

УДК 620.197; 544.6.018.23

А.В. Кешин, асп.; А.А. Черник, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Рассматриваемые, в данной работе, покрытия формировались на алюминиевом деформируемом сплаве марки АД31, в сернокислых электролитах анодирования с добавками парамолибдата аммония и метаванадата аммония. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме при анодной плотности тока 1 А/дм^2 , напряжение в ходе протекания процесса изменялось в интервале 12-17 В, продолжительность составляла 1 час. Полученные таким образом покрытия помещались в 0,03 М раствор хлорида натрия, выступающий в качестве коррозионной среды и выдерживались в ней в течении 150 часов. Оценка защитных свойств проводилась с применением импедансной спектроскопии и метода электрохимической частотной модуляции.

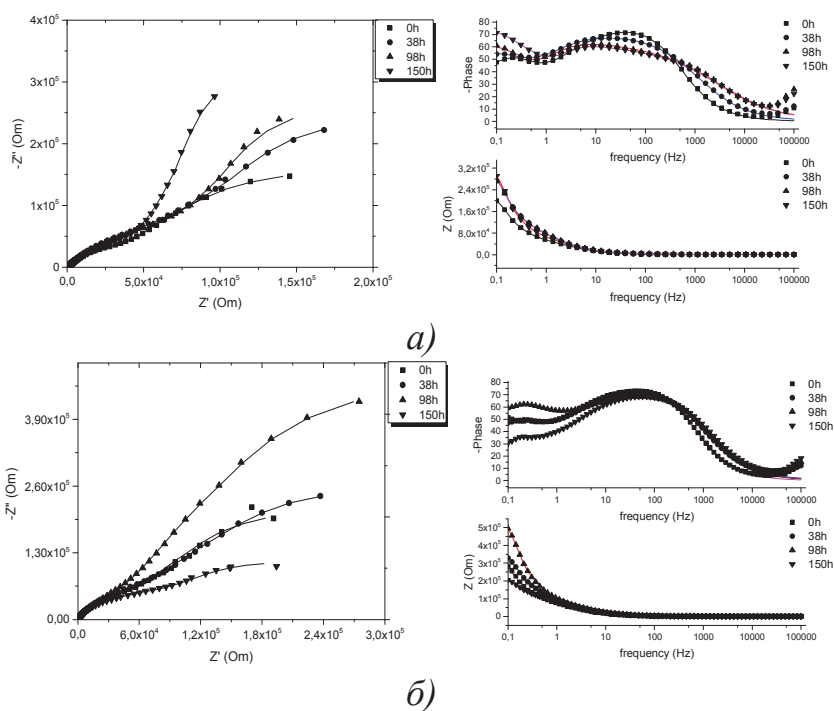


Рисунок 1 – Результаты электрохимической импедансной спектроскопии, полученные в 0,03М растворе NaCl для АОП сформированного в сернокислом электролите, содержащем:
а) 0,017М – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; б) 0,01М – NH_4VO_3

Проведя анализ полученных данных представленных на рисунке 1, для покрытий, содержащих 2,03 масс. % Мо, видна тенденция роста

амплитуды импеданса по мере протекания коррозии, а также рост общего поверхностного сопротивления, так оно составляет $2,0755 \times 10^5$, $2,8872 \times 10^5$, $2,8978 \times 10^5$ и $3,1 \times 10^5$ Ом/см², соответственно для каждого рассмотренного временного интервала. Помимо роста сопротивлений, показанных на диаграммах Найквиста и Боде, по результатам EFM-исследования выявлено, что молибденсодержащие покрытия обладают способностью к самопассивации, сопровождающейся капсуляцией пор, анодного оксида. Данный процесс сопровождается изменением значений скорости коррозии и поляризационного сопротивления. Так в интервале 0-38 часов скорости коррозии составляют $0,00031761 - 0,00026979$ мм/год и поляризационное сопротивление $1,0548 \times 10^5 - 1,3671 \times 10^5$ Ом. По окончании 98 часов исследования наблюдается резкий рост скорости коррозии до $0,001387$ мм/год, вызванный открытием пор и возникновением локальных очагов разрушения покрытия, далее по мере нахождения в коррозионной среде этот процесс замедляется и на 150-й час исследования, скорость коррозии составляет $0,0023531$ мм в год. Несмотря на протекание коррозии в порах, поляризационное сопротивление изменяется незначительно, в интервале $1,5235 \times 10^5 - 1,2495 \times 10^5$ Ом/см².

Диаграммы Найквиста для покрытия, содержащего 0,11 масс. % V показывают, что по мере увеличения времени выдержки в коррозионной среде происходит снижение амплитуды спектра характерная для растворения внешнего защитного покрытия. Анализ диаграмм Боде показал, что в ходе коррозионного испытания в течении 150 часов наблюдается постепенный рост сопротивления в интервале 0-98 часов исследования от $2,95 \times 10^5$ Ом/см² до $5,23 \times 10^5$ Ом/см² с последующим падением до $2,19 \times 10^5$ Ом/см² при 150 часах испытания. Данное снижение сопротивление обусловлено пробоем защитной оксидной пленки в порах. Так полученные значения поляризационного сопротивления в интервале 0-98 часов составляли $1,289 \times 10^5$, $1,6737 \times 10^5$ и $2,974 \times 10^5$ Ом при скоростях коррозии $0,00031787$, $0,00053638$ и $0,0018629$ мм/год, в интервале 98-150 часов, данные численные значения составляют $0,0018629 - 0,00070791$ мм/год и $2,974 \times 10^5 - 1,479 \times 10^5$ Ом. Как видно, в интервале около 98 часов исследования отчетливо виден рост скорости коррозии и поляризационного сопротивления, сопровождающийся, увеличением амплитуды годографа импедансного спектра, что вероятнее всего связано с протеканием процесса окисления алюминия соединениями ванадия, находящимися в составе анодно-оксидной пленки.