратичных значимых эффектов (температура, напряжение, время) подтверждает нелинейный характер зависимостей выходного параметра от указанных факторов. Наличие значимых эффектов взаимодействия (температура — напряжение, температура — время, температура — концентрация H_2SO_4 , температура — концентрация $CuSO_4$, напряжение — концентрация H_2SO_4 , напряжение — концентрация $CuSO_4$, время — концентрация H_2SO_4 и концентрация H_2SO_4 — концентрация

CuSO_4) указывает на сложный, взаимообусловленный характер влияния параметров на процесс формирования АОП, что не позволяет адекватно описать процесс получения модифицированных анодных покрытий током переменной полярности на основании однофакторных зависимостей.

Приравнивая частную производную выходного параметра по времени нулю, получаем граничные условия процесса образования анодного покрытия, за которыми скорость растворения последнего превышает скорость его образования:

$$\frac{\partial Y}{\partial X} = -5,20X_3 + 1,88X_1 - 5,88X_4 = 0, \quad (1-1)$$

$$\text{или } X_3 = 0,36X_1 - 1,13X_4. \quad (1-2)$$

Из модели временной границы области образования покрытия (1-2) следует, что соотношение скоростей образования и растворения АО определяется температурой электролита и концентрацией H_2SO_4 . Причем повышение температуры электролита увеличивает время, необходимое для получения покрытия максимальной толщины, а увеличение концентрации H_2SO_4 — сокращает.

Методом Гаусса — Зейделя на ЦВМ из уравнения (1) получены условия проведения процесса анодирования, соответствующие получению покрытия максимальной толщины: $t = 10^\circ\text{C}$, $U = 340 \text{ В}$, $\tau = 20 \text{ мин}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 400 \text{ г/л}$, $C_{\text{CuSO}_4} = 1,0 \text{ г/л}$.

С целью изучения влияния указанных факторов и значимых эффектов взаимодействия на основании математической модели (1) при оптимальных условиях получены частные модели (II — IX):

$$Y \begin{cases} X_3 = -1,546 \\ X_4 = +1,546 \\ X_5 = +1,546 \end{cases} = 53,51 - 16,9X_1 + 22,2X_2 - 2,63X_1X_2 - 1,76X_1^2 + 2,84X_2^2, \quad (\text{II})$$

$$Y \begin{cases} X_2 = +1,546 \\ X_4 = +1,546 \\ X_5 = +1,546 \end{cases} = 86,8 - 18,1X_1 - 9,08X_3 + 1,88X_1X_3 - 1,76X_1^2 - 2,60X_3^2, \quad (\text{III})$$

$$Y \begin{cases} X_2 = +1,546 \\ X_3 = -1,546 \\ X_5 = +1,546 \end{cases} = 78 - 18,8X_1 + 10,5X_4 - 1,38X_1X_2 - 1,76X_1^2, \quad (\text{IV})$$

$$Y \begin{cases} X_2 = +1,546 \\ X_3 = -1,546 \\ X_4 = +1,546 \end{cases} = 64 - 12,3X_1 + 20,1X_5 - 5,65X_1X_5 - 1,76X_1^2, \quad (\text{V})$$

$$Y \begin{cases} X_1 = -1,546 \\ X_3 = -1,546 \\ X_5 = +1,546 \end{cases} = 52,5 + 28,4X_2 + 14,7X_4 - 1,38X_2X_4 + 2,84X_2^2, \quad (\text{VI})$$

$$Y \begin{cases} X_1 = -1,546 \\ X_3 = -1,546 \\ X_4 = +1,546 \end{cases} = 44,3 + 17,6X_2 + 20,1X_5 + 5,65X_2X_5 + 2,84X_2^2, \quad (\text{VII})$$

$$Y \begin{cases} X_1 = -1,546 \\ X_2 = +1,546 \\ X_5 = +1,546 \end{cases} = 105 - 2,90X_3 + 3,50X_4 - 5,90X_3X_4 - 2,60X_3^2, \quad (\text{VIII})$$

$$Y \begin{cases} X_1 = -1,546 \\ X_2 = +1,546 \\ X_3 = -1,546 \end{cases} = 62 + 10,5X_4 + 26,7X_5 + 1,38X_4X_5. \quad (\text{IX})$$

Таким образом, выполненное исследование позволило выбрать оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие получение по-

крытий максимальной толщины; установить влияние температуры электролита, клеммового напряжения, продолжительности анодирования, концентраций H_2SO_4 и CuSO_4 и парных эффектов взаимодействия на толщину формирующегося оксидного покрытия. Показано, что во всей исследованной области изменения указанных факторов увеличение клеммового напряжения и концентраций H_2SO_4 и CuSO_4 приводит к росту предельно достижимых значений толщины анодного покрытия, а повышение температуры электролита — к снижению. Зависимость толщины АОП от продолжительности анодирования имеет сложный характер. При увеличении продолжительности анодирования до некоторой величины (которая определяется остальными параметрами процесса) происходит рост толщины АО, при дальнейшем увеличении времени обработки толщина анодного покрытия постепенно снижается.

Список литературы

1. Коледа В. В., Шукин Г. Л., Свиридов В. В., Беланович А. Л. // Защита металлов. 1984. № 5. С. 795.
2. Юнг Л. Анодные оксидные пленки. Л., 1967.
3. Мардилович П. П., Коледа В. В., Шукин Г. Л., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. № 1. С. 30.
4. Анодные окисные покрытия на металлах и анодная защита. Киев., 1985.
5. Каре Т. М. // Trans. Inst. Metal Finishing. 1968. № 46. P. 44.
6. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. М., 1985.
7. Адлер Ю. П. Введение в планирование эксперимента. М., 1969.