

УДК 620.197.3

Ингибированные бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевых сплавах АМг5 и АМг6

Д.О. Чугунов и Ю.А. Кузенков

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский пр., д.31/4,
E-mail: osvpkz@outlook.com

Аннотация

Алюминиевые сплавы с повышенным содержанием Mg (выше 4,5%) обладают высокой прочностью, но более чувствительны к коррозии, чем сплавы с низким содержанием Mg. Для защиты алюминиевых сплавов можно применять конверсионные покрытия, получаемые методом химического оксидирования. Ранее показано, что щелочной бесхроматный конвертирующий состав ИФХАНАЛ-3 позволяет получать конверсионные покрытия с высокими защитными свойствами на поверхности сплава. В настоящей работе были исследованы модификации бесхроматных ингибированных конверсионных покрытий ИФХАНАЛ-3 с целью получения на алюминиевых сплавах АМг5 и АМг6 покрытий с высокими защитными свойствами. Эффективность получаемых покрытий оценивалась по результатам коррозионных и электрохимических испытаний. В качестве усиления защитного эффекта применялись модифицирующие добавки.

Ключевые слова: алюминий, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.; После доработки 5.12.2023 г.; Принята к публикации 7.12.2023 г

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-1-119-126](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-1-119-126)

Введение

С повышением содержанием магния в алюминиевом сплаве (выше 4,5%) растёт его прочность, поэтому такие сплавы относят к «полутвёрдым» и даже к «твёрдым» сплавам. Такие сплавы применяют в автомобилестроении, авиастроении и судостроении [1–3]. Длительное воздействие неблагоприятных условий на эти сплавы может приводить к питтинговой коррозии и межкристаллитному растрескиванию по границам зерен, это происходит из-за наличия β -фазы (Al_3Mg_2) [3, 4].

Одним из способов защиты алюминиевых сплавов от коррозионных разрушений являются конверсионные покрытия, получаемые методом химического оксидирования. Как правило, в качестве оксидирующего реагента использовались соединения на основе Cr(VI) [5], но из-за высокой токсичности и

канцерогенного действия их применение в настоящее время ограничено [6]. В качестве альтернативы используются фосфаты и соли на основе Се и Zr, которые, не смотря на эффективность, также являются опасными веществами.

Поиск и исследование способов защиты алюминиевых сплавов привели к созданию конвертирующего состава ИФХАНАЛ-3, являющегося экологически безопасным, и как показали исследования [7, 8], способным эффективно защищать поверхность алюминиевых сплавов от коррозионного воздействия.

Стоит также отметить, что усилить защитное действие конверсионных покрытий, можно путем наполнения их в растворах органических ингибиторов коррозии.

Методика эксперимента

Конверсионные покрытия получали на образцах алюминиевых сплавов АМг5 и АМг6 размером 50×25 мм. Состав сплавов приведён в Таблице 1.

Таблица 1. Химический состав сплавов АМг5 и АМг 6, %

Сплав	Al	Mg	Fe	Si	Mn	Zn	Cu	Ti	Be
АМг5	91,9–94,68	4,8–5,8	до 0,5	до 0,5	0,3–0,8	до 0,2	до 0,1	0,02–0,1	0,0002–0,005
АМг6	91,1–93,68	5,8–6,8	до 0,4	до 0,4	0,5–0,8	до 0,2	до 0,1	0,02–0,1	0,0002–0,005

Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривали этанолом, травили 1 мин в 10%-ном растворе NaOH ($t=65–67^{\circ}\text{C}$), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%-ном растворе HNO_3 , снова промывали водой и сушили. После выдержки в течение суток в эксикаторе над хлористым кальцием образцы взвешивали на аналитических весах ($\pm 0,0001\text{г}$), а затем погружали в щелочной конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-3 ($t=80–90^{\circ}\text{C}$). После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 ч и взвешивали.

Толщину конверсионных покрытий (КП) в мкм оценивали по потере массы образца с покрытием после 15 мин травления образцов в стандартном хроматно-фосфатном растворе (20 г/л CrO_3 и 50 г/л H_3PO_4 при $t=80^{\circ}\text{C}$). Далее образцы промывали дистиллированной водой, сушили и через сутки взвешивали. Толщину покрытий (h) рассчитывали по формуле (с учетом поправки на образцы-свидетели):

$$h = \frac{m_0 - m_n}{S_{\text{обр}} \cdot \rho} \cdot 10^7$$

где m_0 – масса образца с покрытием, г; m_n – масса образца после снятия покрытия, г; ρ – плотность покрытия, г/см³; $S_{\text{обр}}$ – площадь покрытия на образце,

см².

После оксидирования покрытия наполняли при погружении образцов на 1 ч в горячую дистиллированную воду (98–100°C) с ингибитором коррозии ИФХАН-25 (на основе карбоксилатов) [9].

Анодные поляризационные кривые на образцах с покрытиями (рабочая поверхность 0,5 см²) снимали в боратном буферном растворе (рН 7,4), содержащем 0,01 М NaCl при $t=20\pm 2^\circ\text{C}$. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала коррозии после 20–30 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания конверсионных покрытий по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 сут) проводили при следующих условиях – 8 ч образцы находились в камере при 100% относительной влажности и $t=40^\circ\text{C}$, а последующие 16 ч при комнатной температуре в условиях конденсации влаги.

Состав покрытий на поверхности сплава изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (РФЭС), энергия электронного пучка – 15 кэВ, размер анализируемого пятна на образце – $50\times 50\text{ }\mu\text{m}^2$, глубина анализа поверхности 1 мкм.

Результаты и их обсуждения

Ингибированные бесхроматные покрытия были исследованы на алюминиевых сплавах АМг5 и АМг6. Ранее было показано, что наполнение конверсионного покрытия ингибитором коррозии ИФХАН-25, позволяет получить стойкое к коррозионному воздействию покрытие.

В ходе текущих исследований в целях повышения эффективности защиты алюминиевых сплавов, температура конвертирующей обработки была повышена до 90°C, а также были применены модификаторы в виде 1,2,3-БТА, 5-мБТА и Трилон Б. Как видно из результатов поляризационных измерений на АМг5 (рисунок 1) повышение температуры приводит к увеличению защитного эффекта получаемого покрытия. $E_{\text{пт}}$ смещается в положительную сторону на ~550 мВ по сравнению с покрытием, полученным при 80°C. Покрытия, полученные в растворах с добавлением трилона Б и 5-мБТА, показывают близкие защитные свойства. Для них $E_{\text{пт}}$ составляет 110–140 мВ для покрытий, полученных при 80°C, и 200–450 мВ – при 90°C. Самый слабый результат показывает добавление в конвертирующий состав 1,2,3-бензотриазола (БТА). Для такого покрытия $E_{\text{пт}}$ колеблется в области – 70 мВ ÷ +70 мВ.

Потенциал питтингообразования ($E_{\text{пт}}$) на образцах АМг6 с КП при 80°C находится в более отрицательной области, чем на электродах АМг5 (Рисунок 1а). При этом вместо добавления Трилон Б в конвертирующем составе использовали NaF, так как применение Трилон Б приводило к значительному снижению защитных свойств КП. Однако добавление NaF также не приводило к усилению защитного эффекта покрытия. Незначительное усиление наблюдалось при добавлении в конвертирующий состав БТА и 5-мБТА, смещая $E_{\text{пт}}$ на 30 и 170 мВ соответственно. Повышение температуры до 90°C (Рисунок 1б) никак не сказалось на эффективности покрытия с ИФХАНАЛ-3, при этом наличие

модифицирующих добавок 5-мБТА и БТА позволило сместить $E_{\text{пт}}$ в положительную сторону на 250 и 480 мВ относительно немодифицированного образца. Покрытия с добавлением NaF при 90°C показали такие же результаты, как и немодифицированные КП.

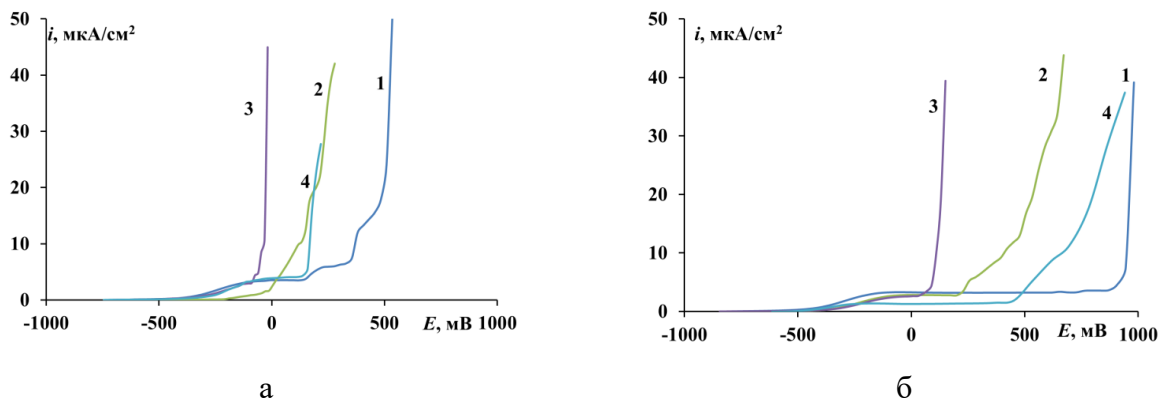


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые ингибированных покрытий на сплаве АМг5 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), полученных при температурах 80°C (а) и 90°C (б) с модифицирующими добавками: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3+Трилон Б, 3 – ИФХАНАЛ-3+БТА, 4 – ИФХАНАЛ-3+5-мБТА.

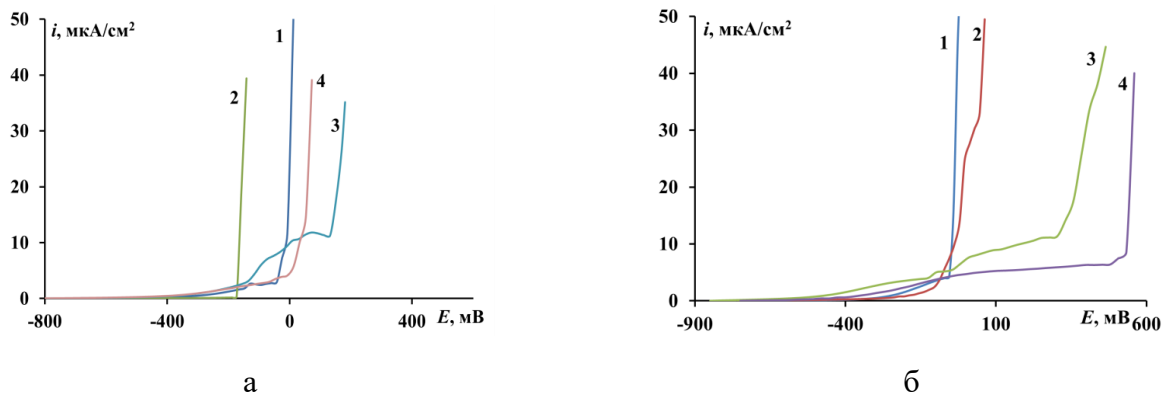


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые ингибированных покрытий на сплаве АМг6 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), полученных при температурах 80°C (а) и 90°C (б) с модифицирующими добавками: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3+NaF, 3 – ИФХАНАЛ-3+5-мБТА, 4 – ИФХАНАЛ-3+БТА.

Одним из параметров покрытия, на который влияет изменение рН конвертирующего состава, является толщина получаемой оксидной плёнки (таблица 2). Однако между данными по толщине покрытий и результатами поляризационных измерений нет прямой корреляции. Так в случае исходного немодифицированного покрытия толщина оксидной плёнки незначительно растёт для АМг5 и уменьшается в случае АМг6. Для покрытий, полученных в растворе с добавлением 5-мБТА и NaF, изменение толщины покрытия чуть более выражено, а для покрытий, полученных в растворах с добавлением Трилона-Б и БТА

изменения незначительны. По-видимому, состав покрытия оказывает значительно большее влияние на защитные свойства оксидной плёнки, чем изменение её толщины.

Таблица 2. Толщины конверсионных покрытий на сплавах АМг5 и АМг6, мкм.

	АМг5		АМг6	
	80°C	90°C	80°C	90°C
ИФХАНАЛ-3	2,4	2,8	5,38	4,9
ИФХАНАЛ-3+NaF	–	–	4,4	4,9
ИФХАНАЛ-3+Трилон Б	3,1	2,9	–	–
ИФХАНАЛ-3+БТА	4,1	4	3,9	4,2
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА	4,4	4,6	4,7	3,1

Так из Таблицы 3 видно, что добавление модификаторов влияет на состав КП, в случае добавления Трилон Б значительно снижается содержание оксида Mg, что в свою очередь гомогенизирует покрытие, однако адсорбция ингибитора ИФХАН-25 не увеличивается. Применение 5-мБТА в качестве модификатора влияет только на увеличение скорости роста покрытия, позволяя получить более толстый и плотный оксидный слой, и почти не отличается по количественному составу от немодифицированного образца.

Таблица 3. Содержание элементов в покрытиях, полученных на сплаве АМг5 по данным РФЭС.

КП	Содержание элементов в покрытии, % масс			
	Al	Mg	Si	C
ИФХАНАЛ-3*	18,4	7,8	3,2	29,1
ИФХАНАЛ-3+Трилон Б*	27,4	1,7	2,2	28,7
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА*	17,9	8,5	3,3	29,7

В случае сплава АМг6 (Таблица 4) добавление 5-мБТА приводит к более эффективной адсорбции ингибитора в связи с вероятным уменьшением оксидов других легирующих компонентов сплава, за счет чего массовая доля Al оказывается выше. В присутствии БТА доля оксида алюминия в покрытии снижается, как и оксида магния, что может свидетельствовать о наличии оксидов других легирующих элементов.

Коррозионные испытания проводили в камере влажности Г-4, при этом все образцы предварительно наполняли раствором ингибитора ИФХАН-25. Результаты этих испытаний и поляризационных измерений неплохо согласуются между собой. Как видно из таблицы 5, покрытие с Трилоном Б оказывается немного лучше немодифицированного покрытия, у которого время до появления первых питтингов достигает 16 суток. Такой же результат показывает и

модифицированное с помощью 5-мБТА покрытие. В то же время покрытие, полученное в ИФХАНАЛ-3, на сплаве АМг6 противостоит коррозии в течение 26 суток, что на 10 суток больше, чем у сплава АМг5. Добавление же в конвертирующий состав БТА и 5-мБТА позволяет увеличить коррозионную стойкость покрытия до 38 суток в обоих случаях, что говорит о высокой эффективности такого вида обработки поверхности сплава.

Таблица 4. Элементный состав конверсионных покрытий на сплаве АМг6.

КП	Содержание элементов в покрытии, % масс			
	Al	Mg	Si	C
ИФХАНАЛ-3* (80°C)	19,8	8,6	2,8	25,8
ИФХАНАЛ-3 + БТА* (90°C)	14,1	7,0	2,8	33,0
ИФХАНАЛ-3 + 5-метил БТА* (90°C)	26,6	8,5	2,2	42,4

«*» – наполнение в растворе ингибитора ИФХАН-25

Таблица 5. Результаты коррозионных испытаний конверсионных покрытий на сплавах АМг5 и АМг6, наполненных ИФХАН-25, в камере влажности Г-4.

КП	Время до появления первых питтингов, сут	
	АМг5	АМг6
ИФХАНАЛ-3	16	26
ИФХАНАЛ-3+Трилон Б	19	–
ИФХАНАЛ-3+БТА	–	38
ИФХАНАЛ-3+5-мБТА	19	38

Выводы

1. Повышение температуры обработки в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-3 до 90°C позволяет повысить защитные свойства получаемого покрытия и адсорбцию ингибитора коррозии ИФХАН-25 на алюминиевых сплавах АМг5 и АМг6.
2. Добавление модифицирующих добавок Трилон Б, БТА и 5-мБТА к конвертирующему составу ИФХАНАЛ-3 позволяют стабилизировать получаемые покрытия, ускорить их рост и повысить эффективность адсорбции ингибитора ИФХАН-25, что в свою очередь повышает защитный эффект конверсионных покрытий, который подтверждается результатами электрохимических и коррозионных испытаний.

Список литературы

1. В.С. Синявский и В.Д. Васильков, Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986, С. 386.

2. Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов. Под ред. Джозефа Р. Дейвиса. М.: НПП «АППАЛ», 2016, С. 333.
3. M.E. McMahon, R.L. Haines, P.J. Steiner, J.M. Schulte, S.E. Fakler and J.T. Burns, Beta phase distribution in Al-Mg alloys of varying composition and temper, *Corros. Sci.*, 2020, 169, 108618. doi: [10.1016/j.corsci.2020.108618](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108618)
4. L. Guan, Y. Zhou, B. Zhang, J.Q. Wang, E.-H. Han and W. Ke, Influence of aging treatment on the pitting behavior associated with the dissolution of active nanoscale β -phase precipitates for an Al–Mg alloy, *Corros. Sci.*, 2016, 103, 255–267. doi: [10.1016/j.corsci.2015.11.026](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.11.026)
5. J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R.L. McCreery and G.S. Frankel, Effects of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminum alloy 2024-T3, *Surf. Coat. Technol.*, 2001, 140(1), 51–57. doi: [10.1016/S0257-8972\(01\)01003-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01003-9)
6. Commission Directive 2001/59/EC of 6 August 2001 Adapting to technical progress for the 28th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions concerning the classification, packaging and labeling of hazardous substances relation to the EEA). Official Journal L 225, 21/08/2001, p. 0001–0333.
7. Y.A. Kuzenkov, D.O. Chugunov, S.V. Oleynik and V.L. Voititsky, Protective chromate-free conversion coatings on AMg6 aluminum alloy with different types of surface treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, 11(2), 541–552. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-5)
8. Y.A. Kuzenkov, C.D. Hong and V.A. Karpov, Corrosion protection of aluminum alloys with chromate-free inhibited conversion coatings in a tropical climate, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, 11(4), 1692–1702. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-4-18](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-4-18)
9. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Хаустов А. В, Химическое оксидирование сплава АМг3 в щелочных молибдатсодержащих растворах, *Защита металлов*, 2003, 39(3). 352–356.

Inhibited chromate-free conversion coatings on aluminum alloys AMg5 and AMg6.

D.O. Chugunov and Yu.A. Kuzenkov

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

E-mail: osvpkz@outlook.com

Abstract

Aluminum alloys with a high Mg content (above 4.5%) have high strength, but are more sensitive to corrosion than alloys with a low Mg content. To protect aluminum alloys, conversion coatings obtained by chemical oxidation can be used. It was previously shown that the alkaline chromate-free converting composition of IFKHANAL-3 makes it possible to obtain conversion coatings with high protective properties on the surface of the alloy. In this work, modifications of chromate-free inhibited conversion coatings IFKHANAL-3 were investigated in order to obtain coatings with high protective properties on aluminum alloys AMg5 and AMg6. The effectiveness of the coatings obtained was evaluated based on the results of corrosion and electrochemical tests. Modifying additives were used to enhance the protective effect.

Keywords: *aluminum, conversion coatings, pitting corrosion, corrosion inhibitors.*