

УДК 544.653.23

Исследование электрохимического метода получения оксидной пленки на поверхности алюминия в сернокислом электролите

© М.А. Демидов, М.Ю. Кузьмина

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Россия

Рассмотрен способ получения защитных оксидных пленок на поверхности алюминия и его сплавов электрохимическим способом. Выбран электролит и условия проведения процесса анодирования, позволяющие получить оксидные пленки с высокими эксплуатационными характеристиками и не оказывающие отрицательного воздействия на окружающую среду. Проанализированы характеристики и особенности использования сернокислого электролита. Представлена методика получения защитных оксидных покрытий на поверхности алюминия, показаны свойства получаемых оксидных пленок.

Ключевые слова: электрохимическое оксидирование, сернокислый электролит, оксидные покрытия, окрашивание и уплотнение оксидных покрытий, коррозионная стойкость

Study of the electrochemical method of obtaining oxide film on the aluminum surface in sulfuric electrolyte

© Maxim A. Demidov, Marina Yu. Kuzmina

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russia

The method of obtaining protective oxide films on the surface of aluminum and its alloys by electrochemical method has been considered. The electrolyte and conditions of the anodizing process, allowing to obtain oxide films with high performance and without negative impact on the environment have been chosen. The characteristics and features of the use of sulfuric acid electrolyte have been analyzed. The technique of obtaining protective oxide coatings on the surface of aluminum is presented, the properties of the resulting oxide films have been shown.

Keywords: electrochemical oxidation, sulfuric electrolyte, oxide coatings, staining and sealing of oxide coatings, corrosion resistance

Оксидирование – процесс искусственного образования на поверхности металлов оксидных пленок с целью:

- защиты изделий от коррозии;
- декоративной отделки полированных и обработанных другими механическими способами поверхностей или с целью окраски;
- грунтовки для лакокрасочных покрытий и нанесения других органических пленок;
- как подслоя для электролитических покрытий;
- создания покрытий с особыми свойствами, например, для электрической и тепловой изоляции;
- создания условий, когда необходимы очень большая пористость и высокая степень адсорбции, или для придания твердости и износостойкости (например, в подшипниках скольжения).

Оксидирование алюминия позволяет увеличить коррозионную стойкость и износостойкость его поверхности, придает ей декоративный вид и высокие электроизоляционные свойства [1].

Различают химическое и электрохимическое оксидирование алюминия. В настоящее время наибольший интерес представляет изучение процесса электрохимического оксидирования (анодирования или анодного окисления) алюминия и его сплавов.

Химическое пассивирование (оксидирование) проводят в окисляющих растворах, например, в хроматно-содовой смеси $Na_2CrO_4 + Na_2CO_3 + Na_2SiO_3$ [2].

Электрохимические методы, несмотря на их сложность, используют чаще, т.к. получаемые при этом оксидные пленки обладают самыми разнообразными свойствами. Анодное

окисление можно вести как с помощью постоянного тока, так и переменного (в анодный полупериод) тока [3].

Алюминий химически активен ($E_{Al^0 / Al^{3+}}^0 = -1,662$ В) [4, 5]. Устойчивость алюминия и его сплавов в атмосферных условиях, несмотря на отрицательный стандартный электродный потенциал, объясняется наличием на его поверхности естественной пленки Al_2O_3 или $Al_2O_3 \cdot H_2O$ толщиной 0,005–0,015 мкм [1, 4]. Эта пленка предохраняет алюминий от коррозии во многих нейтральных и слабокислых растворах. Однако в более жестких коррозионных условиях, например, в кислых и щелочных средах, в присутствии хлоридов, стойкость естественной пленки недостаточна [1, 6, 7]. Повышение и так уже достаточно высокой стойкости против коррозии расширит области применения алюминия [7–13]. В связи с этим представляет интерес выбор электролита и условий проведения процесса анодирования, позволяющих получить на поверхности алюминия оксидные пленки с высокими эксплуатационными характеристиками и не оказывающих отрицательного воздействия на окружающую среду.

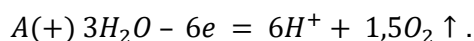
Сернокислый электролит благодаря своей экономичности, возможности обработки в нем различных сплавов алюминия и получения оксидных покрытий, обладающих хорошими эксплуатационными свойствами, наиболее широко применяется в промышленности. Содержание в нем серной кислоты обычно составляет 170–200 г/дм³ [6, 7]. Повышение концентрации кислоты по сравнению с оптимальной приводит к снижению скорости формирования оксидной пленки вследствие более активного ее растворения, увеличению пористости, уменьшению твердости.

При одинаковых условиях электролиза на алюминии формируются оксидные покрытия большей толщины, чем на его сплавах. Наиболее медленно происходит формирование пленки на сплавах алюминия с кремнием. Учитывая это обстоятельство, при оксидировании в ванну одновременно следует загружать изделия, изготовленные из одного и того же материала. Если одновременной обработке подвергать изделия из различных алюминиевых сплавов, то из-за неравномерного распределения тока между ними и различных условий формирования пленки не всегда удается получить на всей партии изделий оксидный слой требуемых толщины и свойств [1, 3].

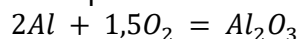
В качестве катода в сернокислом электролите используют свинец или высоколегированную сталь марки 12Х18Н9Т.

Для повышения защитной способности оксидных покрытий, формируемых в сернокислом электролите, к нему добавляют 10–30 г/дм³ щавелевой кислоты. Напряжение на ванне в этом случае может достигать 30–40 В. Для улучшения указанного свойства покрытия предложен смешанный серно-щавелевокислый электролит с добавками нитратов и органических соединений следующего состава (г/дм³): 180–250 серной кислоты, 10–20 щавелевой кислоты, 1,5–2,5 нитрата магния, 1,5–2,5 нитрата марганца, 0,2–1 уротропина. Присутствие в растворе нитратов предотвращает образование темных полос и пятен при обработке алюминиевых сплавов.

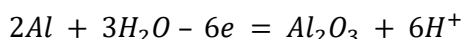
При электрохимическом оксидировании алюминия применяется процесс электролиза в растворе серной кислоты с нерастворимым алюминиевым анодом. При прохождении электрического тока через электролит на алюминиевом аноде происходит электрохимическое окисление воды по реакции:



Кислород, полученный при этом, химически окисляет алюминиевую поверхность и поверхность примесей, выступающих из кристаллической решетки сплава:

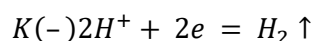


В общем виде процесс анодного окисления алюминия можно представить уравнением:

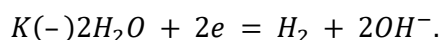


Благодаря этому поверхность алюминиевой основы полностью покрывается утолщенной пассивной пленкой, включая и дефекты ее на границах с кристаллами – примесями. Полученная утолщенная пассивная пленка на алюминии и его сплавах обладает весьма высокой твердостью.

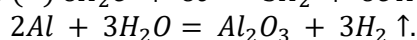
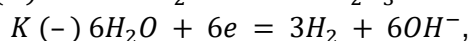
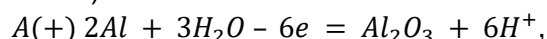
На катоде происходит восстановление ионов водорода H^+ или молекул воды по реакции:



или



Просуммировав анодную и катодную реакции, получим суммарное уравнение процесса оксидирования (окисления) алюминия:



При оксидировании алюминия в серной или щавелевой кислоте на металле получается пористая пленка, имеющая сильную поглотительную (адсорбционную) способность. Необходимо принять меры к уменьшению поглотительной способности с помощью уплотняющей обработкой, при которой безводный оксид алюминия (Al_2O_3) переходит в гидратированный оксид алюминия ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), имеющий больший объем, вследствие чего заполняет пустое пространство пор. Процесс уплотнения состоит в погружении в кипящую воду или в растворы ряда солей (бихроматов, хроматов, силикатов). Уплотнение в горячей воде – простой и самый распространенный метод, используемый в промышленности.

Структуру оксидной плёнки, образовавшейся на алюминии при его электрохимическом оксидировании, исследовали рентгенографически. Можно предположить, что полученные оксидные слои на алюминии аморфны. Анодирование при высоком напряжении (> 100 В) или в борной кислоте и растворах боратов [14] может привести к образованию фазы γ - Al_2O_3 вместо полностью аморфной плёнки, полученной в растворах серной кислоты. Согласно [15], решетка γ - Al_2O_3 кубическая с параметром $a = 0,79$ нм; $\gamma = 3600$ кг/м³, точка плавления 1977 °С, твердость 20000–21000 МН/м², $\rho = 10^{16}$ Ом·м.

Установлено, что оксидные пленки на алюминии, полученные электрохимическим методом, состоят из двух слоев. Внутренний слой, прилегающий к металлу, компактен и его толщина зависит в основном от температуры и напряжения анодирования. При температурах окружающей среды и низких напряжениях оксидирования толщина этого слоя невелика. Внешний слой пленки порист и его толщина зависит от продолжительности процесса оксидирования. Наличие пористого слоя оксида на алюминии нежелательно, так как при этом возможно ухудшение ряда его технологических свойств.

Результаты исследований планируется использовать при разработке методов защиты от коррозии алюминиевой катанки, а также для предотвращения образования толстых окрашенных плёнок, ухудшающих внешний вид поверхности некоторых алюминиевых сплавов.

Библиографический список

1. Кузьмина М.Ю. Защита металлургического оборудования от коррозии: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. 160 с.
2. Ситникова В.Г., Кузьмина М.Ю. Возможности химического оксидирования алюминия // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы IX Всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 21–22 апреля 2019 г.). Иркутск, 2019. С. 33–35.
3. Климаков В.Н., Каушпедас З.П., Тиминкас А.С. Технология подготовки поверхности и нанесения электрохимических покрытий на алюминий и его сплавы. М.: ЦНИИТИКПК, 1989. С. 24–28.
4. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. 5-е изд., стер. М.: Высш. шк., 2007. 526 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / сост. Н. М. Барон [и др.]; под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. 12-е изд. М.: ООО «ТИД АРИС», 2010. 237 с.
6. Демидов М.А., Кузьмина М.Ю. Получение защитных оксидных покрытий на алюминии электрохимическим методом // Переработка природного и техногенного сырья: сб. науч. тр. студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2018. С. 81–86.
7. Демидов М.А., Кузьмина М.Ю. Свойства оксидных пленок, полученных электрохимическим оксидированием алюминия и его сплавов в сернокислом электролите // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы IX Всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, 21–22 апреля 2019 г.). Иркутск, 2019. С. 31–33.
8. Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю. Мотивация труда на предприятиях алюминиевой промышленности // Вестник ИрГТУ. 2011. № 9 (56). С. 195–201.

9. Кузьмин М.П., Кузьмина М.Ю. Ликвация и повышение качества проб литейных алюминиевых сплавов // Вестник ИргТУ. 2013. № 12 (83). С. 210–213.
10. Кузьмин М.П. Разработка сравнительного метода оценки устойчивости интерметаллидов в алюминии и его сплавах: сб. докладов Международного науч.-техн. Уральского школы-семинара металлургов-молодых ученых (г. Екатеринбург, 11–15 ноября 2013 г.). Екатеринбург, 2013. С. 44–46.
11. Кузьмин М.П., Кондратьев В.В. Разработка способа получения силуминов с использованием микро- и наночастиц диоксида кремния: сб. тез. докл. VIII Международного конгресса «Цветные металлы и минералы» (г. Красноярск, 13–16 сентября 2016 г.). Красноярск, 2016. С. 170–171.
12. Кузьмин М.П. Предотвращение усадочных дефектов при литье малогабаритных чушек алюминия и его сплавов // Металлургические процессы и оборудование. 2013. № 3 (33). С. 12–19.
13. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии: учеб. пособие. 2-е изд., испр. Долгопрудный: Интеллект, 2013. 446 с.
14. Окисление металлов: в 2 т. / под. ред. Ж. Бенара; пер. с фран. М.: Металлургия, 1969. Т. 2. 444 с.
15. Мондельфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / пер. с англ. под ред. Ф.И. Квасова, Г.Б. Строганова, И.Н. Фридляндера. М.: Металлургия, 1979. 640 с.

Сведения об авторах / Information about the Authors

Демидов Максим Александрович,

магистрант,

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия,

e-mail: maxdem28@mail.ru

Maxim A. Demidov,

Undergraduate,

Irkutsk National Research Technical University,

83 Lermontov St, Irkutsk 664074, Russia,

e-mail: maxdem28@mail.ru

Кузьмина Марина Юрьевна,

кандидат химических наук,

доцент кафедры металлургии цветных металлов,

Иркутский национальный исследовательский технический университет,

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Россия,

e-mail: Kuzmina.my@yandex.ru

Marina Yu. Kuzmina,

Cand. Sci. (Chemistry),

Associate Professor of the Department of Metallurgy of Nonferrous Metal,

Irkutsk National Research Technical University,

83 Lermontov St, Irkutsk 664074, Russia,

e-mail: kuzmina.my@yandex.ru