

УДК 669.716.9

ПРОЦЕС АНОДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ

Кульбовська О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

Мета. Провести літературний огляд закордонних та вітчизняних джерел інформації про процес анодування алюмінію та його сплавів.

Методика. Аналіз відкритих літературних джерел методом порівняльної характеристики.

Результати. Встановлено, що для анодування алюмінію використовують переважно кислі електроліти, що дає змогу утворювати на поверхні металу захисну мікроплівку, яка робить металовироби з алюмінію хімічно більш інертним.

Наукова новизна полягає в тому що, проаналізовано сучасний ринок надання гальванічних послуг, на прикладі анодуванні алюмінію.

Практична значимість. Узагальнено напрацювання вчених-практиків та їхніх рекомендацій щодо процесу анодування алюмінію, що дозволило краще зрозуміти розглянуту проблему.

Ключові слова: анодування алюмінію, електроліти, густина струму, гальваніка

Металеві і неметалеві неорганічні покриття з кожним роком знаходять все більше широке і різнобічне застосування в промисловості. Це пов'язано зі зміною умов експлуатації та створенням нових видів виробів, особливо в електронній промисловості, виникненням нових, часом непростих технічних вимог, для задоволення яких не завжди можна йти традиційним шляхом. Ще порівняно недавно основним завданням при нанесенні покриттів було захисно-декоративне оздоблення деталей для запобігання їх руйнування від атмосферної корозії. В даний час за їх допомогою вирішується великий комплекс спеціальних, функціональних завдань.

Електрохімічні процеси нанесення покриттів мають широке промислове застосування. Це захист виробів від корозії, захисно-декоративне оздоблення, підвищення зносостійкості, твердості поверхні, виготовлення металевих копій. У технологічній послідовності гальванічного виробництва головною операцією, основою на електрохімічних перетвореннях, є процес нанесення покриттів.

Металеві конструкції, устаткування заводів і фабрик, деталі машин і інші металеві вироби повинні бути довговічні. Для цього, крім механічної міцності, всі вироби повинні володіти хімічною стійкістю і в першу чергу повинні бути захищені від атмосферної корозії. Корозія металів заподіює величезну шкоду народному господарству [1].

Методи захисту металів від корозії різноманітні. У техніці широко застосовують лакофарбні, хімічні і гальванічні покриття. У багатьох випадках одночасно із захистом від корозії поверхні виробу необхідно надати красивого зовнішнього вигляду, для цього застосовують лакофарбні покриття. Крім того, покриття часто наносять для підвищення зносостійкості, для відновлення розмірів деталей, втрачених внаслідок механічного зносу, для зміни електричних властивостей поверхневого шару деталей і для інших цілей. В більшості випадків для цих цілей використовуються гальванічні покриття.

На можливість росту окисних плівок на алюмінієвому аноді і на технічну придатність подібних покриттів вперше вказав казанський хімік Н. І. Слугінов у 1878 р. Надалі число наукових робіт, присвячених дослідженню анодного окиснення алюмінію, сильно зросло. Такий великий науковий інтерес до явищ анодного окиснення алюмінію пояснюється великим практичним значенням цього процесу для отримання захисних покриттів на поверхні деталей з алюмінію і алюмінієвих сплавів [2].

Постановка завдання

Гальванічний метод нанесення покриття має ряд переваг в порівнянні з іншими методами. Покриття виходять блискучими в процесі електролізу, характеризуються хорошими фізико-хімічними і механічними властивостями: підвищеною твердістю і зносостійкістю, малою пористістю, високою корозійною стійкістю. При гальванічному методі є можливість точно регулювати товщину покриття. Це особливо важливо в цілях економії кольорових, дорогоцінних і рідкісних металів. Нарешті при електролізі водних розчинів можна нанести покриття таких металів і сплавів, які іншими способами одержати не вдається. У порівнянні з іншими методами нанесення металевих покриттів електролітичний метод має явні переваги, хоча і не позбавлений певних недоліків.

Окисдування дозволяє отримувати оксидні плівки з високою твердістю та зносостійкістю, високими електроізоляційними властивостями та з красивим, декоративним виглядом. Вимоги до корозійної стійкості матеріалу можуть мінятися в широких межах залежно від призначення виробу, умов експлуатації і планованого терміну служби [3].

При анодному окисненні алюмінію можна одержувати покриття із заданими властивостями. Покриття можуть бути твердими і м'якими, крихкими і еластичними, пористими і безпористими і т.д. Залежно від призначення вони діляться на захисно-декоративні, захисні, тверді, електроізоляційні, підшарові перед нанесенням металевого покриття. Властивості покриттів обумовлюються складом електроліту і режимом

електролізу. Змінюючи ці параметри, можна одержувати покриття з різними властивостями. У зв'язку з цим було поставлено за мету проаналізувати сучасний ринок надання електрохімічних послуг та визначити сучасні і актуальні електроліти анодування алюмінію та оптимальні умови для отримання оксидних шарів на алюмінії з заданими властивостями.

Результати досліджень

Технологічний процес оксидування виробів з алюмінію і його сплавів, незалежно від того, в якому електроліті він проводиться, складається з операцій механічної і хімічної підготовки, формування оксидного покриття і подальшої його обробки. Механічною обробкою зменшують шорсткість поверхні, надають їй блиску, усувають дрібні дефекти. Спеціальною механічною і термічною обробкою можна отримати певну фактуру поверхні металу, що використовують для деяких випадків декоративного оздоблення виробів. Усунення дефектів поверхні особливо важливо перед сірчаноокислим і хромовокислим оксидуванням, коли формуються прозорі, безбарвні покриття. Непрозорі оксидні покриття, одержувані в шавлевокислому електроліті. При виборі матеріалів для підготовки виробів перед оксидуванням слід враховувати значну в'язкість і низьку твердість алюмінію і його сплавів, а також активне розчинення їх в лужних розчинах.

Особливістю алюмінієвих сплавів є наявність на поверхні оксидної плівки, яка утворюється на повітрі через те, що алюміній має значний електронегативний потенціал. Ця плівка надає металу пасивності, але не запобігає корозії через незначну товщину і високу пористість. Найкращий захист алюмінію від корозії це – утворення на поверхні металу інших плівок значної товщини, тобто оксидування алюмінію, яке може бути реалізовано хімічним або електрохімічним способом. Анодування алюмінію проводять в сірчаноокислому, хромовокислому, шавлевокислому і сульфосаліциловому електролітах.

При анодуванні в сірчаноокислому електроліті плівки характеризуються високою адсорбцією та корозійною стійкістю. Це найбільш економічний та доступний електроліт анодування, але процес потребує охолодження та футерівки ванн. У сульфатній кислоті не рекомендується проводити анодування деталей з вузькими зазорами, клепаними з'єднаннями від яких дуже важко відмити кислоту. Сірчаноокислий електроліт анодування містить 170-250 г/л H_2SO_4 (1,8-1,82). Режим анодування: температура електроліту 13-26⁰С; густина струму 0,5-1,5 А/дм²; напруга 10-25 В, час анодування 30-50 хв. В процесі анодування в міру росту оксидного

покриття густина струму самодовільно падає. Після відповідної промивки у холодній, а потім в гарячій воді, деталі завантажують у ванну з метою гідратації оксиду і закривання пор в результаті збільшення об'єму оксиду. Розчин складається з $K_2Cr_2O_7$ (100 г/л) і Na_2CO_3 (18 г/л). Температура розчину $90-95^{\circ}C$, $pH = 6\div 7$, тривалість наповнення до 10 хв. Далі деталі промивають в збірнику для уловлювання хромпіку в гарячій воді і сушать у спеціальних камерах, що обігріваються калорифером або теплоелектронагрівачем з примусовою циркуляцією гарячого повітря. Оксидне покриття можна гідратувати в гарячій воді без добавок наповнювача. Зі збільшенням концентрації сірчаної кислоти плівка росте повільніше, так як більш концентрований розчин швидше розчиняє зростаючу плівку. Такі плівки відрізняються більшою пористістю і краще заповнюються хроматом або барвником [4].

Хромовоокислі електроліти анодування рекомендуються для отримання захисних анодних плівок на деталях складної конфігурації, що мають клепані і зварні з'єднання. Анодні плівки, отримані з цього електроліту, безбарвні, відрізняються підвищеною корозійною стійкістю (застосовуються без додаткової обробки), малою пористістю, високою пластичністю і еластичністю, але характеризуються меншою твердістю і зносостійкістю в порівнянні з оксидними плівками з сірчаноокислих і щавлевоокислих електролітів. Електроліт містить хромовий ангідрид CrO_3 90-100 г/л. Густина струму до $2 \text{ A}/\text{dm}^2$. Температура електроліту $35-40^{\circ}C$. Тривалість процесу анодування 50-60 хв. Напруга на ванні становить 40-50 В, потім поступово підвищується до 100 В. Швидкість формування оксидної плівки значно залежить від температури електроліту, яку потрібно підтримувати з точністю $\pm 2^{\circ}C$. Анодна плівка в залежності від марки сплаву має колір від сірого до коричневого з товщиною 3-4 мкм. В процесі анодування в електроліті накопичується алюміній, зменшується концентрація вільної хромової кислоти за рахунок її зв'язування алюмінієм і катодного відновлення шестивалентного іонів хрому до тривалентних. Так як працездатність електроліту визначається вмістом вільної хромової кислоти, то потрібно періодичне коригування електроліту додаванням хромового ангідриду, концентрацію якого можна доводити до 250 г/л.

При анодуванні в хромовоокислому електроліті використовують катода з нержавіючої сталі X18H9T або алюмінію марки А0. Для зменшення швидкості побічного процесу катодного відновлення шестивалентного іонів хрому відношення поверхні катода до поверхні оброблюваних деталей не повинно перевищувати 5:1.

Шкідливою домішкою при анодуванні є сульфат-іони, вони сповільнюють процес анодування і погіршують якість одержуваних плівок. При приготуванні електроліту сульфат-іони видаляють введенням вуглекислого барію.

Хромовокислий електроліт рекомендується для анодування деталей складної форми. При такому методі нанесення плівки утворюються еластичними та мають високу корозійну стійкість. Недоліком анодування в такому електроліті є висока вартість реактивів, необхідність підігріву та складність контролю процесу.

Анодування в щавлевокислому електроліті проводять з метою одержання електроізоляційних покриттів різного ступеня забарвлення в залежності від товщини плівки: сріблястий колір при товщині 5 мкм ($t = 25^{\circ}\text{C}$), жовтий – при товщині 15 мкм ($t = 40^{\circ}\text{C}$), коричневий – 100 мкм ($t = 100^{\circ}\text{C}$). Процес проводять в щавлевій кислоті 40-60 г/л, температура 15-25 $^{\circ}\text{C}$, анодна густина струму 2,5-5 А/дм², час витримки 90-120 хвилин при напрузі на ванні 120 В.

У тих випадках, коли оксидування виконують з метою захисту від корозії або в якості ґрунту під фарбування, доцільно застосовувати хімічне оксидування. Так, з числа декількох складів для захисно-декоративного оксидування рекомендується наступний склад, г/л:

- ортофосфатна кислота – 40-50;
- кислий фтористий калій – 3-5;
- хромовий ангідрид – 5-7.

Процес проводять при температурі 15-25 $^{\circ}\text{C}$ з витримкою в 5-7 хв.

Цей розчин придатний для оксидування алюмінію і всіх його сплавів. Отримана захисна плівка має оксидно-фосфатний склад, товщину близько 3 мкм, красивий салатово-зелений колір і має електроізоляційні властивості, але не пориста і не забарвлюється барвниками. Коригування розчину проводиться головним чином фторидами. Спосіб досить простий в експлуатації і в 2-3 рази економічніше електролітичних [5].

Висновки

1. В роботі проведено порівняльний аналіз основних типів електролітів анодування алюмінію і його сплавів, які набули найбільш широкого застосування у сучасній електрохімічній промисловості.

2. Встановлено, що сучасні електрохімічні виробництва анодування алюмінію та його сплавів використовують в переважній більшості кислі електроліти, що дає змогу утворювати на поверхні металу захисну мікроплівку, яка робить металовироби з алюмінію хімічно більш інертним.

Список використаних джерел

1. Михайлов Б. Н. Защита металлов от коррозии / Б. Н. Михайлов, А. Н. Баранов // Иркутск: ИрГТУ. – 2007.
2. Томашов Н. Д. Толстослойное анодирование / Н. Д. Томашов, М. Н. Тюкина, Ф. П. Заливалов. – М.: Машиностроение, 1968. – 157 с.
3. Лернер Л. Твердое анодирование алюминия: история и современность // Цветные металлы. – 2003. – № 6. – С. 84-87.
4. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П. С. Мельников – М.: – Машиностроение, 1979. – 296 с.
5. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / Под ред. И. Н. Францевича. – Киев: Наукова думка, 1985. – 278 с.

References

1. Mikhailov, B. N. (2007). *Zaschita metalov ot korozii* [Protection of metals against corrosion] Irkutsk: IrGTU. – 206 p. [in Russian].
2. Tomashov, N.D. (1968). *Tolstosloinoe andodirovanie* [Thick-layer anodizing]. M.: Mashinostroenie – 157 p. [in Russian].
3. Lener, L. (2003). *Tverdoe anodirovanie alyuminaya: istoria I sovremennost* [Solid anodizing of aluminum: history and modernity] no. 6. – P. 84-87. [in Russian].
4. Melnikov, P.S. (1979). *Spravochnik po galvanopokrutiam v mashinostroenii* [Guide to electroplating in mechanical engineering]. M.: Mashinostroenie – 269 p. [in Russian].
5. *Anodnye oksidnye pokrutia na metallach I anodnaya zashita* (1985). [Anodic oxide coatings on metals and anodic protection] / Pod red. I.N. Frantsevitcha. – K.: Naykova dymka. – 278 p. [in Russian].

Процесс анодирования алюминия

Кульбовська О. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Провести литературный обзор зарубежных и отечественных источников информации о процессе анодирования алюминия и его сплавов.

Методика. Анализ открытых литературных источников методом сравнительной характеристики.

Результаты. Установлено, что для анодирования алюминия используют преимущественно кислые электролиты, что позволяет создавать на поверхности металла защитную микропленку, которая делает металлоизделия из алюминия химически более инертным.

Научная новизна заключается в том, что проанализировано современный рынок предоставления гальванических услуг, на примере анодирования алюминия.

Практическая значимость. Обобщены наработки ученых-практиков и их рекомендаций относительно процесса анодирования алюминия, что позволяет лучше понять рассматриваемую проблему.

Ключевые слова: анодирование алюминия, электролиты, плотность тока, гальваника

Aluminum anodizing process***Kulbovska O. A.****Kiev National University of Technology and Design*

Purpose. To conduct a literary review of foreign and native sources of information on the process of anodizing aluminum and its alloys.

Methodology. Analysis of open literary sources by the method of comparative characteristics.

Findings. It was found that for the anodizing of aluminum, mainly acidic electrolytes are used, which makes it possible to form a protective microfilm on the metal surface, which makes metal products from aluminum chemically more inert.

Originality is that the modern market of electroplating services is analyzed, for example, the anodization of aluminum.

Practical value. The synthesis of scientists-practitioners and their recommendations on the process of anodizing of aluminum has been summarized, which made it possible to better understand the problem.

Keywords: anodizing of aluminum, electrolytes, current density, electroplating