

УДК 621.794.61

## Условия и способы защиты оборудования устойчивыми антикоррозионными покрытиями, полученными методом химического оксидирования алюминия

© И.Д. Тетерин, М.Ю. Кузьмина

Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
г. Иркутск, Российская Федерация

**Аннотация.** Проанализированы основные способы защиты алюминиевых элементов технологического оборудования от коррозии. Рассмотрен способ получения защитных оксидных пленок на поверхности алюминия и его сплавов химическим способом. Особое внимание уделено покрытиям, полученным методом химического оксидирования алюминия в растворах, не содержащих хромовый ангидрид. Подробно изучены условия проведения химического оксидирования алюминия и его сплавов в водных растворах, не содержащих хромовый ангидрид. Проанализированы характеристики и особенности использования химических растворов различного состава. Осуществлен выбор раствора и условий проведения процесса химического оксидирования, позволяющих получить оксидные пленки, которые обладают высокими эксплуатационными характеристиками и не оказывают отрицательного воздействия на окружающую среду. Установлено, что метод химического оксидирования алюминия в растворах, не содержащих хромовый ангидрид, является эффективным и может находить широкое технологическое применение в самых крупных отраслях промышленности.

**Ключевые слова:** химическое оксидирование, электрохимическое оксидирование металлов, оксидирование алюминия, антикоррозионные покрытия, коррозионная стойкость, оксидирующие растворы

## Conditions and Ways to Protect Equipment with Resistant Anti-Corrosion Coatings Obtained by Chemical Oxidation of Aluminium

© Ivan D. Teterin, Marina Yu. Kuzmina

Irkutsk National Research Technical University,  
Irkutsk, Russian Federation

**Abstract.** The article analyzes the main methods of protecting aluminium elements of technological equipment from corrosion and describes a method for producing protective oxide films on the surface of aluminum and its alloys by a chemical method. Particular attention is paid to coatings obtained by the chemical oxidation of aluminium in solutions not containing chromic anhydride. The article thoroughly studies the conditions for the chemical oxidation of aluminium and its alloys in aqueous solutions not containing chromic anhydride and analyzes the characteristics and features of using chemical solutions of various compositions. The solution and conditions of the chemical oxidation process have been chosen to produce oxide films that have high performance and have no adverse effects on the environment. It has been established that the method of chemical oxidation of aluminium in solutions that do not contain chromium anhydride is effective and can find wide technological application in the largest industries.

**Keywords:** chemical oxidation, electrochemical oxidation of metals, aluminium oxidation, anticorrosion coatings, corrosion resistance, oxidizing solutions

В настоящее время ведущими методами анализа являются инструментальные методы, подразумевающие использование высокоэффективного, дорогостоящего технологического оборудования<sup>1</sup>. За счет высокой коррозионной стойкости многие элементы такого оборудования выполняются из алюминия. Коррозионная стойкость алюминия определяется защитными свойствами оксидной плёнки  $Al_2O_3$ , которая легко образуется на его поверхности в атмосфере воздуха или в растворах, содержащих кислород или другие окислители [1–6]. Однако для защиты металла от

коррозионного разрушения естественной оксидной пленки на алюминии бывает недостаточно, и возникает необходимость в более высокой степени его защиты [1, 7–10]. Поэтому для защиты алюминиевых элементов от коррозии и для сохранения эксплуатационных свойств оборудования поверхность деталей дополнительно покрывают защитными оксидными пленками (см. М.Ю. Кузьмина<sup>2</sup>, И.И. Денкер<sup>3</sup>, Р. Ангал<sup>4</sup>,

<sup>2</sup> Кузьмина М.Ю. Защита металлургического оборудования от коррозии: учеб. пособие. Иркутск, 2014. 160 с.

<sup>3</sup> Денкер И.И., Кулешова И.Д. Защита изделий из алюминия и его сплавов лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1985. 144 с.

<sup>4</sup> Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии: учеб. пособие / пер. с англ. А.Д. Калашникова. Долгопрудный: Интеллект, 2013. 343 с.

<sup>1</sup> Кузьмина М.Ю. Электрохимические методы исследования коррозионных систем: учеб. пособие. Иркутск, 2015. 134 с.

И.В. Семенова<sup>5</sup>, Ю.Я. Лукомский<sup>6</sup>). Среди способов получения защитных покрытий широко распространен метод химического оксидирования алюминия. Основными достоинствами этого метода являются его простота, экономичность и скорость нанесения покрытий [11–14]. Для химического оксидирования алюминия не требуется электрическая энергия, не нужно сложное оборудование, его трудоемкость намного меньше, чем при анодировании (электрохимическом оксидировании металла) [15–17].

*Задача химического оксидирования* состоит в образовании на поверхности металла прочной оксидной пленки, предотвращающей проникновение кислорода и воды [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**1, 13, 14].

Метод химического оксидирования алюминия позволяет получить устойчивые покрытия, придающие поверхности оборудования повышенную коррозионную стойкость, твердость, износостойкость, жаростойкость, также данный метод помогает улучшить различные электрические свойства (электроизоляционные или электропроводные) [12]. Такие покрытия за счет своей микропористой структуры способствуют значительному повышению адгезии лакокрасочных материалов к поверхности деталей. Наличие оксидной пленки на поверхности исключает отслаивание и появление трещин, что обеспечивает возможность долговременного использования изделий в условиях повышенной влажности. Пленка получается равномерной и со специфическими отражающими свойствами, в итоге оксидированный алюминий можно применять в эстетическо-декоративных целях. В результате химического оксидирования алюминия поверхность деталей и оборудования может быть глянцевой или матовой с «благородным» внешним видом. Благодаря устойчивости пленки отсутствует необходимость в полировке и обновлении оксидного слоя.

Технологический процесс химического оксидирования деталей из алюминия проводится в несколько этапов<sup>2</sup>. Перед началом оксидирования пробу необходимо подготовить. От качества проведения

подготовки в значительной степени зависят свойства получаемых устойчивых покрытий. К подготовительным операциям относятся химическое обезжиривание и травление. При помощи химического обезжиривания с поверхности металла удаляют масляные и жировые пленки. Для обезжиривания алюминия можно использовать растворы фосфата натрия, кальцинированной соды и органические растворители, например, петролейный эфир.

Следующим этапом подготовки алюминия к оксидированию является травление. Этот процесс позволяет удалить с металлических деталей прочно сцепленные с их поверхностью загрязнения (ржавчину, окалину и другие продукты коррозии). Для травления алюминия и его сплавов чаще всего применяются растворы кислот, щелочей, кальцинированной соды или хлорида железа (III)<sup>2, 4–6</sup>.

После соответствующей подготовки поверхности металл подвергают химическому оксидированию, для этого его опускают в раствор, предназначенный для оксидирования, и под действием внешних агрессивных условий определенного вида на нем образуется плотная устойчивая оксидная пленка [11–14].

Продолжительность обработки выбирают в зависимости от состояния поверхности металла (согласно ГОСТ 9.305-84<sup>7</sup>), от марки алюминия и алюминиевых сплавов (по ГОСТ 4784-97<sup>8</sup> и ГОСТ 1583-93<sup>9</sup>).

Установлено, что в зависимости от химического состава обрабатываемого металлического изделия и используемого для оксидирования раствора защитный эффект оксидной пленки и ее внешний вид могут сильно различаться. Оптимальную защиту для алюминия при химическом оксидировании обеспечивают растворы, содержащие хромовый ангидрид ( $\text{CrO}_3$  – оксид хрома (VI)), к таким растворам относятся [11, 12]:

– фосфатно-хроматно-фторидные растворы;

<sup>7</sup> ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий (с изм. № 1, 2, с поправкой). Введ. 01.01.86. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. 103 с.

<sup>8</sup> ГОСТ 4784-97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки (с изм. № 1, 2, 3, с поправками). Введ. 01.07.2000. М.: Стандартинформ, 2009. 31 с.

<sup>9</sup> ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. Введ. 01.01.97. М.: Изд-во стандартов, 2003. 24 с.

<sup>5</sup> Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии: учеб. пособие для вузов. М.: Физматлит, 2002. 334 с.

<sup>6</sup> Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии: учеб. пособие. Долгопрудный: Интеллект, 2013. 446 с.

- хроматно-фторидные растворы;
- щёлочно-хроматные растворы.

Процесс оксидирования детали проходит при температуре  $\sim 100$  °С и длится от 5 до 20 мин<sup>2,4</sup>. Металл при такой обработке получает золотисто-желтый оттенок [11, 12].

Однако оксид хрома (VI) очень ядовит, как и многие другие соединения шестивалентного хрома<sup>10</sup>. Летальная доза для человека при попадании внутрь составляет 0,08 г/кг. Хромовый ангидрид – химически активное вещество, способное вызвать при соприкосновении с органическими веществами возгорания и взрывы. При попадании на кожу вызывает сильные раздражения, экземы и дерматиты. Даже при своевременном удалении с кожных покровов оксид хрома (VI) оставляет пятна коричневого цвета. Вдыхание паров хромового ангидрида весьма опасно, даже несмотря на то, что он является малолетучим соединением. Для хранения хромового ангидрида применяется стеклянная или фарфоровая герметичная посуда. Работа с хромовым ангидридом требует применения спецодежды и средств индивидуальной защиты, кроме того, необходимо исключение контакта  $\text{CrO}_3$  с органическими веществами.

*Целью настоящей работы* являлся выбор подходящего состава оксидирующего раствора, не содержащего хромовый ангидрид, безопасного для окружающей среды и позволяющего получить устойчивые защитные покрытия на поверхности алюминия и его сплавов.

В связи с этим представляет интерес рассмотрение возможности использования ряда растворов для химического оксидирования алюминия, не имеющих в своём составе хромовый ангидрид.

Составы растворов для химического оксидирования алюминия, не содержащие хромовый ангидрид, а также условия процесса оксидирования представлены в таблице.

*Раствор 1.* В первую очередь алюминиевая деталь подвергается обезжириванию. Для этого готовится смесь водных растворов кальцинированной соды ( $25 \text{ г/дм}^3$ ) и фосфата натрия ( $25 \text{ г/дм}^3$ ), обезжириваемая деталь выдерживается в растворе в течение 10–20 мин. После процесса обезжиривания металл подвергает-

ся процессу травления. Травление проводится в водном растворе азотной кислоты ( $35 \text{ г/дм}^3$ ) при температуре 18–25 °С или в растворе щелочи ( $50 \text{ г/дм}^3$ ) при температуре 40–60 °С. В среднем время травления составляет от 5 до 20 с. После подготовки алюминиевая деталь подвергается химическому оксидированию. Для оксидирования используется смесь водных растворов молибдата аммония ( $20 \text{ г/дм}^3$ ) и хлорида аммония ( $15 \text{ г/дм}^3$ ). Оксидирование проводится при температуре 90 °С, в дальнейшем температура повышается до 100 °С. Продолжительность обработки изделий составляет  $\sim 10$  мин. В результате оксидирования на поверхности алюминиевых изделий образуется плотное черное покрытие.

*Раствор 2.* Оксидирование проводят в смеси водных растворов оксида мышьяка (III) и кальцинированной соды. Температура смеси составляет 100 °С, а время оксидирования занимает от 2 до 5 мин. При оксидировании очень важно соблюдать температурный режим. Значительное повышение температуры растворов может сильно повлиять на качество получаемых пленок. При перегреве растворов есть риск получения рыхлых пленок.

По окончании оксидирования изделия быстро промываются сначала в проточной водопроводной, а затем в теплой воде и сушатся в термостате или сжатым воздухом. Температура промывочной воды и сжатого воздуха поддерживается в пределах 50–60 °С.

При более высокой температуре ухудшается качество пленок и может произойти их разрушение. После высушивания на поверхности элемента образуется плотная пленка серого цвета.

*Раствор 3.* Детали оксидируются в ванне, содержащей раствор следующего состава: кальцинированная сода, нитрит натрия, нитрат натрия. Нитрит и нитрат натрия используются в качестве окислителей, и их концентрация не должна превышать в сумме  $200 \text{ г/дм}^3$ . Готовить раствор нужно в специальном подогреваемом баке, предварительно хорошо очищенном от грязи. Заранее раздробленную на мелкие куски (размером 40–50 мм) кальцинированную соду загружают в бак, заливают водой и кипятят до растворения. Затем вводят нитрат и нитрит натрия. После рас-

<sup>10</sup> Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. М.: Высш. шк., 2007. 526 с.

творения компонентов оксидирующего состава раствор оставляется в полном покое на 2–4 ч. Перед оксидированием раствор разогревается до бурного кипения. Затем детали, подготовленные к оксидированию, погружают в кипящий раствор в специальных железных корзинах. Начальная температура смеси составляет 138 °С, а конечная – 140 °С, при этом к концу оксидирования происходит ее постепенное повышение до 145–146 °С. Детали оксидируются в растворе в течение 90 мин. Во время оксидирования детали через каждые 30 мин ополаскивают в проточной воде при комнатной температуре, опуская их в воду 2–3 раза. Появление на поверхности желтого или зеленого цвета может говорить о повышенной температуре окси-

дирующей смеси. В результате оксидирования поверхность детали приобретает прочную оксидную пленку черного цвета.

**Раствор 4.** Оксидируемый элемент кипятят в водном растворе каустической соды, буры и нитрата натрия. Нитрат натрия, как и в предыдущем способе, выступает в качестве окислителя, и его концентрация не должна превышать 100 г/дм<sup>3</sup>. Оксидирование таким способом называется щелочным, его также осуществляют в условиях бурного кипения. Оксидирование проводят в течение 45–90 мин при температуре 130 °С. В результате оксидирования на поверхности оксидируемой алюминиевой детали образуется прочная оксидная пленка черного цвета.

#### Условия и составы растворов (не содержащие хромовый ангидрид) для химического оксидирования алюминия

Номер раствора	Температура, °С	Время обработки, мин	Концентрация компонентов, г/дм <sup>3</sup>						
			Молибдат аммония	Хлорид аммония	Оксид мышьяка (III)	Нитрат натрия	Кальцинированная сода	Нитрит натрия	Тетраборат натрия
1	80–100	10	15–20	15	–	–	–	–	–
2	100	2–5	–	–	70–75	–	70–75	–	–
3	138–146	90	–	–	–	100	700	100	–
4	125–130	40–90	–	–	–	100	700	–	100

Представленные в работе оксидирующие растворы могут служить альтернативной заменой растворам, содержащим хромовый ангидрид. Устойчивые оксидные покрытия, полученные методом химического оксидирования алюминия в растворах, не содержащих хромовый ангидрид, могут найти применение при защите элементов технологического оборудо-

ования от коррозии. Покрытия, полученные в таких растворах, увеличивают твердость, износостойкость, жаростойкость и теплостойкость поверхностей и пользуются большим спросом в авиационной, металлургической, химической, автомобильной и фармацевтической промышленности.

#### Библиографический список

1. Окисление металлов: в 2 т. / под. ред. Ж. Бенара; пер. с фран. М.: Металлургия, 1969. Т. 2. 444 с.
2. Синявский В.С., Александрова Т.В. Новые разработки и расширение применения твердого анодирования при обычных температурах // Цветные металлы. 2006. № 11. С. 67–70.
3. Kuz'min M.P., Paul Kim Ho Chu, Abdul Mateen Qasim, Larionov L.M., Kuz'mina M.Yu., Kuz'min P.B. Obtaining of Al–Si foundry alloys using amorphous microsilica – Crystalline silicon production waste // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 806. P. 806–813.
4. Kuz'min M.P., Larionov L.M., Paul Kim Ho Chu, Abdul Mateen Qasim, Kuz'mina M.Yu., Kondratiev V.V., et al. New methods of obtaining Al–Si alloys using amorphous microsilica // International Journal of Metalcasting. 2019. P. 1–11.
5. Кузьмин М.П., Кондратьев В.В. Разработка способа получения силуминов с использованием микро- и наночастиц диоксида кремния // Цветные металлы и минералы 2016: сб. тезисов докл. VIII Междунар. конгресса (г. Красноярск, 13–16 сентября 2016 г.). Красноярск, 2016. С. 170–171.
6. Григорьев В.Г., Тепикин С.В., Пьянкин А.П., Кузаков А.А., Высотский Д.В., Кузьмин М.П. Оптимизация некоторых элементов технологии производства алюминия // Цветные металлы и минералы 2018: сб. докл. XX Междунар. конгресса (г. Красноярск, сентябрь 2018 г.). Красноярск, 2018. С. 541–545.
7. Климаков В.Н., Каушпедас З.П., Тиминкас А.С. Технология подготовки поверхности и нане-

сения электрохимических покрытий на алюминий и его сплавы. М.: ЦНИИТИКПК, 1989. С. 24–28.

8. Кузьмина М.Ю., Кузьмин М.П. Формирование оксидных слоев на поверхности алюминия и титана // Материалы науч.-техн. конф. молодых ученых и специалистов алюминиевой и электродной промышленности, посвященной 50-летию ОАО «СибВАМИ» (г. Иркутск, октябрь 2008 г.). Иркутск, 2008. С. 103–104.

9. Кузьмина М.Ю., Кузьмин М.П. Окисление алюминия и алюминиевых сплавов на воздухе // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: материалы докл. науч.-практ. конф. (г. Иркутск, апрель 2009 г.). Иркутск, 2009. С. 31–32.

10. Кузьмина М.Ю., Кузьмин П.Б. Коррозия алюминиевой катанки // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: материалы докл. науч.-практ. конф., посвященной 100-летию со дня рождения проф. И.К. Скобеева (г. Иркутск, апрель 2007 г.). Иркутск: Изд-во ИргТУ, 2007. С. 146–148.

11. Ситникова В.Г., Кузьмина М.Ю. Возможности химического оксидирования алюминия // Переработка природного и техногенного сырья: сб. науч. трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2018. С. 86–90.

12. Ситникова В.Г., Кузьмина М.Ю. Возможности химического оксидирования алюминия // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы IX Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, апрель 2019 г.). Иркутск, 2019. С. 33–35.

13. Тетерин И.Д., Кузьмина М.Ю., Ли Д.И. Использование химического оксидирования алюми-

ния в промышленности // Переработка природного и техногенного сырья: сб. науч. трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2019. С. 70–73.

14. Тетерин И.Д., Кузьмина М.Ю. Защита оборудования от коррозии путем нанесения устойчивых покрытий, полученных методом химического оксидирования алюминия // Переработка природного и техногенного сырья: сб. науч. трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2019. С. 73–76.

15. Кузьмина М.Ю. Анодирование титана и алюминия в электролитах различного состава // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: материалы докл. науч.-практ. конф., посвященной 100-летию со дня рождения проф. И.К. Скобеева (г. Иркутск, апрель 2007 г.). Иркутск: Изд-во ИргТУ, 2007. С. 144–145.

16. Демидов М.А., Кузьмина М.Ю. Получение защитных оксидных покрытий на алюминии электрохимическим методом // Переработка природного и техногенного сырья: сб. науч. трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2018. С. 81–86.

17. Демидов М.А., Кузьмина М.Ю. Свойства оксидных пленок, полученных электрохимическим оксидированием алюминия и его сплавов в серносульфатном электролите // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: материалы IX Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, апрель 2019 г.). Иркутск, 2019. С. 31–33.

#### Сведения об авторах / Information about the Authors

**Тетерин Иван Дмитриевич**,  
магистрант группы МЦМ–18–1,  
Институт высоких технологий,  
Иркутский национальный исследовательский техни-  
ческий университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская  
Федерация,  
e-mail: teterin32@mail.ru

**Ivan D. Teterin**,  
Undergraduate,  
Institute of High Technologies,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federa-  
tion,  
e-mail: teterin32@mail.ru

**Кузьмина Марина Юрьевна**,  
кандидат химических наук,  
доцент кафедры металлургии цветных металлов,  
Институт высоких технологий,  
Иркутский национальный исследовательский техни-  
ческий университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская  
Федерация,  
e-mail: Kuzmina.my@yandex.ru

**Marina Yu. Kuzmina**,  
Cand. Sci. (Chemistry),  
Associate Professor, Department of Non-Ferrous Met-  
als Metallurgy,  
Institute of High Technologies,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federa-  
tion,  
e-mail: Kuzmina.my@yandex.ru