

УДК 620.193.013

Студ. В. И. Янушевский, М.А. Осипенко
Науч. рук.: доц. И. И. Курило; асп. Д.С. Харитонов
(кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ И АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ МАРКИ АМЦ

В промышленности конверсионные покрытия широко используются в системах антикоррозионной защиты как подслои для последующего нанесения лакокрасочных покрытий (ЛКП) на стальные, магниевый и алюминиевые подложки.

Хроматные конверсионные покрытия (ХКП) долгое время являлись наиболее применяемым видом конверсионных покрытий для алюминиевых и магниевых сплавов, поскольку они позволяют эффективно замедлять как реакцию восстановления кислорода, так и анодное растворение самого металла [1]. Ванадийсодержащие конверсионные покрытия являются одной из возможных альтернатив ХКП. Ванадаты не обладают канцерогенным воздействием, а покрытия на их основе обеспечивают сопоставимый с хроматами защитный эффект [2].

Целью данной работы было получение и исследование защитных свойств ванадийсодержащих конверсионных покрытий на поверхности сплава алюминия марки АМЦ.

Объектами исследования в данной работе являлись образцы сплава алюминия марки АМЦ. Номинальный состав сплава по (ГОСТ 4784–97), %: Si – 0,60; Fe – 0,7; Cu – 0,05–0,20; Mn – 1,00–1,50; Mg – 0,20; Zn – 0,1; Ti – 0,10; Al – баланс.

Подготовка образцов сплава алюминия включала шлифование в водной среде и финишную полировку с применением алмазной пасты в среде этанола. Перед получением конверсионных покрытий, образцы сплава АМЦ подвергались дополнительной химической подготовке по ГОСТ 9.402–2004.

Получение покрытий проводили методом горизонтального погружения в рабочие растворы для нанесения ВКП. Состав рабочих растворов и условия получения покрытий представлены в таблице.

Морфологию и элементный состав поверхности полученных ВКП, оценивали методами электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония).

Таблица – Состав растворов и условия получения ванадийсодержащих конверсионных покрытий

№	Состав раствора, ммоль/дм ³	T, °C	pH	Время получения, мин
1	Na ₃ VO ₄ – 50	20	10; 6; 3	5; 30; 480
2	Na ₃ VO ₄ – 50; NaF – 2	20	10; 5; 2	5; 15; 20; 90; 120
3	Na ₃ VO ₄ – 50; NaF – 2; K ₃ [Fe(CN) ₆] – 3	20	10; 8; 6; 4; 2	1; 5; 10; 15; 20

Защитную способность полученных ВКП оценивали методом электрохимической импедансной спектроскопии. Снятие импедансных спектров проводили в 0,05 М растворе NaCl в трехэлектродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода и хлорсеребряным электродом сравнения на потенциостате/гальваностате Autolab 302N в комплекте с модулем анализа импеданса. Спектры импеданса снимали при значении бестокового потенциала через 1; 24 и 48 часов после погружения образцов сплава АМЦ в раствор хлорида натрия, диапазон частот измерения составлял 10^5 – 10^{-2} Гц, площадь рабочего электрода – 1 см², количество параллельных опытов – не менее трех.

В ходе исследований в рабочем растворе № 1 установлено, что образование конверсионного покрытия из растворов, содержащих только Na₃VO₄ не происходит даже после выдерживания образцов в рабочем растворе в течение 480 мин. при всех исследуемых значениях pH.

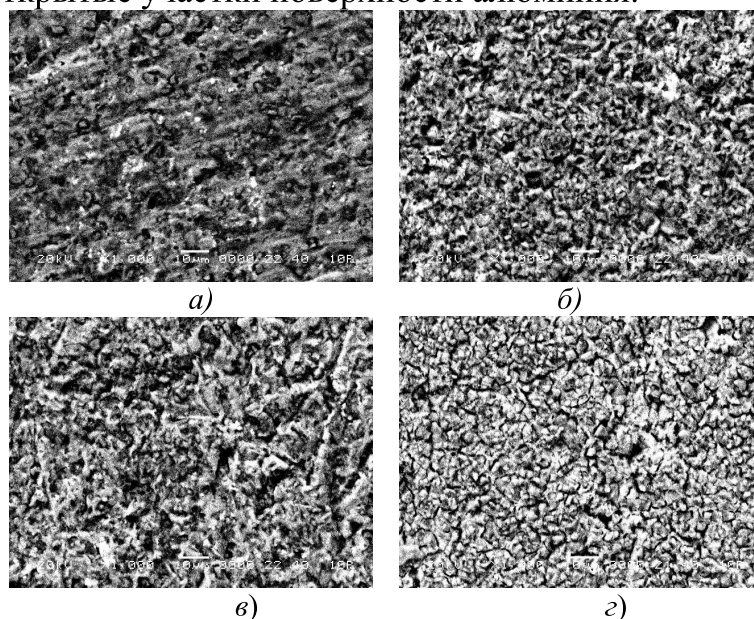
Для активации поверхности сплава в рабочие растворы вводили фторид ионы в виде NaF. Фторид-ионы активируют поверхность сплавов Al, что делает возможным формирование конверсионных покрытий на их поверхности.

По результатам исследований в рабочем растворе № 2 установлено, что формирование ВКП начинается через 15–20 минут после погружения образцов в рабочий раствор. Сплошные покрытия бледно-желтого цвета получены после выдерживания образцов в растворах с pH 2 в течение 90 и 120 минут. Увеличение содержания фторид-ионов в растворе не приводит к интенсификации процесса. Значительная длительность процесса формирования покрытий (90–120 минут) и их малая толщина делает получение ВКП из таких растворов нецелесообразным для промышленного применения.

Для ускорения процесса формирования ВКП в рабочий раствор № 2 вводили добавку комплексного соединения (был выбран гексацианоферрата калия (III), рабочий раствор № 3). Формирование кон-

версионных покрытий из данных растворов начинается уже через 1 мин после погружения образцов сплава АМЦ в ванну для нанесения КП, а сплошные покрытия достаточной толщины образуются в течение 10–15 минут. Таким образом, по результатам предварительных исследований оптимальными по времени получения и свойствам являются ванадийсодержащие конверсионные покрытия, сформированные из рабочего раствора № 3, которые и были выбраны для дальнейшего изучения их защитных свойств.

Микрофотографии покрытий, полученных при 20 °С при pH 2 представлены на рис. 1. Установлено, что при времени формирования 5 мин (рис. 1а) структура ВКП неоднородная, покрытие не сплошное, имеются открытые участки поверхности алюминия.



Время формирования покрытия, мин: а) – 5; б) – 10; в) – 15; г) – 20
Рисунок 1 – Микрофотографии ванадийсодержащих покрытий, полученных при температуре 20 °С

При формировании покрытия в течение 10–15 мин (рис. 1б, в) на поверхности сплава АМЦ образуются плотные сплошные конверсионные покрытия. Покрытия, сформированные в течение 20 мин имеют на своей поверхности микротрещины и локальные дефекты, что, видимо, свидетельствует о превышении оптимального времени формирования ВКП.

Спектры импеданса образцов сплава АМЦ с ВКП, нанесенным при температуре 20 °С в течение 15 мин. представлены на рис. 2.

Спектры импеданса на диаграмме Найквиста (рис. 2а) имеют вид полуокружности. Наличие шумов в области средних значений импеданса свидетельствует о значительной шероховатости поверхно-

сти образцов. Согласно полученным данным, после выдерживания образцов в 0,05 М растворе NaCl в течение 1 ч общее сопротивление поверхности находится на уровне 10^5 Ом/см^2 , что является достаточно высоким показателем и сопоставимо со значениями общего сопротивления, обеспечиваемыми хроматами.

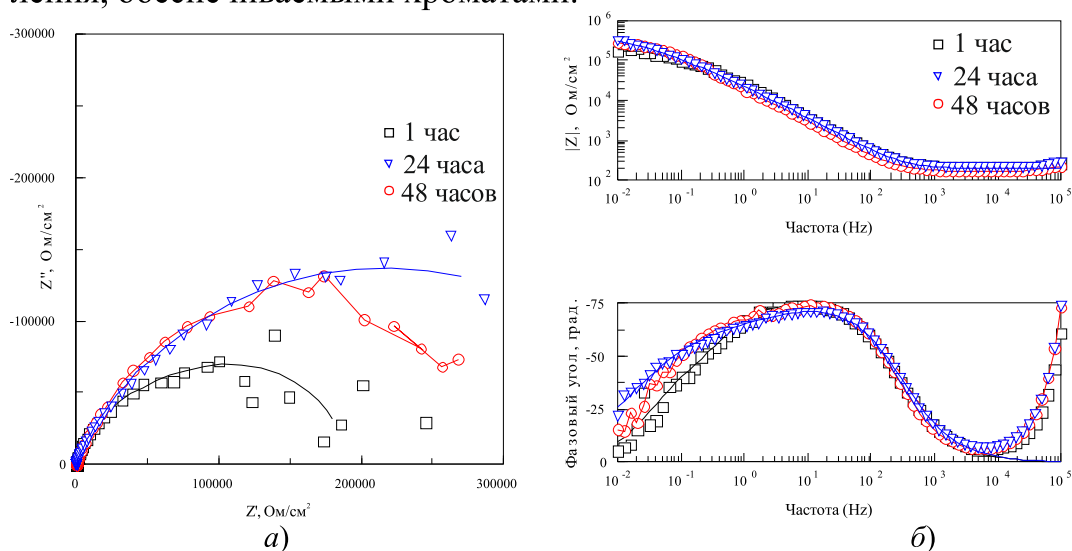


Рисунок 2 – Результаты импедансной спектроскопии сплава АМЦ с ВКП в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б) после выдерживания образцов в течение 1; 24 и 48 часов в 0,05 М растворах NaCl

После 24 часов в 0,05 М растворе NaCl общее значение сопротивления поверхности (диаграмма Боде, рис. 2б) и амплитуда импеданса (диаграмма Найквиста, рис. 2а) возрастают, что свидетельствует об увеличении стойкости поверхности сплава с нанесенным ВКП к коррозии. Уменьшение амплитуды импеданса после 48 ч опыта связано с началом постепенного растворения конверсионного покрытия.

Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что формирование ванадийсодержащих конверсионных покрытий возможно только при низких (< 4) значениях pH, при этом оптимальным для получения ВКП является значение $\text{pH} \approx 2$. Наилучшие покрытия получены из растворов, содержащих активатор поверхности и ускоритель формирования покрытия при времени выдержки 10–15 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis J.R. Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys. OH: ASM International, 2000.
2. Hamdy A. S., Butt D. P. Novel anti-corrosion nano-sized vanadia-based thin films prepared by sol-gel method for aluminum alloys // J. Mat. Proc. Tech. 2007. Vol. 181, Iss. 1–3. P. 76–80.