

УДК 620.193

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Филипкина А.Е., Чепелева К.Е. студенты II курса гр. ТХт-201,
Суровая В.Э., к.х.н., доцент

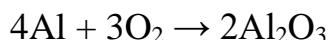
Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
г. Кемерово

Алюминий – химически активный металл. В натуральном виде он в природе не встречается, и получают его из минералов. Алюминиевые конструкции в 2-3 раза легче стальных с той же несущей способностью, что определенно помогает архитекторам. В авиации и космонавтике алюминий является основополагающим материалом.

На коррозионную стойкость алюминия оказывает влияние его чистота. Для изготовления химических аппаратов, оборудования применяют металл высокой чистоты (без примесей), например алюминий марки АВ₁ и АВ₂.

Алюминий не подвергается коррозии только в тех средах, где на поверхности металла самопроизвольно образуется защитная оксидная пленка [1-3].

Алюминий на воздухе окисляется:



Толщина оксидной пленки варьируется в пределах от 5 до 100 нм (в зависимости от условий эксплуатации). Оксид алюминия благодаря отличному сцеплению с поверхностью, подходит для образования сплошных оксидных пленок. В результате складирования и хранения, толщина оксида алюминия на участке поверхности металла получается 0,01 – 0,02 мкм.

Серная кислота неблагоприятно действует на алюминий и его сплавы. Сплавы алюминия активно реагируют с кислородом воздуха (особенно при повышении температуры), щавелевая, муравьиная, хлорорганические кислоты подвергают металл разрушению.

На защитную оксидную пленку на поверхности алюминия влияют щелочи, которые растворяют его, и начинается реакция алюминия с водой, после указанного процесса металл разрушается и выделяется водород. Кроме того защитную оксидную пленку могут разрушить соли ртути, меди и ионы хлора [4].

Цель работы: изучение методов защиты алюминиевых сплавов от коррозии и повышение их химической стойкости.

Задачи работы:

1. изучить процесс химического оксидирования;
2. рассмотреть пленочную теорию пассивности;
3. подготовить поверхность алюминиевого образца;
4. определить пористость оксидной пленки.

При оксидировании в поверхностном слое могут образовываться оксиды разного состава. Так, железо окисляется с образованием FeO , Fe_2O_3 , а также высших оксидов, например FeO_2 в H_2SO_4 и Fe_8O_{11} в HNO_3 , которым отвечают более положительные потенциалы и более высокая степень окисления металлов. Этим объясняется значительное уменьшение скорости растворения железа в растворах азотной и серной кислот при достаточно высокой их концентрации.

Пассивность металлов называют состояние относительно высокой коррозионной стойкости, вызванное торможением анодного процесса электрохимической коррозии, в результате происходит образование нерастворимого анода. Замедление анодного процесса при пассивации металла и снижение скорости коррозии сопровождается сильным смещением электродного потенциала металла в положительную сторону: для железа от значений $-(0,2 \div 0,5)$ до $+(0,5 \div 1,0)$ В, для хрома от $-(0,4 \div 0,6)$ до $+0,9$ В.

Пассивность наблюдается при определенных условиях у Ti , Al , Cr , Mo , Mg , Ni , Co , Fe и др. металлов.

Вещества или процессы, вызывающие пассивное состояние металлов, называют *пассиваторами* или пассивирующими факторами. Ими являются многие *окислители*, например HNO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , Na_2WO_4 , K_2CrO_4 , O_2 , а также *анодная поляризация* от внешнего источника постоянного тока или при работе металла в качестве анода в гальваническом элементе.

Для объяснения перехода металла в пассивное состояние существует несколько теорий. В соответствии с *пленочной теорией пассивности* на анодных участках поверхности корродирующего металла образуется тончайшая защитная пленка, например по реакции



Поскольку потенциал этого процесса меньше потенциала анодной реакции выделения газообразного кислорода, образование оксида приводит к замедлению анодного процесса.

Коррозионная стойкость металла в пассивном состоянии зависит от совершенства защитной пленки и ее *пористости*. Последнее вызвано тем, что анодный процесс протекает в порах пленки, которые могут закрываться вследствие образования оксидов и вновь возникать в других местах, где происходит их растворение или катодное восстановление. Это может нарушить *сплошность* пленки и ее защитные функции.

Пиллингом и Бедворсом описано условие сплошности, а именно оксидная пленка обладает защитными свойствами, если молекулярный объем образовавшегося оксида ($V_{\text{ок}}$) больше объема металла ($V_{\text{Ме}}$), израсходованного на получение молекулы оксида, т.е. образование сплошной пленки возможно, лишь при условии [2 - 4]:

$$\frac{V_{\text{ок}}}{V_{\text{Ме}}} \geq 1.$$

Методы нанесения оксидных слоев можно разделить на химические,

электрохимические и термические.

Термические методы оксидирования могут быть в расплавах солей щелочных металлов, например NaNO_2 и NaNO_3 при 330–350 °C. Они применяются очень редко, т.к. окисление металлов при высокой температуре вызывает коробление деталей.

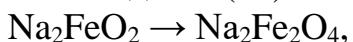
Электрохимическое оксидирование (анодирование) проходит при электролизе и включает окислительные процессы на аноде, к которому присоединено защищаемое изделие. К примеру, электрохимическое оксидирование может послужить анодированием алюминия.

Химическое оксидирование результат химической обработки изделия в растворе, содержащем электролитокислитель. Самый выгодный, оптимальный, менее затратный и дешевый способ, т.к. не требует применения электрического тока, протекает при более низких температурах, сохраняет, как правило, форму и размеры деталей. Примером химического оксидирования является «воронение» черных металлов, т.е. искусственное создание на поверхности стали или чугуна пленки магнитного оксида железа Fe_3O_4 . Образование пленки при оксидировании в щелочном растворе проходит в несколько стадий по данной схеме [5]:

образованием соли, содержащей Fe (II) с последующим растворением железа в щелочи



окисление железа в составе соли до Fe (III)



образование из солей пленки гидроксидов и оксидов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 , появления осадка в результате побочных реакций гидролиза соли и частичной дегидратации гидроксида железа (III)



В сухом воздухе оксидные пленки достаточно прочны. Во влажной атмосфере и, особенно, в воде защитные свойства понижаются. Поэтому металлические изделия пропитывают маслом.

С увеличением чистоты поверхности возрастает износостойкость деталей и увеличивает коррозионную устойчивость.

В качестве образцов для исследования использовали алюминиевую пластину, которую предварительно защищали наждачной бумагой, обезжиривали этанолом, промывали в дистиллированной воде и протравили в течение 30 с в 15 %-ном растворе HCl , промывали в проточной воде, споласкивали в дистиллированной воде и сушили фильтровальной бумагой.

Замеряли линейкой площадь образца и взвешивали на аналитических весах до исследования.

Налили в стакан $\frac{1}{2}$ уровня раствора для оксидирования, содержащий в качестве окислителя хромат калия в щелочной среде, и погрузили в него образец для исследования.

Поставили стакан в песчаную баню, предварительно разогретую до

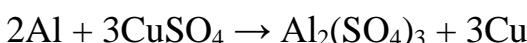
90 °С. Химическое оксидирование алюминия проводили при 80–100 °С в течение 20 мин.

После оксидирования пластины тщательно промыли дистиллированной водой, затем промокнули фильтровальной бумагой и высушили в сушильном шкафу и позже взвесили.

Образцы промывают водой, после нанесения покрытия, затем погружают в стакан со спиртом и просушивают.

Устойчивость и стабильность защитных оксидных пленок во многом объясняется их пористостью.

В ходе проведения эксперимента, была определена пористость оксидной пленки. Первоначально в раствор CuSO_4 на три минуты погрузили на медной проволоки оксидированный объект металла алюминия в холодной воде. Поры незащищенные пленкой заполняются некоторым количеством меди по реакции



Промыли образец в холодной воде и просушили фильтровальной бумагой.

Определения пористости рассчитали количество пор, которые покрылись медью, на произвольно выбранном параметре поверхности образца площадью 1 см².

Установили, что масса образцов после нанесения пленки немного больше массы образцов до. Цвет образовавшейся пленки желтовато-зеленый. Образующаяся при химическом оксидировании алюминиевых сплавов пленка в основном состоит из гидратированных оксидов алюминия и хрома (III). Оксидная пленка на поверхности алюминия является сплошной, не удалось обнаружить частички меди, на произвольно выбранном участке поверхности образца.

Подводя итог вышеизложенному, установили, что оксидная пленка повышает адгезию лакокрасочных покрытий.

Список литературы:

1. Кофанова Н.К. Коррозия и защита металлов. Учебное пособие. – Алчевск, 2003. – 181 с.
2. Суровой Э.П. Бин С.В., Суровая В.Э., Бугерко Л.Н. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках никеля // Журнал физической химии. 2014. Т. 88. № 12. С. 1970 – 1976.
3. Суровой Э.П. Бин С.В., Суровая В.Э., Бугерко Л.Н. Кинетика фотостимулированных превращений в наноразмерных пленках висмута // Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1565-1571.
4. Пустов Ю.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Изд. Дом НИТУ «МИСиС», 2020. – 216 с.
5. Ярославцева О.В., Останина Т.Н., Рудой В.М. Мурашова И.Б. Коррозия и защита металлов – Екатеринбург: Издательство Уральского университета, 2015. – 90 с.