

УДК 620.197

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОЇ ХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ СПЛАВУ Д16Т НА ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКІДНОГО ПОКРИВУ

І. М. ЗІНЬ¹, Р. С. МАРДАРЕВИЧ¹, Л. М. БІЛИЙ¹,
С. А. КОРНИЙ¹, З. А. ДУРЯГІНА²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Львівська політехніка"

Встановлено, що нанесення конверсійних покриттів на алюмінієвий сплав Д16Т суттєво підвищує його корозійну тривкість, а також зменшує підплівкову корозію металу під лакофарбовим покритвом. За відсутності лакофарбового шару хімічне оксидування має вищі захисні властивості проти хромофосфатування. Зразки алюмінієвого сплаву з алкідним покритвом мають приблизно однакову корозійну тривкість за використання для підготовки поверхні хромофосфатування та хімічного оксидування. Захисний ефект хромофосфатного покриття можна пояснити взаємодією фосфатного шару з функціональними групами алкідної смоли.

Ключові слова: *корозійна тривкість, імпедансна спектроскопія, алюмінієвий сплав, захисні покриття, оксидування, фосфатування.*

Підвищені характеристики механічних властивостей деформівних алюмінієвих сплавів зумовили широке їх використання у багатьох галузях промисловості та будівництві. Водночас недостатня корозійна тривкість у атмосферних і водних середовищах потребує застосування до виробів із алюмінієвих сплавів різноманітних методів протикорозійного захисту, в тому числі за допомогою лакофарбових покриттів. Схильність алюмінію і його сплавів до пасивації є основною перешкодою для отримання на їх поверхні якісних покриттів з надійною адгезією. Вважають [1], що структурні властивості та низька поверхнева енергія природної пасивної плівки погіршують змочуваність і розтікання лакофарбового матеріалу, послаблюючи цим його адгезійний зв'язок з поверхнею.

Для надійного зчеплення органічного ґрунту з алюмінієвими сплавами перед фарбуванням поверхню модифікують конверсійними покриттями, застосовуючи хімічне оксидування і фосфатування. Для оксидування найчастіше використовують хроматвмісні конвертувальні розчини, які не відповідають сучасним вимогам екологічної безпеки, хоча такі покриття є найліпшою основою для нанесення ґрунту. На відміну від оксидування ("жовтого хроматування") покриття, отримані методом хромофосфатування, практично не містять хрому (VI) і їх можна використовувати і як підшар перед ґрунтуванням, і як кінцевий захист металу.

Численні літературні джерела стосовно методів конверсійної обробки не завжди містять однозначну інформацію про їх ефективність і придатність до тих чи інших видів лакофарбових покриттів, особливо за присутності в них наскрізних дефектів. Тому мета роботи – вивчити вплив різних видів попередньої поверхневої обробки на корозійну тривкість алюмінієвого сплаву з алкідним покритвом.

Матеріали та методика досліджень. Конверсійні покриття для підвищення адгезії лакофарбових покриттів і сповільнення підплівкової корозії наносили на пластинчаті шліфовані зразки з алюмінієвого сплаву Д16Т після попередніх опера-

цій підготовки поверхні – знежирення, травлення та освітлення. Перші дві операції здійснювали у лужних розчинах. Лужне травлення надає алюмінію необхідну матову поверхню. Висвітлювали у розчині нітратної кислоти [2]. Модифікували поверхню сплаву хімічним оксидуванням і хромофосфатуванням із розчинів I і II (табл. 1), близьких за складом для процесів Alodine та Alcostom, рекомендованих у праці [3].

Таблиця 1. Склади електролітів і режими нанесення покриттів

Розчин	Склад розчину		Режим роботи	
	Компоненти	Концентрація, g/l	Температура, °C	Тривалість, min
I	CrO ₃	8	15...30	5
	KHF ₂	2		
	K ₃ Fe(CN) ₆	1		
II	CrO ₃	8	15...30	20
	H ₃ PO ₄	50		
	NaF	4		

Корозійну тривкість алюмінієвого сплаву Д16Т із хромофосфатованою та хімічно оксидованою поверхнями, а також із додатково нанесеним алкідним покритвом ПФ-170 (два шари, товщина 120 μm) досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії у 0,1% розчині NaCl. Робоча площа зразків із конверсійними покритвами становила 1 cm², а зразків з органічним покритвом – 1,5 cm². Щоб виявити вплив конверсійних покриттів на підплівкову корозію алюмінієвого сплаву, в алкідних покритвах зробили наскрізні дефекти Ø 1 mm. Імпедансні спектральні вимірювання здійснювали за потенціалу вільної корозії на приладі Gill AC, використовуючи насичений хлоридсрібний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Експериментували у діапазоні частот змінного струму від 0,05 Hz до 1,0 kHz. Амплітуда накладеного сигналу становила 20 mV.

Електронно-мікроскопічні дослідження матеріалів виконували за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy.

Експериментальні результати та їх обговорення. За допомогою методу електрохімічної імпедансної спектроскопії встановили (рис. 1), що після 24 h витримування найбільшу залежність імпедансу від частоти струму мають зразки алюмінієвого сплаву з хімічно оксидованою поверхнею. Дещо менша частотна залежність – у зразків із хромофосфатуванням. Імпеданс зразків без обробки та з освітленням поверхні найменше залежав від частоти прикладеного струму. Враховуючи це, можна вважати, що найвищу корозійну тривкість мають хімічно оксидовані зразки алюмінієвого сплаву Д16Т. Хромофосфату-

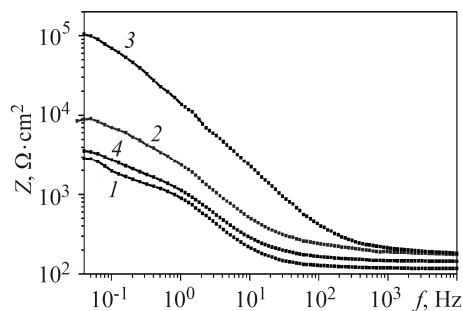


Рис. 1. Імпедансні залежності Бодє зразків алюмінієвого сплаву Д16Т із різною підготовкою поверхні після 24 h витримування у 0,1% розчині NaCl: 1 – освітлена поверхня; 2 – хромофосфатована; 3 – хімічно оксидована; 4 – поверхня без обробки (у вихідному стані).

Fig. 1. Impedance Bode dependences of D16T aluminum alloy with different surface treatment after 24 h exposure to 0.1% NaCl solution: 1 – illuminated surface; 2 – chrome phosphated surface; 3 – chemically oxidized surface; 4 – surface without treatment (in initial state).

вання менше, ніж хімічне оксидування підвищує корозійну тривкість сплаву, а хімічне знежирення та освітлення поверхні металу практично не має протикорозійного ефекту.

Імпедансні спектри зразків сплаву Д16Т із різними видами обробок поверхні моделювали за допомогою базового еквівалентного електричного кола, т.зв. кола Рендлеса (рис. 2), використовуючи програму EIS Spectrum Analyser 1.0 [4]. Коло складалося із таких елементів: R_1 – опір електроліту; R_2 – опір переносу заряду, пропорційний корозійній тривкості поверхні; CPE – елемент сталої фази, який замінює ємність. Заміна звичайної ємності подвійного електричного шару за допомогою CPE у моделі еквівалентного кола дала змогу розраховувати параметри імпедансних залежностей з мінімальною похибкою. Відхилення імпедансу системи метал–середовище від суто ємнісної поведінки можна пояснити впливом гетерогенності зразка. Шорстка та порувата поверхня алюмінієвого сплаву розвинулася внаслідок локальної корозії та формування захисної конверсійної плівки.

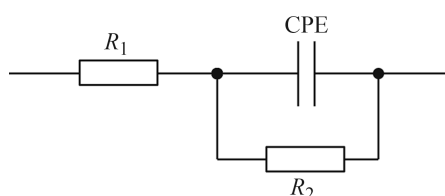


Рис. 2. Еквівалентне електричне коло для розрахунку імпедансних спектрів.

Fig. 2. Equivalent electric circuit for calculating impedance spectra.

Імпеданс елемента сталої фази можна виразити так [5]:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{[Y_0(j\omega)^n]},$$

де Y_0 – незалежна від частоти повна провідність, $\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n$; ω – кутова частота змінного струму, $1/\text{S}$; n – показник степеня, значення якого знаходиться між -1 і 1 .

Якщо $n = 1$, тоді Z_{CPE} відповідає ємності. Коли $n = 0,5$, то елемент сталої фази відповідає дифузійному імпедансу Варбурга, коли $n = 0$ – чистому резистору.

Розрахунками встановлено (табл. 2), що звичайне освітлення поверхні зменшує опір переносу заряду алюмінієвого сплаву несуттєво, імовірно через появу розвинутої поверхні.

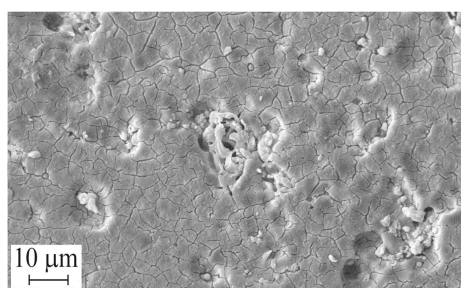
Таблиця 2. Розраховані характеристики еквівалентного електричного кола Рендлеса після 24 h витримування у хлоридвмісному корозивному розчині

Режими підготовки поверхні	R_1	R_2	Y_0 , S^n/Ω	n
	Ω			
1	187,9	3944,8	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,68
2	183,0	12187,0	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,73
3	185,0	17531,0	$1,61 \cdot 10^{-5}$	0,81
4	134,0	6071,0	$3,13 \cdot 10^{-4}$	0,644

Водночас хромофосфатування та хімічне оксидування збільшують опір R_1 металу відповідно у 2 та 2,9 рази. Одержання конверсійних покриттів на алюмінієвому сплаві відчутно зменшує ємність подвійного електричного шару на його поверхні. Так, після хромофосфатування та хімічного оксидування Y_0 знижується приблизно з $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ S}^n/\Omega$ до $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ S}^n/\Omega$ та $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ S}^n/\Omega$ відповідно, що свідчить про зменшення площі електрохімічно активної поверхні та підвищення корозійної тривкості оброблених зразків алюмінієвого сплаву. Таким чином, підготовка по-

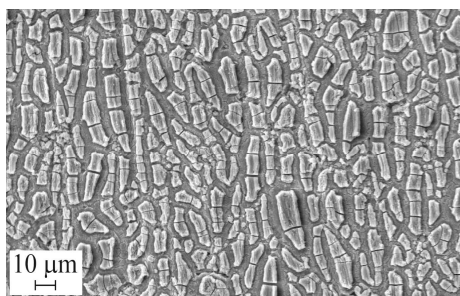
верхні методом хімічного оксидування найефективніша щодо забезпечення корозійної тривкості алюмінієвого сплаву перед його фарбуванням.

Електронно-мікроскопічний аналіз поверхні алюмінієвого сплаву свідчить про утворення на ній за хромофосфатування відносно гладкої плівки з достатньо великою шорсткістю, яка містить хром та фосфор (рис. 3a). Імовірно ця плівка на сплаві є товстішою, $\sim 1 \mu\text{m}$. Про це свідчить надто мале характеристичне рентгенівське випромінювання алюмінію та високий вміст у ній хрому та фосфору (відповідно 16,55 і 20,63 mass%). Хімічне оксидування утворює на поверхні сплаву хроматну плівку (рис. 3b), яка є корозійно тривкіша, ніж хромофосфатна та має добре розвинуту поверхню, що може позитивно впливати на адгезію лакофарбового покриття. Ця плівка містить $\sim 10 \text{ mass\%}$ хрому. Однак вона є тоншою від хромофосфатної, на що вказує значний вплив алюмінію на сукупний рентгенівський сигнал зразка (рис. 3b).



Element	mass%	at. %
O	55,32	74,55
Al	6,19	4,94
P	16,55	11,52
Cr	20,63	8,55
Cu	1,31	0,44
Total	100	100

a



Element	mass%	at. %
O	17,38	28,16
Mg	1,03	1,09
Al	65,89	63,33
Cr	10,18	5,08
Fe	1,43	0,66
Cu	4,09	1,68
Total	100	100

b

Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні алюмінієвого сплаву після хромофосфатування (a) та хімічного оксидування (b) та результати її поверхневого (a) та локального рентгенівського (b) аналізів.

Fig. 3. Electron microscopic image of the aluminum alloy surface after chromophosphating (a) and chemical oxidation (b) and the results of its surface (a) and local X-ray analyses (b).

Електрохімічна імпедансна спектроскопія зразків алюмінієвого сплаву з дефектними алкідними покриттями виявила (рис. 4), що лише освітлення поверхні алюмінієвого сплаву практично не забезпечує гальмівного ефекту стосовно корозії металу в зоні наскрізного дефекту покриття (крива 1).

Корозія оброблених зразків алюмінієвого сплаву в зоні наскрізного дефекту органічного покриття значно сповільнена, про що свідчить сильна частотна залежність імпедансу та поява максимуму фазового кута в області середніх частот прикладеного струму (рис. 4). Максимум фазового кута на вищих частотах проти його поведінки в контрольному середовищі (за результатами праці [6]) характерний для алюмінієвих сплавів із поверхневими бар'єрними шарами. Тут на відміну від зразків сплаву з лише конверсійними покриттями хромофосфатування та хімічне оксидування приблизно співмірні за своєю протикорозійною дією. Тобто хромофосфатування у комплексі з органічним покритвом ефективніше захищає метал,

ніж без нього. Можна припустити, що тут відбувається певна солубілізація фосфатів у конверсійному покритті внаслідок їх взаємодії з функціональними групами алкідного зв'язуючого.

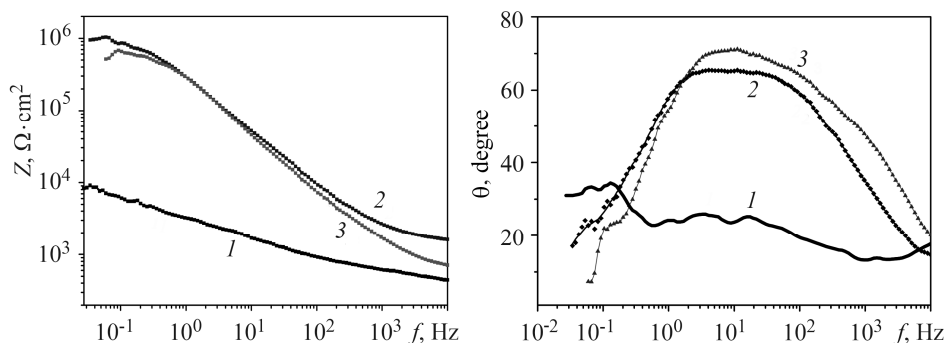


Рис. 4. Імпедансні залежності Бодє зразків алюмінієвого сплаву Д16Т з різною підготовкою поверхні: 1 – освітлена поверхня; 2 – хромофосфатована; 3 – хімічно оксидована та з подальшим нанесенням алкідного покриття із дефектом після 48 h витримування в 0,1% розчині NaCl.

Fig. 4. Impedance Bode dependences of D16T aluminum alloy samples with different surface preparation: 1 – illuminated surface; 2 – chromophosphated; 3 – chemically oxidized surface and followed by an alkyd coating with a defect after 48 h of aging in 0.1% NaCl solution.

Розрахунками імпедансних спектрів зразків із покриттями за допомогою моделі еквівалентного кола Рендлеса встановлено (табл. 3), що хімічне оксидування та хромофосфатування підвищують опір переносу заряду R_2 алюмінієвого сплаву з дефектним алкідним покритвом у 39 та 28 разів відповідно порівняно зі звичайною підготовкою поверхні методом освітлення нітратною кислотою. Конверсійні покриття на алюмінієвому сплаві зменшують ємність подвійного електричного шару металу в зоні наскрізного дефекту лакофарбового покриття. Після хромофосфатування та хімічного оксидування Y_0 знижується приблизно з $3,4 \cdot 10^{-5}$ до $6,1 \cdot 10^{-7} S^n/\Omega$ та $7,0 \cdot 10^{-7} S^n/\Omega$ відповідно, що свідчить про зменшення корозії зразків алюмінієвого сплаву під плівкою алкідного покриття. Таким чином, хромофосфатування поверхні алюмінієвого сплаву забезпечує підвищення корозійної тривкості алкідного лакофарбового покриття на рівні хімічного оксидування, водночас це екологічно безпечніша технологія.

Таблиця 3. Розраховані характеристики еквівалентного електричного кола Рендлеса зразків після 48 h витримування в хлоридвмісному корозивному розчині

Вид підготовки поверхні	R_1	R_2	$Y_0,$ S^n/Ω	n
	Ω			
1	1136	25583	$3,41 \cdot 10^{-5}$	0,45
2	5828	$1,0 \cdot 10^6$	$7,02 \cdot 10^{-7}$	0,83
3	791	$7,1 \cdot 10^5$	$6,11 \cdot 10^{-7}$	0,84

ВИСНОВКИ

Лакофарбові покриття широко використовують для підвищення корозійної тривкості конструкцій з термозміцнених алюмінієвих сплавів. Основною вимогою є надійне зчеплення фарби з металевою поверхнею, що зазвичай досяга-

ють попередньою хімічною обробкою, зокрема формуванням конверсійного покриття. Досліджено корозійну тривкість алюмінієвого сплаву Д16Т після хімічного оксидування або хромофосфатування його поверхні та нанесення алкідного лакофарбового покриття. Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії встановлено, що найкращий протикорозійний ефект у 0,1% розчині NaCl забезпечується на хімічно окислених зразках металу. Хромофосфатування слабше збільшує корозійну тривкість алюмінієвого сплаву. Однак за додаткового нанесення алкідного покриття корозійна тривкість сплаву за обох видів підготовки поверхні є співмірною. Випробування зразків з конверсійними і алкідними покриттями з наведеними дефектами показали багаторазове збільшення опору переносу заряду металу та відповідне зменшення ємності подвійного електричного шару, що свідчить про зниження інтенсивності підплівкової корозії алюмінієвого сплаву.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что нанесение конверсионных покрытий на алюминиевый сплав Д16Т существенно повышает его коррозионную стойкость, а также уменьшает подпленочную коррозию металла под лакокрасочным покрытием. При отсутствии лакокрасочного слоя химическое окисление имеет более высокие защитные свойства против хромофосфатирования. Образцы алюминиевого сплава с алкидным покрытием имеют примерно одинаковую коррозионную прочность при использовании для подготовки поверхности хромофосфатирования и химического окисления. Защитный эффект хромофосфатного покрытия можно объяснить взаимодействием фосфатного слоя с функциональными группами алкидной смолы.

SUMMARY. The application of conversion coatings on the Д16Т aluminum alloy significantly increases the alloy corrosion resistance, as well as reduces its corrosion under paint coating. In the absence of organic layer chemical oxidizing has higher protective properties comparing with chrome phosphating. Samples of the aluminum alloy with an alkyd coating have approximately the same corrosion resistance both on aluminum alloy chrome phosphated and chemically oxidized surface. The protective effect of the chrome phosphate coating can be explained by the interaction of the phosphate layer with functional groups of alkyd resin.

1. Лукомский Ю. Я., Гориков В. К., Разговоров П. Б. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. – Иваново: ИГХТУ, 2010. – 238 с.
2. ASTM B252-87. Standart Guide for Preparation of Aluminium Alloys for Electroplating. – Book of Standart, 1999.
3. Cognard P. Handbook of Adhesives and Sealants. Basic Concepts and High Tech Bonding // Elsevier. – 2005. – 398 p.
4. Bondarenko A. S. and Ragoisha G. A. EIS Spectrum Analyse. – 2008. – 5 p. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser>.
5. Huang Y., Shih H., and Mansfeld F. Concerning the use of constant phase elements (CPEs) in the analysis of impedance data // Mat. and Corr. – 2010. – **61**, № 4. – P. 302–305.
6. Microstructural and Electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys / L. E. M. Palomino, J. F. W. De Castro, I. V. Aoki, H. G. De Melo, and J. Braz // Chemical Soc. – 2003. – **14**, № 4. – P. 651–659.

Одержано 24.05.2018