

№ 422

А.Г. Ракоч
И.В. Бардин
В.Л. Ковалев

Декоративная обработка поверхности металлов

Анодные защитные и декоративные покрытия
на поверхности легких конструкционных сплавов

Курс лекций

Кафедра защиты металлов и технологии поверхности

А.Г. Ракоч

И.В. Бардин

В.Л. Ковалев

Декоративная обработка поверхности металлов

Анодные защитные и декоративные покрытия
на поверхности легких конструкционных сплавов

Курс лекций

Допущено учебно-методическим объединением по образованию
в области металлургии в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений, обучающихся
по направлению Металлургия



Москва 2012

УДК 621.79
P19

Рецензент
д-р техн. наук, проф. *А.В. Кудря*

Ракоч, А.Г.

P19 Декоративная обработка поверхности металлов : анодные защитные и декоративные покрытия на поверхности легких конструкционных сплавов : курс лекций / А.Г. Ракоч, И.В. Бардин, В.Л. Ковалев. – М. : Изд. Дом МИСиС, 2012. – 140 с.

ISBN 978-5-87623-560-2

Курс освещает технологические режимы основных способов анодирования алюминиевых и магниевых сплавов, которые только после нанесения на их поверхность защитных и декоративных (в том числе наноструктурированных) покрытий находят широкое применение в различных областях промышленности, в частности строительной и медицинской, приборостроении, судостроении, авиа- и машиностроении. Изложена современная теория анодирования легких конструкционных сплавов в различных средах при многочисленных режимах проведения этого процесса и получения при анодной поляризации алюминия наноструктурной, упорядоченной пористой анодной пленки; показана определяющая роль энергии, выделяющейся в нано- и микропробоях, реализующихся при проведении данного процесса, и локального экзотермического окисления металлической основы на кинетику роста, состав и свойства формируемых покрытий.

Содержание соответствует программам курсов «Защитные покрытия на металлопродукции» и «Декоративные покрытия на металлах».

Предназначен для студентов металлургических и материаловедческих специальностей, изучающих общепрофессиональные курсы «Коррозия и защита металлов», «Защита металлов от коррозии». Может быть также использован при изучении специальных курсов студентами, обучающимися по специальности 150701 «Физикохимия процессов и материалов».

УДК 621.79

ISBN 978-5-87623-560-2

© А.Г. Ракоч,
И.В. Бардин,
В.Л. Ковалев, 2012

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1. Традиционное анодирование алюминия и сплавов на его основе в водных растворах электролитов	7
2. Изменение поверхности алюминия и сплавов на его основе до анодирования вследствие ее пассивации и образования в пленке каналов с повышенной степенью проводимости	9
3. Тонкослойное анодирование (первые модельные представления о механизме роста барьерных пленок)	17
4. Технологические режимы тонкослойного анодирования алюминия и сплавов на его основе	23
5. Модельные представления о механизме протекания процесса среднеслойного анодирования алюминия и сплавов на его основе	24
6. Свечение электрода при традиционном анодировании алюминиевых сплавов	34
7. Теории электрических пробоев барьерного слоя или паровой (или парогазовой) фазы, сформированной в его сквозных порах	36
8. Технологические режимы среднеслойного традиционного анодирования алюминия и сплавов на его основе	38
9. Применение многокомпонентных электролитов	44
10. Толстослойное (твердое или глубокое) анодирование	48
11. Технологические режимы толстослойного анодирования алюминия и сплавов на его основе	51
12. Анодирование, осуществляемое при пропускании переменного тока между электродами или наложении переменного тока на постоянный	53
13. Применение и получение наноструктурированной анодной пленки	57
14. Гипотетические механизмы самоорганизации при формировании упорядоченной структуры пористой анодной пленки на алюминии	61
15. Анодирование в расплавах солей	68
16. Анодирование в низкотемпературной кислородсодержащей газовой плазме	69
17. Плазменно-электролитическое анодирование	75
18. Практическое применение плазменно-электролитического анодирования	81

19. Микродуговое оксидирование или высоковольтный способ анодирования.....	83
20. О механизмах возникновения микродуговых разрядов.....	86
21. Метод получения оксидных микродуговых покрытий на поверхности углеродных и композиционных материалов на графитовой основе.....	90
22. О механизмах реализации катодных микрозарядов.....	91
23. Очистка поверхности стальных изделий.....	93
24. Стадии процесса микродугового оксидирования.....	96
25. Краткий обзор механизмов роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов	99
26. Влияние формы тока на формирование микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов.....	108
27. Новые способы получения антикоррозионных покрытий на алюминиевом сплаве	113
28. Краткая характеристика покрытий и технологических режимов, разработанных в НИТУ «МИСиС».....	115
29. Анодирование магниевых сплавов	117
30. Анодирование магния и его сплавов в щелочных электролитах.....	118
31. Механизм образования анодных покрытий на магниевых сплавах в щелочном электролите	120
32. Анодное окисление магниевых сплавов во фторидном электролите	123
33. Повышение защитных свойств анодного покрытия, полученного на магниевых сплавах, путем его наполнения и пропитки.....	127
34. Микродуговое оксидирование магниевых сплавов.....	128
Библиографический список.....	136
Приложения.....	137

ВВЕДЕНИЕ

Анодирование – процесс модификации поверхности образцов или изделий из металлических материалов при их анодной поляризации. В промышленности, как правило, анодирование проводят с целью получения оксидных антикоррозионных покрытий, декоративной отделки металлической поверхности, упрочнения изделий из металлов и сплавов и нанесения подслоя для лаков и красок. Кроме того, анодно-оксидные покрытия применяют в качестве диэлектрика в конденсаторах, а в ряде случаев используют как основу для фотографического слоя и полупроводниковых переходов.

В последние 15–20 лет в разработке новых способов анодирования алюминия в водных растворах электролитов, в частности серноокислотному анодированию, уделяется повышенное внимание, так как только этим методом можно создавать нанопористую пленку (диаметр пор в ней составляет от единиц до десятка нанометров) с повышенной степенью упорядоченности ее структуры. Такая пленка, как и нанопористое покрытие на металлической подложке с повышенной степенью упорядоченности структуры, необходима, в частности, при создании различных полупроводниковых наноразмерных приборов.

В 1878 г. Н.П. Слугинов впервые обнаружил возможность получения оксидных покрытий при анодной поляризации алюминиевого сплава (на аноде), находящегося в водном растворе. Однако электрохимический способ – анодирование алюминиевых сплавов в водном растворе – был внедрен в производство Г.Д. Бенгоу только в 1923 г. в Англии. Широкому использованию этого метода в промышленности способствовали в первую очередь работы Ф. Келлера, Н.Д. Томашова и Ф.П. Заливалова, Л. Юнга, Б.М. Терлеева и М.М. Лернера, Е.Е. Аверьянова, А.Ф. Богоявленского, Л.Л. Одынца и В.М. Орлова, Х. Акахори, И.Н. Францевича, В.Т. Белова, В.С. Синявского, А. Гюнтершульце, Г. Бетца, К. Феттера.

В настоящее время существует большое количество способов получения оксидных или оксидно-керамических покрытий на аноде. Анодирование проводят в средах с ионной или ионно-электронной проводимостью.

Разновидности анодирования следует классифицировать в первую очередь по состоянию среды, в которую изделия из металлических материалов помещают, и электрическим режимам проведения этого

процесса. В соответствии с такой классификацией выделяют следующие виды анодирования:

1. Анодирование в водных растворах электролитов (традиционное анодирование), которое проводят в гальваностатическом или потенциостатическом режиме, т.е. при пропускании постоянного тока между электродами или при стабилизированном формовочном напряжении между ними (без возникновения видимых искр на аноде).

2. Анодирование в водных растворах электролитов, которое проводят при пропускании переменного тока между электродами или при наложении переменного тока на постоянный (без возникновения видимых искр на аноде).

3. Анодирование в расплавах солей, которое проводят при постоянном формовочном напряжении, задаваемом между электродами. При переходе от анодирования алюминия к анодированию меди или железа формовочное напряжение изменяют от десятков вольт до десятых долей вольта.

4. Микродуговое оксидирование – анодирование в водных растворах, которое обычно проводят, пропуская переменный ток между электродами или задавая переменное напряжение между ними. При этом прикладываемая электрическая мощность должна быть достаточной для реализации видимых микродуговых разрядов, непрерывно загорающихся и гаснущих на различных участках обрабатываемой поверхности и как бы перемещающихся по ней.

5. Анодирование в низкотемпературной газовой плазме, которое осуществляют в среде кислорода или атмосферного воздуха обычно при давлении 1...100 Па. При этом получают плазму, создавая при помощи постоянного тока или высокочастотных импульсов тлеющий или дуговой разряд.

6. Плазменно-электролитическое анодирование, которое проводят, помещая один электрод в электролит, а другой – на воздухе (выше уровня электролита) при его давлении от нескольких тысяч до сотен тысяч паскаль. Процесс проводят, задавая постоянное напряжение, как правило, от 35 до 75 В, предварительно создав плазму между электродами.

1. ТРАДИЦИОННОЕ АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Анодирование в водных растворах электролитов – классический и наиболее распространенный способ получения покрытий, состоящих в основном из оксида металлической основы сплава. Этот процесс легко поддается автоматизации. Площадь одновременно обрабатываемой поверхности определяется только вместимостью ванны и мощностью источника тока. В ряде случаев площадь анодируемых изделий превышает 100 м².

Анодированием изделий из алюминиевых сплавов получают как бесцветные, так и цветные покрытия. В первом случае качество покрытия оценивают по сопротивлению системы «сплав – покрытие» коррозионному воздействию внешней среды, а во втором – еще и по светостойкости.

При отсутствии воздействия ультрафиолетовых лучей, т.е. для внутренней отделки поверхности помещений может быть использована обычная система адсорбционного окрашивания анодной пленки органическими красителями. Гамма цветов при этом достаточно широкая. Для конструкций, эксплуатируемых в открытой атмосфере, использование даже лучших органических цветных красителей в сочетании с прогрессивными технологическими процессами анодирования не позволяет получить долговечность покрытия более десяти лет. Для современных конструкций, например строительных, необходимо обеспечить, по крайней мере, 20–30-летний срок эксплуатации без полного обновления облицовки. В этих случаях следует применять анодирование с самоокрашиванием, анодирование с электролитическим окрашиванием и частично с окрашиванием неорганическими красителями в бронзовый и золотистый тона и органическим красителем в черный цвет, т.е. красителями, обеспечивающими требуемую светостойкость.

На рис. 1 приведена схема лабораторной установки для традиционного анодирования металлических материалов.

Основными способами традиционного анодирования, с помощью которых получают покрытия с заданными свойствами на поверхности алюминиевых сплавов, являются тонко-, средне- и толстослойное анодирование.

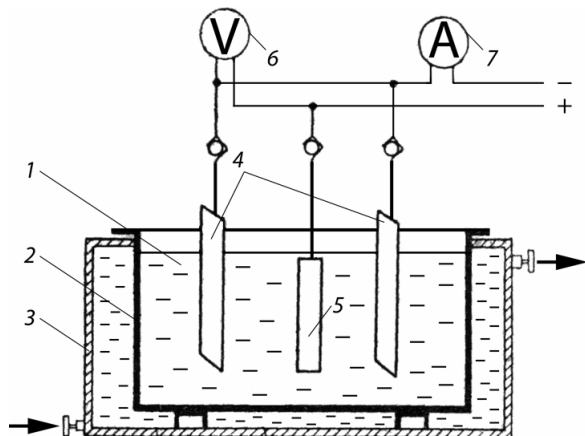


Рис. 1. Схема лабораторной установки для традиционного анодирования материалов: 1 – электролит; 2 – ванна для электролита; 3 – ванна для охлаждающей воды; 4 – катоды; 5 – анод (обрабатываемое изделие); 6 – вольтметр; 7 – амперметр

По мнению Я.М. Колотыркина и В.С. Сияевского с сотрудниками, изменение свойств оксидных пленок под воздействием электрического тока (при анодировании) следует понимать как раздел учения о пассивности. Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова также указывают на это.

2. ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ НА ЕГО ОСНОВЕ ДО АНОДИРОВАНИЯ ВСЛЕДСТВИЕ ЕЕ ПАССИВАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ В ПЛЕНКЕ КАНАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ ПРОВОДИМОСТИ

Явление пассивности было открыто М.В. Ломоносовым (1738 г.), когда он установил, что с повышением концентрации селитряного спирта (азотной кислоты) железо вдруг перестает растворяться. Позднее это явление было описано Д. Кейером (1790 г.) и более детально исследовано М. Фарадеем (1836 г.).

Пассивность – состояние повышенной коррозионной стойкости металла или сплава (когда с термодинамической точки зрения они вполне реакционноспособны), вызванное торможением анодного процесса. Н.Д. Томашов и Г.П. Чернова на основании отношения поляризуемости анодного процесса к поляризуемости катодного процесса определили степень пассивного состояния ряда металлов в нейтральном азрируемом водном растворе NaCl при 25 °С. По степени устойчивости пассивного состояния они получили следующий ряд: Cu – Pb – Sn – Cd – Zn – Mn – Fe – Co – Ni – Mg – Mo – Be – Cr – Al – Nb – Ta – Zr – Ti. В зависимости от температуры, характера раствора, наличия пассиваторов или активирующих ионов и т.д., расположение металлов в ряду повышения степени пассивного состояния может значительно изменяться. Устойчивость пассивного состояния металлического материала или степень его термодинамической стабильности являются основными факторами, определяющими его коррозионную стойкость в различных электролитах. Механизмы установления пассивного состояния не вполне идентичны.

Из многих теорий наиболее обоснованной Н.Д. Томашов и Г.П. Чернова считают объединенную *адсорбционно-пленочную теорию пассивности*. Согласно этой теории торможение анодного процесса растворения (ионизации) металла или сплава обусловлено образованием на металлической поверхности тонких адсорбционных, а в большинстве случаев и более утолщенных оксидных пленок. При этом формирование того или иного пассивного слоя зависит как от природы металлического материала, так и от коррозионной среды.

Доказано, что заметное торможение анодного процесса растворения металла может в ряде случаев наблюдаться уже при адсорбции на его поверхности даже менее одного монослоя кислорода. Однако в большинстве случаев пассивности установлено образование тонких изолирующих или полупроводниковых оксидных слоев (1...30 нм). Их строение может быть аморфным, или неявно кристаллическим, или приближаться к структурам объемных оксидов. Состав таких пассивирующих слоев зависит не только от природы и состава металлического материала, но и от потенциала, времени их формирования и состава раствора.

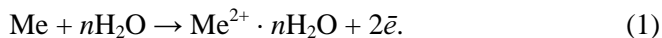
При нахождении алюминия в пассивном состоянии на его поверхности находится аморфный оксид. Электронная дифракция может выявить лишь отдельные кристаллиты размером менее 2,5 нм.

Пассивная пленка имеет многочисленные точечные нарушения – каналы с повышенной ионной проводимостью. На алюминии высокой чистоты число каналов достигает 10^9 м^{-2} при диаметре единичного канала около 50 нм. С увеличением концентрации примесей и легирующих элементов количество каналов резко возрастает. Дополнительные каналы располагаются вблизи сегрегаций вторых элементов.

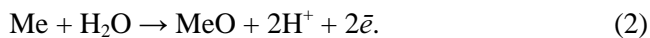
При достаточно большой анодной поляризации (анодирование) на ряде металлических материалов, в том числе и на алюминии, магнии и сплавах на их основе, начинает расти внешний высокопористый слой, толщина которого может превышать 100 мкм.

На рис. 2 приведена обобщенная анодная поляризационная (потенциостатическая) кривая для некоторого идеального случая, когда скорость саморастворения электрода не велика и начальный потенциал соответствует равновесному потенциалу анода (E^0_A). В этом случае внешний анодный ток практически равен общему току при растворении металла.

Отрезок кривой E^0_A – A – B – C соответствует активному анодному растворению металла, например, по реакции



Точка B соответствует потенциалу ($E_{н.п.}$) начала термодинамической возможности электрохимического процесса образования пассивной пленки, например, в соответствии с реакцией



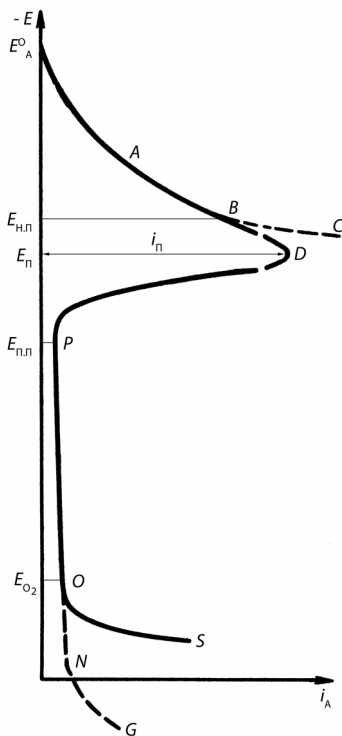
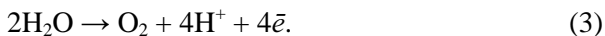


Рис. 2. Обобщенная анодная поляризационная кривая

Начиная с этой точки при увеличении анодного потенциала процесс активного анодного растворения замедляется все в большей степени вследствие сокращения анодной поверхности, и, наконец, в точке D при потенциале $E_{п}$ – потенциале пассивации возрастание скорости анодного растворения достигает своего предела. Дальнейшее увеличение скорости анодного растворения металла становится невозможным, и, таким образом, достигается критический ток пассивации ($i_{п}$). После прохождения точки D начинают превалировать процессы торможения анодного растворения вследствие образования более сплошной пассивной пленки. Процесс формирования защитной пленки завершается в точке P при потенциале полной пассивации ($E_{п.п}$), когда практически вся металлическая поверхность покрыта пассивной пленкой. Каждому значению потенциала между $E_{н.п}$ и $E_{п.п}$ соответствует определенная доля открытой металлической поверхности.

Начиная с точки P скорость анодных процессов уже не зависит от потенциала, так как химическое растворение пассивной пленки не зависит от потенциала. Но такой ход анодной кривой продолжается только до точки O , соответствующей потенциалу начала анодного выделения кислорода (E_{O_2}) по реакции,



Для металлических материалов, которые не склонны к перепассивации, в частности для алюминия и сплавов на его основе, начинает протекать процесс анодирования их поверхности (участок NG на рис. 2).

Реальные анодные поляризационные кривые существенно отличаются от обобщенной анодной поляризационной кривой (см. рис. 2), например, реальные анодные поляризационные кривые для сплава АД1М, приведенные на рис. 3.

Для алюминия высокой чистоты и среднелегированного сплава без катодных добавок АМг6 протяженность пассивной области составляет приблизительно 300 мВ. Для сплавов, относительно малоустойчивых в растворах хлоридов, таких как Д16 и АК4-1Т1, протяженность достаточно четко выраженной пассивной области достигает примерно 150 мВ.

Пассивация для многих металлов и сплавов на определенной стадии приводит к образованию оксидных пленок с разнообразной, часто оригинальной структурой, которую трудно было бы предполагать исходя из обычных представлений.

Под воздействием тока происходит дальнейшее развитие пассивной пленки на так называемых вентильных металлах: бериллии, магнии, цирконии, алюминии, титане, гафнии, тантале, ниобии, висмуте, вольфраме.

А. Гюнтершульце и Г. Бетц ввели понятие вентильности для металлов, которые в системе металл–оксид–электролит обладают электrolитическим вентильным действием, т.е. асимметрией проводимости. При этом положительный потенциал на металле (полупроводнике) с образовавшейся анодной пленкой соответствует запирающему (обратному) направлению, и наоборот, отрицательный – проводящему (прямому) направлению.

Вместе с тем Л.Л. Одынец указывает, что практически все системы металл–оксид–электролит в той или иной степени обладают вентильным эффектом. При этом для конденсаторных систем металл–

оксид–металл коэффициент выпрямления (т.е. отношение тока в прямом направлении к току в обратном при одном и том же напряжении) соответствует единице, а для систем металл–оксид–электролит $10^3 \dots 10^6$ и зависит от напряжения.

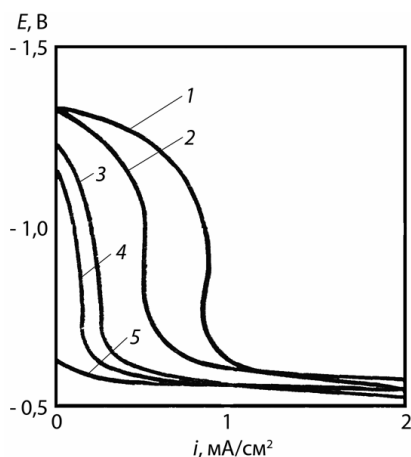


Рис. 3. Анодные потенциостатические кривые для листов из сплава АД1М, снятые в 3 %-ном растворе NaCl после предварительной катодной обработки поверхности при скоростях развертки потенциала: 1 – 80; 2 – 40; 3 – 20; 4 – 10; 5 – 0,4 мВ/с

Одним из опасных локальных видов коррозии алюминиевых и магниевых сплавов, находящихся в пассивном состоянии, является питтинговая.

Питтинговая коррозия металлических материалов – это нарушение пассивного состояния при достижении потенциала пробоя и дальнейшей коррозии в отдельных точках, которая автокаталитически поддерживается вследствие изменения состава раствора в области вершины питтинга.

Причины нарушения пассивного состояния в отдельных точках стали изучать еще до установления сущности явления пассивности. Этот вид коррозии связывали с наличием на поверхности металлических материалов дефектов деформационного и, в частности, прокатного происхождения. Вследствие таких несовершенных представлений был выдвинут ряд гипотез, среди которых широкое распространение получила та, в основе которой лежало проникающее действие анионов галоидов через пленку. Последнее было связано с тем, что на практике чаще других встречаются случаи питтинговой коррозии,