МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»

Кафедра энергоресурсосберегающих процессов
в химической и нефтегазовой технологиях

Составитель
Е. Ю. Старикова

АНОДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ

Методические указания к лабораторной работе № 12
по дисциплинам «Конструкционные материалы
в химической технологии», «Защита металлов от коррозии»

Рекомендовано учебно-методическими комиссиями направлений
подготовки 18.03.01 Химическая технология, 18.03.02 Энерго-
и ресурсосберегающие процессы в химической технологии,
нефтехимии и биотехнологии
в качестве электронного издания
для использования в образовательном процессе

Кемерово 2019

Рецензент
Михайлов Г. С. – доцент кафедры энергоресурсосберегающих процессов в химической и нефтегазовой технологиях.

Старикова Елена Юрьевна.
Анодирование алюминия: методические указания к лабораторной работе № 12 [Электронный ресурс] для обучающихся направления подготовки 18.03.01 Химическая технология по дисциплине «Конструкционные материалы в химической технологии», направления подготовки 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии по дисциплине «Защита металлов от коррозии» всех форм обучения / сост.: Е. Ю. Старикова; КузГТУ. – Электрон. дан. – Кемерово, 2019. – Систем. требования: Pentium IV; ОЗУ 4 Гб; Windows 7.

Составлены с целью оказания методической помощи при выполнении лабораторной работы по дисциплинам «Конструкционные материалы в химической технологии», «Защита металлов от коррозии». Содержат теоретические положения, методику выполнения работы и контрольные вопросы. Приведен список рекомендуемой литературы.

© КузГТУ, 2019
© Старикова Е. Ю.,
составление, 2019

1. Цель работы

Цель работы – получение оксидной пленки на алюминии путем анодного окисления и испытание ее защитных свойств.

2. Теоретические положения

Алюминий и его сплавы вследствие хороших конструкционных свойств и достаточно высокой коррозионной стойкости нашли широкое применение в технике, особенно в авиации. Коррозионная стойкость алюминия определяется защитными свойствами окисной пленки Al_2O_3, которая легко возникает на его поверхности в атмосфере или в растворах, содержащих кислород или другие окислители. В обычных атмосферных условиях толщина возникающей пленки не превышает 0,005÷0,02 мкм.

Для повышения сопротивления алюминия коррозии оксидную пленку на нем искусственно утолщают путем анодирования. Анодирование – это процесс электрохимического наращивания оксидной пленки путем анодного окисления. Анодирование дает возможность получить на алюминии пленку толщиной порядка 5÷20 мкм, а в специальных случаях – до 100÷200 мкм.

Пленка окиси алюминия при анодном окислении образуется в результате протекания анодной реакции

$$2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ + 6\bar{e}.$$

Одновременно с этим протекает химическая реакция частичного растворения пленки в серной кислоте

$$Al_2O_3 + 6H^+ = 2Al^{+3} + 3\,H_2O.$$

Оксидная пленка состоит из двух слоев: плотного барьерного слоя толщиной 0,01–0,1 мкм, расположенного непосредственно на поверхности металла, и внешнего пористого слоя.

Анодные окисные пленки на алюминии обладают высокой адсорбционной способностью. Это свойство широко используется для увеличения защитных свойств пленок путем искусственного наполнения их пассивирующими веществами.

С увеличением количества примесей в металле, повышением температуры электролитов и плотности анодного тока увеличивается нерегулярность микроструктуры оксидных покрытий.

На сплавах с большим содержанием легирующих добавок нельзя получить прозрачные, толстые и малопористые покрытия.

Свойства и толщина анодно-оксидных покрытий определяются составом алюминиевого сплава, степенью его однородности, составом электролита, режимом анодирования, дополнительной обработкой покрытия (наполнением, окрашиванием, пропиткой и т. д.).

Если оксидную пленку дополнительно обработать в горячей воде или растворах хроматов (процесс наполнения пленки), то ее защитные свойства заметно возрастают в результате образования в ее порах гидратированного окисла алюминия (имеющего больший объем, чем Al_2O_3). При обработке оксида в водном растворе бихромата калия поры закрываются также в результате возникновения оксихромата алюминия $(AlO)_2 \cdot CrO_4$ или оксибихромата алюминия $(AlO)HCrO_4$, оказывающих пассивирующее действие на алюминий и, таким образом, дополнительно повышающих защитные свойства анодных окисных пленок.

Для придания изделиям красивого внешнего вида их часто после анодирования пропитывают в водных растворах красителей.

Помимо серной кислоты, анодирование алюминия можно вести в растворах хромовой и щавелевой кислот и в других растворах. Однако практика показала, что для этих целей наиболее эффективен раствор серной кислоты концентрацией 8÷35% (масс.). Анодированием алюминия в серной кислоте можно получить пленку Al_2O_3 с более высокими защитными свойствами при меньшей продолжительности процесса и меньшем расходе электроэнергии, чем анодированием в хромовой кислоте. Кроме того, процесс анодирования в серной кислоте менее вреден для обслуживающего персонала, по сравнению с анодированием в хромовой кислоте.

Покрытия, полученные в этом электролите на алюминии и ряде его сплавов, являются прозрачными или полупрозрачными, достаточно пористыми, обладают хорошими защитными свойствами, имеют твердость корунда, жаростойкость до 2000 °С и не отслаиваются от металла. Они легко окрашиваются органическими красителями и электролитическим способом в растворах со-

лей металлов, хорошо сохраняя при этом фактуру металла и чистоту цвета красителя.

При повышении температуры электролита от 20 до 50 °С толщина покрытия уменьшается более чем в 10 раз. С понижением температуры и концентрации электролита оксидное покрытие становится менее пористым и более твердым. Катодами в ваннах анодирования обычно служат свинец или коррозионностойкая сталь 12Х18Н10Т.

Примеси хлоридов, меди и алюминия в электролите приводят к ухудшению качества покрытия.

Наиболее оптимальные параметры процесса анодирования в растворе серной кислоты: температура раствора от –5 °С до +5 °С, плотность тока 1,5 А/дм^2, напряжение – 16 В.

3. Методика и порядок проведения работы

Исследуют влияние продолжительности анодирования, концентрации и температуры раствора, плотности тока на свойства полученной оксидной пленки.

а. Получение оксидной пленки

Собирают установку для анодирования по схеме, изображенной на рисунке.

Термостат 1 заполняют до половины снегом (льдом) или холодной водой. В стеклянный стакан 3 наливают электролит для анодирования алюминия (0,8 л) и ставят стакан в термостат.

Алюминиевые образцы зачищают наждачной бумагой (крупной, затем мелкой), промывают горячей водой с кальцинированной содой, затем ополаскивают холодной водой, просушивают в сушильном шкафу. Измеряют размеры образцов, обезжиривают их ацетоном. Один из подготовленных образцов закрепляют в анодной клемме. В две другие клеммы (катодные) закрепляют свинцовые катоды 6. Крышкой 2 с закрепленными катодами и анодом осторожно закрывают термостат.

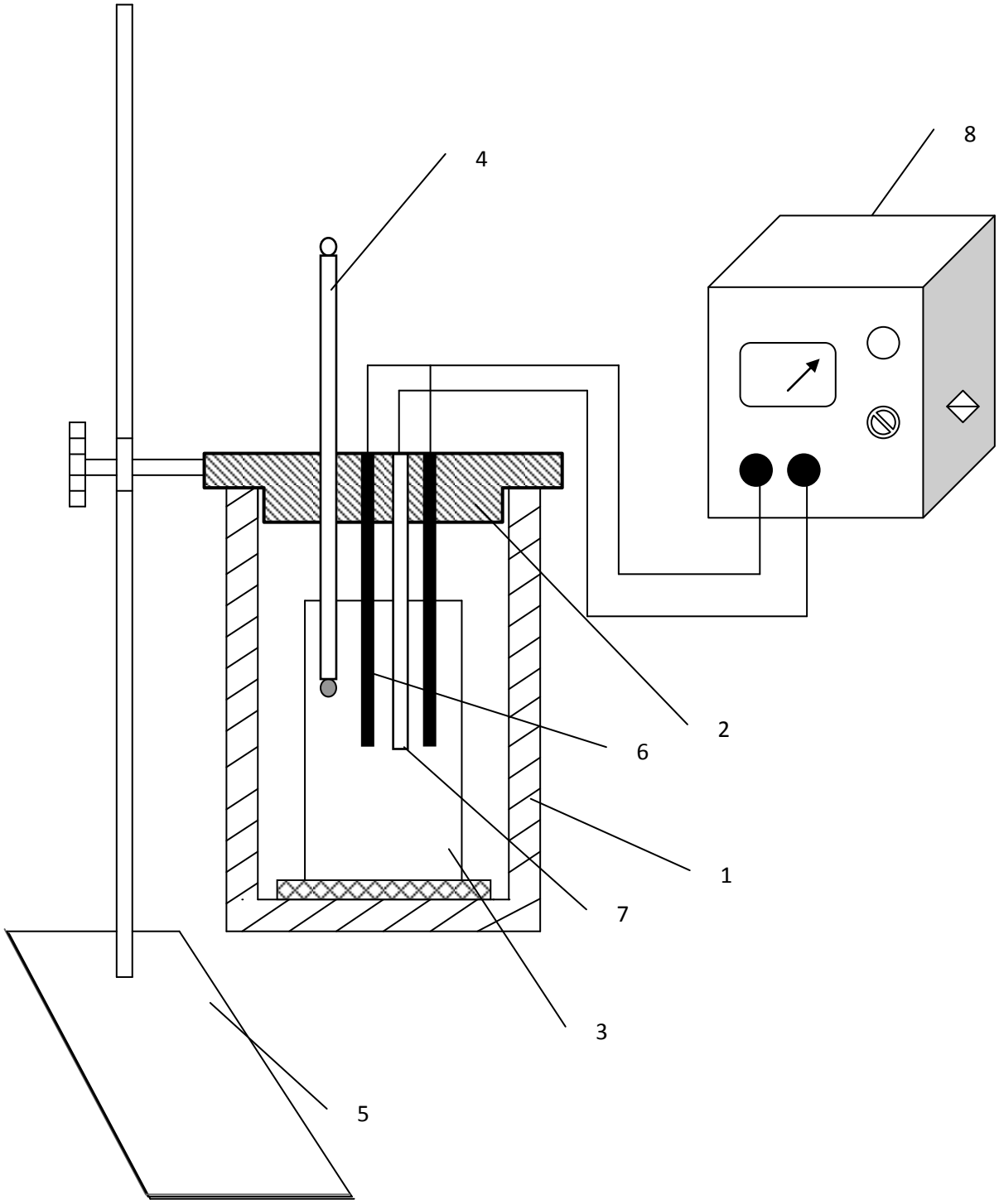

Схема установки для анодирования алюминия:
1 – термостат; 2 – крышка термостата; 3 – стеклянный стакан с раствором электролита; 4 – термометр; 5 – штатив; 6 – свинцовые катоды; 7 – алюминиевый образец; 8 – источник постоянного тока

Подключают источник питания 8 и устанавливают переключатель напряжения в заданное положение. При проведении

опыта замеряют температуру электролита с помощью термометра 4 и силу тока с помощью амперметра на источнике питания.

По истечении заданного времени выключают ток, осторожно поднимают крышку с электродами и закрепляют ее на штативе 5, отсоединяют алюминиевый образец (анод) 7, промывают холодной водой, сушат фильтровальной бумагой и в сушильном шкафу при температуре 100÷120°С. Аналогично проводят оксидирование 2, 3, 4 и 5 алюминиевых образцов в течение, соответственно, 10, 15, 20 и 30 мин. Подобным же образом анодируют следующую партию из пяти образцов, изменяя, по заданию преподавателя, концентрацию электролита, его температуру или силу тока. Измеряют размеры полученных покрытий.

б. Уплотнение (наполнение) оксидной пленки

Один алюминиевый образец после десятиминутного анодирования помещают на стеклянный крючок, погружают в стакан с горячим раствором (92÷98 °С) бихромата калия и выдерживают в нем при этой температуре 15 мин. После этого образец извлекают из стакана, тщательно промывают холодной водой, сушат фильтровальной бумагой и в сушильном шкафу.

в. Определение защитных свойств оксидной пленки

Защитные свойства оксидной пленки на алюминии можно приближенно оценить по времени, по прошествии которого нанесенная на поверхность пленки капля раствора, состоящего из 3 г $K_2Cr_2O_7$, 25 мл HCl и 75 мл H_2O, зеленеет. Переход оранжевой окраски капли в зеленую наступает в результате восстановления алюминием шестивалентного хрома до трехвалентного после растворения пленки Al_2O_3. Процесс растворения пленки и изменения цвета индикатора протекает в две стадии по реакциям

$$Al_2O_3 + 6\,HCl = 2\,AlCl_3 + 3\,H_2O$$

$$2\,Al + K_2Cr_2O_7 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + K_2CrO_4.$$

Защитные свойства оксидной пленки определяют на одной стороне образца по диагонали в трех точках, на которые из капельницы наносят три капли раствора и по часам отмечают время, через которое край капли раствора начинает зеленеть.

Защитные свойства оксидной пленки считают достаточными, если время, после которого наступает позеленение капли, составляет не менее 5 минут при температуре испытания 18÷21°С, не менее 3,5 мин при 22÷26 °С и не менее 2,5 мин при 27÷32 °С.

4. Обработка опытных данных

Результаты экспериментальных исследований заносят в таблицу.

На основании полученных данных строят графики зависимости защитных свойств пленки Al_2O_3 от времени анодирования, концентрации раствора электролита, плотности тока и температуры раствора.

Номер образца	Состав электролита	Поверхность покрытия, $дм^2$	Сила тока, А	Плотность тока, $А/см^2$	Температура электролита, °С	Время анодирования, мин	Время капельной пробы, мин				Оценка защитных свойств
							Верхний участок	Средний участок	Нижний участок	Среднее значение	

В выводах необходимо объяснить причину повышения защитных свойств пленки после ее уплотнения, а также дать анализ полученных графиков.

5. Правила безопасной работы

1. Проводить эксперимент обязательно в халате.
2. Сливать раствор для анодирования из стакана по окончании опыта обязательно в соответствующую склянку.
3. При попадании на руки раствора кислоты необходимо тщательно промыть их большим количеством проточной воды.
4. При попадании кислот на одежду и окружающие предметы – тщательно промывают водой.

5. Вынутый из клеммы анод необходимо сразу поместить в подготовленный стакан с водой, а затем тщательно промыть проточной водой.

6. Требования к отчету

Отчет оформляется на листах формата А4 (297×210 мм) с рамками и штампами и должен содержать:

– титульный лист установленного образца;

– цель работы и кратко изложенные теоретические положения;

– таблицу с результатами эксперимента;

– необходимые графики;

– анализ результатов эксперимента и выводы по работе.

7. Контрольные вопросы

1. С какой целью наносят на поверхность алюминиевых изделий анодно-оксидные покрытия?

2. В результате протекания какой химической реакции образуется на поверхности алюминия окисная пленка?

3. От чего зависят свойства и толщина анодно-оксидных покрытий?

4. Как устроена лабораторная установка для анодирования алюминия?

5. С какой целью и каким образом проводится уплотнение анодно-оксидной пленки?

Список рекомендуемой литературы

1. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – 2-е изд. – Москва: Физматлит, 2006. – 376 с.

2. Томашов, Н. Д. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н. Д. Томашов, Н. П. Жук, В. А. Титов. – Москва: Металлургия, 1971. – 280 с.

3. Аверьянов, Е. В. Справочник по анодированию / Е. В. Аверьянов. – Москва: Металлургия, 1988. – 351 с.

4. Грилихес, С. Я. Электролитические и химические покрытия: Теория и практика / С. Я. Грилихес, К. И. Тихонов. – Ленинград: Химия, 1990. – 288 с.

5. Гальванотехника: справочник. – Москва: Металлургия, 1987. – 735 с.

6. Ангал, Р. Коррозия и защита от коррозии / Р. Ангал. – Москва: Интеллект, 2013. – 343 с.