

**Ю.А. КУЗЕНКОВ**, канд. хим. наук, ИФХЭ РАН, г. Москва, Россия

## **ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ ИФХАНАЛ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ Д16**

Вивчено формування і захисні властивості конверсійних покриттів на алюмінієвому сплаві Д16 в лужних конверсійних розчинах ИФХАНАЛ. Показано, що наповнення покриттів, отриманих в розробленому бесхроматном конверсійному складі, в розчинах інгібіторів корозії різко підвищує їх захисну здатність в хлоридвмісних середовищах. Результати корозійних випробувань свідчать, що такі покриття не поступаються за захисними властивостями стандартним хроматним покриттям.

Изучено формирование и защитные свойства конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве Д16 в щелочных конверсионных растворах ИФХАНАЛ. Показано, что наполнение покрытий, полученных в разработанном бесхроматном конверсионном составе, в растворах ингибиторов коррозии резко повышается их защитные способность в хлоридсодержащих средах. Результаты коррозионных испытаний свидетельствуют, что такие покрытия не уступают по защитным свойствам стандартным хроматным покрытиям.

The kinetic formations of conversion coatings on D16 aluminum alloys (Russian analogue A2024 alloy) in alkaline converting formulations IFHANAL and their protective properties in chloride solutions by corrosion and electrochemical methods are investigated. The filling of the obtained conversion coatings in corrosion inhibitor solutions increases their protective properties up to level of chromate coatings. The various corrosion tests have shown high corrosion resistance new developed chromateless coatings.

Для защиты от коррозии алюминиевых сплавов широко используют конверсионные покрытия (КП). Ранее КП получали химическим оксидированием сплавов в растворах хроматов, но в настоящее время применение хроматных конвертирующих составов (КС) ограничено из-за их высокой токсичности. В качестве замены хроматных предложено использовать щелочные КС, содержащие различные модификаторы [1 – 3]. Однако, проблема разработки бесхроматного состава для медьсодержащих алюминиевых сплавов остаётся актуальной.

Исследования бесхроматных КП на алюмомагниевого сплавах [4, 5], медьсодержащих алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Cu [6, 7] и сплаве В95 [8] привели к разработке раствора ИФХАНАЛ-3. В настоящей работе исследована возможность получения защитных КП на медьсодержащем алюминиевом сплаве Д16 при его оксидировании в растворе ИФХАНАЛ-3.

**Методика эксперимента.** КП получали на пластинах размером  $20 \times 50$  мм из алюминиевого сплава Д16Т. Предварительно подготовленные образцы погружали в различные КС при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  на 50 мин. Наполнение КП проводили в растворах ингибиторов коррозии при  $96 \div 98\text{ }^\circ\text{C}$ . Анодные поляризационные кривые образцов сплава с КП (рабочая поверхность  $0,5\text{ см}^2$ ) снимали в боратном буферном растворе ( $\text{pH} = 7,36$ ), содержащем  $0,01$  моль/л NaCl в стандартной термостатированной электрохимической ячейке при  $t = 20 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ . Вспомогательным электродом служил пирографит.

Поляризацию электродов ( $1\text{ мВ/с}$ ) обычно начинали с потенциала свободной коррозии ( $E_k$ ) спустя  $20 \div 30$  мин. экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 сут.) проводили при следующих условиях – 8 ч образцы находились в камере при  $100\%$  относительной влажности и  $t = 40\text{ }^\circ\text{C}$ , а последующие 16 ч при комнатной температуре в условиях конденсации влаги.

Состав КП на поверхности сплава изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (САМЕВАХ).

**Экспериментальные данные и их обсуждение.** После 50 мин оксидирования в щелочном растворе ИФХАНАЛ-3 на исследуемых образцах сплава Д16 сформировались хорошо сцепленные с подложкой КП серого цвета, толщиной  $3,3\text{ мкм}$ . Потенциал коррозии за первые 5 мин. оксидирования смещается в положительную сторону на  $0,2\text{ В}$ , а затем, в последующие 45 мин., стабилизируется в пределах  $-1,0 \div -0,95\text{ В}$ . Такие высокие значения потенциала коррозии в процессе оксидирования в ИФХАНАЛ-3 сплава Д16 обусловлены наличием в нем медьсодержащих фаз, определяющих его коррозионное поведение как в нейтральных [9], так и в щелочных [6] средах.

Расчётное соотношение соотношения массы, пошедшей на образование КП, к общей растворённой массе образца составило  $24\%$ . Относительно большие значения этого соотношения для сплава Д16, по сравнению с магнийсодержащими сплавами [2], обусловлено значительной долей оксигидроксидов меди в составе гетерооксидной структуры КП, что показано ранее [6, 7] при оксидировании этого сплава в щелочных молибдатсодержащих растворах.

Результаты электрохимических исследований показали, что потенциалы локальной анодной активации исследуемых КП ( $E_{пр}$ ), полученных в растворе

ИФХАНАЛ-3, в хлоридсодержащем боратном буфере были ниже по сравнению с таковыми для хроматных покрытий (рис. 1).

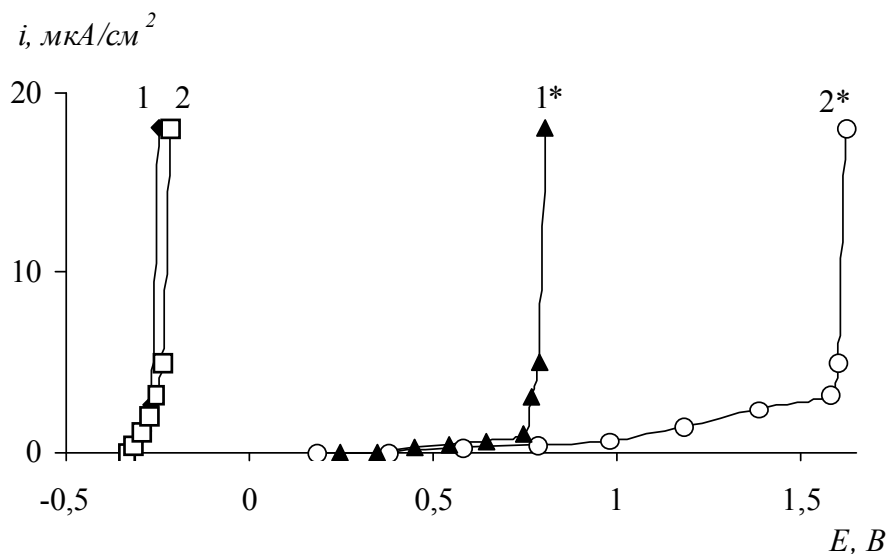


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на медьсодержащем алюминиевом сплаве Д16 с КП, полученными в растворе ИФХАНАЛ-3 (1) и в модифицированном растворе ИФХАНАЛ-3 (2) с наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА (1\*, 2\*)

Однако наполнение таких оксидных плёнок в растворе ингибитора ИФХАН-25 с добавлением бензотриазола (БТА) приводит к значительному сдвигу  $E_{пр}$  в положительную сторону. Следует отметить, что наполненные ингибитором ИФХАН-25 КП превосходили по величине  $E_{пр}$  хроматные покрытия.

По данным рентгеноспектрального микроанализа КП на сплаве Д16 характеризуются сложной гетерооксидной структурой (рис. 2).

Неравномерная гидратация разнородных оксидов, высокое содержание оксидов меди и общая дефектность покрытия не способствуют эффективно-му наполнению такой оксидной плёнки, что существенно влияет на её коррозионную стойкость. Снизить влияние, входящих в состав покрытия оксидов, возможно путем связывания образующихся при растворении сплава разнообразных катионов в растворимые комплексные соединения. Действительно, введение в состав КС такого комплексообразующего агента приводит к существенной модификации состава получаемых оксидных плёнок, при сохранении их толщины (рис. 2).

Значительное снижение содержания оксидов в покрытии, полученного в растворе ИФХАНАЛ-3 с добавлением комплексоната, особенно двукратное уменьшение концентрации оксидов меди, положительно влияет на его на-

полнение в растворе ингибиторов коррозии (рис. 1). Область пассивного состояния для такой оксидной плёнки увеличивается с 0,5 до 1,4 В, а  $E_{пр}$  сдвигается в положительную сторону на 0,8 В по сравнению с покрытием, полученным в не модифицированном КС.

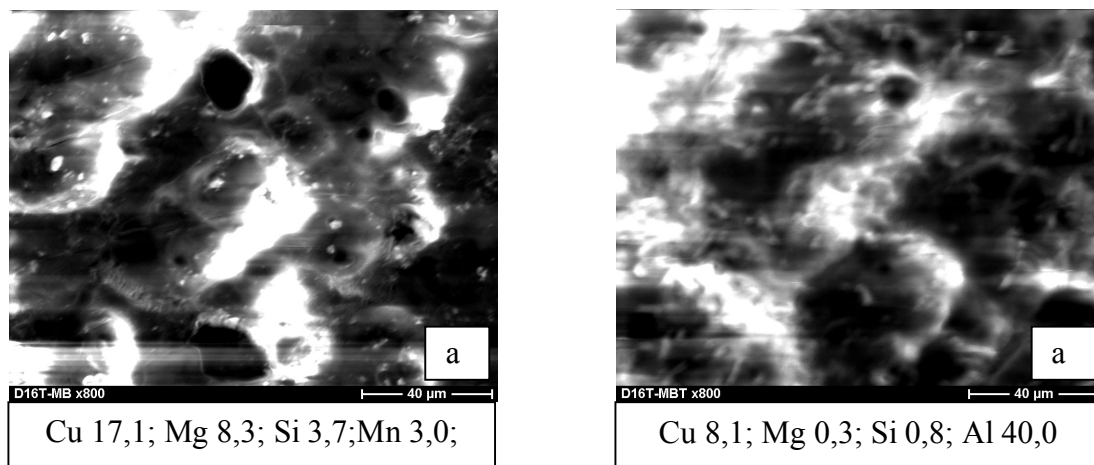


Рис. 2. Микрофотографии поверхности КП на сплаве Д16, полученном в не модифицированном (а) и модифицированном растворе (б) ИФХАНАЛ-3. Элементный состав покрытия приведен в %масс.

Коррозионные испытания КП на сплаве Д16, которые проводили в камере влажности Г4, показали, что на покрытии, полученном в КС без добавления комплексоната питтинги появились на 9 день испытания. Покрытия, полученные в модифицированном составе ИФХАНАЛ-3, обладают большей коррозионной стойкостью. Первые коррозионные поражения на таких КП обнаружены только на 15 сутки испытаний.

#### **Выводы:**

1. Сочетание химического оксидирования медьсодержащего алюминиевого сплава Д16 в конвертирующем растворе ИФХАНАЛ-3 с последующим наполнением образующихся конверсионных покрытий в растворе ингибитора ИФХАН-25 повышает их защитные свойства.

2. Введение в состав КС комплексобразующего агента модифицирует покрытие, полученное на сплаве Д16, что существенно повышает эффективность его наполнения в растворе ингибитора ИФХАН-25.

**Список литературы:** 1. Олейник С.В., Малыгина Е.М., Зимина Ю.М. // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 2. – С. 29. 2. Олейник С. В., Зимина Ю.М. // Коррозия: материалы и защита. – 2008. – № 10. – С.35 – 40. 3. Yu.M. Zimina, S.V. Oleyunik // Eurocorr-2009: the European corrosion congress – Nice, France, 2009; CD with full text of paper. – P. 7890. 4. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В.,

Хаустов А. В. // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 352 **5.** Олейник С.В., Малыгина Е.М. // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 11. – С. 38. **6.** Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Кузенков Ю.А., Макарычев Ю.Б. // Коррозия: материалы и защита. – 2007. – № 3. – С. 28. **7.** Кузенков Ю.А., Олейник С.В. // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 11. – С. 38. **8.** Кузенков Ю.А., Олейник С.В., Трубецкая Л.Ф. // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 4. – С. 36. **9.** Сияевский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Сияевский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.

Поступила в редколлегию 15.05.10

УДК 620.197

**Ю.М. ЗИМИНА**, ИФХЭ РАН, г. Москва, Россия

## **ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ**

В даний час застосування хроматних конверсійних електролітів обмежена через їх високу токсичність. У якості заміни хроматних розчинів пропонується використовувати лужні розчини, що містять різні модифікатори. В роботі розроблено універсальний розчин для оксидування, бесхроматний розчин ИФХАНАЛ-3, який дозволяє отримувати на магнійвмісних сплавах захисні конверсійні покриття. Електрохімічні дослідження у хлоридних середовищах показали, що комбінація оксидування сплавів у розчині ИФХАНАЛ-3 з наступним наповненням покривів в гарячій воді, інгібованому ИФХАН-25 дозволяє отримати покриття, що не уступає хроматному. Результати корозійних випробувань в 3 %-вому розчині хлориду натрію і камерах вологості соленого туману показали, що покриття, отримані в ИФХАНАЛ-3 не поступаються хроматним покриттям у своїх захисних властивостях.

В настоящее время использование хроматных конверсионных электролитов ограничено из-за их высокой токсичности. В качестве замены хроматным растворам предлагается использовать щелочные растворы для оксидирования, бесхроматный раствор ИФХАНАЛ-3, который позволяет получать на магнийсодержащих сплавах защитные конверсионные покрытия. Электрохимические исследования в хлоридных средах показали, что комбинация оксидирования сплавов в растворе ИФХАНАЛ-3 с последующим наполнением покрытий в горячей воде ингибированной ИФХАН-25 позволяет получать покрытия не уступающие хроматному. Результаты коррозионных исследований в 3 %-ном растворе хлорида натрия и камерах влажности соленого тумана показали, что покрытия, полученные в ИФХАНАЛ-3, не уступают хроматным покрытиям в своих защитных свойствах.

Currently application of the chromate converting formulation (CF) is limited because of their high toxicity. As replacement of chromate solutions it is offered to use the alkaline solutions containing various modifiers. The multipurpose solution for oxidation has been designed. The chromateless IFHANAL-3 solution allows to receive on magnesium-containing alloys the protective conversion coatings (CC). Elec-