



УДК 669.716.9

**NEW ASPECTS OF ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ALUMINUM
НОВІ АСПЕКТИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО ОКСИДУВАННЯ АЛЮМІНІЮ****Kryukova E.A. / Крюкова О.А.***s.t.s., as.prof. / к.т.н., доц.*

ORCID: 0000-0001-8638-3580

Butenko A.V. / Бутенко А.В.*Kyiv National University of Technologies and Design, Kyiv, Mala Shyianovska, 2, 01011**Київський національний університет технологій та дизайну,**Kyiv, Mala Shyianovska, 2, 01011*

Анотація. В роботі розглядається технологічний процес оксидування виробів з алюмінію і його сплавів, основні процеси, які протікають при анодній поляризації алюмінію у розчинах, а також фактори, які впливають на характер проходження анодного процесу і властивості утворених оксидних плівок. Проведений порівняльний аналіз основних типів електролітів, які набули найбільш широкого застосування у сучасній електрохімічній промисловості. 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.

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

Вступ.

Процес електрохімічного оксидування алюмінію та його сплавів широко використовується в промисловості з метою надання поверхні виробів електроізоляційних властивостей, твердості або зносостійкості, підвищення корозійної стійкості. В ряді випадків кінцевим результатом такого виду обробки є одержання декоративних забарвлених плівок. Оксидування проводять у розчинах на основі неорганічних та органічних кислот або їх сумішей. Найбільш поширене анодування в сульфатній кислоті, однак для спеціальних цілей застосовуються й інші типи електролітів: хромовокислий, оксалатний, сульфосаліцилатний, змішаний.

При експлуатації виробів з алюмінію в агресивних середовищах на його поверхні утворюється шар продуктів корозії, який не тільки псує зовнішній вигляд деталей, але й призводить до значного погіршення їх механічних характеристик. Найбільш простим і водночас надійним способом захисту алюмінію і його сплавів від корозії з одночасним наданням виробам спеціальних властивостей є оксидування – процес одержання на поверхні металу оксидних плівок у результаті хімічної або електрохімічної обробки [1].

Перевагами хімічного способу оксидування є незначна тривалість процесу, простота його виконання, застосування нескладного обладнання, що обумовлює незначну вартість даного процесу. Хімічне оксидування використовується для захисту деталей від корозії та для формування підшару для нанесення лакофарбових покриттів. Товщина оксидних плівок, які одержують хімічним способом, становить 0,5–4 мкм. Такі плівки мають низьку механічну стійкість, і тому не використовуються в тих випадках, коли необхідними є підвищена твердість або зносостійкість поверхні деталей. До



хімічних методів оксидування відносяться обробка алюмінію у слаболужних розчинах хроматів або розчинах, що містять хромати, фосфатну кислоту і сполуки фтору. У результаті лужного оксидування утворюються плівки товщиною 2–3 мкм, які легко стираються і руйнуються під дією гарячої води і повітря. Більшою механічною стійкістю і кращими електроізоляційними властивостями характеризуються плівки, одержані в кислих фосфатних розчинах. Товщина оксидно-фосфатних плівок досягає 3–4 мкм. Оксиднофосфатні плівки є гарним підшаром для лакофарбових покриттів і можуть захищати метал від корозії.

Для електрохімічного оксидування алюмінію необхідним є використання потужних джерел живлення електролізних ванн, спеціальних пристроїв та обладнання, точне дотримання технологічного режиму, що ускладнює процес і робить його більш вартісним. Водночас застосування електрохімічних прийомів дає можливість одержати високоякісні плівки з широким спектром властивостей, що забезпечує широке використання цього методу оксидування.

Постановка завдання

Для одержання оксидних плівок у промисловості використовують електроліти на основі сульфатної, хромової, щавлевої, сульфосаліцилової кислот або їх сумішей. Анодування у сульфатній кислоті є найбільш поширеним та дешевим способом, дозволяє використовувати для живлення ванн як постійний, так і змінний струм [1, 2]. Оксидні плівки, одержані в цьому електроліті, мають незначну товщину, вони прозорі і не мають кольору, добре забарвлюються органічними барвниками. В сульфатному електроліті можна оксидувати як чистий алюміній, так і його сплави. Для формування оксидних плівок значної товщини – так званого процесу «глибокого анодування» – застосовують сульфатний електроліт з температурою від -6 до $+2^{\circ}\text{C}$, що значно ускладнює процес. Анодування у сульфатній кислоті не слід застосовувати для одержання оксидних плівок на деталях, які мають клепані або зварні з'єднання, оскільки в таких місцях може залишитись електроліт, що з часом призведе до значної місцевої корозії. Для таких деталей застосовують оксидування у хромовоокислому електроліті, який менш агресивно діє на метал. У хромовій кислоті утворюються безбарвні, прозорі плівки товщиною 6–8 мкм. Вони більш еластичні, ніж плівки, одержані з сульфатного електроліту. Оксалатний (на основі щавлевої кислоти) електроліт використовують для одержання плівок з високими електроізоляційними властивостями. Перспективним є анодування у електролітах на основі сульфосаліцилової кислоти з добавками сульфатної і щавлевої кислот. При температурі $20-40^{\circ}\text{C}$ в них можна одержати оксидні плівки значної товщини з гарними механічними і діелектричними 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 дослідження

Основними процесами, які протікають при анодній поляризації алюмінію у



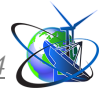
розчинах, що помірно розчиняють Al_2O_3 , є: 1) електрохімічний процес утворення оксиду; 2) хімічний процес розчинення оксиду під дією електроліту; 3) побічні процеси – газовиділення, гідратація оксиду, включення аніонів у оксидну плівку та ін.

Теоретична питома маса (у $г/дм^2$) оксиду алюмінію, яка утворюється при анодуванні на одиниці площі поверхні електрода (за умов, що оксид не розчиняється в електроліті та відсутні побічні процеси), згідно з законом Фарадея, залежить від кількості пропущеної електрики, тобто від добутку густини струму на тривалість електролізу:

$$m_{\text{окс.}} = j_a \cdot K_e \cdot \tau, \quad (1)$$

де $m_{\text{окс.}}$ – маса оксиду, г; j_a – анодна густина струму, $A/дм^2$; K_e – електрохімічний еквівалент оксиду алюмінію ($K_e=0,635$ г/(А·год)); τ – тривалість електролізу, год. Виходячи з теоретичних уявлень щодо механізму росту пористих оксидних плівок, можна припустити, що в процесі електролізу на аноді буде формуватися плівка необмеженої товщини [2]. Однак в реальних умовах утворення оксиду можливе лише до порівняно незначної товщини, після досягнення якої подальше зростання плівки практично припиняється. Гранична товщина анодної плівки задовільної якості визначається у кожному конкретному випадку специфічними умовами анодного процесу. Наприклад, анодування в сульфатному електроліті дозволяє одержати плівки товщиною до 10–15 мкм у так званому «нормальному» режимі при кімнатній температурі і густині струму 1–2 $A/дм^2$. Плівки з $\delta=50$ –100 мкм одержують при температурах електроліту від $0^{\circ}C$ і нижче та густині струму 2–10 $A/дм^2$, а також при температурах до $20^{\circ}C$ у режимі постійної потужності (до 400 $Вт/дм^2$) або у сумішах електролітів. Плівки товщиною від 150 мкм і більше можна одержати лише за умови двохстороннього охолодження деталі – з зовнішнього боку плівки через електроліт і з внутрішнього боку через метал. При анодуванні оксидна плівка досягає кінцевої граничної товщини або внаслідок зрівняння швидкостей її розчинення і формування (в умовах недостатнього охолодження електроліту), або внаслідок надмірного підвищення напруги і електричного пробоя плівки (при достатньому охолодженні розчину та деталі). Досягнення граничної товщини пояснюється тим, що швидкість утворення оксидної плівки під час анодування гальмується за рахунок посилення ролі побічних процесів на аноді; одночасно швидкість розчинення плівки збільшується внаслідок підвищення температури анода [2].

Основними факторами, які впливають на характер проходження анодного процесу і властивості оксидних плівок, є концентрація і температура електроліту, а також густина анодного струму. Існує певна величина агресивності (концентрації) електроліту, при якій можна одержати плівки визначених граничних товщин. У більш агресивних розчинах (наприклад, розчинах H_2SO_4 зі вмістом кислоти понад 50 %) суцільний бар'єрний шар утворюватись не встигає, оскільки відразу ж розчиняється. При малій агресивності розчину товщина бар'єрного шару наближається до максимальної (14 $\text{Å}/V$), що викликає зниження анодної густини струму і відповідно зниження швидкості утворення оксиду (при оксидуванні у гальваностатичному



режимі) або підвищення напруги на електролізері до настання електричного пробою плівки.

Завершальна обробка окисдованих деталей з алюмінію і його сплавів, як правило, полягає в наповненні (ущільненні) оксидних плівок або у наданні поверхні виробів заданого кольору. Очевидно, що такій обробці можуть бути піддані лише пористі плівки. Також необхідно відмітити, що для ряду сплавів алюмінію одержання кольорових оксидних плівок неможливе, оскільки в процесі анодування поверхня деталі самочинно набуває забарвлення, яке залежить від складу металу [3]. Наповнення оксидних плівок проводиться з метою підвищення їх захисних властивостей. Для цього окисдовані деталі ретельно промивають і обробляють за одним з наведених нижче способів: 1) гарячою дистильованою (деіонізованою) водою або паром, що приводить до гідратації Al_2O_3 і заповнення пор плівки утвореним гідратованим оксидом; 2) розчинами хроматів, що сприяє гідратуутворенню у порах плівки; 3) заповненням пор плівки лаками, компаундами, маслами, гідрофобізуючими рідинами. Найбільш широке застосування в промисловості знайшов спосіб наповнення плівок у хроматних розчинах. Окисдовані деталі обробляють упродовж 20–30 хв. у нагрітому до 80–90°C 4–5 %-му розчині біхромату калію або натрію [2, 3]. В результаті обробки оксидна плівка на алюмінії забарвлюється у жовтий колір різних відтінків. Шкідливими домішками в розчині є SO_4^{2-} у кількості, вищій за 4 г/дм³ і Cl^- – вищій за 1,5 г/дм³. Ущільнення за першим способом окисдованого алюмінію полягає в обробці деталей у дистильованій або деіонізованій воді при температурі 95–100°C упродовж 30 хв. Значення рН води повинно знаходитись у межах 6,5–7. Зниження рН нижче 4 призводить до появи на плівці білих плям. Для підтримки оптимального значення рН у воду вводять 10 г/дм³ NH_4NO_3 і 0,05 г/дм³ $(NH_4)_2HPO_4$. Для підвищення захисних властивостей плівки без зміни їх зовнішнього вигляду використовується просочування розчинами гідрофобізуючих рідин, наприклад, 8–10%-ним розчином гідрофобізуючої кремнійорганічної рідини ГКЖ-94 у толуолі [3]. Оксидні плівки можуть бути забарвлені в різні кольори, причому найбільш придатними для цієї мети є плівки, одержані у сульфатному електроліті. Інтенсивність забарвлення підвищується зі зростанням товщини і поруватості плівки, а також концентрації барвника у розчині. Найбільш чисті кольори можна одержати на чистому алюмінії і його сплавах з магнієм або марганцем. На поверхні ливарних сплавів типу силуміну в процесі оксидування утворюється темна плямиста плівка, яка не піддається забарвленню у світлі кольори.

Висновки.

У роботі розглянуті основні процеси, які протікають при анодній поляризації алюмінію у розчинах, а також фактори, які впливають на характер проходження анодного процесу і властивості утворених оксидних плівок. Встановлено, що існує певна величина агресивності (концентрації) електроліту, при якій можна одержати плівки визначених граничних товщин.

**Література:**

1. Кондращенко О.В. Корозія і захист матеріалів та конструкцій // Харків: ХНАМГ, 2005. – 124 с.
2. Кунтій О.І. Гальванотехніка // Навчальний посібник. Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2004. – 236 с.
3. Кузін О.А., Яцюк Р. Металознавство і термічна обробка металів // Київ: Основа, 2005. – 360 с.

References.

1. Kondrashchenko O.V. Koroziya i zakhyst materialiv ta konstruktsiy // Kharkiv: KHNAMH, 2005. – 124 s.
2. Kuntiy O.I. Hal'vanotekhnika // Navchal'nyy posibnyk. L'viv: Vydavnytstvo L'vivs'koyi politekhniky, 2004. – 236 s.
3. Kuzin O.A., Yatsyuk R. Metaloznavstvo i termichna obrobka metaliv // Kyiv: Osnova, 2005. – 360 s.

Abstract. 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.

Key words: anodizing of aluminum, electrolytes, current density, electroplating.

Стаття відправлена: 12.04.2023 г.

© Крюкова О.А.