

УДК 621.794.61

## Условия и механизм химического оксидирования алюминия и его сплавов

© В.Г. Ситникова, М.Ю. Кузьмина

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

В статье рассмотрен химический способ получения защитных оксидных пленок на поверхности алюминия и его сплавов. Осуществлен выбор раствора и условий проведения процесса химического оксидирования, позволяющих получить оксидные пленки с высокими эксплуатационными характеристиками, которые не оказывают отрицательного воздействия на окружающую среду. Проанализированы характеристики и особенности использования химических растворов различного состава. Представлена методика получения защитных оксидных покрытий на поверхности алюминия, показаны состав и свойства получаемых оксидных пленок.

*Ключевые слова:* химическое оксидирование, оксидирование алюминия и его сплавов, оксидные покрытия, состав и свойства оксидных пленок, коррозионная стойкость

## Conditions and Mechanism of Chemical Oxidation of Aluminum and Its Alloys

© Vladlena G. Sitnikova, Marina Yu. Kuzmina

Irkutsk National Research Technical University,  
Irkutsk, Russian Federation

The article discusses the chemical method of producing protective oxide films on the surface of aluminum and its alloys. The solution and conditions of the chemical oxidation process have been chosen to produce high-performance oxide films that do not have a negative impact on the environment. The article analyzes the characteristics and features of the use of chemical solutions of different compositions, presents the method of obtaining protective oxide coatings on the surface of aluminum and shows the composition and properties of the resulting oxide films.

*Keywords:* chemical oxidation, oxidation of aluminum and its alloys, oxide coatings, composition and properties of oxide films, corrosion resistance

Алюминий и его сплавы из-за хороших конструкционных свойств и достаточно высокой коррозионной стойкости находят широкое применение при изготовлении технического оборудования, приборов и товаров хозяйственного назначения. Широкое использование алюминия и его сплавов в промышленности объясняется их легкостью (~ в 3 раза легче стали), повышенной усталостной прочностью, отсутствием магнитных свойств и искрообразования, высокой отражательной способностью, большой пластичностью, высокой тепло- и электропроводностью [1–3]. 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. В обычных атмосферных условиях толщина образующейся плёнки не превышает 0,005–0,02 мкм, что недостаточно при практическом использовании алюминия<sup>1</sup>. Несмотря на то, что изделия из чистого алюминия и его сплавов обладают естественной стойкостью к коррозии, в промышленности часто требуется более высокая степень защиты. Поэтому возникает необходимость обрабатывать металл с помощью химического или электрохимического оксидирования.

*Оксидирование* – это старейший вид защиты металлических изделий от коррозии. Оно также находит свое основное применение в художественном литье цветных металлов. Цель оксидирования алюминия сводится к усилению имеющейся на поверхности алюминия пленки. Утолщение оксидной пленки производят *химическим* или *электрохимическим* спо-

<sup>1</sup> Кузьмина М.Ю. Защита металлургического оборудования от коррозии: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. 160 с.

собом [1, 4, 5]. Химическое оксидирование в основном применяется для получения хорошего грунта под окраску или в целях защиты изделий от коррозии [3].

Химическое оксидирование заключается в погружении деталей в концентрированные растворы щелочей, содержащих в качестве окислителя нитрат либо нитрит щелочных металлов<sup>2</sup>. Химический способ оксидирования считается экономически выгодным и простым в реализации. Он удобен при обработке внутренней поверхности труб, сложнопрофильных конструкций и крупногабаритных изделий. Основным недостатком химического оксидирования является то, что защитный слой получается очень тонким, всего 0,5–4 мкм. Он не способен в полной мере обеспечивать коррозионную стойкость и долгую службу изделия [3]. Эксплуатировать такие металлические изделия в агрессивных средах является нецелесообразным. Однако за счет высокой адгезии оксидная пленка, нанесенная химическим методом, служит хорошей основой для эмалей и других лакокрасочных покрытий.

Установлено, что в зависимости от химического состава обрабатываемого металлического изделия и используемого раствора для оксидирования защитный эффект оксидной пленки и ее внешний вид могут сильно различаться. Оптимальную защиту для алюминия при химическом оксидировании обеспечивает раствор на основе фторидов и хромовой кислоты. Процесс оксидирования детали проходит при температуре ~100 °С и длится от 5 до 20 мин [4, 5]. Металл при такой обработке получает золотисто-желтый оттенок.

В промышленных условиях оксидирование алюминия проводится в следующем порядке [3]. Сначала тщательнейшим образом подготавливается поверхность: с нее удаляются загрязнения, также производится обезжиривание и травление поверхности. Далее, если деталь небольшая, ее окунают в оксидный раствор. Крупногабаритные изделия обрабатываются губкой или кистью. Если необходимо сделать партию деталей одного цвета, каждую деталь нужно выдерживать в растворе одинаковое время, в противном случае из-за разновременной выдержки они будут отличаться по оттенку.

Продолжительность обработки выбирают в зависимости от состояния поверхности металла (согласно ГОСТ 9.305-84<sup>3</sup>), марки алюминия и алюминиевых сплавов (по ГОСТ 4784-97<sup>4</sup> и ГОСТ 1583-93<sup>5</sup>).

Оксидные покрытия на алюминии и его сплавах получают в слабощелочных, оксидно-фосфатных, оксидно-хроматных и фосфатно-хроматных растворах. Наилучшей защитной способностью характеризуются покрытия, полученные в растворах на основе хромовой кислоты и фторидов, менее стойки пленки, сформированные в растворах, содержащих фосфорную, хромовую кислоты [4, 5]. В таблице ниже приведены составы слабощелочных и кислых хроматных растворов.

#### Составы растворов и режимы химического оксидирования алюминия и его сплавов

Номер раствора	Температура, °С	Время обработки, мин	Концентрация компонентов, г/дм <sup>3</sup>									
			Карбонат натрия	Хромовый ангидрид	Гексафторосиликат	Гидроксид натрия	Фосфорная кислота	Фторид натрия	Гидрофторид калия	Ферроцианид калия	Бихромат натрия	
1	80–100	5–20	40–50	–	–	2–3	–	–	–	–	–	10–15
2	15–30	10–20	–	3–4	3–4	–	–	–	–	–	–	–
3	15–30	5–15	–	5–8	–	–	40–50	3–4	–	–	–	–
4	15–30	1–5	–	5–8	–	–	–	–	1,5–2,0	0,5–1,0	–	–

<sup>2</sup> Там же.

<sup>3</sup> ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий (с Изменениями № 1, 2, с Поправкой). Введ. 01.01.86.

<sup>4</sup> ГОСТ 4784-97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки (с Изменениями № 1, 2, 3, с Поправками). Введ. 01.07.2000.

<sup>5</sup> ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. Введ. 01.01.97.

В первом случае покрытия содержат соединения шестивалентного хрома, они окрашены в золотисто-желтый цвет, во втором – включают соединения трехвалентного хрома и имеют зеленоватый оттенок.

В растворе 1 в начале его эксплуатации оксидирование проводится при температуре 80 °С, в дальнейшем температура повышается до 100 °С, а продолжительность обработки увеличивается до 10–20 мин. Нарушение оптимального состава раствора и режима работы приводит к значительному ухудшению качества оксидного покрытия. Избыточная концентрация щелочи или высокая температура раствора могут явиться причиной формирования рыхлой пленки [3, 4, 5]. Значительное увеличение продолжительности оксидирования может вызвать травление металла. При малой концентрации щелочи или низкой температуре формируются тонкие пленки, окрашенные в цвета побежалости.

В растворе 2 оксидирование проводится при температуре 15–30 °С. В дальнейшем температура повышается до 80–90 °С, а продолжительность обработки увеличивается до 15–20 мин.

После 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. Для повышения защитной способности образующихся оксидных покрытий непосредственно после промывки проводится операция наполнения пленки путем погружения изделия при комнатной температуре в раствор, содержащий 18–20 г/дм<sup>3</sup> CrO<sub>3</sub>.

В растворе 3 формируются оксидно-фосфатные пленки. Соотношение в нем концентрации хроматов CrO<sub>3</sub> и фторидов F должно быть в пределах 0,2–0,4. По мере выработки раствора следует увеличить продолжительность обработки в нем изделий до 30 мин. Превышение оптимальных температуры раствора и продолжительности оксидирования может привести к появлению матовых белых пятен на пленке [3].

Оксидно-фосфатные покрытия на алюминии и сплавах имеют светло-зеленую окраску. Непосредственно после получения они весьма чувствительны к воздействию водяного пара, который вызывает появление белых пятен. Поэтому после оксидирования и промывки в воде перед тем, как поместить изделия в сушильный шкаф, с их поверхности сухим сжатым воздухом удаляются следы влаги. При этом нельзя допускать сильного напора струи воздуха, так как невысохшая пленка механически непрочна и может разрушиться. Сушка изделий проводится при 50–60 °С.

При концентрации компонентов раствора ниже рекомендуемой на поверхности металла формируются тонкие пленки.

Недоброкачественные оксидно-фосфатные пленки удаляются обработкой изделий в течение 5–10 мин при 90–95 °С в растворе, содержащем 150–180 г/дм<sup>3</sup> хромового ангидрида.

Раствор 4 используется для получения токопроводных оксидных пленок. Они характеризуются малым электросопротивлением, поэтому пригодны для защиты от коррозии изделий, не допускающих применения электроизоляционных покрытий. Получаемые пленки имеют светло-желтую, радужную окраску. Изменение интенсивности окраски, образование рыхлого слоя является признаком того, что раствор выработался и его нужно заменить свежеприготовленным.

Обработанные в растворе 4 изделия промываются проточной водопроводной, а затем теплой водой, сушатся сначала теплым воздухом, потом в сушильном шкафу при температуре 50–60 °С в течение 3–4 ч или при комнатной температуре в течение 24 ч. Используемый для сушки оксидированных изделий воздух во всех случаях должен быть предварительно очищен от влаги и загрязнений.

Недоброкачественные покрытия, полученные в растворе 4, удаляются с поверхности изделий путем обработки их в течение 1–2 мин в растворе азотной кислоты.

Цвет пленок, возникающий при химическом оксидировании, в значительной мере зависит от их толщины и состава обрабатываемого сплава. Тонкие пленки имеют слабо-желтую с зеленоватым оттенком окраску, более толстые приобретают беловатый оттенок. Легирующие добавки к сплаву способствуют формированию более темных пленок.

Не рекомендуется применять для приготовления оксидировочных растворов жесткую воду, так как содержащиеся в ней соли кальция могут включаться в состав пленки, что приводит к появлению белых пятен.

Масса цветов, которой можно добиться при оксидировании металлов, появляется благодаря изменяющимся условиям технологического процесса. В первую очередь температуры раствора и выдержки времени. Оттенок цвета зависит от количества оксидных слоев, нанесенных на металл [3].

Особенно широко используют оксидирование для защиты от коррозии алюминиевых и магниевых сплавов, что получило широкое распространение в авиационной промышленности. Цель оксидирования алюминия сводится к тому, чтобы усилить имеющуюся на поверхности алюминия пленку. Утолщение оксидной пленки производится химическим или электрохимическим способом. В растворах, содержащих бихромат натрия или калия, осуществляется оксидирование алюминия и его сплавов [3]. Это происходит таким образом: сначала детали из алюминия подвергаются химическому обезжириванию в растворе следующего состава: фосфат натрия – 500 г/дм<sup>3</sup>, едкий натр – 10 г/дм<sup>3</sup>, жидкое стекло – 30 г/дм<sup>3</sup>. Раствор нагревается до температуры 50–60 °С, и в него погружаются изделия на 3–5 мин. После обезжиривания изделия тщательно промываются сначала в горячей проточной, затем – в холодной воде. После промывания изделия погружаются в раствор, состоящий из кальцинированной соды (50 г/дм<sup>3</sup>), бихромата натрия или калия (15 г/дм<sup>3</sup>) и щелочи (2–3 г/дм<sup>3</sup>). Раствор нагревается до температуры 85–100 °С. Оксидирование продолжается 5–30 мин, после чего изделия тщательно промываются и высушиваются [3, 4].

В результате химического взаимодействия кислорода с поверхностью алюминия образуется защитная оксидная пленка  $Al_2O_3$ . Полученная оксидная пленка подвергается дополнительной химической обработке раствором бихромата калия при температуре 92–98 °С. Оксидная пленка на алюминии имеет красивый серебристый цвет и обладает высокой коррозионной устойчивостью. Роль образовавшейся на поверхности коррозионной пленки в защите изделия от коррозии легко проверить следующим способом: следует погрузить алюминиевую пластинку в раствор щелочи на 1–2 мин для того, чтобы разрушить поверхностный слой оксида алюминия. Затем промыть ее в воде для удаления следов щелочи. Приготовленную таким образом пластинку, на поверхности которой нет оксидной пленки, нужно опустить в 1 % (масс.) раствор нитрата ртути на 1 мин для того, чтобы создать условия, предупреждающие образование плотной оксидной пленки. После чего опять промыть в воде для удаления солей ртути, насухо вытереть пластинку мягкой ветошью или фильтровальной бумагой. Поверхность пластинки быстро покрывается массой в виде рыхлой пленки гидрата оксида алюминия. При этом пластинка быстро разогревается. Этот эксперимент показывает, что не защищенная оксидной пленкой поверхность алюминия неустойчива, в то время как оксидная пленка надежно предохраняет ее от разрушающего действия атмосферы<sup>6 7</sup>.

В данной работе для защитно-декоративного оксидирования алюминия использовался следующий состав растворов, г/дм<sup>3</sup>: ортофосфорная кислота ( $H_3PO_4$ ) – 40–50; гидрофторид калия ( $KHF_2$ ) – 3–5; хромовый ангидрид ( $CrO_3$ ) – 5–7.

Процесс проводился при температуре 18–30 °С с выдержкой в 5–7 мин. Установлено, что данный раствор пригоден для оксидирования алюминия и его сплавов. Полученная защитная пленка имеет оксидно-фосфатный состав, толщину около 3 мкм, красивый салатно-зеленый цвет и обладает электроизоляционными свойствами, но при этом она не пориста. Корректировка раствора проводилась главным образом фторидами. Способ весьма прост в эксплуатации и в 2–3 раза экономичней электролитических [6].

Наряду с химическим оксидированием алюминия (мокрый способ) в данной работе рассматривались возможности термического оксидирования данного металла (сухой способ).

Изучалась кинетика образования оксидной пленки на поверхности алюминия при комнатной температуре на воздухе, а также в интервале температур 350–600 °С. В качестве среды рассматривался как сухой, так и влажный воздух.

По результатам экспериментов, посвященных кинетике роста оксидной пленки на алюминии при комнатной температуре на воздухе, можно сделать вывод, что при отсутствии

<sup>6</sup> Ангал Р. Коррозия и защита от коррозии: учеб. пособие. Долгопрудный: Интеллект, 2013. 343 с.

<sup>7</sup> Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии: учеб. пособие для вузов. М.: Физматлит, 2002. 334 с.

влаги рост пленки идет вначале очень быстро, а затем значительно замедляется. Установлена предельная толщина пленки, которая в этом случае составляет 2–3 нм. Присутствие паров воды благоприятствует росту оксидной пленки. В данном случае рост пленки может продолжаться месяцы и даже годы, а толщина образующейся пленки будет существенно возрастать. Установлено, что в сухом воздухе окисление идет по обратному логарифмическому закону. Во влажном воздухе в начале процесса алюминий окисляется по прямому логарифмическому закону, а через 10 часов – по обратному. В процессе роста пленки наблюдалось изменение её электрических свойств, что, по-видимому, можно объяснить изменением структуры. Эти результаты хорошо совпадают с данными, полученными Хартом [7], который изучал кинетику окисления монокристалла алюминия при низких температурах в атмосфере сухого кислорода и в кислороде, насыщенном на 80 % парами воды.

Измерения, проведенные при более высоких температурах, показали, что до 300 °С толщина пленки на алюминии не превышала 20 нм, тогда как при 500–600 °С толщина пленки достигала примерно 200 нм. Затем процесс окисления практически прекращался. Установлено, что в интервале 350–450 °С реакция окисления алюминия в сухом воздухе отвечает параболическому закону, а в интервале 500–600 °С – линейному. Данные эксперимента не противоречат результатам, полученным при окислении алюминия в интервале температур 300–550 °С в атмосфере чистого кислорода [7, 8].

Структуру оксидной пленки, образовавшейся на алюминии при окислении его на воздухе, исследовали рентгенографически. Можно предположить, что оксидные слои на алюминии аморфны при комнатной температуре. При более высоких температурах (в интервале 400–750 °С) появляется  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  с кубической структурой.

Оксидные пленки на алюминии состоят из двух слоев. Внутренний слой, прилегающий к металлу, компактен, и его толщина зависит в основном от температуры. При температурах окружающей среды толщина этого слоя невелика. Внешний слой, наоборот, порист, и его толщина зависит от продолжительности реакции и от влажности окружающей атмосферы. 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 пленок, ухудшающих внешний вид поверхности некоторых алюминиевых сплавов.

Таким образом, оксидирование алюминия не только повышает его коррозионную стойкость, но и увеличивает твердость и износостойкость, жаростойкость, теплостойкость, придает различные электрические свойства (электроизоляционные и электропроводные), а также улучшает внешний вид. Оксидный слой на оксидированном алюминии имеет микропористую структуру и вследствие этого обладает высокой адсорбционной способностью, что повышает адгезию лакокрасочных покрытий к поверхности деталей.

#### Библиографический список

1. Мондельфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов / под ред. Ф.И. Квасова, Г.Б. Строганова, И.Н. Фридляндера. М.: Металлургия, 1979. 640 с.
2. Кузьмин М.П. Разработка сравнительного метода оценки устойчивости интерметаллидов в алюминии и его сплавах: сб. докладов. Екатеринбург, 2013. С. 44–46.
3. Кузьмин М.П. Предотвращение усадочных дефектов при литье малогабаритных чушек алюминия и его сплавов // Металлургические процессы и оборудование. 2013. № 3 (33). С. 12–19.
4. 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.
5. Ситникова В.Г., Кузьмина М.Ю. Возможности химического оксидирования алюминия // Переработка природного и техногенного сырья: сборник науч. трудов студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых Института высоких технологий. Иркутск: Изд-во ИРНТУ, 2018. С. 86–90.
6. 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 Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием (г. Иркутск, апрель 2019 г.). Иркутск, 2019. С. 31–33.
7. Окисление металлов: в 2 т. / под. ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия, 1969. Т. 2. 444 с.

8. 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.

**Сведения об авторах / Information about Authors**

**Ситникова Владлена Геннадьевна,**

магистрант гр. МЦм–17–1,  
Институт высоких технологий,  
Иркутский национальный исследовательский технический университет,  
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83, Российская Федерация,  
e-mail: stiven7@mail.ru

**Vladlena G. Sitnikova,**

Undergraduate,  
Institute of High Technologies,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation,  
e-mail: stiven7@mail.ru

**Кузьмина Марина Юрьевна,**

кандидат химических наук,  
доцент кафедры металлургии цветных металлов,  
Институт высоких технологий,  
Иркутский национальный исследовательский технический 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 Metals Metallurgy,  
Institute of High Technologies,  
Irkutsk National Research Technical University,  
83 Lermontov Str., Irkutsk, 664074, Russian Federation,  
e-mail: Kuzmina.my@yandex.ru