

электролита входят 70% ортофосфорной кислоты, 30% серной кислоты и 3-4 г/л уротропина. Плотность электролита 1,745-1,755 г/см<sup>3</sup>, температура электрополирования 44-47 °С, время обработки 5 мин, плотность тока 50-55 А/дм<sup>2</sup>. Состав электролита корректируют (при работе в две смены) один раз в неделю. Замену электролита осуществляют после пропускания через 1 л раствора 250 А/ч тока.

Технологический процесс электрохимического полирования обеспечивает создание блестящей коррозионноустойчивой поверхности.

### Электрохимическое оксидирование

*Электрохимическое оксидирование* применяют для создания неметаллических неорганических покрытий, преимущественно на цветных металлах и сплавах, чаще – на алюминии и его сплавах.

Электрохимическое оксидирование (анодное оксидирование, анодирование) позволяет образовать на поверхности металла оксидную (анодную) пленку одного из трех типов:

1 – тонкую барьерную пленку толщиной 0,1-1 мкм; пленки формируются в электролитах, не растворяющих оксидов; находят применение при изготовлении электроизоляционных материалов;

2 – анодную пленку средней толщины 1-50 мкм; используются главным образом при защите алюминия и его сплавов от коррозии и при декоративной отделке изделий различного назначения;

3 – толстую анодную оксидную пленку толщиной 50-300 мкм; применяют для защиты поверхности от износа и истирания, тепло- и электроизоляции.

Анодная пленка, сформированная на поверхности электрода (детали), состоит из примыкающего к основному металлу тонкого *барьерного слоя* и *пористого наружного слоя*. Пористый слой образуется в результате частичного растворения барьерного слоя под действием электролита. Пористость пленки зависит от агрессивности электролита. Барьерный слой обладает высоким электрическим сопротивлением. Он создает на поверхности, например алюминия, сильный вентильный эффект с удельным сопротивлением 10<sup>11</sup> Ом·см при пропускании тока в направлении от оксида к алюминию. Поэтому при анодировании практически все падение напряжения определяется сопротивлением барьерного слоя.

Толщина барьерного слоя определяется напряжением процесса. Отношение толщины барьерного слоя к напряжению оксидирования характеризует относительную толщину барьерного слоя. Эта величина не зависит от плотности тока, слабо уменьшается с температурой и несколько меняется при переходе от одного электролита к другому. Предельная относительная толщина барьерного слоя 1,4 нм/В для анодных оксидных пленок, получаемых на чистом алюминии в электролитах, не растворяющих оксид. Для алюминиевых сплавов, оксидируемых в различных электролитах, толщины пленок различны.

Образование анодных оксидных пленок средней и большой толщины обусловлено растворяющим действием электролита на барьерный оксидный слой, который разрушается избирательно. В процессе оксидирования наружный слой утолщается вследствие непрерывного превращения металла в оксид.

Определяющими реакциями при анодном оксидировании алюминия и его сплавов в серной кислоте являются электрохимическое *формирование оксида в барьерном слое* и *химическое растворение оксида* при воздействии электролита.

Формирование барьерного слоя наблюдается до сравнительно небольших толщин, после чего рост пленки практически прекращается. На практике невыгодно достигать предельных ее толщин, так как при этом скорость роста пленки замедляется, ухудшаются ее механические свойства, возрастают потери тока. Рост плотности тока возможен лишь в ограниченных пределах, выше которых отмечается перегрев анода и, как следствие, снижение толщины пленки.

Наиболее действенным фактором для повышения предельных толщин является снижение температуры процесса, так как анодирование сопровождается значительным выделением тепла. Вблизи барьерного слоя температура поднимается выше 120 °С, а концентрация H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> становится более 50%.

Для получения толстых пленок анодирование проводят при охлаждении электролита (0-5 °С) и иногда деталей. Перемешивание электролита несколько улучшает условия электролиза, но не решает проблему получения пленок повышенной толщины. Концентрация серной кислоты влияет в меньшей степени на растворимость оксида алюминия по сравнению с температурой. Для анодного оксидирования алюминия и его сплавов наиболее распространены растворы серной кислоты (табл. 18).

Электролиты выбирают в зависимости от назначения покрытий. Электролит № 1 используют для получения пленок, предназначенных для последующей окраски в органических красителях. Электролиты № 2 и 3 применяют для нанесения оксидных пленок на детали для сборки в узлах различных машин и изделий. В электролитах № 4, 7, 8 и 9 получают износостойкие оксидные пленки с повышенной твердостью. В электролитах № 5 и 6 оксидируют алюминии-

#### 18. Составы электролитов и режимы электрохимического оксидирования (анодирования) алюминия и его сплавов

Номер состава	Компонент электролита	Содержание, г/л	Температура ванны, °С	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Напряжение, В	Время выдержки, мин
1	Серная кислота	180-200	15-23	0,5-2,0	24	15-60
2	Хромовый технический ангидрид Серная кислота	30-55 2-4	20-40	3,0	40	30-60
3	Щавелевая кислота Двухводная сульфосалициловая кислота	27-33 90-110	10-28	1,5-3	До 100	20-120
4	Щавелевая кислота Борная кислота	10-20 1-2	15-25	2,5-3,5	120	90-120
5	Хромовый ангидрид Щавелевая кислота Кислота борная	30-35 1-3 8-10	40-45	0,3-1,0	40-80	60-80
6	Хромовый ангидрид Лимонная кислота Щавелевокислый калий-титан	6-8 1-2 40-42	40-45	3	120	30-40
7	Кислота ортофосфорная	350-670	15-30	1,0	12	5-10

вые сплавы с различным содержанием меди. В растворе ортофосфорной кислоты оксидируют литейные сплавы алюминия перед нанесением металлических покрытий.

Широко применяют растворы для получения пленок, обладающих электроизоляционными свойствами. Наиболее распространенными среди них являются электролиты на основе борной кислоты, содержащей борной кислоты 90-150 г/л, буры до 2,5 г/л; рН электролита 5,5.

Режим электролиза: напряжение оксидирования 230-250 В; температура электролита 70-95 °С; время оксидирования 25-35 мин; толщина оксидной пленки 0,2-0,3 мкм.

Для формирования антикоррозионных пленок используют хромовокислые и сернокислые растворы при наложении постоянного или переменного тока. Применение переменного тока в сернокислом электролите позволяет существенно увеличить производительность электролитов. Анодирование производится в растворе 12-16%-ной  $H_2SO_4$  при температуре 12-20 °С, плотности тока на аноде  $D_a = 3 \div 4,5 \text{ А/дм}^2$ , напряжении 18-28 В. Оксидные пленки, полученные при использовании переменного тока на деталях из алюминиевых сплавов и содержащих медь, имеют зеленоватый оттенок из-за осаждения меди.

Для получения покрытий с повышенной износостойкостью применяют способ, разработанный в Харьковском политехническом институте. По этому способу скорость оксидирования выше в 4-10 раз по сравнению со стандартным режимом. Состав электролита – 16%-ный раствор  $H_2SO_4$ , температура процесса 12-18 °С, начальная плотность тока 7-10 А/дм<sup>2</sup>. Для отвода теплоты электролит интенсивно перемешивается сжатым воздухом. Напряжение на электролите 22-30 В. После задания электрических параметров электролиза процесс протекает без регулирования режима с падающей мощностью. Этим способом получают качественные пленки толщиной до 50 мкм на деформируемых и литейных алюминиевых сплавах.

Анодные оксидные пленки, обладающие повышенной твердостью, формируются в электролитах на основе серной и щавелевой кислот. Для получения твердых пленок большой толщины интенсивно охлаждают электролит и оксидируемые детали.

Ускорение твердого анодирования достигается наложением переменного тока на постоянный.

Успешно используют электролиты, содержащие серную и щавелевую кислоты. Так, в растворе, содержащем 12%  $H_2SO_4$  и 1%  $(COOH)_2$ , получают на литейных сплавах алюминия, содержащих 3% Cu и 7% Si, твердый оксид при  $D_a = 4 \text{ А/дм}^2$ , напряжении 10-60 В, температуре 10 °С со скоростью наращивания 5 мкм/мин.

Благодаря применению переменного тока сохраняется качество предварительной подготовки перед оксидированием. Предварительная подготовка алюминия и его сплавов перед анодированием состоит в обработке резанием, химическом или электрохимическом полировании деталей.

Декоративными и антикоррозионными свойствами обладают пленки, полученные *эматированием*. Для этого применяют электролиты на основе кислот, растворяющих оксид, с добавками солей титана и циркония, а также полиспиртов в качестве пластификаторов. Эматалевые пленки получают в электролитах, содержащих % (мас. доля): двойной щавелевокислой соли калия и титана 5; ли-

монной кислоты 1,5; ортофосфорной кислоты 0,6; глюкозы 2. Режим:  $D_a = 5$  А/дм<sup>2</sup>, напряжение 110 В, температура 25 °С, ток переменный.

Свойства анодных оксидных пленок определяются их пористостью, твердостью, износостойкостью, тепловыми, а также электроизоляционными и коррозионными характеристиками.

*Пористость* оксидных пленок определяется объемом пустот, имеющихся в пленке, отнесенным к объему всей пленки. Общая пористость включает микропористость, обусловленную механизмом формирования пленки, и макропористость – трещины и механические разрушения. Она зависит от природы сплава, режима электролиза и состава электролита и колеблется для различных сплавов от 10 до 40%. Так, для толстых оксидных пленок, полученных на сплавах алюминия, содержащих медь, в серной кислоте, пористость чистого алюминия составляет 10%, сплава Д16 – 26%, бинарного сплава – 32%. Присутствие в сплаве Si, Mn и Mg незначительно сказывается на пористости, оставляя ее в пределах 10-15%.

Твердость оксидных пленок зависит от концентрации электролита, температуры и плотности тока. С повышением концентрации и температуры электролита она снижается. Использование переменного тока и снижение его плотности уменьшает твердость анодного оксида. Оценка твердости для пленок толщиной более 5 мкм осуществляется методом измерения микротвердости. Для тонких пленок с меньшей точностью применяют метод царапания стекломером.

Микротвердость анодных оксидных пленок меняется от  $1,5 \times 10^4$  МПа на чистом алюминии до  $(2,5 \div 3,0) \cdot 10^3$  МПа на технических сплавах.

Износостойкость оксидных пленок (способность оказывать сопротивление истиранию) зависит от свойств пленок и условий их изнашивания – трение скольжения или воздействие твердых частиц. Полирование оксидированной поверхности снижает износ и коэффициент трения пленок. Маслостойкость оксида существенно уменьшает износ и в некоторых случаях доводит его до нуля.

Теплоизоляционные свойства оксидированных алюминиевых сплавов выше по сравнению с неоксидированным металлом. Так, теплопроводность оксида алюминия равна 0,004-0,012 Дж/(см·с·°С), что в 200-500 раз ниже, чем у чистого алюминия. Коэффициент теплового излучения анодированной поверхности в 10 раз выше по сравнению с чистым металлом. Толстые пленки на алюминиевых сплавах обладают повышенной стойкостью против воздействия высоких температур. Поэтому оксидирование используют при изготовлении изложниц для разлива алюминиевых и магниевых сплавов. При длительном многократном воздействии высоких температур на оксидированной поверхности образуются микротрещины, обусловленные различием в значениях коэффициента линейного расширения анодной пленки ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) и алюминия ( $22,9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ).

Электроизоляционные свойства оксидных пленок на алюминии обусловлены высоким удельным электрическим сопротивлением оксида алюминия. Эта величина при 20 °С составляет, Ом·см:  $5 \cdot 10^{12}$  для стекла;  $3 \cdot 10^{14}$  для фарфора;  $2 \cdot 10^{15}$  для эбонита;  $9 \cdot 10^{15}$  для слюды;  $4 \cdot 10^{15}$  для анодной оксидной пленки (толщина 5 мкм) на алюминии. Электрическое сопротивление пленки зависит от состава алюминиевого сплава, режима оксидирования, последующей обработки оксидных пленок, наполнения, условий эксплуатации. Для анодных оксидных пленок характерны высокие адгезия, жаростойкость, теплопроводность, механическая прочность и химическая стойкость.

Коррозионные свойства оксидных пленок определяются их стойкостью к химическому воздействию окружающей среды без нарушения сплошности пленок. Коррозионная стойкость оксидированных алюминиевых изделий резко уменьшается в щелочных средах и средах с присутствием галогенсодержащих ионов. В растворах, содержащих ионы металлов, контактно выделяющихся на алюминии (медь, серебро, ртуть), коррозионная стойкость оксидированных алюминиевых изделий снижается. Увеличение пористости и растрескивание также снижают коррозионную стойкость оксидированных алюминиевых изделий в результате ухудшения изолированности металла от коррозионной среды. С ростом толщины пленок и снижением шероховатости их коррозионная стойкость возрастает, а после достижения определенной толщины пленки – замедляется из-за увеличения пористости.

*Технологический процесс анодирования алюминия и его сплавов* определяется исходным состоянием поверхности деталей, составом сплава и эксплуатационными свойствами оксидных пленок. Процесс анодирования реализуется по одной из схем, приведенных в табл. 19.

### 19. Режимы процесса анодирования алюминия и его сплавов

Операция анодирования	Раствор		Режим обработки			
	Компонент	Содержание, г/дм <sup>2</sup>	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Напряжение, В	Температура, °С	Выдержка, мин
Предварительная обработка резанием (шлифование, полирование, галтовка, крацовка)	Абразив, полировальные пасты	-	-	-	-	-
Очистка от остатков паст	Метилсиликат Алкилсульфат	5-10 1-3	-	-	70-80	5
Промывка	Горячая проточная вода	-	-	-	70-80	1-1,5
	Холодная проточная вода	-	-	-	20	1-1,5
Химическое обезжиривание	Тринатрийфосфат	80-100	-	-	70	3-5
	Жидкое стекло ОП-10	40-60 5-7	-	-		
Промывка	Горячая вода	-	-	-	70-80	1-1,5
	Холодная вода	-	-	-	20	1-1,5
Травление	Едкий натр	40-60	-	-	45-60	2
Электрополирование	Ортофосфорная кислота	400-800	6-15	7-15	70-95	2
	Серная кислота	40-45				
	Хромовый ангидрид	2-10				

Продолжение табл. 19

Операция анодирования	Раствор		Режим обработки			
	Компонент	Содержание, г/дм <sup>3</sup>	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Напряжение, В	Температура, °С	Выдержка, мин
Осветление *1	Азотная кислота	150 – 300	-	-	20 – 25	2 – 5
Промывка	Горячая проточная вода	-	-	-	-	1 – 1,5
	Холодная проточная вода	-	-	-		1 – 1,5
Анодирование *2	Серная кислота	150 – 200	1 – 1,5	13 – 24	17 – 23	20 – 35
Двукратная промывка	Холодная вода	-	-	-	-	1 – 1,5
Наполнение *3	Натрий бихромат	14 – 16	-	-	90	5 – 8
	Натр едкий	2 – 3				
Промывка	Холодная вода	-	-	-	70 – 80	1 – 1,5
	Горячая вода	-	-	-		1 – 1,5
Сушка	Сжатый воздух	-	-	-		-

\*1 При замене травления электрополированием не применяется.

\*2 Состав электролита зависит от условий эксплуатации оксидных покрытий.

\*3 Состав раствора и режим наполнения определяются свойствами оксидных покрытий.

Типовой технологический процесс анодирования проводят на автоматических линиях с программным управлением. Детали и изделия загружаются на подвески и перемешиваются с помощью операторов или манипуляторов. Для получения толстых оксидных пленок поддерживают низкую температуру электролита и применяют внутреннее охлаждение деталей. Для получения оксидных пленок толщиной 40-60 мкм достаточно интенсивного перемещения, охлаждения или циркуляции электролита.

Сложнопрофилированные детали анодируют с дополнительными катодами, которые располагают так, чтобы не допускать воздушных мешков при загрузке и накоплении газов при анодировании. Мелкие детали (заклепки, винты, гайки, болты, фурнитура) при анодировании насыпают в специальные алюминиевые стаканы (корзины). В корзину с мелкими деталями для улучшения контакта загружают алюминиевую стружку, а для улучшения качества оксидных пленок корзины охлаждают.

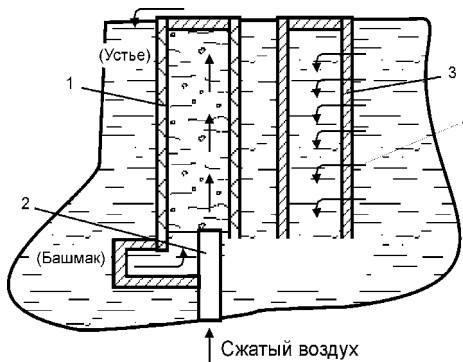
Процесс анодирования сопровождается увеличением напряжения тока по мере повышения толщины оксидной пленки. Падение напряжения свидетельствует о плохом контакте детали при подводе тока или “пробое” анодной оксидной пленки. С бракованных деталей снимают оксид в растворе (температура раствора 90 °С), содержащем 35 мл/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> плотность 1,7 г/см<sup>3</sup>) и 20 г/дм<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, после чего подвергают их повторному анодированию. В табл. 20 приведены причины возникновения и способы устранения дефектов при анодировании алюминиевых сплавов.

## 20. Причины возникновения и способы устранения дефектов при анодировании алюминиевых сплавов

Дефект покрытия	Причины возникновения	Способ устранения
Пятна, затеки на поверхности деталей	Плохое обезжиривание, большое содержание алюминия в электролите	Провести качественное обезжиривание, удалить Al из электролита
Отсутствие пленки на отдельных участках	Плохая подготовка деталей	Обезжирить поверхность
	Загрязнение аксируемой поверхности маслом, лаком или краской	Соблюдать технологические условия нанесения лака, краски
Растрескивание оксидной пленки	Плохое перемешивание электролита	Применить интенсивное перемешивание и охлаждение электролита
Прожоги металла, искрение, темные пятна	Короткое замыкание анодом и катодом	Устранить замыкание
	Локальное повышение тока – "пробой"	Применить движение электролита, снять искрение
Местное растравливание, отсутствие пленки на сложном профиле	Недостаточная промывка деталей после анодирования. Наличие газовых пузырей	Увеличить время промывки в проточной воде. Устранить газовые пузыри

### Некоторые методы повышения производительности и улучшения качества гальванических покрытий

**Эрлифтный метод нанесения хромовых покрытий** с трубчато-эжекторным анодом предлагается по а.с. № 440447 с развитием и внедрениями, выполненными к.т.н. А.Д. Ницевичем. В его основе заложено применение одного из простейших и известных видов насосов для перемещения жидкости. Название "Эрлифт" представляет собой сокращенное наименование воздушного подъемника (насоса) жидкости (от словосочетания "эр" – воздух и "лифт" – подъемник). Схема эрлифтного насоса показана на рис. 30, по которой для его работы необходимо подавать сжатый воздух. Тогда из откачивающей трубки 3 жидкость или электролит через отверстия 4 попадает в подъемную трубку 1. В результате в ванне 5 происходит направленное движение жидкости. На этом принципе работает электролитический анод-эжектор, схема которого приведена на рис. 31. Как видно, деталь 1 помещается в перфорированный анод 3, в котором через отверстия движется электролит, вовлекаемый сжатым воздухом 7.



**Рис. 30. Схема элементарного эрлифтного насоса:**  
 1 – подъемная трубка; 2 – жиклер;  
 3 – откачивающая трубка;  
 4 – боковые откачивающие трубки