

УДК 667.637.2

Новиков Е.В., Абрашов А.А., Жилина О.В.,  
Пудлич А.Е., Лямина В.К.  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Российская Федерация

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ОКСИДНО-ЦЕРИЕВЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА АМг6

В настоящее время остро стоит вопрос замены покрытий на основе шестивалентного хрома, являющегося канцерогеном. Из-за токсичности растворов хроматирования законодательства многих стран существенно ограничивают или запрещают использование данных конверсионных покрытий в изделиях машиностроения и электроники [1]. На данный момент существует большое количество альтернативных методов защиты алюминиевых сплавов от коррозии. В зависимости от конструкции изделия, назначения, а также условий эксплуатации применяют различные конверсионные и золь-гель покрытия [2,3]. Золь-гель метод получения покрытий имеет ряд преимуществ: является экологически чистым, позволяет получать материалы сложного химического состава и структуры, не требует дорогостоящего оборудования. Покрытия на основе данного метода обладают хорошей адгезией к основе, стойки к воздействию агрессивных сред и зачастую являются жаростойкими.

В данной работе исследована возможность получения церийсодержащих золь-гель покрытий для защиты от коррозии алюминиевого сплава АМг6.

Первым этапом золь-гель технологии является синтез исходного золя. Гидрозоль  $\text{CeO}_2$  получали путём химического осаждения из нитрата церия (III) при введении в него раствора аммиака с последующей декантацией. Пептизацию осадка проводили в присутствии азотной кислоты. К сильно разбавленному раствору нитрата церия (III) прибавляли избыток аммиака в соотношении 1:4. Полученную суспензию интенсивно перемешивали в течение двух часов. Образующуюся твердую фазу промывали дистиллированной водой до электропроводности промывных вод. После достижения постоянной электропроводности  $\sim 50$  мкСм/см промытый осадок пептизировали раствором азотной кислоты при одновременной обработке ультразвуком в течение 3 минут. В результате получали агрегативно устойчивый гидрозоль  $\text{CeO}_2$  с pH дисперсионной среды 2,2–2,3. pH золя был повышен до 3, так как при данном значении наблюдалась максимальная защитная способность сформированных

покрытий. При данном рН средний размер частиц составил 65 нм,  $\zeta = 40.9$  мВ, что свидетельствует об агрегативной устойчивости данной системы.

Перед нанесением покрытий образцы подвергались травлению в растворе, содержащем 100 г/л NaOH в течении 45 с при  $t = 65\text{--}70$  °С. Последующая обработка покрытий проводилась в сушильном шкафу и включала сушку при  $t = 80$  °С и термообработку при  $t = 300$  °С, данные оптимальные параметры для нанесения цирконий и церийсодержащих золь-гель покрытий определены в предыдущих работах [4,5]. Покрытия выдерживают 400°C без ухудшения защитных свойств и разрушаются при температуре 500°C.

Покрытия наносились методом погружения. Определены оптимальные параметры нанесения покрытий. Оптимальная скорость вытягивания образца составила 450 мм/мин (рис. 1 а). Показано, что после 7,5 минут нахождения образца в золе защитная способность по Акимову (ЗСА) 59 с и в дальнейшем не увеличивается (рис. 1 б).

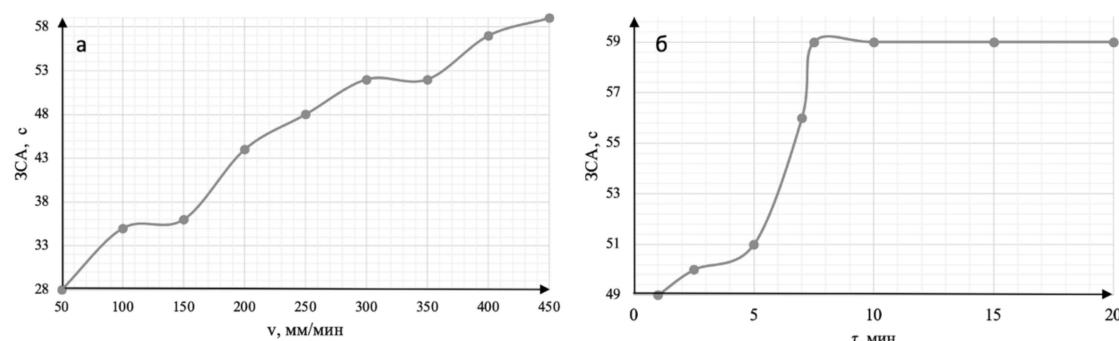


Рис. 1 Зависимость ЗСА от: а) скорости вытягивания б) длительности нахождения образца в золе.

Толщину полученных покрытий определяли эллипсометрическим методом. Установлено, что при оптимальных параметрах нанесения образуются покрытия толщиной 100-120 нм.

Испытания на механическую стойкость поверхности Ce- и Cr(VI)-содержащих покрытий в соответствии с международным стандартом ASTM F735 показали, что износостойкость Ce-содержащих пленок сопоставима с хроматными, так как спустя 5 ч испытаний скорость коррозии практически не изменяется.

В литературных данных упоминается, что золь-гель покрытия, нанесенные в один слой довольно пористые, и для запечатывания пор пленки наносятся многослойно. Вследствие этого, был проведен анализ диаграмм коррозии многослойных покрытий, сформированных из золя CeO<sub>2</sub>. Из полученных данных видно, что с увеличением количества

слоев растет защитная способность Се-содержащих покрытий (табл. 1). Показано, что трехслойные Се-содержащие покрытия сопоставимы с хроматными по защитной способности.

Таблица 1 – Защитные характеристики хроматного и Се-содержащих покрытий на АМг6

	АМг6	1 слой	2 слоя	3 слоя	Cr(VI)-содерж.
$i$ , $\text{A}/\text{cm}^2$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$

Исследована поверхность многослойных церийсодержащих покрытий (рис. 2). Установлено, что однослойные оксидно-цериевые золь-гель покрытия имеют пористую структуру. Пор на двухслойных покрытиях становится заметно меньше, а после нанесения третьего слоя поверхность становится равномерной, поры на поверхности практически отсутствуют. При этом защитная способность увеличивается с 59 до 80 с.

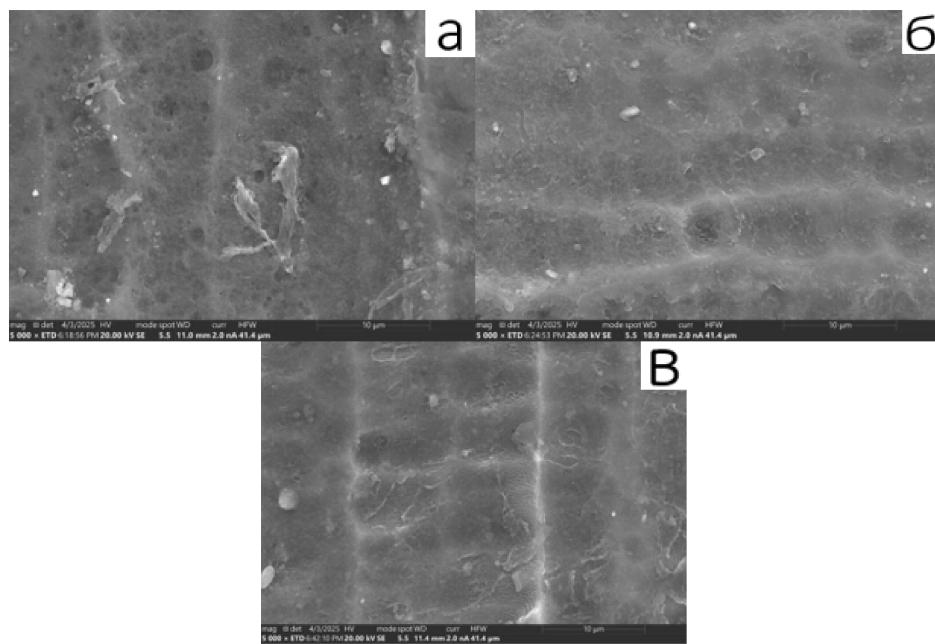


Рис. 2 СЭМ-фотографии многослойных Се-содержащих покрытий (x5000): а – один слой, б – два слоя, в – три слоя

Коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана позволили определить время до появления первых очагов коррозии АМг6.

Установлено, что время до появления первых продуктов коррозии на исследованных Се-содержащих покрытиях, нанесенных в один слой 150 ч, в два слоя 250, в три слоя 370, хроматного покрытия 390 ч. Таким образом Се-содержащие покрытия, нанесенные в 3 слоя практически не уступают хроматным по защитной способности.

С учетом полученных результатов разработанная технология может быть использована для получения на поверхности алюминиевых сплавов функциональных покрытий, обладающих защитными свойствами, и может быть использована в качестве функциональных покрытий, в автомобиле-, машино-, приboro-, авиа-, судостроении, химической и нефтехимической и других отраслях промышленности, как альтернатива токсичным хроматным покрытиям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 года «End-of-live-vehicles». Official Journal of the European Communities, 43(L269), 34–43 (утв. Парламентом и Советом Европы 18.09.2000).
2. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Simonova M.A., Miroshnikov V.S., Arkhipushkin I.A. Surface passivation of 5556 aluminum alloy in solutions based on cerium nitrate // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. V. 10. № 1. P. 132-144.
3. Milosev I., Frankel G.S. Review-Conversion coatings based on zirconium and/or titanium // Journal of The Electrochemical Society. 2018. V. 165. P. 127-144.
4. Шлома О.А., Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Жилина О.В., Григорян Н.С., Новиков Е.В. Противокоррозионные Zr-содержащие золь-гель покрытия на алюминиевом сплаве АМг6 // Практика противокоррозионной защиты. 2024. Т. 29. № 4. С. 6-17.
5. Новиков Е.В., Шлома О.А., Абрашов А.А., Гаврилова Н.Н., Рожков И.М. Цирконийсодержащие золь-гель покрытия для защиты от коррозии сплава АМг6. Международная научно-техническая конференция молодых ученых IMT-2024, г. Минск, Респ. Беларусь, 31 марта – 04 апреля 2024. С. 83–85.