

ученого Н.В.Никольского, в которых получили глубокое освещение этнография, история, религия, музыка, фольклор народов Среднего Поволжья и Приуралья – чувашей, русских, татар, вотяков, башкир, евреев, зырян, пермяков, казахов, алтайских калмыков, киргизов, кряшенов, латышей, мишарей, мордвы, финнов и др.

Недавно ученые и общественность Республики Татарстан отметили 125-летие со дня рождения крупного ученого и педагога Николая Васильевича Никольского. В Казани помнят и высоко ценят

его многочисленные научные труды и разностороннюю общественную деятельность, проникнутую духом интернационализма и братства с татарским народом и такими его представителями, как профессора М.Курбангалиев, М.Фазлуллин, Л.Заяй, М.Гайнуллин, В.Горохов, М.Мухаррямов и др.

Ф.Ф.Исламов,
*старший научный сотрудник
Института истории
им. Ш.Марджани Академии наук
Республики Татарстан, кандидат
педагогических наук*

АНОДИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ: ВКЛАД КАЗАНСКИХ УЧЕНЫХ

(ПРОДОЛЖЕНИЕ)

В предыдущей статье (журнал «Научный Татарстан», №3, 2001 г.) рассмотрен период развития теории и практики анодирования с момента разработки метода Николаем Петровичем Слугиным (длительный период времени работавшим в Казанском университете – зав. кафедрой физики и физической географии) в 1878 году и по 1941 год. В ней говорилось, как за короткий предвоенный период в стране была создана практически с нуля мощная база, позволяющая на основе анодирования создавать защитные покрытия на алюминиевых деталях в самолетостроении, обеспечить радиоэлектронную промышленность отечественными электролитическими конденсаторами, в которых в качестве диэлектрика также использовался оксид на алюминии, полученный анодированием. Проволока из алюминия с оксидной изоляцией широко применялась в электротехнике. В статье было показано, сколь широки возможности применения анодированных алюминия и некоторых других металлов: защитно-декоративные цветные покрытия, износостойкие и антифрикционные покрытия, коррозионностойкие, термостойкие, электроизоляционные покрытия и т.д. Как никогда широкое внедрение аноди-

рования важно в наше время, когда алюминий стал сравнительно дорогим металлом и изделия из него должны быть конкурентоспособными. Анодирование обладает громадными возможностями придать поверхностному слою нужные декоративные и другие параметры. Оно является недорогим и незаменимым методом для всех тех отраслей промышленности, которые используют алюминий, титан и другие металлы и сплавы. Казань в послевоенный период длительное время сохраняла положение столицы исследований и внедрений по анодированию металлов. Этому способствовали два мощных научных коллектива, возглавляемых в КАИ проф. Богоявленским Александром Феоктистовичем и в КГУ – зав. кафедрой физической химии Файзуллиным Файзи Файзуллоевичем. Но сначала дадим краткую характеристику послевоенного развития анодирования в нашей стране в целом.

АНОДИРОВАНИЕ ПОСЛЕ 1940 ГОДА

Великая Отечественная война внесла свои коррективы в развитие теории и практики анодирования. Были эвакуиро-

ваны или разрушены предприятия Воронежа, Ленинграда, Харькова, Ростова, частично Москвы. Ушли на фронт многие работающие в этой области. Однако довоенный «задел» в этой области смог полностью обеспечить бесперебойный выпуск изделий авиационной и радиоэлектронной промышленности.

Из работ военного периода следует отметить исследования Г.В. Акимо, Н.Д. Томашова, М.П. Тюкиной по механизму анодирования в серной кислоте (1942 г.) и работы Е.М. Зарецкого того же времени. К 1946 г. Н.Д. Томашовым в Институте физической химии АН СССР был разработан процесс толстослойного анодирования алюминия и заложены основы так называемой физико-геометрической гипотезы образования и строения анодного оксида. Основываясь на достигнутых к тому времени исследованиях, эта гипотеза достаточно достоверно объясняла процесс анодирования.

В послевоенный период в силу быстрого развития авиационной, радиотехнической, машиностроительной промышленности в стране к разработкам в области анодирования подключаются сразу несколько коллективов. Как правило, они были небольшие по численности, но во главе них стояли крупные ученые. Достаточно назвать А.В. Шрейдера, А.И. Голубева (Москва), Л.И. Каданера (Харьков), Л.Л. Одынца (Петрозаводск) – это авторы книг по анодированию, вышедших в центральных издательствах. В Киеве активно работал в Институте проблем материаловедения АН УССР коллектив под руководством академика АН УССР И.Н. Францевича, А.И. Пилянкевича и В.А. Лавриненко. Г.Б. Розенбойм много сделал для практического применения эматалирования (непрозрачные анодные покрытия, напоминающие эмалевые) внедрения этого процесса в судостроение, разработки эматалевых покрытий для посуды. Л.Л. Одынец впервые в нашей стране и одним из первых в мире осуществил плазменное анодирование в плазме высокочастотного разряда для целей микрорадиоэлектроники. Для внедрения электролитов сложного состава с целью получения толстослойных оксидов при комнатных температурах много сделал А.И. Вольфсон. В 1970-е годы в Мин-

ском радиотехническом институте под руководством чл.-корр. АН БССР В.А. Лабунова были развернуты обширные исследования по анодированию в тлеющем разряде постоянного тока и высокочастотного разряда. Было защищено несколько диссертаций на эту тему. Анодное оксидирование в режиме возникновения электрических разрядов на поверхности, открытое Н.П. Слугиным и частично исследованное еще до войны Гюнтершульце и Бетцем в Германии, долго не находило практического использования. В предперестроечный период исследования В.И. Черненко, Л.А. Снежко, Г.А. Маркова получили дальнейшее развитие в работах по синтезу неорганических пленок различного состава и назначения. При этом электролит уже служил поставщиком в оксид сложных компонентов, таких как алюминат- и силикат- ионы. Химико-термические процессы, происходящие при формировании оксидов этим методом, позволяют получать оксиды значительной толщины и износостойкости.

АНОДИРОВАНИЕ В КАИ

Развитие и становление разработок по анодированию в КАИ полностью связано с именем доктора химических наук, зав. кафедрой химии Александра Феоктистовича Богоявленского (1908–1986 гг.). Собственно говоря, первые работы у него появились еще в КГУ в 1945–1946 годы, когда он работал на кафедре неорганической химии. Например, в центральной печати в 1947 году выходят его работы по анодированию сплавов алюминия в щелочных растворах. В 1953-м А.Ф. Богоявленский защищает докторскую диссертацию по химии и становится заведующим кафедрой общей химии КАИ. Ему удалось создать на своей кафедре коллектив работоспособных исследователей. В 1981 году А.Ф. Богоявленский оценивал количество защитивших кандидатские диссертации под его руководством в 27 человек.

На кафедре общей химии КАИ исследования проводились с целью отыскания путей формирования фазовых анодных оксидов (толщиной в десятки и сотни микрон) на так называемых вентиль-



Файзи Файзуллоевич Файзуллин –
зав. кафедрой физической химии КГУ
с 1948 по 1972 год

ных металлах: алюминии, титан тантале, ниобии, цирконии и др.

В основу поиска была положена теория, разработанная А.Ф. Богоявленским на основе представлений академика В.А. Кистяковского, рассматривавшего фазовые анодные оксиды как коллоидные образования специфической (ориентированной) структуры и свойств, которая вскрывает роль пептизирующего воздействия на них электролита. Благодаря широкому применению метода меченых атомов и электронной микроскопии, А.Ф.Богоявленскому и сотрудникам удалось установить сложность химического состава и дискретность подобных оксидов, их связь с условиями процесса и доказать определяющее воздействие этого на физико-химические свойства покрытий (защитная и каталитическая активность, электрофизические, оптические и сорбционные свойства и др.). Другим, по мнению авторов, вкладом А.Ф.Богоявленского в науку является, пусть в качественной оценке, предположение о рашающей роли прилегающего к анодированному изделию тонкого слоя плазмы. Эта гипотеза оказалась пригодной для всех известных методов анодирования: плазменного, в

расплавах солей, в водных растворах электролитов и плазменно-электролитического.

Трудно выделить кого-либо из сотрудников А.Ф.Богоявленского. Назовем имена лишь некоторых из них. Г.И.Захватов (ныне доктор наук) выполнил ряд интереснейших исследований по анодированию малоизученных металлов. Он стремился шире внедрять электронную технику для анализа свойств оксидов. А.П.Ведерников был тем, кто широко применил метод меченых атомов в исследовании кинетики роста и свойств оксидов. Я.И.Александров выполнил большое количество исследований по нанесению гальванических покрытий на анодный оксид. Его исследования по ультрамикроскопии прианодного пространства не потеряли значения для теоретиков по сей день.

Каталитической и сорбционной активностью анодных оксидов занимались В.Т.Белов, С.И.Макогон, И.В.Вагина, Н.Д.Дорофеева. По количеству опубликованных работ В.Т.Белов, по-видимому, занимал второе место после А.Ф.Богоявленского. А.С.Ишмуратова выполнила большой комплекс работ по влиянию условий анодирования на оптические параметры черного оксида. Работы велись как договорные для оптико-механической промышленности. Н.М.Воеводина выполнила интересные работы по сравнению оксидов, полученных в разных кислотах. Тампоновое анодирование разработано С.И.Шамесом. В целом кафедра выполнила большой цикл исследований по практическому применению анодирования. Вызывает глубокое сожаление, что после смерти А.Ф.Богоявленского руководство КАИ не поддержало талантливый коллектив кафедры. Непонятны также причины, в силу которых А.Ф.Богоявленский не подготовил докторов наук.

Несколько особняком в КАИ стоит коллектив, возглавляемый чл.-корр. академии наук Гали Юнусовичем Даутовым. Крупнейший специалист России по физике и химии плазмы, очень обаятельный человек, Гали Юнусович подготовил 37 кандидатов и 4 доктора наук по специальности физика и химия плазмы. Прекрасно разбираясь в областях

плазменного и плазменно-электролитического анодирования, Гали Юнусович поддерживает концепцию плазменного механизма образования окисных пленок. Его ученик Ф.М.Гайсин (доктор наук, зав. кафедрой) выполнил значительное количество работ по электрическому разряду в парогазовой среде между твердым и жидким электродами. Результаты работ опубликованы в виде монографии, которая является настольной книгой для занимающихся плазменно-электролитическим анодированием.

АНОДИРОВАНИЕ В КГУ

Работы по анодированию в КГУ ведутся на кафедре физической химии с 1951 года. С 1948 по 1972 год кафедрой заведовал Файзи Файзуллоевич Файзуллин. Сотрудники кафедры и аспиранты помнят его как необыкновенно доброжелательного человека, полностью отдающего себя науке. Фронтвик, обладающий большим количеством наград нашей Родины, он умел найти путь к сердцу своих сотрудников.

На раннем этапе активно применялись осциллографический метод исследования анодных процессов и метод автоматической записи кривых потенциал-время. Наиболее подробно исследованы некоторые металлы при анодировании в щелочных растворах. Впервые очень подробные исследования выполнил на галлии Е.В. Никитин, талантливый исследователь, ныне доктор наук. Теллур исследовал С.В. Кузовенко, титан – Д.А. Байталов, висмут – Б.С. Мионов, систему цинк-кадмий – Р.Г. Азовская, кадмий – Г.А. Камалова. В последние годы своего заведования кафедрой Файзи Файзуллоевич уделял много внимания новым методам анодирования. Так, например, его аспирант В.Х. Сайфуллин занимался анодированием металлов в расплавах соли. На таких нетрадиционных для анодирования металлах, как железо, медь, удалось получить оксиды значительной толщины, пригодные в качестве диэлектрика конденсаторов в радиоэлектронике. Значительные по объему исследования были выполнены по анодированию монокристаллических и напыленных в вакууме металлов в низко-

температурной плазме (Е.Е. Аверьянов). Применение этого метода в микроэлектронике позволило объединить в единый непрерывный технологический процесс операции напыления пленок в вакууме и их окисления. Конденсаторы, полученные по этой методике, имеют высокое сопротивление диэлектрика, ввиду отсутствия в оксиде внедренных анионов электролита. Это была первая диссертация в нашей стране по плазменному анодированию. В 1981 году Ф.Ф. Файзуллин оценивал количество защитившихся под его руководством в 25 человек. В 1972 году заведование кафедрой принял Ю.М. Каргин, и исследования по анодированию были постепенно прекращены.

В 1973–1984 годы в КГУ на физфаке довольно активно проводила работы по разработке и внедрению новых методов анодирования группа в составе Е.Е. Аверьянова, А.П. Ведерникова, Д.М. Юнусова. В этом же направлении активно работал ст. преподаватель Г.А. Меркурьев из г. Йошкар-Ола, постоянно приезжавший в Казань. В это время Е.Е. Аверьяновым в результате анализа внешних эффектов, сопровождающих анодирование, было обращено внимание на ряд малоизученных и неоднозначно трактуемых процессов (свечение анода, флуктуации тока в цепи формирования, быструю полимеризацию анодного оксида и др.). Экспериментальная проверка и критический анализ уже известных представлений (в частности, предположения А.Ф. Богоявленского) в совокупности с результатами выполненного эксперимента позволили сделать вывод о решающей роли плазмы в процессе формирования оксида. Наличие разработанной теории позволило предложить метод анодирования, где один из электродов располагают в электролите, а второй – над электролитом. Плотная плазма без значительного нагрева окисляемого изделия позволила получать анодные оксиды толщиной до 0,5 мм за короткий промежуток времени. Метод запатентован.

Значительный объем исследований по оценке нового метода был выполнен Д.М. Юнусовым. Он применил этот метод для окисления керметных резисторов с целью их подгонки и доводки.

Были разработаны резисторы с повышенной стабильностью параметров и высоким значением электросопротивления. Исследовано распределение температуры по их длине. Результаты по диагностике дефектов в высокоомных пленках были обобщены в монографии, одним из авторов которой является Д.М. Юнусов. Позднее им была защищена первая в нашей стране диссертация по применению плазменно-электролитического анодирования для целей радиоэлектроники.

АНОДИРОВАНИЕ В ДРУГИХ ОРГАНИЗАЦИЯХ КАЗАНИ

Среди предприятий Казани в 1990-е годы первое место по масштабности использования анодирования принадлежало КВПО. Здесь анодировалось 8 наименований сплавов алюминия, при годовой загрузке ванн в 400000 м². Одноразовая загрузка ванн достигала 10–65 м². По разнообразию используемых электролитов можно было отметить ВНИПИ-МИ, где наряду со стандартным электролитом использовались растворы щавелевой кислоты и электролит эматалирования. Серьезное внимание уделялось качеству покрытия (толщина, грибоустойчивость, аллергические реакции).

К другим предприятиям, активно использующим анодирование, можно отнести «Сантехприбор», «Теплоконтроль», НПО «Вакууммаш».

Сотрудники производственных предприятий выполняли серьезную научно-исследовательскую работу. Так, главный металлург одного из предприятий П.С.Мельников в 1979 г. выпустил в издательстве «Машиностроение» «Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении», в книге имеются рецептура по анодированию и данные по подготовке изделий к анодированию. В эти же годы начальник лаборатории Ф.И. Котис выпустила в центральном издательстве справочник по ускоренным методам анализа гальванических ванн. В 1988 году в издательстве «Машиностроение» вышла книга Е.Е.Аверьянова «Справочник по анодированию». В 1980–90-е годы наибольшее количество публикаций приходится на сотрудников

НПО «Вакууммаш». Результаты исследований по анодированию здесь были обобщены примерно в 40 публикациях (Аверьянов Е.Е., Шагиахметов Р.А., Гилязова К.З., Галимзянов Р., Попов В.А., Рабинович А.В. и др.). В этот период времени была разработана методика анодирования в переохлажденном электролите, позволяющая получать оксиды с однородными по толщине параметрами, скоростной метод анодирования в распыляемом электролите. Выполнялся обширный объем исследований по адсорбционному окрашиванию оксидов в красителях нового поколения. Ставились экспериментальные исследования по применению анодированных плоскостей в качестве тепловых экранов. Исследовалась возможность замены чугунных деталей в вакуумных механических насосах на анодированные алюминиевые. Договорные работы велись со многими городами России: Ленинградом, Нижним Новгородом, Москвой, Новосибирском, Йошкар-Олой, Чистополем. Так, например, на флагмане нашего резисторостроения – Нижегородском объединении «Орбита» была исследована возможность замены в цилиндрических керметных резисторах керамических оснований из зарубежной керамики на анодированные алюминиевые. При тех же геометрических размерах рассеиваемая мощность за счет теплоотвода тепла штабиков возросла вдвое.

Разработка специальных методов анодирования позволила получать анодный оксид значительной толщины без микротрещин. Экспериментальная проверка подтвердила его высокие антипригарные свойства (адгезия уменьшается до 10 раз). Все это позволило предположить возможность применения анодирования для хлебопекарной промышленности, в частности, для получения антипригарных и защитных покрытий на хлебопекарных формах. Срок службы алюминиевых форм без покрытия невелик, их внутреннюю поверхность необходимо часто очищать, расход масла большой. Покрытия типа «Тефаль» и фторопластовое дорожки и не выдерживают режимов эксплуатации. Проведенные на хлебозаводе испытания показали: анодированные формы обладают антипригарным эффектом. Хлеб, выпечен-

ный в формах, покрытых с применением анодного оксида алюминия, имеет блестящую поверхность боковых и нижних корок и легко извлекается из форм. Перед эксплуатацией анодированных форм не требуется дополнительного их обжига в печах, который проводится при температуре 200–220° С в течение 6–8 часов. После неоднократной выпечки хлеба в печах ФТЛ-2 не обнаружено трещин в оксиде. Учитывая, что, например, в Казани ежедневно в формах выпекается несколько сотен тысяч буханок хлеба, нетрудно подсчитать экономический эффект за счет экономии масла и увеличения долговечности хлебных форм.

Нам, занимающимся плазменными методами анодирования в 1970-е годы, было к кому обращаться за советом. В те годы в КХТИ с 1956 по 1973 год заведовал кафедрой аналитической химии К.Н. Мочалов – крупнейший специалист по плазмохимическим реакциям. В настоящий момент в институте работает его ученик, проф. В.К. Половняк, еще в 1968 году защитивший диссертацию «Некоторые электрохимические процессы в плазме высокочастотного тлеющего разряда». В первые перестроечные годы на предприятии, выпускающем медицинский инструмент (генеральный директор д.т.н. В.М. Матухнов), Е.Е.Аверьяновым, В.М.Матухновым, С.Б.Александровым и Н.Х.Вагаповой был выполнен ряд интересных разработок (частично

запатентованных) по пропитке анодного оксида, анодированию в замороженном электролите, изготовлению абразивного инструмента методом толстослойного анодирования алюминиевых заготовок, цветному анодированию.

Наличие в Казани крупных научных коллективов позволяет надеяться на возрождение анодирования. Например, в Казанском технологическом университете на кафедре технологии электрохимических производств, возглавляемой профессором, заслуженным деятелем науки и техники Татарстана Р.А. Кайдириковым, работает шесть докторов наук. Исследования, проводимые на кафедре, показывают, что ее коллектив является одним из сильнейших по научному потенциалу в России.

P.S.

Г.А. Меркурьев плазменно-электролитическим методом получал анодные оксиды на алюминии и ниобии. Им выполнен большой объем работ по структурным исследованиям оксидов с помощью растрового электронного микроскопа и исследованы температурные режимы окисляемых изделий. Он является соавтором изобретения, суть которого заключается в том, что с целью анодирования деталей сложной конфигурации процесс плазменно-электролитического анодирования ведут при пониженном давлении.

Е.Е. Аверьянов,

кандидат химических наук,

Д.М. Юнусов,

кандидат технических наук