

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 621.794.61+621.794.5

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ
АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ АД31

© 2021 г. М. А. Осипенко^{1,*}, Д. С. Харитонов^{2,**}, И. В. Макарова³,
В. И. Романовский⁴, И. И. Курило¹

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

²Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry of Polish Academy of Sciences,
30-239, Niezapominajek, 8, Krakow, Poland

³Lappeenranta University of Technology, FI-53850, Skinnarilankatu, 34, Lappeenranta, Finland

⁴Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: marikaosipenko@gmail.com

**e-mail: dmitry.kharitonov@ikifp.edu.pl

Поступила в редакцию 24.08.2020 г.

После доработки 10.12.2020 г.

Принята к публикации 12.01.2021 г.

Методами сканирующей электронной микроскопии, потенциодинамической поляризации, электрохимической импедансной спектроскопии, а также испытаниями в камере соляного тумана установлены зависимости защитных свойств анодно-оксидных покрытий на сплавах алюминия АД31, модифицированных нитратами магния, калия и некоторых 3d-элементов, от составов растворов уплотнения и параметров финишной обработки. Предложен механизм формирования модифицированных анодно-оксидных покрытий в процессе уплотнения и последующей термической обработки.

Ключевые слова: сплав АД31, анодирование, наполнение, нитраты металлов, термическая обработка

DOI: 10.31857/S0044185621030177

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия особое внимание уделяется разработке легких, долговечных металлических материалов, обладающих высокими механическими и антикоррозионными свойствами. По этим показателям сплавы алюминия обладают значительными преимуществами перед другими широко применяемыми в технике металлами, например, сплавами магния.

Естественный анодно-оксидный слой, образующийся на поверхности сплавов алюминия при контакте с влагой и воздухом, обеспечивает достаточно хорошую антикоррозионную защиту во многих слабоагрессивных средах [1]. Тем не менее, при их промышленном использовании достаточно часто необходима более надежная антикоррозионная защита. Для этих целей широко применяется электрохимическое наращивание анодно-оксидного покрытия (АОП) с необходимой структурой, толщиной и твердостью.

Толщина и структура АОП определяются параметрами процесса анодирования: типом элек-

тролита, величиной напряжения или плотности тока, температурой, наличием перемешивания и др. [2]. Наиболее распространено анодирование в растворах кислот, в результате которого образуется покрытие, состоящее из внутреннего беспористого и внешнего пористого слоев [3]. Увеличение толщины АОП происходит с сохранением пористости и требует последующей герметизации (уплотнения, финишной обработки) для увеличения коррозионной устойчивости [4].

Традиционно уплотнение АОП проводят в горячей дистиллированной воде или растворах соединений хрома(VI). Однако перспективным является применение электролитов, содержащих менее опасные соединения [5]. В настоящее время разработан ряд новых способов и электролитов уплотнения АОП. Наиболее часто в промышленности используют способ высокотемпературного уплотнения в растворах фторида никеля [6]. Чахбун, Рокка и др. [7] предложили химическое уплотнение пористого оксидного слоя смесью солей Zr(IV) и Cr(III), что позволило повысить коррозионную стойкость поверхности примерно в

300 раз по сравнению со стандартным гидротермическим уплотнением. Синвэнь Юй и Чуньянь Цао [8] показали эффективность использования для уплотнения АОП нитрата церия. В работе [9] была показана эффективность использования для уплотнения АОП перманганата калия.

Таким образом, практический интерес вызывает поиск экологически безопасных и экономически целесообразных растворов уплотнения для получения на алюминиевых сплавах модифицированных анодно-оксидных покрытий.

Целью данной работы являлось изучение влияния составов электролитов уплотнения и параметров финишной обработки на коррозионное поведение анодно-оксидных покрытий на сплаве алюминия АД31, модифицированных кальцием, магнием и некоторыми металлами 3d группы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования в данной работе был выбран сплав алюминия марки АД31 (АА6063). Анодирование проводили с использованием источника тока Элатек Б5-80 в течение 40 мин при комнатной температуре ($\approx 22^\circ\text{C}$) и плотности тока 1 А/дм^2 в серноокислом электролите, содержащем $2.0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, материал катодов — свинец. Перед проведением процесса образцы подготавливали в соответствии с ГОСТ 9.402–2004. Последующее уплотнение АОП проводили методом горизонтального погружения оксидированных образцов в рабочие растворы, содержащие одну из солей; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в количестве 0.2 моль/дм^3 . Температура растворов составляла $100 \pm 1^\circ\text{C}$, время уплотнения — 20 мин. После уплотнения образцы промывали в дистиллированной воде и сушили при помощи термовоздуходувки.

Финишную термическую обработку уплотненных образцов проводили в муфельной печи при температуре $300 \pm 1^\circ\text{C}$, время обжига — 30 мин.

Элементный состав и морфологию покрытий изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) с использованием микроскопа JEOL JSM–5610 LV, оснащенного системой химического микроанализа EDX JED-2201.

Оценку коррозионной стойкости полученных покрытий в 0.5 М растворе хлорида натрия проводили с использованием потенциостата/гальваностата PGSTAT 302N (Methrom Autolab), оснащенного модулем импеданса FRA32M. В исследованиях использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод в качестве электрода сравнения и платиновую сетку в качестве вспомогательного электрода. Потенциодинамические поляризацион-

ные кривые снимали в диапазоне потенциалов от -300 до $+300 \text{ мВ}$ от стационарного потенциала, скорость развертки потенциала составляла 1 мВ/с .

Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот 10^5 – 10^{-2} Гц с амплитудой колебаний тока 10 мВ . Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием ПО “ZView 3.2” и “Nova 2.1”.

Исследования полученных покрытий в камере соляного тумана S120is (ASCOTT) проводили в соответствии с ASTM B117–16. Испытанию подвергали одну сторону образца, обратную изолировали кремнийорганическим лаком КО-85. Испытания проводили в $5\% \text{ NaCl}$ в течение 510 ч при температуре $35 \pm 2^\circ\text{C}$. Для анализа состояния поверхности образцы периодически вынимали из камеры, промывали дистиллированной водой, сушили и фотографировали цифровой камерой Nikon D60.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе анодирования в растворе серной кислоты на поверхности сплава АД31 формировалось АОП серого цвета толщиной около 20 мкм . Микрофотографии поверхности полученных АОП, уплотненных в растворах $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ без и с последующей термической обработкой представлены на рис. 1 и рис. 2 соответственно.

Как видно из анализа микрофотографий, уплотнение АОП в растворах исследуемых нитратов приводит к формированию покрытий с большим количеством микровключений (рис. 1а–1д). Для всех покрытий характерна неоднородная структура, при этом на поверхности некоторых образцов присутствуют углубления и трещины.

Исследуемый сплав АД31 содержит в своем составе легирующие добавки в виде анодных и катодных интерметаллических частиц [9–12]. Селективное растворение данных частиц в процессе анодирования может оказывать существенное влияние на микроструктуру АОП. Различие химического состава алюминиевой матрицы и интерметаллических частиц сплава приводит к изменению морфологии пор, появлению дефектов и трещин, вызванных избыточными остаточными внутренними напряжениями в сформированном оксидном слое [12–14]. Необходимо отметить, что предварительная промывка слоя АОП дистиллированной водой приводит к тому, что на начальном этапе уплотнения температура в глубине пор меньше, чем у поверхности, что может способствовать возникновению механических напряжений и растрескиванию АОП [14–16].

Термическая обработка уплотненных АОП может приводить к кристаллизации аморфного

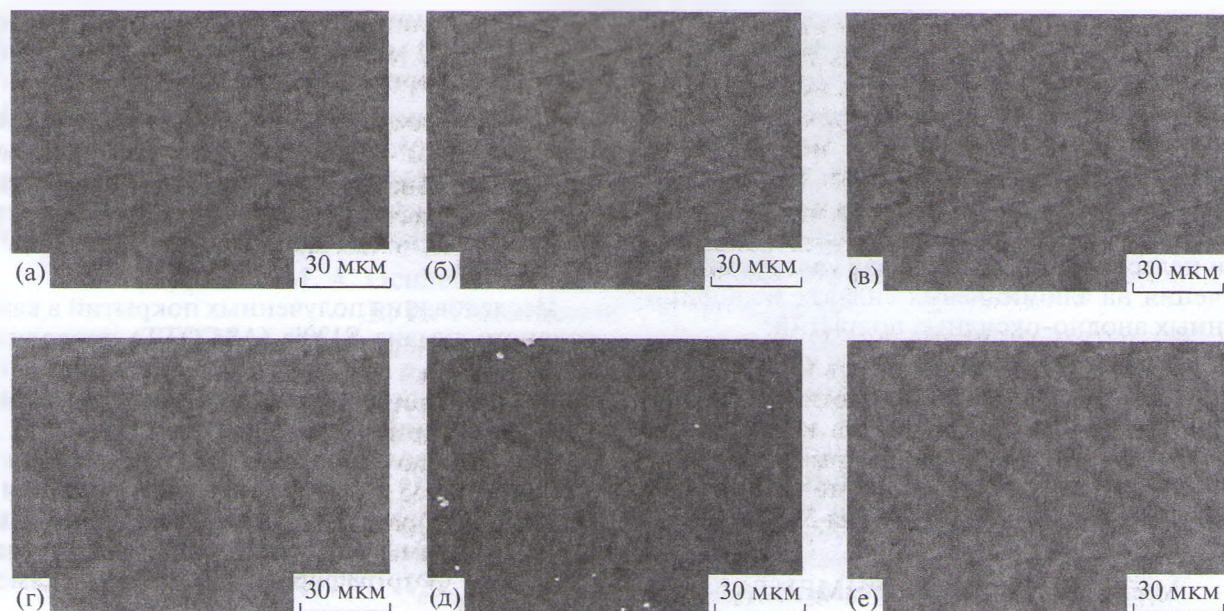


Рис. 1. Микрофотографии АОП, уплотненных в 0.2 М растворах: (а) $Mg(NO_3)_2$, (б) $Ca(NO_3)_2$, (в) $Zn(NO_3)_2$, (г) $Ni(NO_3)_2$, (д) $Co(NO_3)_2$, (е) $Cu(NO_3)_2$.

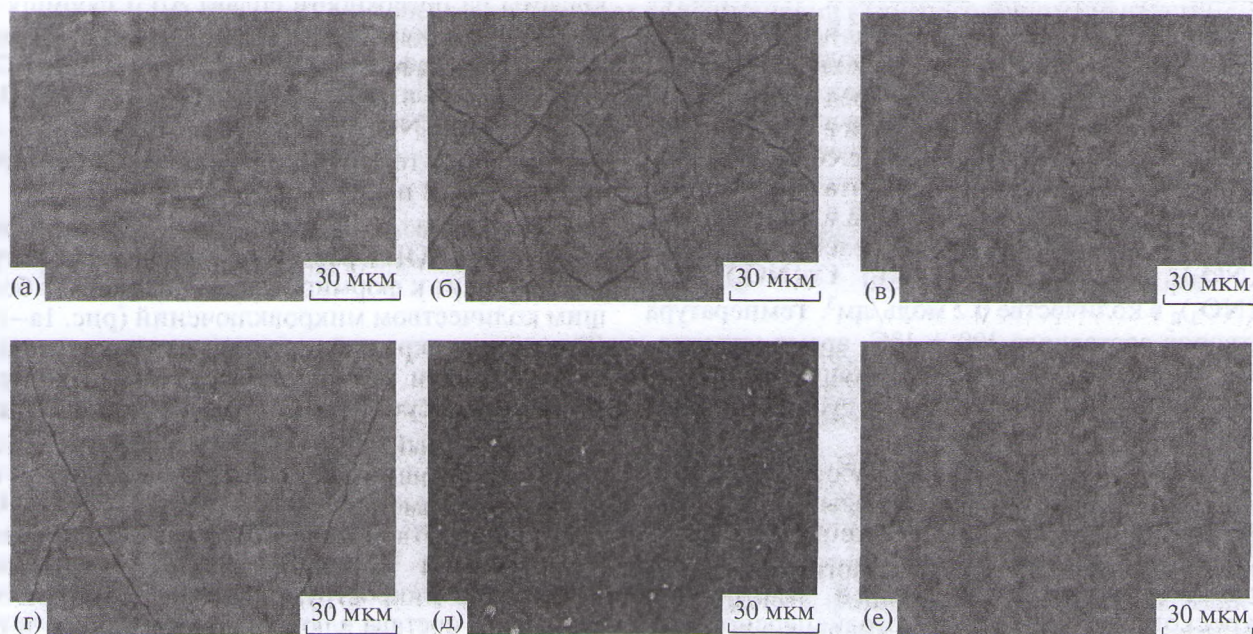


Рис. 2. Микрофотографии АОП, уплотненных в 0.2 М растворах: (а) $Mg(NO_3)_2$, (б) $Ca(NO_3)_2$, (в) $Zn(NO_3)_2$, (г) $Ni(NO_3)_2$, (д) $Co(NO_3)_2$, (е) $Cu(NO_3)_2$ после обжига в течение 30 мин при температуре $300^\circ C$.

оксидного слоя и модифицирующей добавки, оказывая значительное влияние на микроструктуру и защитные свойства сформированных покрытий. На микрофотографиях поверхности образцов после обжига при температуре $300^\circ C$ в течение 30 мин заметно увеличение общей неоднородности поверхности покрытий, появление локальных дефектов и увеличение количе-

ства микротрещин (рис. 2). Это, вероятно, объясняется увеличением хрупкости покрытия и его растрескиванием в процессе обжига [16, 17].

Анализ элементного состава модифицированных АОП методом EDX показал (табл. 1), что сформированные АОП преимущественно состоят из алюминия, кислорода и серы. Значительное содержание серы в структуре покрытия обуслов-

Таблица 1. Элементный состав поверхности сплава АД31 после анодирования и наполнения в растворах нитратов

Условия обработки	Элементный состав поверхности АОП, мас. %								
	Al	S	O	Mg	Ca	Zn	Ni	Co	Cu
Mg(NO ₃) ₂	63.3	10.4	26.0	0.3	—	—	—	—	—
Ca(NO ₃) ₂	66.2	11.5	21.9	—	0.4	—	—	—	—
Zn(NO ₃) ₂	52.5	15.7	18.4	—	—	13.4	—	—	—
Ni(NO ₃) ₂	58.6	18.2	15.0	—	—	—	8.2	—	—
Co(NO ₃) ₂	56.6	17.3	16.0	—	—	—	—	10.1	—
Cu(NO ₃) ₂	57.7	17.1	19.1	—	—	—	—	—	6.1
Mg(NO ₃) ₂ + обжиг	59.9	12.4	27.1	0.6	—	—	—	—	—
Ca(NO ₃) ₂ + обжиг	63.5	12.8	23.0	—	0.7	—	—	—	—
Zn(NO ₃) ₂ + обжиг	52.9	13.4	19.9	—	—	13.8	—	—	—
Ni(NO ₃) ₂ + обжиг	54.2	20.6	16.4	—	—	—	8.8	—	—
Co(NO ₃) ₂ + обжиг	51.9	18.7	18.8	—	—	—	—	10.6	—
Cu(NO ₃) ₂ + обжиг	54.2	19.5	19.9	—	—	—	—	—	6.4

лено использованием сернокислого электролита анодирования. Содержание основного компонента модифицирующего раствора (металла) в структуре АОП составило от 0.30 до 13.4 мас. % в зависимости от состава электролита уплотнения. Проведение термической обработки при температуре 300°C приводит к увеличению содержания модифицирующего компонента в структуре покрытия на 0.30–0.50 мас. %.

Коррозионную стойкость АОП изучали электрохимическими методами. Потенциодинамические поляризационные кривые полученных АОП представлены на рис. 3.

Уплотнение в растворах нитратов оказывает значительное влияние на значения бестокового потенциала образцов АОП в 0.5 М растворе NaCl. Для всех образцов АОП, за исключением покрытий, уплотненных в растворах Mg(NO₃)₂ и Cu(NO₃)₂, наблюдалось смещение бестокового потенциала в электроположительную область по сравнению с образцом без уплотнения. Это свидетельствует об эффективном внедрении модифицирующих компонентов в структуру АОП.

В случае уплотнения в растворе Cu(NO₃)₂ значение бестокового потенциала практически не изменилось, а в растворе Mg(NO₃)₂ — сместилось

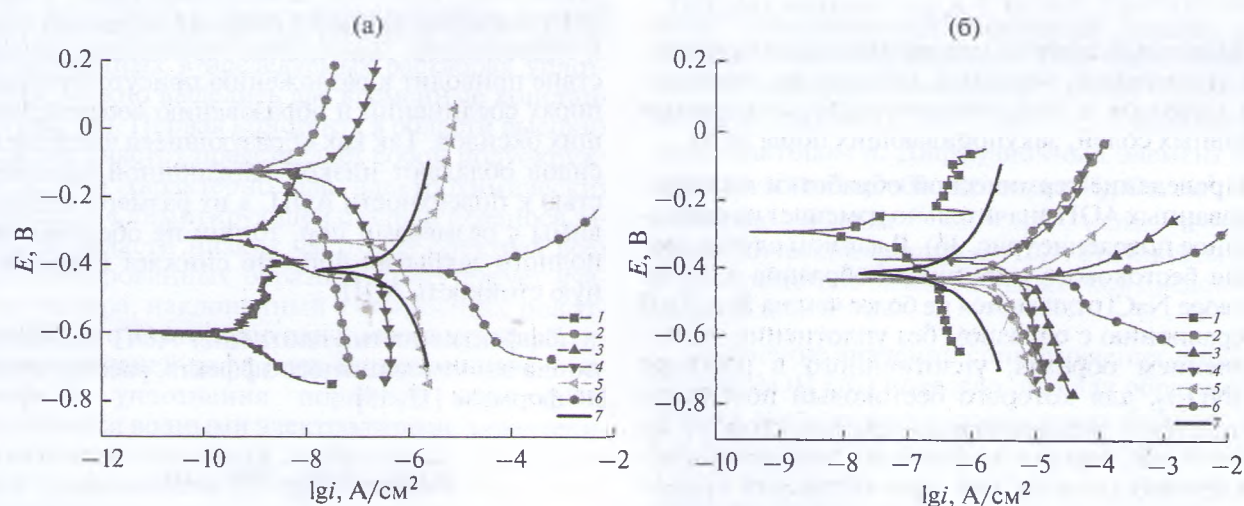


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов АОП в 0.5 М растворе NaCl: составы 0.2 М растворов электролитов уплотнения АОП: 1 – Mg(NO₃)₂, 2 – Ca(NO₃)₂, 3 – Zn(NO₃)₂, 4 – Ni(NO₃)₂, 5 – Co(NO₃)₂, 6 – Cu(NO₃)₂, 7 – без уплотнения. (а) До обжига, (б) после обжига.

Таблица 2. Электрохимические параметры, полученные из анализа потенциодинамических поляризационных кривых

Условия обработки	a_k , В	$ b_k $, В	b_a , В	a_a , В	$i_{\text{корр}}$, А см ⁻²	$E_{\text{корр}}$, В	EI , %
Mg(NO ₃) ₂	-0.010	0.705	0.007	-0.519	5.99×10^{-12}	-0.250	99.9
Ca(NO ₃) ₂	-0.009	0.218	0.009	-0.032	7.39×10^{-11}	-0.697	99.903
Zn(NO ₃) ₂	-0.014	0.462	0.021	-0.118	1.18×10^{-10}	-0.476	99.846
Ni(NO ₃) ₂	-0.023	0.323	0.011	-0.026	1.43×10^{-9}	-0.744	98.128
Co(NO ₃) ₂	-0.016	0.452	0.009	-0.268	4.12×10^{-8}	-0.457	46.073
Cu(NO ₃) ₂	-0.011	0.483	0.022	-0.303	2.95×10^{-6}	-0.378	—
Mg(NO ₃) ₂ + обжиг	-0.021	0.370	0.015	-0.020	1.26×10^{-10}	-0.687	99.8
Ca(NO ₃) ₂ + обжиг	-0.005	0.481	0.014	-0.332	2.65×10^{-8}	-0.364	65.314
Zn(NO ₃) ₂ + обжиг	-0.020	0.482	0.020	-0.191	3.76×10^{-8}	-0.462	50.785
Ni(NO ₃) ₂ + обжиг	-0.005	0.481	0.014	-0.332	2.65×10^{-8}	-0.364	65.314
Co(NO ₃) ₂ + обжиг	-0.021	0.511	0.017	-0.261	2.82×10^{-7}	-0.423	—
Cu(NO ₃) ₂ + обжиг	-0.032	0.586	0.015	-0.350	9.29×10^{-6}	-0.377	—
Без уплотнения	-0.927	0.072	0.0801	-0.159	7.64×10^{-8}	-0.408	—

в электроотрицательную область на 150 ± 5 мВ. Для всех образцов АОП, за исключением уплотненных в растворе Cu(NO₃)₂, наблюдается уменьшение значений плотностей токов коррозии, а, следовательно, увеличение защитных свойств по сравнению с образцом без уплотнения (табл. 2). Это объясняется заполнением модифицирующим раствором пор АОП, образующихся в процессе сернокислого анодирования. Уплотнение обеспечивает закупоривание пор и герметизацию оксидного слоя поверхности образца. Наименьшие значения плотности тока коррозии были получены для образцов АОП, уплотненных в растворах нитратов магния, кальция и цинка (5.99×10^{-12} , 7.39×10^{-11} и 1.18×10^{-10} А/см² соответственно).

Защитный эффект модифицирующих растворов уплотнения, вероятно, обусловлен гидролизом нитратов с образованием малорастворимых основных солей, закупоривающих поры АОП.

Проведение термической обработки модифицированных АОП значительно изменяет их коррозионное поведение (рис. 3б). В данном случае значения бестокового потенциала образцов в 0.5 М растворе NaCl отличаются не более чем на 50 ± 5 мВ по сравнению с образцом без уплотнения, за исключением образца, уплотненного в растворе Mg(NO₃)₂, для которого бестоковый потенциал смещается в электроположительную сторону на 280 ± 5 мВ. Анализ полученных поляризационных кривых показал, что термообработка приводит к увеличению значений плотностей токов коррозии по сравнению с образцами без термообработки и, соответственно, снижению защитной способности покрытий. Это может быть связано с

растрескиванием поверхности в результате теплового воздействия. Появление дефектов приводит к облегчению проникновения хлорид-ионов в структуру АОП, что ускоряет его коррозионное разрушение.

Наибольшим значением плотности тока коррозии (табл. 2), а, следовательно, наименьшей коррозионной устойчивостью обладают образцы, уплотненные в растворах нитратов меди и кобальта, для которых плотности тока коррозии $i_{\text{корр}}$ равны соответственно 2.95×10^{-6} и 4.12×10^{-8} А/см². Это может быть связано с тем, что обработка в горячих растворах уплотнения приводит к усилению процессов гидролиза модифицирующих компонентов и образованию в порах их основных солей и гидроксидов. Длительное термическое воздействие приводит к разложению присутствующих в порах соединений и образованию соответствующих оксидов. Так как образующиеся частицы оксидов обладают низкой адгезионной способностью к поверхности АОП, а их размеры сопоставимы с размерами пор, то они не обеспечивают полного закрытия пор, что снижает коррозионную стойкость АОП.

Эффективность уплотнения АОП оценивали по значениям защитного эффекта, рассчитанного по формуле [17, 18]:

$$EI, \% = \frac{i_{\text{корр}}^0 - i_{\text{корр}}}{i_{\text{корр}}^0} \times 100, \quad (1)$$

где $i_{\text{корр}}^0$, $i_{\text{корр}}$ — значения плотностей токов коррозии образца сравнения (анодированный сплав

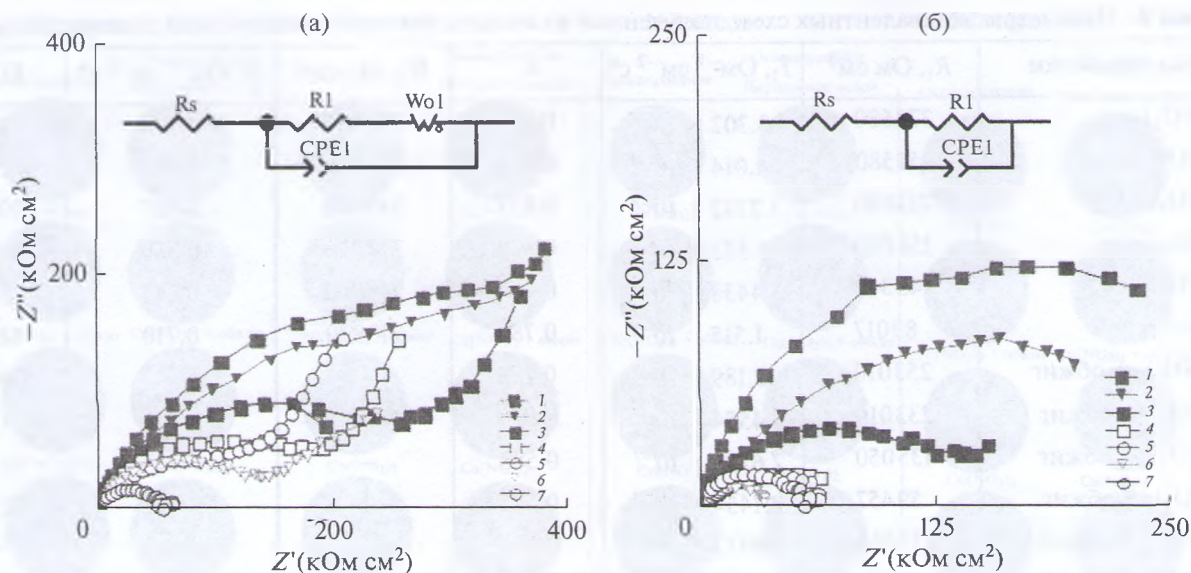


Рис. 4. Результаты импедансной спектроскопии в виде диаграмм Найквиста. Составы 0.2 М растворов электролитов уплотнения АОП: 1 – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 2 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 3 – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 4 – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 5 – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 6 – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 7 – без уплотнения. (а) До обжига, (б) после обжига.

алюминия без уплотнения) и модифицированного образца соответственно.

Как видно из данных табл. 2, для уплотненных в растворах $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ образцов без последующей термообработки ингибирующий эффект составляет $\approx 99\%$. Для АОП, модифицированных в растворах $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, он значительно ниже и достигает отрицательных значений. Это свидетельствует о нецелесообразности применения финишной термообработки при формировании АОП на сплавах алюминия.

Результаты импедансной спектроскопии полученных образцов представлены на рис. 4 в виде диаграмм Найквиста. Для образцов АОП, модифицированных в исследуемых растворах уплотнения, можно выделить две временные константы (рис. 4а). Первая константа в области высоких и средних частот представляет собой полуокружность, что характерно для электрохимических процессов с лимитирующей стадией переноса заряда. В области низких частот на спектрах всех модифицированных образцов присутствует участок спектра, наклоненный к оси абсцисс под углом 45° , что характерно для процессов с лимитирующей стадией диффузии. В процессе анодирования и уплотнения пористый слой АОП заполняется водными электролитами, характеризующимися высокими значениями электрической проводимости [13, 14]. В связи с этим, верхней границы используемого диапазона частот может быть недостаточно для регистрации отклика внешнего пористого слоя АОП, а полученная зависимость реальной и мнимой частей импеданса

от частоты описывает коррозионные процессы в глубине пор.

Термообработка образцов приводит к изменению характера спектров импеданса: на диаграммах Найквиста можно выделить одну временную константу в форме полуокружности (рис. 4б). Полученные спектры описывают сопротивление и емкостной отклик барьерного слоя АОП, что характерно для термообработанных покрытий [16, 17].

Экспериментальные данные описывали эквивалентными схемами, в которых: R_s – сопротивление электролита, Ohm cm^2 ; R_1 – сопротивление слоя АОП, Ohm cm^2 ; CPE_1 – элемент постоянной фазы, описывающий емкостной отклик слоя АОП; W – элемент Варбурга. Импеданс элемента постоянной фазы описывается двумя параметрами: константой Y_1 , $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$, и математическим фактором n . Диффузионный элемент Варбурга включает в себя активную W_R , Ohm cm^2 , и реактивную W , $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^n$, части, а также математический фактор $n = 0.5$. Результаты подбора параметров эквивалентных схем представлены в табл. 3.

Сравнение значений сопротивления пористого слоя АОП (R_1) показало, что для образцов без обжига этот параметр значительно больше, чем для обработанных образцов, что свидетельствует о большем защитном эффекте и согласуется с данными поляризационных исследований.

Эффективность уплотнения АОП образцов оценивали по значениям защитного эффекта, рассчитанного по формуле:

Таблица 3. Параметры эквивалентных схем, полученные из анализа спектров импедансной спектроскопии

Вид обработки	R_1 , Ом см ²	Y_1 , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_1	W_R , Ом см ²	W , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	ЕI, %
Mg(NO ₃) ₂	372680	3.302×10^{-8}	0.812	380960	0.798	93.04
Ca(NO ₃) ₂	351580	1.014×10^{-8}	0.864	371380	0.531	92.74
Zn(NO ₃) ₂	212050	1.2232×10^{-8}	0.832	340960	0.407	90.51
Ni(NO ₃) ₂	158690	3.553×10^{-8}	0.822	277770	0.880	87.98
Co(NO ₃) ₂	143340	3.4438×10^{-8}	0.787	238700	0.314	86.27
Cu(NO ₃) ₂	83017	1.515×10^{-8}	0.780	213970	0.710	82.34
Mg(NO ₃) ₂ + обжиг	253010	5.189×10^{-7}	0.753	—	—	79.27
Ca(NO ₃) ₂ + обжиг	233010	1.4554×10^{-7}	0.690	—	—	77.45
Zn(NO ₃) ₂ + обжиг	135050	2.6536×10^{-7}	0.588	—	—	61.17
Ni(NO ₃) ₂ + обжиг	59457	8.1454×10^{-7}	0.641	—	—	11.8
Co(NO ₃) ₂ + обжиг	51504	7.8932×10^{-7}	0.644	—	—	—
Cu(NO ₃) ₂ + обжиг	32581	2.1329×10^{-7}	0.865	—	—	—
Без уплотнения	52436	2.2688×10^{-7}	0.871	—	—	—

$$EI, \% = \frac{(R_1 + W_R) - R_1^0}{(R_1 + W_R)} \times 100, \quad (2)$$

где $(R_1 + W_R)$, R_1^0 — значения сопротивления слоя АОП модифицированного образца и образца сравнения (анодированный сплав алюминия без уплотнения) соответственно.

Все полученные образцы также подвергались ресурсным испытаниям в камере соляного тумана в течение 510 ч. На рис. 5 представлены фотографии образцов сплава алюминия АД31 до и после испытаний. В результате уплотнения на поверхности формируется оксидная пленка с характерным матовым окрасом, интенсивность которого уменьшается с увеличением времени коррозионных испытаний в камере соляного тумана. Уплотненные термически не обработанные образцы показали высокую устойчивость в хлоридсодержащей среде. Даже после 510 ч испытаний структура их поверхности практически не изменилась, очагов коррозии не зафиксировано.

В свою очередь, для термически обработанных образцов уже после 48 ч коррозионных испытаний на поверхности присутствует большое количество очагов питтинговой коррозии, а через 510 ч — практически вся поверхность образцов покрыта большим количеством продуктов коррозии белого цвета.

На основании результатов проведенных исследований был предложен механизм уплотнения оксидного слоя, полученного на сплаве АД31 в ходе сернокислого анодирования (рис. 6а).

Использование серной кислоты при анодировании обуславливает наличие в структуре АОП

значительного количества сульфат-ионов, которые в процессе уплотнения АОП нитратом кальция могут вступать в реакцию ионного обмена с ионами Ca²⁺ и закрывать поры образующимся малорастворимым сульфатом (рис. 6б):

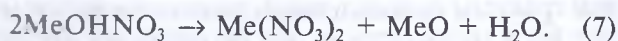


Обжиг АОП, модифицированных солями кальция, приводит к формированию в порах “мертвого гипса”.

Нитраты и сульфаты двухвалентных металлов, образованные сильной кислотой и слабым основанием, активно подвергаются гидролизу с образованием соответствующего катиона MeOH⁺:



Так как значение константы электролитической диссоциации гидроксида меди по второй ступени составляет $K_d = 10^{-7}$, что на 2–3 порядка меньше, чем для гидроксидов других рассматриваемых металлов, соли меди подвергаются гидролизу в большей степени. Нагрев растворов уплотнения приводит к усилению процессов гидролиза, а также способствует разложению образующихся малорастворимых оснований и основных солей с образованием соответствующих оксидов и средних солей.



Образующиеся соли меди, цинка, никеля и кобальта хорошо растворимы в воде, а их оксиды ха-

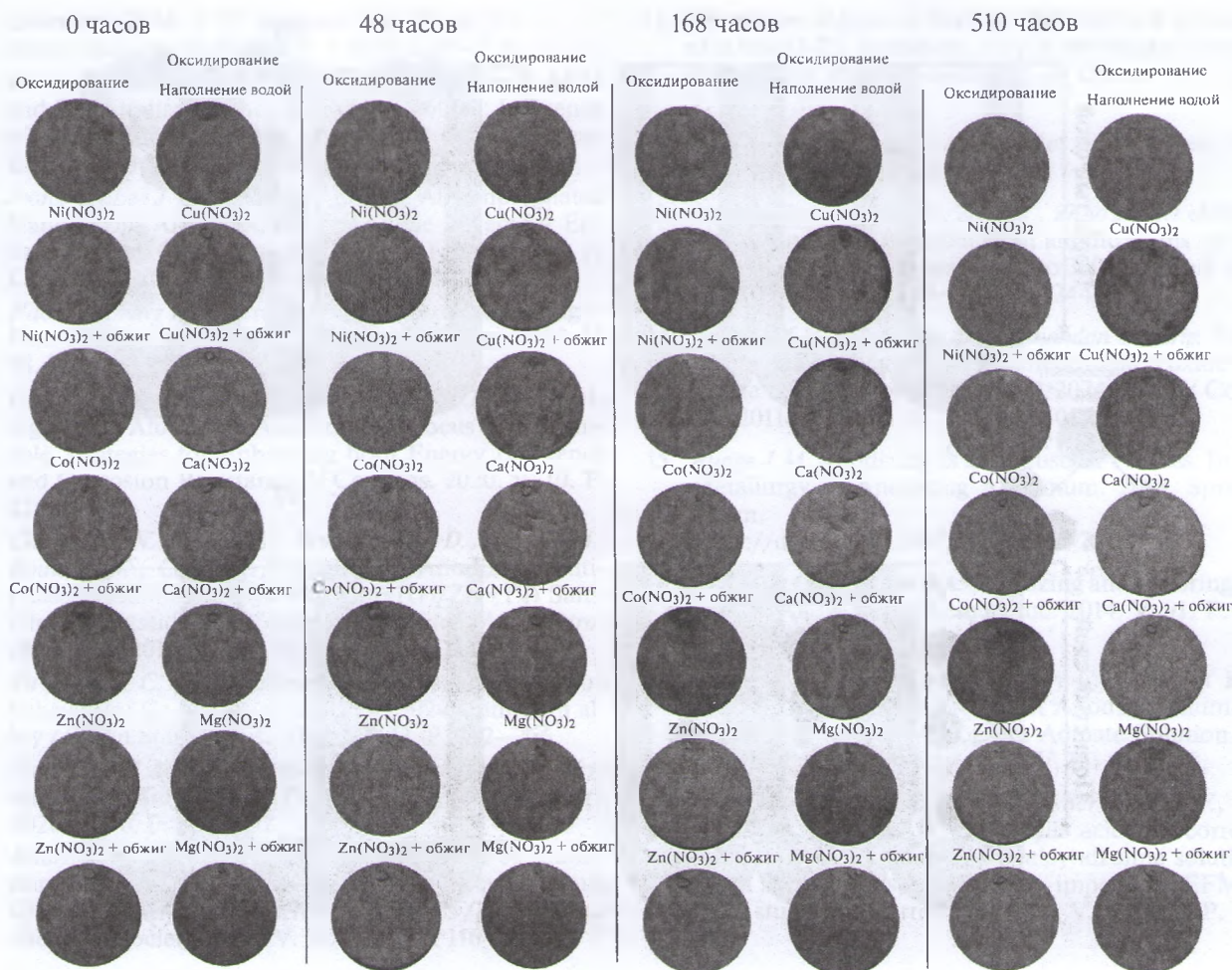


Рис. 5. Фотографии образцов после исследований в камере соляного тумана.

рактируются низкой адсорбционной способностью по отношению к оксиду алюминия. В результате образующиеся соединения этих металлов могут переходить из пор в раствор с образованием дефектов в бемитной структуре оксидного слоя. При этом пора остается незакрытой, что объясняет процесс диффузии агрессивных хлорид-ионов к алюминиевой матрице (рис. 6в).

При использовании для уплотнения растворов нитрата магния в составе модифицированных АОП формируются малорастворимые гидроксиды и оксиды магния с достаточно высокой адсорбционной способностью к пористому слою оксида алюминия. Это приводит к формированию более плотных АОП, обеспечивающих надежную защиту алюминиевой подложки от агрессивного воздействия окружающей среды.

Последующая термическая обработка уплотненных АОП способствует разложению присутствующих в порах солей и образованию дополнительных количеств модифицирующих оксидов исследуемых металлов. Однако из-за существен-

ной разности коэффициентов объемного расширения алюминиевой матрицы и сформированного покрытия термическая обработка приводит к растрескиванию АОП и образованию в их структуре локальных дефектов (рис. 6г), что в целом существенно снижает защитные свойства поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Согласно данным СЭМ, в процессе уплотнения анодированных сплавов алюминия АД31 на поверхности образцов формируются покрытия с большим количеством микровключений. Проведение последующей термической обработки приводит к увеличению общей неоднородности поверхности покрытия, появлению локальных дефектов и увеличению количества микротрещин в структуре покрытия, что объясняется существенным различием значений коэффициентов теплового расширения алюминиевой матрицы и оксидного слоя.

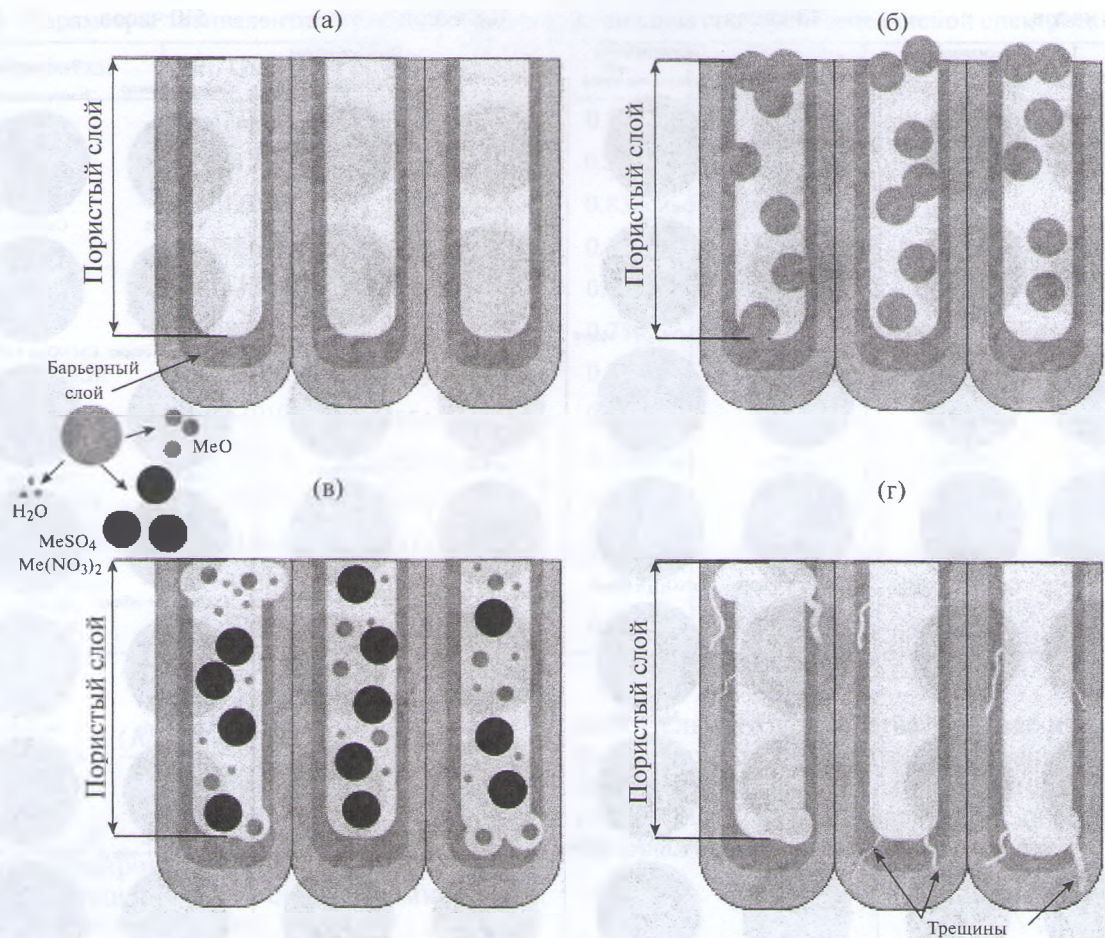


Рис. 6. Механизм уплотнения АОП.

2. Результаты EDX анализа показали, что основными компонентами сформированных покрытий являются алюминий, кислород и сера. Содержание модифицирующих металлов в структуре АОП составляло от 0.30 до 13.40 мас. % в зависимости от состава электролита уплотнения. Проведение термической обработки при температуре 300°C приводит к увеличению содержания модифицирующего компонента в структуре покрытия на 0.30–0.50 мас. %.

3. Поляризационные исследования показали, что для АОП, уплотненных в растворах $Mg(NO_3)_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, ингибирующий эффект составляет $\approx 99\%$. Последующая термическая обработка негативно сказывается на коррозионной устойчивости образцов (защитный эффект не превышает 65%), что обусловлено растрескиванием АОП и образованием в их структуре локальных дефектов.

4. Испытания в камере соляного тумана в течение 510 ч показали, что для образцов АОП, моди-

фицированных катионами кальция, магния и некоторых переходных 3d-элементов, в отсутствие последующей термической обработки очагов коррозии не обнаружено. Для модифицированных АОП, термически обработанных при температуре 300°C в течение 30 мин, уже через 48 ч испытаний на поверхности зафиксированы очаги точечной коррозии, а через 510 ч – практически вся поверхность образцов была покрыта большим количеством продуктов коррозии белого цвета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Evertsson J., Bertram F., Rullik L., Harlow G., Lundgren E.* Anodization of Al (100), Al (111) and Al Alloy 6063 studied in situ with X-ray reflectivity and electrochemical impedance spectroscopy // *J. Electroanal. Chem.* 2017. V. 799. P. 556–562.
2. *Stojadinović S., Vasilic R., Kasalica B., Belca I., Zeković L.* Luminescence During the Electrochemical Oxidation of Aluminum. In: Djokić S. (eds) *Electrodeposition and Surface Finishing. Modern Aspects of Electro-*

- chemistry. 2014. V. 57. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0289-7_5.
3. Zhang F., Nilsson J., Pan J. In Situ and Operando AFM and EIS Studies of Anodization of Al 6060 : Influence of Intermetallic Particles // J. Electrochemical Society. 2016. V. 163. № 9. P. C609–C618.
 4. Jeong C., Lee J., Sheppard K., Choi C. Air-Impregnated Nanoporous Anodic Aluminum Oxide Layers for Enhancing the Corrosion Resistance of Aluminum // Langmuir. 2015. V. 31. P. 11040–11050.
 5. Hao L., Cheng R. Sealing processes of anodic coatings - Pat. Pre.ent. and Future // Metal Finishing, 2000. V. 98. P. 8–18, 2000.
 6. Ofoegbu S.U., Fernandes F.A.O., Pereira A.B. The Sealing Step in Aluminum Anodizing : A Focus on Sustainable Strategies for Enhancing both Energy Efficiency and Corrosion Resistance // Coatings. 2020. V. 10. P. 226.
 7. Chahboun N., Rocca E., Veys-Renaux D., Augros M., Boutoba M., Caldeira N. Sealing of Anodized Multi-phase Aluminum Alloys with Cr(+III)/Zr(+IV) Salts: Characterization and Corrosion Behavior // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 3. P. C69–C75.
 8. Yu X., Cao C. Electrochemical study of the corrosion behavior of Ce sealing of anodized 2024 aluminum alloy // Thin Solid Films. 2003. V. 423. P. 252–256.
 9. Osipenko M.A., Kharitonov D.S., Makarova I.V., Wrzesińska A., Kurilo I.I. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. P. 990–997.
 10. Kharitonov D.S. et al. Corrosion Inhibition of Aluminum Alloy AA6063-T5 by Vanadates : Microstructure Characterization and Corrosion Analysis // J. Electrochemical Society, 2018. V. 165. № 3. P. 116–126.
 11. Kharitonov D.S. et al. Surface and corrosion properties of AA6063-T5 aluminum alloy in molybdate-containing sodium chloride solutions // Corros. Sci. 2020. V. 171. P. 108658.
 12. Kharitonov D.S. et al. // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2020. V. 56. P. 113–124.
 13. Liu W., Zuo Y., Chen S., Zhao X., Zhao J. The effects of sealing on cracking tendency of anodic films on 2024 aluminum alloy after heating up to 300°C // Surf. Coat. Technol., 2009. V. 203. № 9. P. 1244–1251.
 14. Balaraju J.N., Srinivasan A., Yoganandan G., Grips V.K.W., Rajam K.S. Effect of Mn/Mo incorporated oxide layer on the corrosion behavior of AA 2024 alloy // Corros. Sci. 2011. V. 53. № 12. P. 4084–4092.
 15. Runge J.M. Anodizing as an Industrial Process. In: The Metallurgy of Anodizing Aluminum. 2018. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72177-4_3.
 16. Donahue C.J., Exline J.A. Anodizing and Coloring Aluminum Alloys // J. Chem. Educ. 2014. V. 91. P. 711–715.
 17. Chang J., Lin C., Liao C., Chen C. Effect of Heat-Treatment on Characteristics of Anodized Aluminum Oxide Formed in Ammonium Adipate Solution // J. Electrochemical Society. 2004. V. 151. P. B188.
 18. Amin M.A., Ei-rehim S.S.A., El-sheibini E.E.F., Hazzaqi O.A., Abbas M.N. Polyacrylic acid as a corrosion inhibitor for aluminium in weakly alkaline solutions . Part I : Weight loss, polarization, impedance EFM and EDX studies // Corros. Sci. 2009. V. 51. № 3. P. 658–667.