

ЛИТЕРАТУРА

1 Проскуркин Е.В., Горбунов Н.С. Диффузионные цинковые покрытия., М.: Металлургия, 1972 - 248 с.

2 Горунов Н.С. Диффузионные покрытия на железе и стали. – М.: Изд. АН СССР, 1958. – 207 с.

3 Справочник. Химико-термическая обработка металлов и сплавов/ Под. Ред. Л.С. Ляховича. – М: Металлургия, 1981 – 424 с.

УДК 661

С.В. Пилейко, магистрант
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКРАШИВАНИЕ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЁНОК В ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Способность обеспечить долгое воздействие погодных условий, устойчивость к свету обусловили широкое распространение неорганических красителей в архитектурных применениях, несмотря на то, что в сравнении с органическими красителями их использование является более затратным, набор цветов – более ограниченным, а точное воспроизведение оттенков – более сложным.

Одним из таких способов является окрашивание анодированных деталей в кислых растворах при переменном напряжении. При соблюдении надлежащих условий, происходит осаждение ионов металла внутри пористой плёнки, в результате чего анодированная поверхность обретает цветовой оттенок, присущий данной соли металла.

Наиболее широкое распространение получили технологии, применяемые для создания гамм бронзового или черного покрытия с использованием электролитов на основе кобальта, никеля или олова. Для первоначального анодирования на практике наиболее часто применяются сернокислотные электролиты, но возможно применение и других. Далее детали погружаются в раствор соли металла и окрашиваются с применением постоянного или переменного тока. Глубина получаемого оттенка зависит от продолжительности окрашивания и от используемого в процессе напряжения или тока. Последней стадией является уплотнение в горячей деминерализованной воде или паром [1].

Привлекательность электролитического окрашивания после анодирования в том, что для получения стабильной окраски не требуется привлечения специальных сплавов, цвет в основном не зависит от

толщины анодного слоя, потребление энергии значительно ниже в отличие от интегрального цветного анодирования. Характерными особенностями процесса электролитического окрашивания являются конструкция электродов и тип источников питания.

Используются электроды в форме стержней, трубок, листов или полос, расположенных вдоль боковых стенок ванны, во многих случаях применяется также система с центральным электродом. Он необходим для обеспечения равномерного окрашивания обеих сторон изделия, которое помещается в центре каждого набора электродов [2].

При проведении большинства процессов электролитического окрашивания используется переменный ток, который подаётся от однофазного источника электропитания автотрансформаторного типа. Такие источники, как правило, имеют максимальное напряжение 25-30 В. Несмотря на то, что в большинстве случаев могут использоваться источники питания простых конструкций, обеспечивающие синусоидальную форму волны, в настоящее время широкое распространение в процессе электроокрашивания получили ассиметричные формы волн. Такие формы волн достигаются использованием тиристоров [2].

Электролиты на основе олова

На практике наиболее широкое распространение получили электролиты на основе солей олова. Заметное отличие в эксплуатационных реалиях электролитов на основе солей олова получили благодаря тому, что для электролитов на основе никеля и кобальта предъявляются дополнительные требования по очистке сточных вод.

Одной из проблем, возникающих при использовании электролитов на основе SnSO_4 , является неустойчивость их к окислению, так как Sn^{2+} легко окисляется до Sn^{4+} . В осадок выпадает $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ и не участвует далее в процессе окрашивания. Данный процесс протекает и во время работы, и во время простоя ванны. Это является одной из проблем при использовании электролитов на основе олова. Благодаря окислению возможна потеря олова до двух раз больше, чем вследствие уноса и осаждения в пленку. Для стабилизации Sn^{2+} в электролитах данного типа используются ароматические карбоновые кислоты, такие как фенолсульфо кислота или сульфопталева кислота. Помимо этих кислот, к стабилизирующим агентам относятся крезолсульфо кислота, алифатические органические тио-соединения, такие как меркаптоянтарная кислота, алифатические сульфокислоты, или пирогаллол, резорцин и подобные вещества. Эти добавки необходимы для работы ванны, однако они только снижают, но не устраняют проблему окисления.

Типичные электролиты окрашивания содержат до 12 г/л SnSO_4 и 16-22 г/л H_2SO_4 (их pH около 1). В состав электролита включают органические стабилизирующие добавки, часто производные фенола. Процесс протекает в электролите при температуре 18-24 °С, что позволяет не использовать нагревательное или охлаждающее оборудование.

Окрашивание производится или в течение фиксированного времени при разных напряжениях, или при постоянном напряжении с разной продолжительностью по времени, причем последний вариант преобладает. В начале процесса окрашивания напряжение плавно возрастает до величины 10-18 вольт в соответствии с условиями. Время окрашивания варьируется от 10 секунд для светлой бронзы до 15 минут для черного цвета (Рис. 1). В начале цикла окрашивания плотности тока составляют до 1 А/дм², затем в течение минуты они снижаются до устойчивого значения около 0,2-0,4 А/дм².

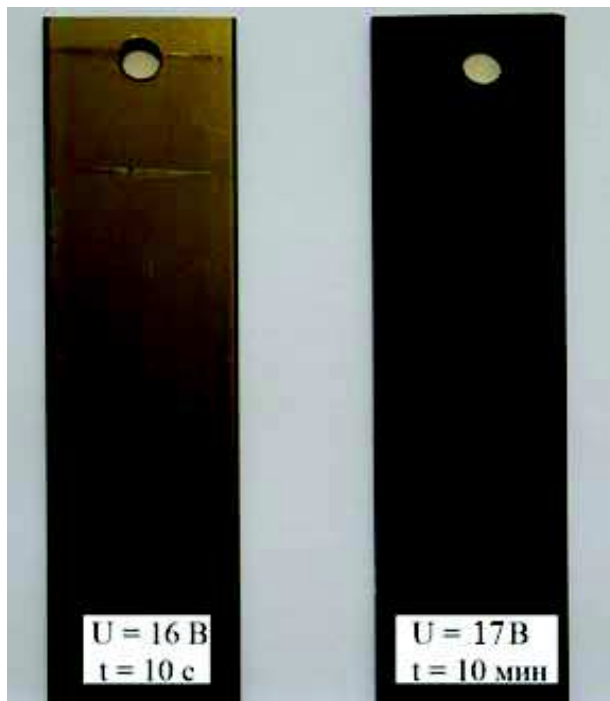


Рисунок 1 – Примеры получаемых цветов

Для электролитов на основе солей олова используются трубчатые электроды из нержавеющей стали, которые должны иметь равную или незначительно большую площадь поверхности окрашиваемого изделия. Также возможно использование оловянных или графитовых электродов и комбинации в одной ванне электродов из олова и нержавеющей стали.

Напряжение окрашивания имеет важное значение при применении электролитов на основе олова, скорость окрашивания возрастает с

повышением напряжения до уровня около 15-16 В. Выше этого порога цвет снова светлеет (рисунок 2), это означает, что при выработке темных цветов время окрашивания должно быть насколько возможно коротким.

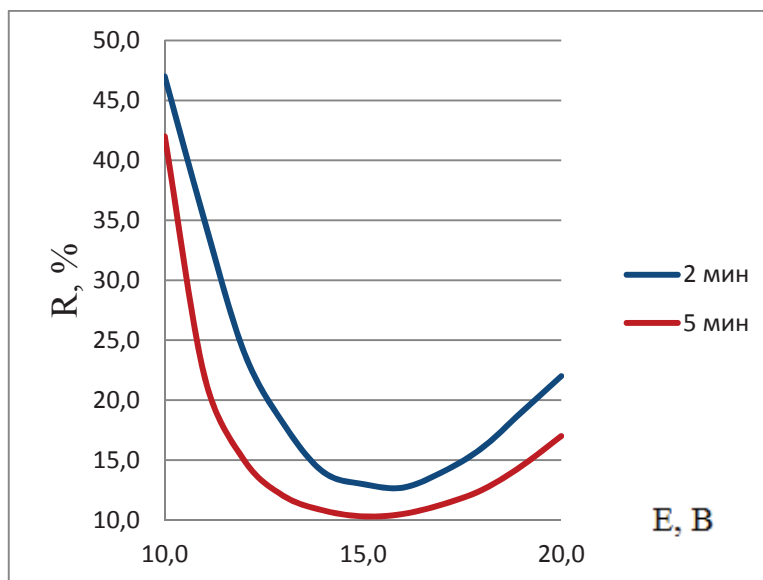


Рисунок 2 – Влияние напряжения E на скорость окрашивания (определяется как степень отражения R в %); электролит: 10 г/л Sn^{2+} , 20 г/л H_2SO_4

Особое влияние для повторяемости оттенков цветов оказывает концентрация кислоты. При недостаточной концентрации серной кислоты и схожести других параметров, цвета имеют красноватый оттенок, а при несколько избыточной концентрации - зеленоватый оттенок (рисунок 3). Помимо этого, увеличение концентрации серной кислоты ускоряет химическое растворение осажденного олова, и увеличивает время окрашивания для получения необходимого цвета.

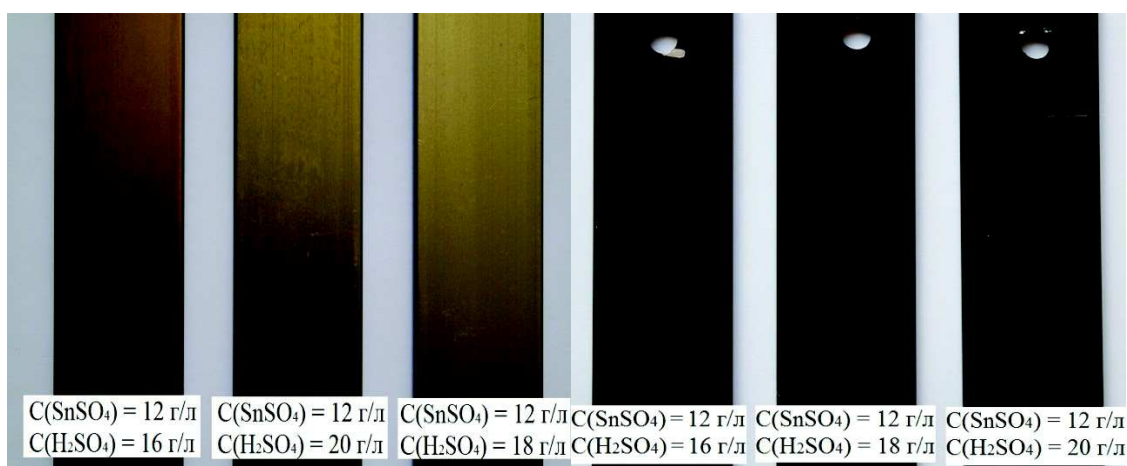


Рисунок 3 – Оттенки в зависимости от содержания серной кислоты

Электролиты на основе солей олова являются в достаточной мере чувствительными к некоторым посторонним примесям. Наиболее

вредными примесными ионами признаны нитрат-ионы, так как они резко снижают эффективность окрашивания уже при концентрации 0,2-0,3 г/л. Хлориды, при концентрации выше 2 г/л вызывают растрескивание, а большие концентрации калия и натрия (более 5 г/л) ухудшают эффективность окрашивания. Другие ионы показывают негативное воздействие при более высоких концентрациях – это указывает на общую нечувствительность электролитов данного типа к загрязнению.

Вывод

На сегодняшний день электролиты на основе олова получили широкое распространение для окрашивания анодных плёнок из-за своих преимуществ, так как они дают самые простые ванны как в плане рецептуры, так и применения, высокие скорости окрашивания и полный спектр бронзовых и черных оттенков. Такие электролиты обладают хорошей кроющей способностью и не очень чувствительны к загрязнению. Несмотря на очевидные преимущества, есть и некоторые минусы. К ним относятся окисление SnSO_4 до $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ и связанная с этим потеря олова; быстрый ход окрашивания, который может затруднять управление светлыми оттенками и вызывать распространение осаждаемого металла через пленку; низкий pH электролитов, из-за чего возможно растворение анодного покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию / Е.Е. Аверьянов. М.: Машиностроение, 1988.
- 2 Шизби, П.Г. Обработка поверхности и отделка алюминия Справочное руководство / П.Г. Шизби, Р. Пиннер. М.: «АЛИСИЛ МВиТ», 2011.