

Температура Кюри керамики $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ была частотно независимой (рисунок 3, а, б), из чего следует, что этот материал является нормальным сегнетоэлектриком. Как видно из рисунка 3, увеличение частоты переменного электрического тока приводило к существенному снижению диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь керамики вследствие уменьшения числа вкладов в ее поляризацию при высоких частотах.

Таким образом, в данной работе твердофазным методом синтезирована керамика $\text{Bi}_{3.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, изучены ее кристаллическая структура, тепловое расширение и электрофизические свойства. Установлено, что при фазовом переходе сегнетоэлектрик \rightarrow параэлектрик ТКЛР керамики скачкообразно возрастает, а энергия активации электропроводности на постоянном токе уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита/ М.С. Королева [и др.] // Изв. Коми научн. центра УрО РАН. – Вып. 1(9). – 2012. – С. 24–28.

УДК 620.193.25

Студ. Р.В. Сташкевич, Д.К. Пестов
Науч. рук. зав. кафедрой И. И. Курило,
асс. И. В Макарова
(кафедра физической, коллоидной и аналитической химии, БГТУ)

МОДИФИКАЦИЯ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ХРОМА И НИКЕЛЯ

Наряду с совершенствованием процесса анодирования в настоящее время в мировой практике активно развивается такое перспективное направление защиты сплавов алюминия от коррозии и придания им декоративного вида, как разработка способов получения двойных гидроксидных покрытий $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{Me}(\text{OH})_2$ ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Ni}$ [1], Cu, Sn [1], Mn), а также способов непосредственного химического и электрохимического [2, 3] осаждения пигментированных оксидных пленок на основе оксоанионов переходных металлов на предварительно подготовленную алюминиевую поверхность.

В связи с этим, актуальным является проведение исследований по изысканию новых и совершенствованию существующих способов получения модифицированных анодно-оксидных покрытий (АОП) на алюминиевых сплавах, обеспечивающих коррозионную защиту,

экологическую безопасность, низкую энергоемкость и эксплуатационно-техническую надежность конструкционных материалов и металлоконструкций.

Целью работы явилось изучение влияния состава раствора уплотнения на основе соединений Cr(III) и Ni(II) на коррозионные устойчивость анодно-модифицированных пленок.

В качестве объекта исследования использовали сплав АД31. Предварительную подготовку образцов осуществляли согласно ГОСТ 6.305-84. Оксидирование осуществляли в 20% растворе H_2SO_4 при плотности тока 1 A/дм^2 в течение 40 минут. Материал катодов – свинец. Для наполнения при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 20 минут использовали дистиллированную воду, а также 0.2 М растворы $Ni(NO_3)_2$ и $Cr(NO_3)_3$. Для получения двойных оксидов-гидроксидов наполненные нитратами Ni и Cr образцы в течение 20 минут подвергали термообработке (ТО) при температуре $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме на потенциостате ИРС-Pro М со скоростью развертки 1 мВ/с в 0.5 М растворе NaCl. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный, вспомогательный – платиновый.

Поляризационные кривые сплава АД31, а также анодно-оксидных пленок, подвергнутых наполнению и термообработке, представлены на рисунке 1.

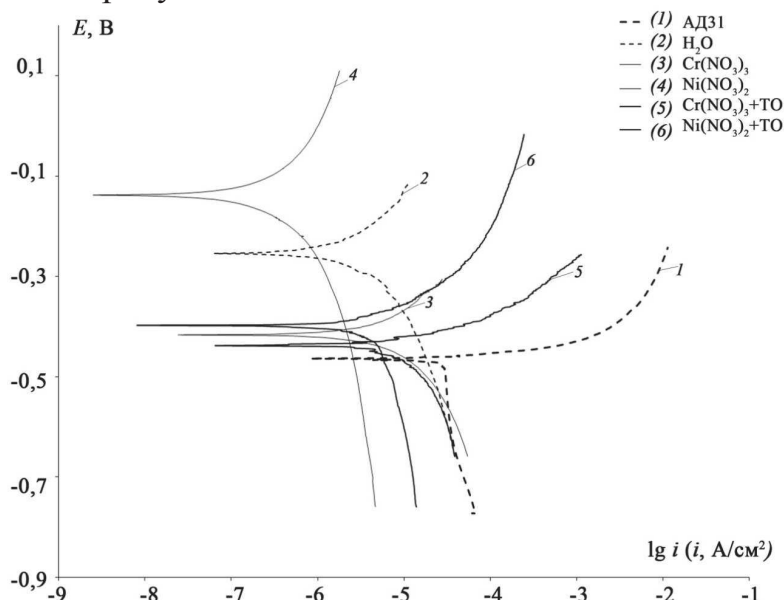


Рисунок 1 – Поляризационные кривые, снятые в 0.5 М растворе NaCl сплава АД31, а также оксидированного сплава АД31, подвергнутого последующему наполнению и термообработке

Потенциалы коррозии модифицированных нитратами АОП в 0.5 М растворе NaCl (рисунок 1) лежат в области от (-0.3) до (-0.5) В.

Наполнение в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ сдвигает поляризационную кривую в электроположительную сторону ($E_{\text{корр}} = -0,12 \text{ В}$), что свидетельствует об увеличении коррозионной стойкости. Коррозионные характеристики, полученные из анализа поляризационных кривых, представлены в таблице.

Таблица – Коррозионные характеристики сплава АД31 и АОП, полученные в 0,5 М растворе NaCl и защитная способность АОП

	Наполнение					АД31
	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{ТО}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + \text{ТО}$	H_2O	
$i_{\text{корр}}, \text{А/см}^2$	$3,23 \cdot 10^{-8}$	$8,06 \cdot 10^{-7}$	$7,74 \cdot 10^{-7}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$3,56 \cdot 10^{-7}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$
$a_a, \text{В}$	0,1124	-0,2777	-0,2076	-0,3121	-0,0826	-0,3829
$b_a, \text{В}$	0,0336	0,0223	0,0316	0,0219	0,0261	0,0175
$a_k, \text{В}$	-0,3595	-0,6025	-0,5584	-0,698	-0,4553	-0,7159
$ b_k , \text{В}$	0,0294	0,0310	0,0258	0,0465	0,0317	0,0517

Установлено, что оксидирование с последующим наполнением во всех исследованных растворах (H_2O , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$) позволяет сформировать более коррозионностойкое покрытие по сравнению со сплавом АД31, для которого ток коррозии составил $15,4 \text{ мкА/см}^2$. Стойкость АОП после термообработки уменьшается, что, вероятно, связано с дегидратацией покрытия. Наименьшие токи коррозии ($3,23 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$) в 0.5 М растворе NaCl наблюдаются для не подвергавшихся ТО АОП, наполненных $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Микрофотографии анодно-оксидных покрытий, полученные после наполнения нитратами Ni и Cr в отсутствие и после термической обработки, представлены на рисунке 2.

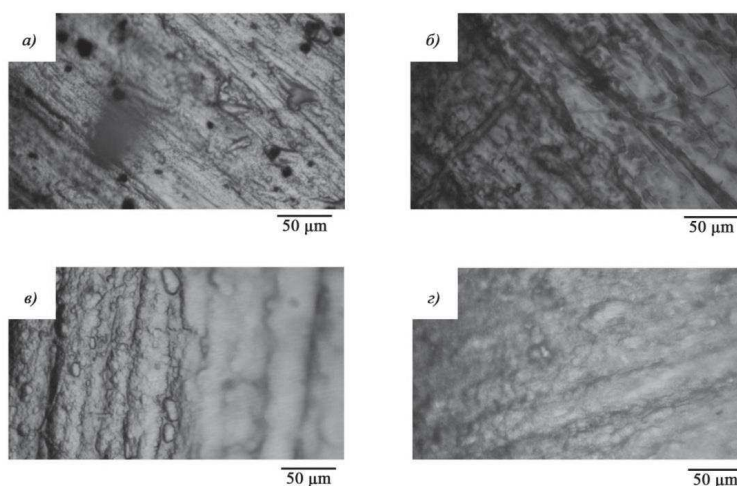


Рисунок 2 – Оптические микрофотографии АОП, наполненных: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (а, б), $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (в, г). Образцы в и г были дополнительно подвергнуты термической обработке в течение 20 мин при $300 \text{ }^\circ\text{C}$

Как видно из полученных данных, в процессе анодирования и последующего наполнения АОП на поверхности сплава АД31 формируются плотные равномерные покрытия, при этом вид раствора наполнения влияет на декоративные характеристики поверхности. Наполнение нитратом никеля позволило получить прозрачную пленку зелено-голубого цвета, а последующая термообработка не изменила декоративных характеристик покрытия. При наполнении $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ получались матовые светло-серые АОП, а термообработка изменяла цвет поверхности на желто-зеленый, что свидетельствует о разложении нитрата и образовании Cr_2O_3 .

Таким образом, установлено, что оксидирование сплава алюминия АД31 и последующее наполнение полученных анодно-оксидных пленок нитратами никеля (II) и хрома(III) способствует формированию окрашенных покрытий с повышенными коррозионными свойствами. По своим защитным свойствам анодно-оксидные покрытия, модифицированные солями никеля, более чем в 4 раза превосходят покрытия, наполненные $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. Проведенные исследования позволяют рекомендовать электролиты на основе солей никеля, предназначенных для наполнения анодно-оксидных покрытий на сплавах алюминия, в качестве альтернативы растворам на основе токсичных и канцерогенных солей хрома(III).

ЛИТЕРАТУРА

1. Awad, M. Ahmed Study the corrosion behavior of both first and second anodized aluminum surfaces electrolytically colored by nickel and tin / Ahmed M. Awad , Maha F. Shaffei, Omnia S. Shehata, Howida S. Mandour, Hala S. Hussein // *Surfaces and Interfaces*. – 2016. – V. 1–3. – P. 1–6.
2. Feng, Zhe-Sheng Formation of Al_2O_3 – TiO_2 composite oxide films on aluminum foil by cathodic electrodeposition and anodizing / Zhe-Sheng Feng, Jin-Ju Chen, Chuan Zhang, Ning Zhao, Zi Liang // *Ceramics International*. – 2012. – V. 38. – P. 2501–2505.
3. Zechner, J. Mechanical properties and interface toughness of metal filled nanoporous anodic aluminum oxide coatings on aluminum / J. Zechner, G. Mohanty, C. Frantz, H. Cebeci, L. Philippe, J. Michler // *Surface & Coatings Technology*. – 2014. – V. 260. – P. 246–250.