

Полярность U_{ϕ} (рис. 4, переходы 1, 2) соответствует положительному знаку со стороны оксида висмута (III). Генерация U_{ϕ} прямо свидетельствует о формировании в процессе термообработки пленок висмута гетеросистем $Bi - Bi_2O_3$, переходы носителей заряда, на границе раздела которых обеспечивают наблюдаемые изменения спектров поглощения и отражения, а также зависимостей степени превращения (рис. 2, 3).

Литература.

1. Балобанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего. – М.: Эксмо, 2009. – 256 с.
2. Рудской А.И. Нанотехнологии в металлургии. – СПб.: Наука, 2007. – 186 с.
3. Коршунов А.В. Размерные и структурные эффекты в процессах окисления металлов: монография. – Томск, 2013. – 360 с.
4. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. — Новосибирск: Издательство СО РАН, 2001. — 360 с.
5. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Моисеев Г.К. и др. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства. Екатеринбург: Уро РАН, 2000. 527 с.
6. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2009. 414 с.
7. Елисеев А. А., Лукашин А. В. Функциональные наноматериалы. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 456 с.
8. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: БИНОМ. 2008. 365 с.
9. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. Суровая В.Э. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1565-1571.
10. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. Суровая В.Э. Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках никеля // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 1970-1976.
11. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. Суровая В.Э. Кинетические закономерности взаимодействия наноразмерных пленок висмута с аммиаком // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1020-1026.
12. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. Борисова Н.В. Суровая В.Э. Рамазанова Г.О. Закономерности фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках MoO_3 // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 12. С. 2105-2109.
13. Суровой Э.П., Бугерко Л.Н. Термостимулированное газовыделение из систем азид серебра – металл // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 7. С. 74 – 78.
14. Суровой Э.П., Титов И.В., Бугерко Л.Н. Исследование состояния поверхности азидов свинца, серебра и таллия в процессе фотолиза методом КРП / Материаловедение. 2005. № 7. С. 15 – 20.
15. Суровой Э.П., Борисова Н.В. Термопревращения в наноразмерных слоях MoO_3 // Журн. физ. химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2120-2125.
16. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
17. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: ИЛ, 1962. – 558 с.
18. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.С. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
19. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 592 с.
20. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. – М.: Мир, 1975. – 399 с.
21. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. – М.: Мир, 1976. – 400 с.
22. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности. – М.: Иностран. лит-ра, 1962. – 415 с.
23. Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1965. – 429 с.

АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ОКРАШИВАНИЕМ

В.В. Филипенко, ст. гр.10741, Л.Г. Деменкова, ст. преп.,

*Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета*

652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451)7-77-62

E-mail: filipenko@tpi.ru

Анодное окислирование (анодирование, анодное окисление) – процесс создания оксидной плёнки на поверхности некоторых металлов и сплавов путём их анодной поляризации в проводящей среде. Плёнка защищает изделие от коррозии, обладает электроизоляционными свойствами, служит хорошим основанием для лакокрасочных покрытий, используется в декоративных целях. За счёт образования анодного

оксида изменяются поверхностные свойства материала: твердость, электрическое сопротивление, термостойкость, износостойкость, каталитическая активность и др. Анодное оксидирование относится к анодным методам электрохимической обработки металлов. Технология анодирования широко используется для алюминия, титана, тантала, ниобия, кремния, германия, арсенида галлия. Применяют ее в самолёто-, ракето- и приборостроении, радиоэлектронике и др. Анодирование в водных растворах электролитов является наиболее распространенным и универсальным способом, легко поддающимся автоматизации. Площадь одновременно анодируемых в ванне изделий определяется только вместимостью ванны и мощностью источника тока и достигает 100 м^2 и более. В качестве электролитов применяют водные растворы кислот или щелочей. Основное назначение оксидов, полученных этим методом – защита металлических изделий от коррозии, декоративная отделка, упрочнение поверхности, применение в качестве диэлектрика конденсаторов, основы для фотографического слоя, полупроводниковых переходов, подслоя для лаков и красок и др.

Алюминий – этот важнейший представитель легких металлов, нашел себе исключительно широкое применение в самых разнообразных отраслях современной техники благодаря тому, что обладает такими свойствами, как малый удельный вес, высокая электропроводность, достаточная механическая прочность и большая коррозионная стойкость по отношению к ряду химических веществ. Разнообразное применение алюминий находит себе в пищевой промышленности (упаковка из фольги, консервные банки, укупорка бутылок и т. д.). Наконец, алюминий и его сплавы широко используются в быту (посуда, мебель и пр.) и для всякого рода художественных и декоративных целей. В заключение следует особо отметить значение алюминия как стратегического металла. Такие отрасли военной техники, как самолетостроение, авиастроение, судостроение, танкостроение, артиллерия, производство средств связи, а также взрывчатых веществ требуют применения алюминия и его сплавов.

Алюминий – активный металл. Судя по электродному потенциалу ($E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66 \text{ В}$), алюминий должен легко растворяться в растворах кислот. Однако в некоторых средах, например, на воздухе алюминий покрывается прочной и плотной оксидной плёнкой Al_2O_3 (или $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), которая в нейтральных и слабокислых средах предохраняет металл от коррозии. Если изделие должно работать в более агрессивных средах, то плёнку оксида приходится искусственно наращивать. Существует множество различных работ, касающихся структуры этой пленки, формируемой при низкой температуре с помощью воздуха, однако в большинстве случаев она признается аморфной. При более высоких температурах (более $450 \text{ }^\circ\text{C}$) происходит формирование кристаллического Al_2O_3 . Оксидные плёнки обычно обладают хорошим сцеплением с поверхностью. Они характеризуются толщиной и пористостью. От этих параметров зависит электропроводность металла, поскольку сам материал плёнок – диэлектрик [1]. Поры пленок можно наполнять пассиваторами, что повышает их устойчивость к коррозии, и красителями. Таким образом, иногда требуется получать плотные пленки, а иногда – рыхлые.

Для придания изделиям из алюминия высокой коррозионной стойкости, износостойкости, твердости, электроизоляционных свойств, декоративного вида их подвергают анодному оксидированию, искусственно наращивая толстый оксидный слой на поверхности. В последнее время интенсивное развитие получило декоративное анодирование, обеспечивающее высокую светостойкость во всей цветовой гамме. Известны и способы получения окрашенных плёнок непосредственно в процессе анодирования – цветное анодирование, обладающее тем преимуществом, что это одностадийный процесс – не требуется последующее окрашивание анодных плёнок. Однако известные процессы цветного анодирования обладают рядом недостатков, которые ограничивают их применение. Это в основном нестабильность электролитов анодирования, медленное окрашивание плёнок и однообразность получаемых цветов [5]. В связи с указанными недостатками ведется поиск новых электролитов и разработка новых процессов цветного анодирования. В частности для расширения гаммы получаемых цветов предлагается применять электролиты на основе ванадатов, молибдатов, вольфраматов и манганатов [3]. Однако отсутствие систематических исследований, разноречивость воззрений на механизм этих процессов затрудняет эффективное решение технологических задач. Таким образом, тема работы актуальна.

Электролиты для анодной электрохимической обработки (окисления) алюминия подразделяют на две группы.

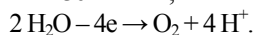
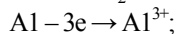
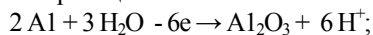
Электролиты, в которых оксид алюминия практически не растворяется, например растворы слабых неорганических или органических кислот (борной H_3BO_3 , лимонной $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Образующиеся в этих условиях пленки толщиной до 1 мкм почти не имеют пор и очень плохо проводят ток, что ог-

раничивает их рост [2]. В результате толщина пленки d оказывается пропорциональной напряжению на электролизере U :

$$d = b \cdot U, \text{ где } b = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ см/В} - \text{коэффициент пропорциональности.}$$

Электролиты, достаточно хорошо растворяющие оксид алюминия (растворы фосфорной кислоты H_3PO_4 , серной кислоты H_2SO_4 , щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$) [2]. В этом случае образуются пористые, проницаемые для раствора пленки, толщина которых в зависимости от условий электролиза составляет 1-500 мкм. Поры таких пленок можно заполнять как пассиваторами, так и красителями, причем делать это как в процессе электролиза, так и после.

При анодном оксидировании алюминия в электролитах второй группы на аноде протекают параллельно реакции:



С ростом концентрации кислоты и при повышении температуры скорость растворения оксида увеличивается. Это приводит к уменьшению толщины пленки, образующейся за определенное время электролиза, и к увеличению ее пористости. При этом влияние плотности тока на толщину пленки оказывается неоднозначным. С одной стороны, её увеличение приводит к увеличению скорости образования оксида. С другой стороны, при увеличении плотности тока зона роста пленки разогревается, что приводит к повышению скорости растворения оксида и уменьшению его толщины. В любом случае, при анодном оксидировании алюминия напряжение на электролизере должно быть значительно выше, чем во многих процессах электроосаждения металлов, чтобы преодолеть сопротивление пленки.

Для улучшения декоративных свойств пленки оксида алюминия можно окрашивать. «Цветной алюминий» в настоящее время становится серьезным конкурентом других металлов и пластмасс. В некоторых случаях анодирование с окрашиванием оказалось непригодным вследствие неудовлетворительной светостойкости большинства имеющихся в наличии красителей. Однако в целом цветное анодирование прочно утвердилось в промышленности и спрос на него продолжает постоянно расти. Вначале цветное анодирование применялось при производстве пепельниц, декоративной посуды из металла и декоративной облицовки стен внутри зданий. В качестве примеров крупномасштабного применения цветного анодирования можно привести металлическую отделку лифтов и опалубок колонн. Производство конструкций с применением методов, обеспечивающих получение самых разнообразных цветов поверхности, стало предметом внимания отраслей, занимающихся этикетированием и маркировкой, которые и в настоящее время предлагают этот вид услуг.

Помимо использования окрашивания в декоративных целях оно также применялось как средство, обеспечивающее идентификацию комплектующих деталей или различных сплавов. Так, заклепки и заклепочная проволока подвергались процессу анодирования и окрашивания с целью правильного выбора соответствующего сплава. Окрашивались и катушки в текстильной промышленности для идентификации нити. В 1939 г. в Германии был получен краситель желто-золотистого цвета на основе оксалата аммония-железа (III). После войны этот краситель стали использовать при оформлении многих уникальных зданий, он явился экономичным средством оформления витрин магазинов, вытеснив применение золотой фольги. Интегральная окраска в бронзовые тона появилась в 1959 г. Около 10 % анодированного алюминия, используемого в строительстве, применяется при окрашивании этим методом. Характерная для таких пленок твердость позволила улучшить эксплуатационные свойства некоторых видов продукции, например, дверных ручек, пластинок, защищающих дверную обивку от загрязнения пальцами, дощечек с фамилией на дверях, отделки витрин магазинов и входов в здания. С помощью различных окрашивающих электролитов можно получить самые разнообразные оттенки. Применение солей никеля, кобальта, олова обеспечивает широкую гамму оттенков – от светло-бронзового до черного, обладающих великолепной светостойкостью.

В данной работе было изучено влияние режима оксидирования (плотность тока, температура) на свойства оксидной пленки, а также получены окрашенные оксидные пленки.

Перед работой аноды (алюминиевая проволока размером $0,15 \times 10$ см) необходимо тщательно зачистить с помощью наждачной бумаги и обезжирить с помощью 0,1 М раствора соды при $70^\circ C$ в течение 30 мин. Задачей химического обезжиривания является удаление с поверхности деталей жиров органического и минерального происхождения. Органические жиры остаются на детали после применения полировальных паст с олеином, стеарином или от соприкосновения с руками человека. Минеральные масла остаются от консервирующих смазочных материалов или попадают на металл в

процессе механической обработки. В процессе химического обезжиривания удаляются также мелкие твердые загрязнения, удерживаемые на поверхности жировой пленкой. Далее рассчитывают длину электрода, которую следует погрузить в электролит для достижения плотности тока 100 A/m^2 при силе тока 20 мА. Далее проводят электрохимическое оксидирование. Схема двухэлектродная, режим работы – гальваностатический, плотность тока 100 A/m^2 , время опыта 30 мин [4]. Разъёмы потенциостата замыкают в соответствии с двухэлектродной схемой. В стакан на 50 мл наливают электролит в соответствии с табл.1. В него помещают подготовленный алюминиевый анод, который закрепляют в штативе. В том же штативе закрепляют угольный электрод – катод. Электроды подключают к потенциостату. Алюминиевый электрод подсоединяют к разъему «Work», графитовый - к разъему «Counter».

Электролиты для оксидирования готовят в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Составы электролитов и условия анодного оксидирования [4]

№ раствора	Компоненты	Концентрация, г/л	$t, ^\circ\text{C}$	$J, \text{A/m}^2$
1	H_2SO_4	180	25	100
2	H_2SO_4	180	100	100
3	H_2SO_4	180	25	500
4	H_2SO_4	180	100	500

После оксидирования электрод высушивают и проводят окрашивание полученного покрытия. Растворы для окрашивания оксидной плёнки готовят в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

Составы растворов для окрашивания оксидных пленок алюминия и окраска пленки [4]

№ раствора	Компонент	Концентрация, г/л	$t, ^\circ\text{C}$
Синяя окраска			
1а	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	15	25
1б	FeCl_2	50	25

Для окрашивания оксидной пленки по реакции двойного обмена оксидированный алюминий погружали сначала в стакан с раствором для окрашивания 1а на 15-20 мин, затем после промывки холодной водой в раствор 1б. После выдержки в растворе в течение 5-30 мин образцы снова промывали холодной водой и высушивали на воздухе [4].

Установлено, что оптимальными условиями оксидирования обеспечиваются применением раствора № 2 (таблица 1), при использовании которого получают наиболее легко окрашиваемые плёнки. Результаты работы могут быть использованы при разработке методов и технологий получения окрашенных анодных оксидных пленок на алюминии и его сплавах.

Литература.

1. Акимов А.М. Свойства и назначение алюминия [Электронный ресурс]. – <http://for-engineer.info/metalurg/aluminum/svoystva-i-naznachenie-alyuminiya.html>
2. Галеев И.Т. Оксидная плёнка алюминия [Электронный ресурс]. – <http://vseokraskah.net/alyuminij/oksidnaya-plenka-alyuminiya.html>
3. Кусков В.Н., Коленчин Н.Ф., Шадрин П.Н., Сафронов А.В. Строение и свойства анодной оксидной плёнки на алюминии и сплаве Д16 // Фундаментальные исследования. – 2012. – № 11–3. – С. 625-629; URL: www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=9999801 (дата обращения: 27.02.2015).
4. Лебедева, О.К., Культин, Д.Ю., Жилин, Д.М. Электрохимия [Текст]: Руководство для студентов. – М.: Научные развлечения, 2014. – 44 с.
5. Халипина Н. Н. Кинетические закономерности электрохимического окрашивания анодных оксидных пленок на алюминии и его сплавах [Электронный ресурс]: авт. дисс. к. т. н. – <http://www.disserr.com/contents/146736.html>.