

АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКОЧАСТОТНЫХ ИМПУЛЬСОВ ТОКА

Анодное оксидирование (анодирование) – основной метод защиты от коррозии повышения прочности и износостойкости, придания поверхности диэлектрических свойств деталям из алюминия и его сплавов. Такой процесс находит широкое применение в различных объектах машиностроения, самолетостроения, электротехники и других областях техники.

В последнее время интерес в вопросах совершенствования технологии анодирования смещается в сторону использования нестационарных токовых режимов анодирования. Это позволяет устранить такие недостатки стационарных режимов, как повышение скорости растворения анодного оксида при локальном разогреве поверхности, искрения и прожоги пленки, способствует равномерному росту и упорядочиванию структуры слоев покрытия.

Подобная схема дает особые преимущества в случаях, когда требуется использование тока высокой плотности или при обработке сплавов с высоким содержанием меди. Пленки, полученные при анодировании с использованием импульсного тока, обладают повышенной коррозионной стойкостью и сопротивлением истиранию. На практике импульсные источники тока позволяют применять ток большей плотности без риска разрушения формируемого оксидного слоя.

В настоящей работе исследовалось влияние импульсной токовой нагрузки и состава электролита на свойства получаемых анодно-оксидных покрытий на образцах из сплава алюминия АД31.

В качестве основного компонента электролита анодирования была выбрана серная кислота с концентрацией 200 г/л. Серная кислота является универсальным веществом для анодирования, так как способна растворять образующийся оксид алюминия на поверхности. При этом сама кислота дешевая, напряжение на ванне невелико, порядка 15-20 В, а получаемые покрытия неокрашены, жаростойки и не отслаиваются от металла.

Анодирование при нестационарной токовой нагрузке проводили с использованием импульсной подачи тока варьируя соотношение импульса к паузе и длительность амплитуды тока. Соотношения импульса к паузе составляли соответственно – 1:1, 2:1, 5:1, 10:1.

Длительности анодных импульсов составляли, мс, соответственно – 1, 10, 50, 100.

При проведении исследований процесса анодирования сплавов алюминия определено влияние добавки изопропилового спирта на защитные, электроизоляционные и другие свойства при стационарном (таблица 1) и импульсном (таблица 2) режимах электролиза.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика свойств анодно-оксидных покрытий на сплаве алюминия АД31, полученных в сернокислом электролите в стационарном режиме электролиза

№ п/п	Концентрация изопропанола, г/л	Время, мин	Плотность тока, А/м ²	δ, мкм	U _{проб} , В	Стойкость к коррозии, мин	ВТ, %
1	10	30	100	5,8	240	10,5	73,0
2	10		150	9,2	270+	11,6	78,1
3	10		200	11,3	270+	14,1	70,6
4	20		100	5,5	260	12,8	69,1
5	20		150	9,2	270+	37	76,5
6	20		200	10,2	270+	33,5	63,4
7	30		100	6,5	260	26,0	76,8
8	30		150	9,4	270+	28,5	77,0
9	30		200	11,8	270+	30,1	73,5

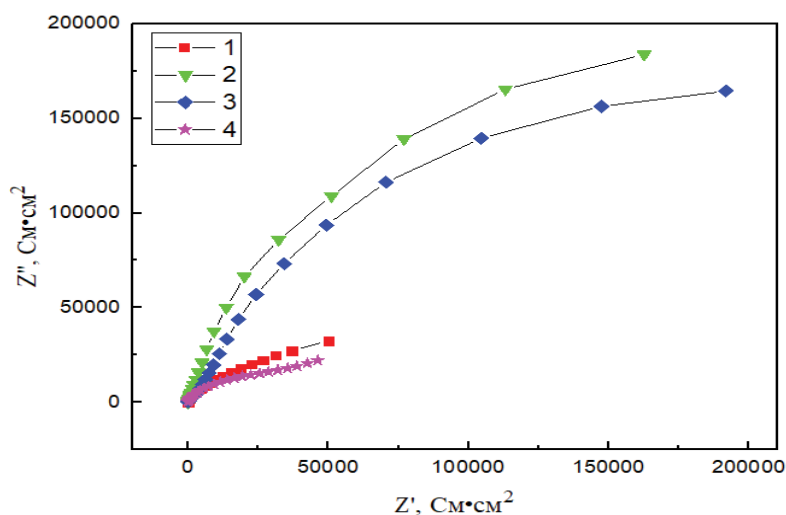
Из таблицы 1 видно, что при добавлении изопропилового спирта увеличивается стойкость к коррозии пленки. Наиболее вероятно при добавлении изопропилового спирта происходит формирование более плотной анодной пленки вследствие изменения поверхностного натяжения на границе металл-раствор, что способствует равномерному распределению образующихся мицелл из продуктов растворения алюминия по поверхности образцов. Наибольший выход по току при этом достигается при плотности тока 150 А/м². Защитная способность оксидных пленок, полученных в стационарном режиме изменяется в пределах от 10 до 37 минут (таблица 1), что значительно превышает рекомендуемые для аналогичных покрытий, осажденных из сернокислых электролитов.

Применение импульсного режима в сернокислом электролите с добавлением изопропилового спирта позволяет увеличить защитную способность, формируемых оксидных покрытий по сравнению со стационарным режимом (таблица 2).

Таблица 2 – Сравнительная характеристика свойств анодно-оксидных покрытий на сплаве алюминия АД31, полученных в сернокислом электролите в нестационарном режиме электролиза

№ п/п	Концентрация изопропанола, г/л	Отношение $t_n:t_p$, мс	Время, мин	Плотность тока, А/м ²	δ , мкм	$U_{проб}$, В	Стойкость к коррозии, мин	ВТ, %
1	10	1:1	30	100	3,4	170	10,4	84,0
2	10			150	9,2	250	48,0	84,3
3	10			200	10,3	270+	59,0	70,7
4	20			100	3,9	250	21,4	96,0
5	20			150	8,7	270+	43,8	79,6
6	20			200	8,4	270+	73,0	57,7
7	30			100	3,4	260	21,6	84,0
8	30			150	8,1	270+	51,8	73,6
9	30			200	10,1	270+	59,6	69,3

Коррозионную стойкость полученных покрытий дополнительно оценивали методом импедансной спектроскопии.



Составы электролитов анодирования: 1 – чистая серная кислота; 2 – серная кислота + 10 г/л изопропилового спирта; 3 – серная кислота + 20 г/л изопропилового спирта; 4 – серная кислота + 30 г/л изопропилового спирта

Рис. 1 – Диаграммы Найквиста сплава алюминия АД31 с анодно-оксидным покрытием в 3 % растворе NaCl

Сравнение диаграмм Найквиста (рис. 1) показало, что для анодированных образцов радиус спектров значительно больше по

сравнению с образцом без анодно-оксидного покрытия, что свидетельствует о их высоком защитном эффекте. Наибольший радиус спектра имеет покрытие, сформированное в сернокислом электролите с добавлением 10–20 г/л изопропилового спирта при использовании импульсного режима электролиза с длительностью анодного импульса 100 мс

Для интерпретации полученных данных использовалась эквивалентная электрическая схема, представленная на рис. 2.

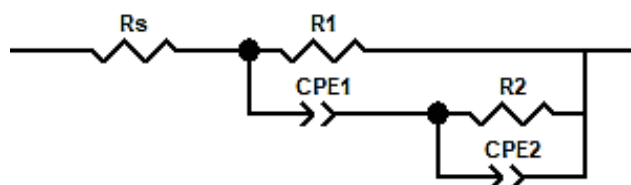


Рис.2 – Эквивалентная схема для образцов из сплава алюминия АД31

Результаты подбора параметров эквивалентной схемы представлены в таблице 3, где: R_s – активное сопротивление электролита, R_1 – сопротивление пористого слоя оксида алюминия; R_2 – сопротивление барьерного слоя оксида алюминия; CPE_1 и CPE_2 – элементы постоянной фазы, характеризующие емкостные свойства анодно-оксидного слоя на алюминии.

Таблица 3 – Результаты подбора параметров эквивалентной схемы спектров импеданса для образцов из сплава АД31

Состав электролита	R_s , Ом	R_1 , МОм	CPE_1 -Т	CPE_1 -Р	R_2 , МОм	CPE_2 -Т	CPE_2 -Р
H ₂ SO ₄	$2,16 \cdot 10^{-8}$	0,125	$3,59 \cdot 10^{-6}$	0,611	0,129	$15,2 \cdot 10^{-4}$	10,2
H ₂ SO ₄ + 10 г/л изопропилового спирта	$1,12 \cdot 10^{-8}$	0,496	$5,99 \cdot 10^{-7}$	0,87	0,156	$15,2 \cdot 10^{-4}$	10,2
H ₂ SO ₄ + 20 г/л изопропилового спирта	$2,16 \cdot 10^{-8}$	0,5	$5,99 \cdot 10^{-7}$	0,81	1,1	$1 \cdot 10^{-3}$	10,2
H ₂ SO ₄ + 30 г/л изопропилового спирта	$4 \cdot 10^{-10}$	0,05	$5,27 \cdot 10^{-8}$	0,6987	0,728	$3,2 \cdot 10^{-6}$	49

Полученные результаты позволяют судить о схожести механизмов образования анодного оксида алюминия в импульсном и стационарном режимах. Применение импульсного режима электролиза позволяет формировать покрытия с более упорядоченной структурой и, как следствие, более высокими защитными свойствами.