

10-ДӘРІС

Алюминий бетіне оксидтік қаптаманы қондыру

Конверсионды топтарға металл емес бейорганикалық қаптамаларды жатқызуға болады. Олар бөлшек бетінің сыртына қапталады, ал конверсия (айналу) нәтижесінде жұмысшы ерітіндімен металл әрекеттеседі, сондықтан металл иондары қаптаманың құрылысына кіреді. Олардың негізіне металды химиялық немесе электрхимиялық өндеуде түзілетін оксидті немесе тұзды, көбінесе фосфатты қабыршақтарды жатқызуға болады.

Өте кең таралғандардың біріне алюминийге және оның құймаларына оксидтік қаптама қондыруды айтуға болады. Бұл қолдану қызметінің әртүрлілігіне, механикалық, диэлектрлік, физика-химиялық қасиеттеріне байланысты және гальванотехникада оған тең келетін қаптама жоқ. Алынған оксидтік қабыршақтар металды коррозиядан жақсы қорғайды, төзімділігін, қаттылығын жоғарылатады, электр, жылу өткізгіштік қабатын құруға мүмкіндік береді, органикалық бояғыштармен жеңіл адсорбциялық боялуға түседі және айнымалы тоқты қолдана отырып, электрхимиялық боялуы да жеңіл жүреді және металл қаптамасының астында адгезиялық қабат қызметін атқарады. Бұл аталған сипаттамалар электрхимиялық жолмен, ең алдымен металды анодты өндеуден кейінгі алынған оксидті қаптамаларға тән. Химиялық оксидтеу арнайы қондырғылар мен тоқ көзін қажет етпесе де, алынған қаптаманың қалыңдығы жұқа, механикалық, диэлектрлік сипаттамалары төмен болғандықтан, қолданыс аймағы да шектеулі.

Оксидтік қабыршақтың физика-химиялық қасиеті жайында (алюминийді оксидтеуді) ең бірінші жаңалықты 1877 жылы Қазан университетінің профессоры Н. П. Слугин хабарлады.

Алайда өткен ғасырдың 20-жылдарының аяғында 30-жылдардың басында ғана оксидтік қаптаманы алудың электрхимиялық тәсілінің өндірісі жасалынды және құрамы, қасиеті түзілу процестері жайындағы жұмыстар дамыды.

Электролиздің бастапқы кезінде металдың анодтық тотығу нәтижесінде жоғары электр кедергісімен ерекшеленетін жұқа, кеуексіз, тосқауылды қабат түзіледі. Егер оксидтеуді алюминий тотығы ерімейтін электролитте жүргізсе, мысалы бор қышқылы ерітіндісінде, онда астаудағы кернеу 150-200 В, ал оксидтік қабыршақтың қалыңдығы 1 мкм-ден аспайды. Мұндай қабыршақтар электролиттік конденсатор өндірісінде қолданылады.

Гальванотехникада 8-20 мкм, ал арнайы жағдайларда бірнеше жүз микрометр қалыңдықтағы қаптамалар қолданылады. Олар тосқауылды қабатты еріту қабілеті болатын электролиттерде ғана түзіледі. Бұл жағдайда ол біртіндеп еріп, электролит иондары өтетіндей, микрокеуекті болып, металдың әрі қарай еруіне жағдай туады.

Оксидтік қаптама металдан өсіп жатқан сияқты болады, олар сыртқы емес, ішкі бетінен өседі. Ол металл–қабыршақ немесе кейбір мәліметтер бойынша тосқауылды шекара–кеуекті қабат шекарасында дамиды.

Оксидтің түзілуі екі қарама-қарсы бағыттағы реакциялардың бірден әсер етуінен жүреді: 1) кеуек түбіндегі металдың электрхимиялық тотығуы; 2)

сыртқы бетіндегі оксидтік қабаттың электролит әсерінен химиялық еруі. Процестің нәтижесі, оксидтік қаптаманың қасиеті, құрылысы, қалыңдығы осы реакциялардың жылдамдығының қатынасына тәуелді. Егер түзілген оксид химиялық ерімесе, онда жұқа, кеуексіз, тосқауылды түрдегі қабыршақ түзіледі. Ал металда химиялық және электрхимиялық реакциялардың жылдамдығы тең болса, бірден жұқа пассивтік қабыршақ ери бастайды. Мұндай жағдайлар электрхимиялық полирлеуде жүзеге асады.

Антикоррозиялық және функционалдық қасиеттері бар оксидтік қаптаманың қалыңдығы жоғары болу керек. Ол үшін қабыршақтың химиялық еру жылдамдығы электрхимиялық процестің жылдамдығынан өте жоғары болуы қажет.

Бөлшектерді коррозиядан қорғау және әшекейлер үшін күкірт, хром, қымыздық, сульфасалицил қышқылдары негізінде алынған электролиттер қолдануға болады. Солардың ішінде күкірт қышқылы экономикалық жағынан, әртүрлі алюминий құймаларын өңдеуде әмбебаптығы және салыстырмалы тұрғыда технология процесіне қарапайымдылығы арқасында өндірісте кең қолданысқа ие.

Алюминий және олардың құймаларының құрамындағы элементтердің мөлшері (%масса бойынша) мына шамалардан аспайтын: 7 магний, 7 мырыш, 3 кремний, 2 мыс, 0,8 марганец, 0,5 темір, 0,3 титан) бетінде түссіз мөлдір оксидтік қаптамалар түзіледі. Бұл қабыршақтар минералды пигменттер мен органикалық бояғыштармен жақсы боялады, электрхимиялық боялуға да жарамды. Әшекейлік қорғауыш қаптаманың қалыңдығы 10-15 мкм- ден кем болмау қажет.

Хром қышқылы электролитінде түзілген қабыршақтың қалыңдығы - 4-6 мкм, түссіз, мөлдір, салыстырмалы тұрғыда иілгіш, аз кеуекті болып келеді. Соңғы жағдайлар химиялық және электрхимиялық боялуларды қажет етпейді. Басқа электролиттермен салыстырғанда хром қышқылының металды, оксидтік қабыршақты желіну әсері аз. Сондықтан оларды алюминий-кремний құймаларынан балқытып, литийден дайындалған және басқа да бөлшектерді өңдеуге, сондай-ақ күкірт қышқылында желінуге қауіп туатын ерітінділер орнына оксидтеуге қолданылады.

Қымыздық қышқылды және сульфасалицил қышқылды электролиттерде жақсы механикалық және диэлектрлік қасиеттерімен ерекшеленетін, едәуір қалыңдықтағы оксидтік қаптамалар алуға болады. Электролиттің құрамына және өңделетін құймаға, сондай-ақ оксидтік қабыршақтың қалыңдығына байланысты қаптама әр түрлі түсті болады. Мұндай түстер органикалық бояғыштарды қолданып алғанға қарағанда, түсі тұрақты, күннің және жасанды сәулелердің әсеріне төзімді болады. Сондықтан аталған электролиттерді қорғаныс-әсемдік қаптамалар алуда, құрылыс конструкцияларының бөлшектерінде, қарқынды жарық әсер ететін және әр түрлі климаттық жағдайларда ұзақ қолданылатын бұйымдарды қаптауға қолданады.

Алюминий құймаларын қымыздық қышқылды электролитте анодтағанда құрамына байланысты ашық түстен кара қоңырға дейін оксидтік қабыршақ

түзіледі. Алюминийді өндегенде қаптама қалыңдығының өсуіне қарай түсі сұрақтан қоңырға дейін өзгереді.

Электролит температурасы мен анодтық тоқ тығыздығының өсуіне қарай қабыршақ күңгірт - сары түске ие болса, сосын қоңыр түске өзгереді. Құрамында, негізінен, сульфосалицил қышқылы қосымша ретінде күкірт және қымыздық қышқылы бар үш компонентті электролитте металдың алюминий бетінде тазалығына байланысты түссіз немесе ашық алтын түсті оксидтік қабыршақ түзіледі.

Оксидтік қабыршақтың боялуы. Оксидтік қабыршақтың микро кеуекті құрылысы жоғары адсорбциялық қабілеті бар боялу тәсілдерінің негізгі базасы болып табылады. Осындай үш тәсіл белгілі: оксидтік қабаттың кеуектерінде минералды бояғыш пигменттің тұнуы, органикалық бояғыштармен адсорбциялық боялуы және минералды тұздардың сұйытылған ерітінділерінде оксидтік қаптаманы өңдеу жолымен электрхимиялық боялу. Солардың ішіндегі біріншісін жүзеге асыру үшін оксидтік қаптаманы металдардың екі тұзының ерітіндісіне сіңіріліп, әрекеттесіп, қабыршақтың кеуектерінде боялған химиялық қосылыс түзеді. Олар бояғыш минералды пигменттер болып табылады. Сонымен көк түсті берлин лазурын түзетін темір хлориді мен калий ферроцианитін береді. Ал қара түсті кобальт ацетаты мен калий перманганаты әрекеттесіп, кобальт оксидін түзу нәтижесінде береді. Оксидтік қабыршақ жез түстес болу үшін 28-30 г/л темір-аммоний ашудасы, 20-22 г/л қымыздық қышқылы және рН 5-6-ға дейін аммиак қолданылады. Балқымалық құймаларды силуминдерді қара түске бояйды, ол үшін келесі құрамдағы ерітінділер қолданылады: 40-50 г/л хром ангидридi, 20-25 г/л калий перманганаты. Бірінші жағдайда өндеуді 50-55 °С, 5-10 мин. аралығында, ал екінші жағдайда 80-90 °С, 20-30 мин жүргізеді.

Минералды бояғыш пигменттер жарық әсеріне өте тұрақты, бірақ бұның көмегімен кең спектрдегі әралуан түстер мен реңдерді ала алмаймыз. Оларға тек органикалық бояғыштарды қолдану арқылы қол жеткізуге болады. Органикалық бояғыштарды технологиялық процестерге қолдану қарапайымдылығына байланысты қолдану аймағы өте кең.

Жарыққа төзімділігі жоғары қышқылды және антрахинонды бояғыштар, олар алюминий оксидімен әрекеттесіп, кеуектерде ерімейтін қосылыстар түзеді.

Органикалық бояғыштармен бояйтын нағыз оксидтік қаптамалар күкірт қышқылды электролитте алынған алюминий және олардың марганецпен, магниймен құймасы болып табылады. Кейде балқымалық силумин құймаларында тегіс емес, дақты бояулар байқалады. Бөлшектерді оксидтегеннен кейін бөлме температурасында электролит қалдықтары толық кеткенше ағынды суда жақсылап жуады. Оксидтеу мен бояу операцияларының арасы мен бөлшектің суда тұру уақытын да ескергенде процесс 10-20 минуттан аспау қажет. Алдын ала бөлшекті сұйытылған азот қышқылында, анодты өндеумен адсорбциялық жолмен бояғанда уақыт (жуумен есептегенде) 0,5-1 минут болса өте сапалы болады. Бояғыш ерітіндіні дайындау үшін бояуды 20-30 мин. аралығында дистилденген суда қайнатып алып, сүзеді.

Қажетті рН мәнін сірке қышқылын, натрий немесе аммоний гидроксидін қосу арқылы тұрақтап отырады.

Алюминий оксидті қабатпен арнайы технологиялық амалдарсыз жабылады, атмосферадағы оттегінің әсерінен, бірақ бұл қабаттың қалыңдығы соншалықты аз, бұл құбылысты іс жүзінде пайдалану мүмкін емес. Сұйылтылған күкірт қышқылы бар ерітіндіде ток әсерінен бірнеше микрометрден ондаған микрометрге дейінгі қалыңдығы бар оксидті қабыршақтарды алуға болады, бұл іс жүзінде өте кең көлемде қолданылады. Анодты қаптамалар қатты, сондықтан олар төзімділігі жоғары. Кеуекті құрылымы арқасында олар органикалық бояғыштарды оңай сіңіреді, бұл алюминий өнімдерін сәндік өңдеу үшін қолданылады. Күкірт қышқылы ерітінділерінде анодтауға тоқталсақ. Анодтаудың бұл тәсілі ең көп таралған болып табылады және бөлменің температурасында ($- 22\text{ }^{\circ}\text{C}$) және тұрақты ток кезінде $1-2,5\text{ A/дм}^2$ анодтық тығыздықта немесе айнымалы ток кезінде 3 A/дм^2 күкірт қышқылының $15-20\%$ ерітіндісінде бөлшектерді анодтық өңдеу жолымен жүргізіледі. Катод ретінде қорғасын немесе таза алюминий қолданылады. Олардың беті екі катод арасындағы анод ретінде ілінетін оксидтейтін бөлшектердің бетіне тең болуы тиіс.

Щавель қышқылды электролиттерде анодтау. Оксидтеу процесін $40-60\text{ г/л}$ концентрациясы бар **щавельді** қышқыл ерітіндісінде жүргізеді. Ерітіндіні бөлме температурасында пайдаланады, бірақ оны $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ дейін қыздыруға болады. 6 В тұрақты кернеу кезінде $0,5-2\text{ A/дм}^2$ ток тығыздығын алуға болады. Анодтау уақыты бөлшектердің өлшеміне байланысты 30 -дан 60 минутқа дейін. Алынған оксидті қаптамалардың сарғыш түсі бар. Бұл рең ваннадан шығарылғаннан кейін өзгермейді. Алюминий бөлшектерінің оксидті беті содан кейін ағынды суда және бейтараптандырғыш ерітіндіде жуылады, содан кейін беті тығыздалады.

Ортофосфор қышқылы ерітінділерінде анодтау. Осы мақсатта ортофосфор қышқылының ерітіндісі қолданылады ($350-550\text{ г/л}$). Тотықтандырудың жұмыс температурасы $20-45\text{ }^{\circ}\text{C}$, токтың анодты тығыздығы $1-3\text{ A / дм}^2$, $5-10$ мин. Процесті дұрыс жүргізу үшін **10-нан 15 В-ға** дейін кернеуді арттыру және араластыру қажет. Алынған оксидті қабыршақтың қалыңдығы 3 мкм . Олар өте кеуекті, нашар боялады, бірақ никель және қышқыл мыс электролиттерінде осы металдарды тұндыру кезінде оңай ериді.

Хром электролиттерінде анодтау. Хром электролиттерінен алынатын оксидті қабыршақтар түссіз, шыны тәрізді, қалыңдығы $2-5\text{ мкм}$ шегінде болады, бөлшектердің өлшемін өзгертпейді, жылтыратылған алюминийдің жылтырлығын сақтайды және аз кеуектілігі бар. Электролитке бор қышқылын енгізген кезде оксидті қабыршақ әдемі сұр-көгілдір түсті және эмальданған беттерге ұқсайды, соның салдарынан процесс эматалдау атауын алды. Ерітіндіде $30-35\text{ г/л}$ хром ангидридi және $1-2\text{ г/л}$ бор қышқылы бар. Бөлшектерді $35-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ температурада және $0,5-1\text{ A/дм}^2$ ток тығыздығы $55-60$ мин бойы тотықтырады. Бұл ретте бірінші 30 мин ішінде кернеу 0 -ден 40 В -қа дейін жоғарылайды және кейінгі 30 мин оны 80 В -қа дейін жеткізеді. Ерітінді бөлшектің бетінде электролит тұрақты температураға ие болуы үшін сығылған

ауамен үнемі араластырылуы тиіс. Өнеркәсіптік қондырғыларда эмальдау аса күрделі құрамды электролиттерде жүргізіледі: 6-8 г/л хром ангидриді, 8-10 г/л бор қышқылы, 40-45 г/л калий-титан **щавелев** қышқылды, 1-2 г/л **щавель** қышқылы және 1-2 г/л лимон қышқылы. Оксидтеу процесін 50-60 °С және анодтық тығыздығы 3 А/дм² дейін 30-40 мин ішінде кернеуді біртіндеп 0-ден 120 В дейін арттыра отырып жүргізеді.

Органикалық қосылыстардан электролиттерде оксидтеу. Мұндай электролит ерітіндісінде: 30 г/л щавель қышқылы, 100 г/л сульфосалицил қышқылы және 3 г/л күкірт қышқылы бар. Үрдіс 15-30 °С температурада және 2-3 А/дм² токтың анод тығыздығы кезінде жүргізіледі. Оксидті қабыршақтардың пайда болу жылдамдығы 1 мкм/мин дейін жетеді. Электролитті механикалық араластыру қажет. Оксидті қабыршақтың өсуі кезінде кернеуді 25-30-дан 50-80 В-ға дейін арттыру қажет. Процестің ұзақтығы 40-120 мин. Қабыршақтардың жоғары икемділігі, жақсы коррозиялық төзімділігі және сенімді электроизоляциялық қасиеттері бар. Көрсетілген электролиттерден алынған жарамсыз оксидті қабыршақтан бүлінген жерді жоғалтпай алып тастау үшін ерітіндінің келесі құрамы ұсынылады: ортофосфор қышқылы (тығыздығы 1,5 г/см³) — 35 мл/л; хром ангидрид — 20 г/л. Үрдіс 90-100 °С температурада 10-20 мин бойы жүргізіледі. Бұйымдарға әдемі көрініс беру үшін анодталған бетті бояу қажет. Анодтағаннан кейін бұйымды ағынды суда және аммиактың су ерітіндісінде (3 см³/л) мұқият жуады. Суда қайта жуғаннан кейін бояуды бастауға болады. Бояу технологиясы өте қарапайым, бірақ белгілі бір минималды техникалық шарттарды сақтау қажет.

Бақылау сұрақтары

1. Күкірт қышқыл, **щавель**, ортофосфор және хром қышқылды ерітінділерінде анодты оксидтеу кезінде алюминийдегі оксидті қабыршақтардың маңызды қасиеттері қандай?
2. Алюминий құймаларында химиялық оксидтеу қандай жағдайларда қолданылады?
3. Алюминийге және оның құймаларына оксидтік қаптамаларын қандай мақсатта қолданады?
4. Органикалық қосылыстардан электролиттерде оксидтеудің ерекшеліктері?
5. Оксидтік қаптаманың қасиеті, құрылысы, қалыңдығы қандай шамаға тәуелді болып келеді?

Әдебиеттер тізімі

1. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Гальваникалық қаптамалар алудың технологиясы бойынша практикалық жұмыстарды орындауға оқу - әдістемелік кұралы, 2009. – 34 б.
2. Кудреева Л.К., Курбатов А.П. Гальваникалық қаптамалар алу технологиясы оқу кұралы, 2013. – 187 б.
3. Миомандр А.В. Садки С., Одебер П. Электрхимия. М., 2008.
4. Дасоян М.А. и др. Технология электрохимических покрытий – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1989. -391 с.
5. Кудреева Л.К. Гальваникалық қаптамалар алу технологиясы, оқу кұралы, 2013. – 184
6. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. М., Л.: Машиностроение, 1977. 92 с.
7. Грилихес С. Я. Обезжирование, травление и полирование металлов. Л.: Машиностроение, 1976. 208 с.
8. Грилихес С. Я. Электрохимическое полирование. Л.: Машиностроение, 1976. 208 с.
9. Дасоян М. Я., Пальмская И. Я. Оборудование цехов гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1979. 315 с.
10. Каданер Л. И. Справочник по гальваностегии. Киев: Техника, 1976. 253 с.
11. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
12. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов М.: Metallургия, 1974. 560 с.
13. Оборудование цехов электрохимических покрытий: Справочник/ Александров В. М., Антонов Б. В., Гендлер Б. И. И др.; Под ред. П. М. Вячеславова. Л.: Машиностроение, 1987. 309 с.
14. Серебряный Л. А. Безопасность труда при нанесении гальванических покрытий. М.: Машиностроение, 1980. 70 с.
15. Ямпольский А. М. Гальванические покрытия. Л.: Машиностроение, 1978. 168 с.
16. Ямпольский А. М., Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение. 1981. 270 с.
17. Флеров В.Н. Сборник задач по прикладной электрохимии - М.: Высшая школа, 1987. – 319 с.
18. Шмелева Н. М. Контроль работ по металлопокрытиям. М.: Машиностроение, 1981. 173 с.