

Защита от коррозии алюминиевого сплава АМг6 от коррозии конверсионными церийсодержащими покрытиями

А.В. Сундукова, А.А. Абрашов*, Н.С. Григорян, А.И. Хафизова и
Т.А. Ваграмян

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева», РФ, 125047 Москва, Миусская площадь, д. 9

*E-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

Аннотация

Разработан раствор для нанесения защитных-адгезионных церийсодержащих покрытий на поверхность алюминиевого сплава АМг6 с целью замены токсичного процесса хромирования в автомобильной и других отраслях промышленности.

Разработанный раствор, содержит: 5–10 г/л $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30–40 мл/л H_2O_2 , 0,5–1,5 г/л таннин.

Покрытия с наилучшими физико-химическими характеристиками формируются в растворе с $\text{pH}=2-3$, при температуре $18-25^\circ\text{C}$ и продолжительности процесса 10–15 мин. Оптимальная температура сушки $120-160^\circ\text{C}$.

Формирующиеся в приведенных условиях покрытия состоят из оксидов церия CeO_2 , Ce_2O_3 , а также оксид алюминия Al_2O_3 . Введение сложного эфира галловой кислоты (в количестве 0,5–1,5 г/л) в рабочий раствор приводит к изменению химического состава формирующихся покрытий, а именно к исключению в его составе соединений CeO_2 . Это способствует увеличению защитной способности покрытий.

Разработанный раствор для формирования защитно-адгезионных покрытий на алюминии является альтернативой токсичным растворам хромирования.

Ключевые слова: защита от коррозии, конверсионные покрытия, церийсодержащие покрытия, обработка поверхности, бесхроматная пассивация, редкоземельные металлы

Поступила в редакцию 02.02.2024 г.; После доработки 02.02.2024 г.; Принята к публикации 12.02.2024 г.

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-68-80

Введение

Алюминиевые сплавы широко используются в качестве конструкционного материала в различных областях техники и быта, в промышленном и гражданском строительстве для изготовления каркасов зданий, ферм, оконных рам, лестниц, в автомобилестроении, в судостроении, авиационной и космической технике, в

электротехнике, в ядерном реакторостроении и др. [1]. Благодаря наличию на поверхности тонкой естественной оксидной пленки, поверхность алюминия и его сплавов достаточно устойчива против коррозии, поэтому в ряде случаев их применяют без специальной антикоррозионной защиты. Однако из-за малой толщины естественная пленка на поверхности алюминия зачастую не обеспечивает его надежную защиту от коррозии, например, во влажной промышленной атмосфере или в морской воде.

Для защиты от коррозии в зависимости от марки сплава, конструкции изделия, его назначения, условий работы и других факторов чаще всего применяют защитно-декоративное электрохимическое оксидирование (анодирование), лакокрасочные покрытия, а также комплексные покрытия, состоящие из оксидной пленки и нанесенного на него лакокрасочного покрытия. Однако для деталей, подвергающихся нагрузкам, например, периодическим изгибающим нагрузкам, во многих случаях анодное оксидирование неприменимо, поскольку в покрытиях появляются трещины. Так по данным, на поверхности образцов, анодированных в серноокислом электролите на толщину 10 мкм, трещины в покрытии появляются уже при изгибе на 4° ; при уменьшении толщины оксидной пленки до 5 мкм трещины образуются при угле изгиба 30° . В условиях изгибающих нагрузок возникают трещины и в аноднооксидных пленках, осажденных в хромовокислом электролите, хотя их количество меньше» [1, 2]. В этих случаях перед нанесением ЛКП осаждают тонкие конверсионные адгезионные слои толщиной 0,1–0,3, например, хроматные, на поверхности которых трещин не наблюдаются даже при изгибе на 180° [2]. Хроматные адгезионные покрытия предпочтительнее и при окрашивании сложнопрофилированных изделий, поскольку их анодирование связано с известными сложностями и требует дополнительных технических ухищрений и затрат [2–5].

Из-за высокой токсичности растворов хроматирования, в состав которых входят высокотоксичные соединения шестивалентного хрома, и формирующихся в них конверсионных покрытий, которые также содержат до $200 \text{ мг/м}^2 \text{ Cr}^{6+}$, законодательства многих государств существенно ограничивают, либо вовсе запрещают применение конверсионных хроматных покрытий.

В РФ аналогичные директивы пока не приняты, но проблема замены растворов, содержащих шестивалентный хром, стоит не менее остро. Действующий СанПиН 2.1.5.980-00 регламентирует ПДК соединений Cr^{6+} в сточных водах промышленных предприятий 0,02–0,05 мг/л, что на порядок ниже, чем в странах ЕС–0,1–0,5 мг/л [6–9].

В числе альтернативных хроматам ингибиторов коррозии алюминиевых сплавов, в литературе описаны соли редкоземельных металлов, в частности церия, который является экологически безопасным и достаточно эффективным ингибитором коррозии таких металлов, как алюминий и цинк [10–13]. С учетом этого, возможной

заменой адгезионным конверсионным хроматным покрытиям могут стать церийсодержащие конверсионные покрытия.

Настоящая работа посвящена разработке процесса нанесения адгезионных защитных церийсодержащих конверсионных покрытий под ЛКП на поверхность алюминиевого сплава АМгб с целью замены экологически опасных процессов хромирования.

Методика экспериментов

В качестве образцов использовались пластины размером 3x4 см алюминиевого сплава марки АМгб, широко используемого в автомобилестроении.

Для приготовления растворов применялись химические реактивы марок “Ч”, “ЧДА” и дистиллированная вода.

Пассивирующие покрытия формировались погружением образцов из алюминиевого сплава марки АМгб в исследуемый конвертирующий раствор на заданное экспериментом время, после чего извлекались и подвергались сушке обдувом горячим воздухом при температуре 80°C в течение 10 мин.

Для нанесения хроматных покрытий, которые были выбраны в качестве объектов сравнения, использовали раствор: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 15 г/л; Na_2CO_3 60 г/л; $t=95-100^\circ\text{C}$; 20–30 мин.

Для ускоренной оценки защитной способности конверсионных покрытий использовали экспресс метод - метод капли с применением раствора Акимова, содержащего: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 82 г/л, NaCl 33 г/л, 0,1 н HCl 13 мл/л. Защитная способность по Акимову (ЗСА) конверсионных покрытий на алюминии или его сплавах по данному методу оценивается как время (в сек.) до изменения цвета поверхности под каплей от серого до черного.

Для определения толщины покрытий с помощью эллипсометра “Sentech SEN reseach 4.0 SER 800” с быстродействующим монохроматором получали зависимости значений эллипсометрических параметров Ψ и Δ от длины волны в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм при угле гониометра 70°. Для расчетов использовали трехслойную модель, включающую 2 слоя Друде-Лоренца и 1 слой Коши. Параметры модели (толщина d , показатель преломления n_2) по измеренным значениям Ψ и Δ (т.н. называемая обратная задача эллипсометрии) определяло программное обеспечение прибора в соответствии с подобранной математической моделью.

Состав поверхностных слоев изучался с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на установке OMICRON ESCA+XPS (Германия) [14]. Для определения состава покрытия на различном удалении от подложки обзорные спектры снимались также после аргон-ионного травления покрытия на различную глубину. Давление инертного газа в рабочей камере поддерживалось таким, чтобы энергия ионов и сила тока ионов, а, следовательно, и скорость травления были постоянными. При анализе полученных спектров считали,

что анализирующий луч пробивает материал на глубину 5 нм, т.е. полученные спектры соответствуют слою материала толщиной 5 нм.

Для оценки термостойкости покрытий их подвергали т.н. термошоку - нагреву в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ в течение 1 часа при температуре 160°C и последующему охлаждению на воздухе. После этого определяли их защитную способность по вышеописанной методике. Покрытия считаются термостойкими, если снижение защитной способности в результате термошока является несущественным (до 5%).

Прочность сцепления покрытий определялась методом нормального отрыва с помощью цифрового адгезиометра PosiTest AT. Метод основан на измерении минимального разрывного напряжения, необходимого для отделения или разрыва покрытия в направлении, перпендикулярном поверхности основы.

Коррозионные испытания проводили в камере соляного тумана Ascott S450iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В качестве ингибиторов коррозии алюминиевых сплавов в литературе описаны такие соли церия, как фосфаты и силикаты церия), а также водорастворимые соли церия, такие как нитрат $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и хлорид CeCl_3 [15, 16].

С учетом технологичности, безопасности, доступности в настоящей работе в качестве основного компонента конвертирующего раствора была выбрана азотнокислая соль церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Согласно литературным сведениям, формирование покрытия на поверхности алюминия в растворе на основе солей церия начинается на катодных участках поверхности в результате увеличения pH в растворе, прилегающем непосредственно к поверхности металла, за счет восстановления кислорода. Степень защиты зависит от длительности погружения. Образование пленок можно ускорить введением в раствор окислителей, которые катализируют катодную реакцию.

Исследована зависимость защитной способности формирующихся конверсионных покрытий (экспресс-тест Акимова) от продолжительности обработки при её концентрации в растворе 10 г/л, и pH раствора, равной 3,0 (рисунок 1).

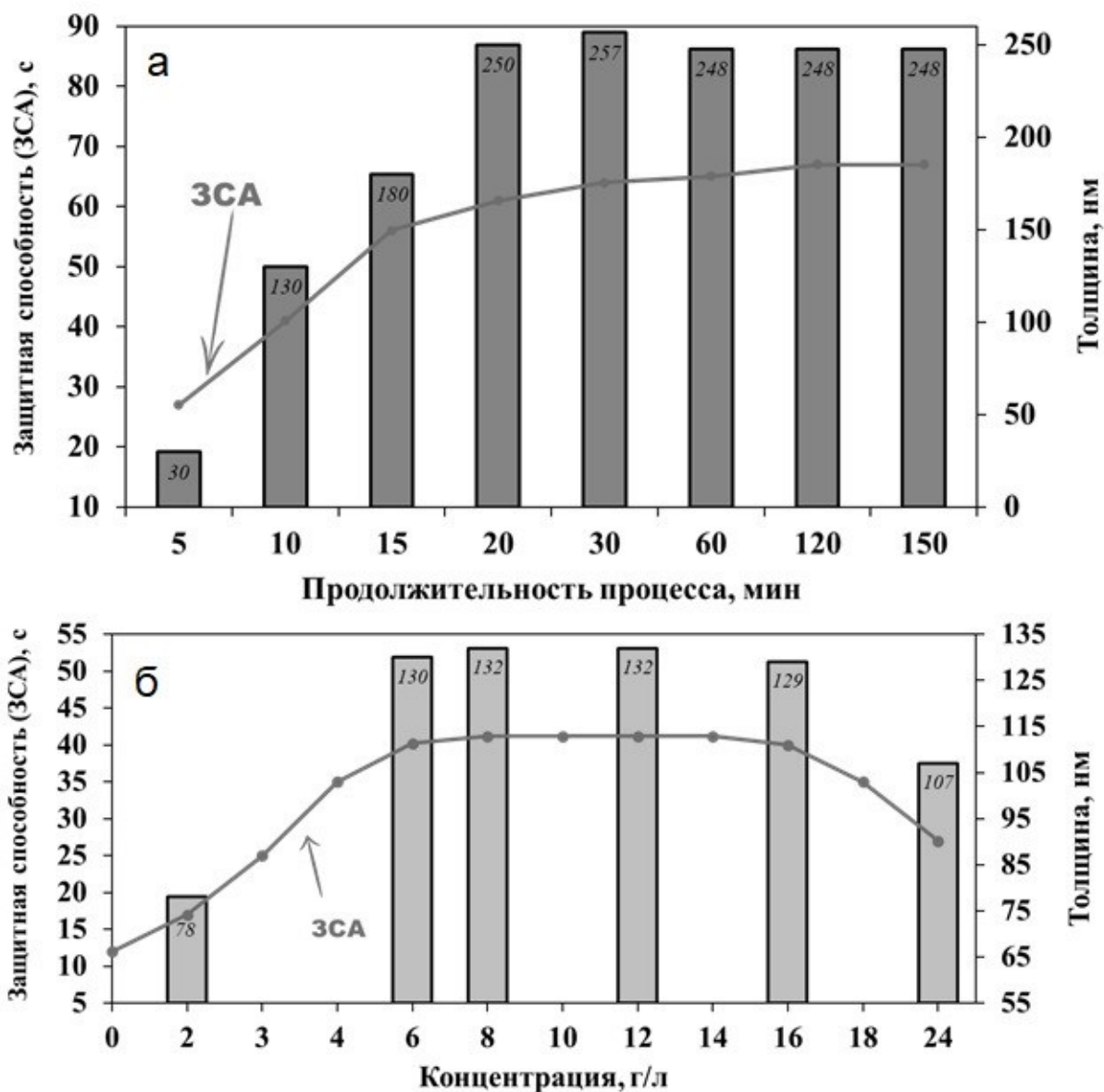


Рисунок 1. Зависимость защитной способности (а) и толщины (б) покрытий от продолжительности процесса и концентрации нитрата церия в растворе

Как видно из приведенного рисунка (рисунок 1(а)) формирование покрытия завершается в этих условиях к 20-й минуте процесса. Значения ЗСА покрытий к этому моменту стабилизируются (60 с), а толщина покрытий достигает 250 нм. Следует отметить, что толщина хроматных покрытий, для замены которых предназначены разрабатываемые покрытия, обычно составляет 500-1000 нм). А их защитная способность по методу Акимова составляет 80-100 с.

Покрытие с максимальной (60–70 с) защитной способностью формируется в интервале концентрацией нитрата церия 6-16 г/л (рисунок 1 (б)). При содержании соли более 16 г/л защитная способность (ЗСА) покрытий снижается с 61 до 47 с.

В оптимальном интервале концентрации соли толщина покрытий достигает 250 нм, а при концентрации соли выше 16 г/л толщина покрытия существенно снижается (до 193 нм), что приводит к ухудшению защитных характеристик.

С целью улучшения защитных характеристик покрытия и сокращения продолжительности его формирования в раствор был введен окислитель, в качестве которого с учетом имеющихся в литературе сведений была выбрана перекись водорода. Был определена область концентраций компонентов раствора (на рисунке 2 выделено черной рамкой), в котором формировались покрытия с максимальной защитной способностью по Акимову (до 80 с). Кроме того, следует отметить, что введение в раствор 30–40 мл/л перекиси водорода, способствовало формированию более однородных по внешнему виду покрытий.

		Концентрация $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, г/л				
		4	8	12	16	20
H_2O_2 , мл/л	0	28	34	40	29	26
	3	42	20	46	53	38
	5	46	28	46	64	44
	10	51	43	51	62	50
	15	66	58	59	58	55
	20	68	64	67	53	52
	30	74	79	75	50	46
	40	78	80	78	50	39
	50	67	69	65	43	24
	60	64	62	49	37	18

	-	покрытия хорошего качества
	-	покрытия плохого качества

Рисунок 2. Зависимость защитной способности церийсодержащих покрытий от концентрации $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и H_2O_2

Из приведенных на рисунке 3 данных видно, что в присутствии в растворе перекиси водорода толщина формирующихся покрытий возрастает до 320 нм, а продолжительность процесса сокращается до 10 мин.

Вышеописанные эксперименты проводились при температуре рабочего раствора 18–25°C. Было установлено, что нагревание раствора до 40°C практически не отражается на свойствах покрытий, дальнейшее нагревание нежелательно, поскольку приводит к некоторому снижению толщины и защитной способности покрытий. Т.о., разогрев раствора в летнее время допустим до 30°C.

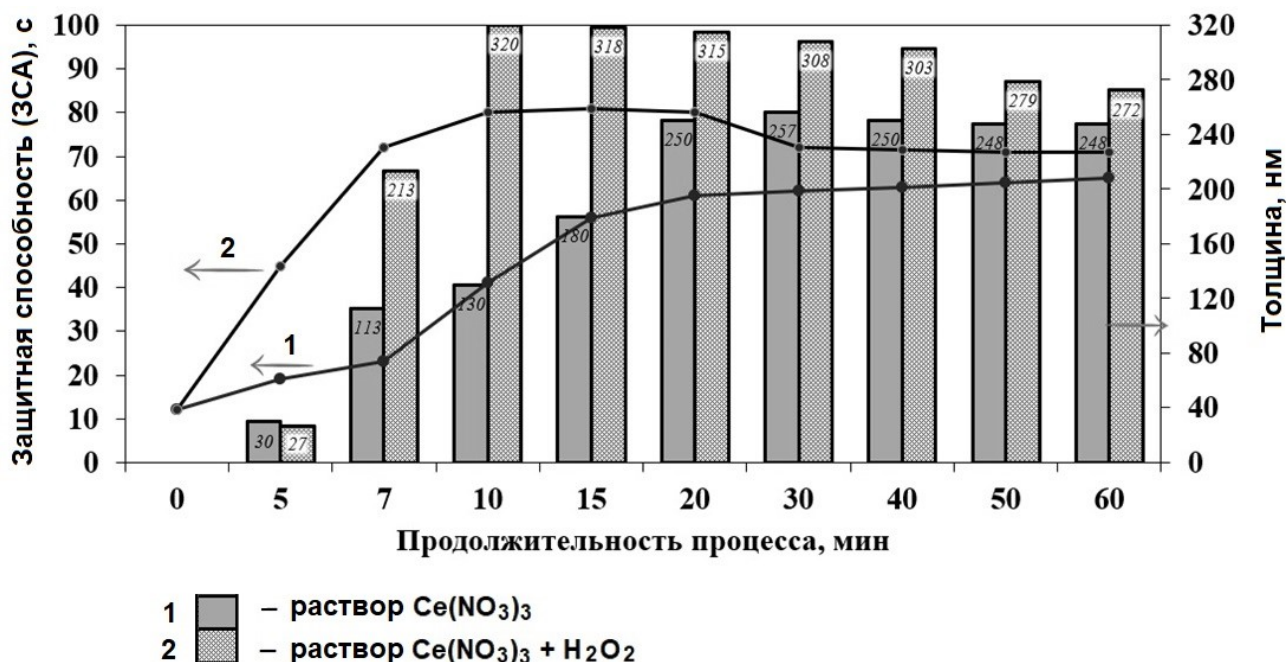
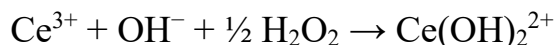


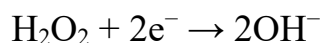
Рисунок 3. Зависимость защитной способности и толщины покрытий от продолжительности процесса

Исследование влияния кислотности раствора на защитную способность покрытий показало, что допустимые значения pH находятся в интервале 1,5–3,5, а оптимальные - в интервале от 2 до 3 единиц pH. При повышении pH раствора до значений $\text{pH} \geq 4$ в растворе выпадает осадок малорастворимых соединений Ce^{4+} .

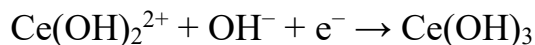
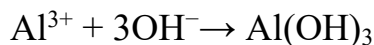
С учетом возможных превращений в соответствии с диаграммой Пурбэ для системы $\text{Ce}-\text{H}_2\text{O}_2$ (рисунок 4) механизм формирования покрытия в растворе с перекисью водорода в области pH 2-3, возможно, описывают следующие реакции:



Одновременно происходит растворение алюминиевой основы и подщелачивание раствора у границы раздела фаз:



Образующиеся ионы алюминия, а также не окисленные пероксидом водорода ионы Ce^{3+} образуют гидроксиды алюминия и церия:



При последующей сушке происходит обезвоживание получаемых покрытий и формирование смешанного оксида:

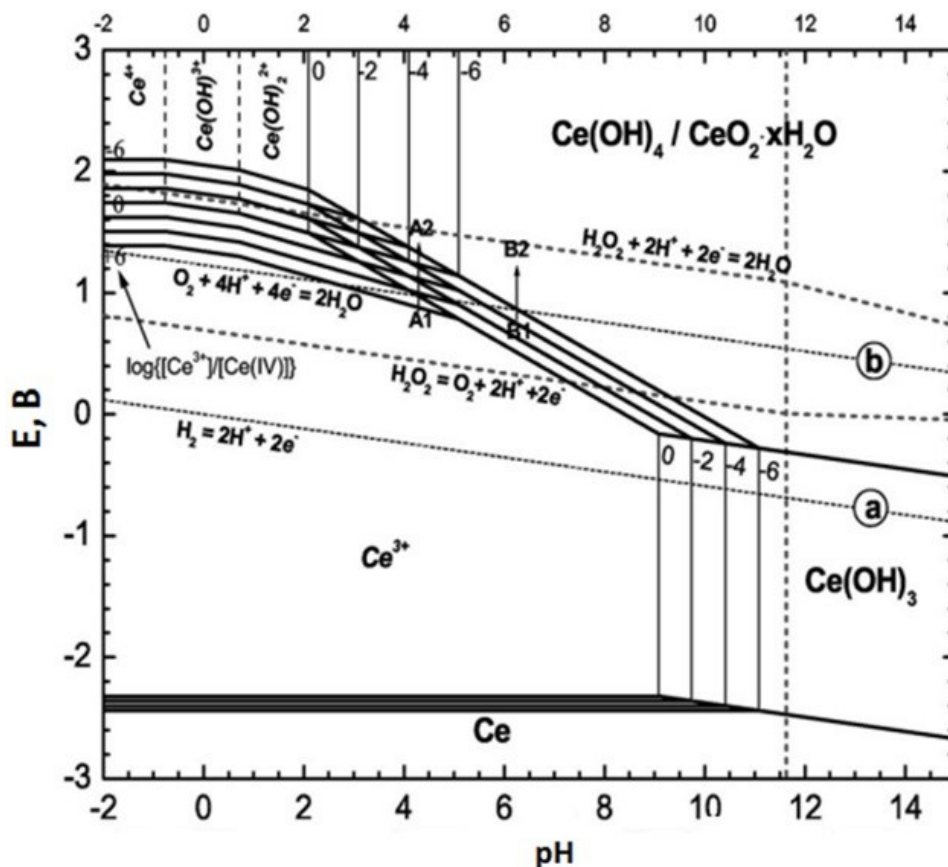
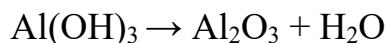
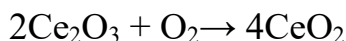
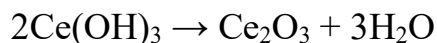


Рисунок 4. Диаграмма Пурбэ для системы Ce-H₂O₂

В соответствии с приведенным механизмом формирующееся покрытие должно, по-видимому, состоять из оксидов: Ce_2O_3 , CeO_2 и Al_2O_3 .

Это подтверждается результатами исследования химического состава покрытий. Обзорные РФЭ спектры покрытия, сформированного в рабочем растворе Ce/H₂O₂, свидетельствуют о наличии в покрытии 40,67% кислорода, 4,68% церия, 13,82% алюминия, 39,02% углерода (таблица 1). Из индивидуальных спектров церия (рисунок 5 (а)) и алюминия (рисунок 5 (б)) видно, что церий присутствует в покрытии в трех- и четырехвалентном состоянии, а алюминий в трехвалентном, что согласуется с приведенным механизмом формирования покрытия. Наличие в спектре пика

углерода объясняется осаждением паров диффузионного масла в предварительной камере спектрометра.

Таблица 1. Химический состав покрытий (РФЭ спектроскопия)

Название	Количественный состав, %
Алюминий	22,66
Кислород	66,69
Церий	7,68
Прочее	2,97

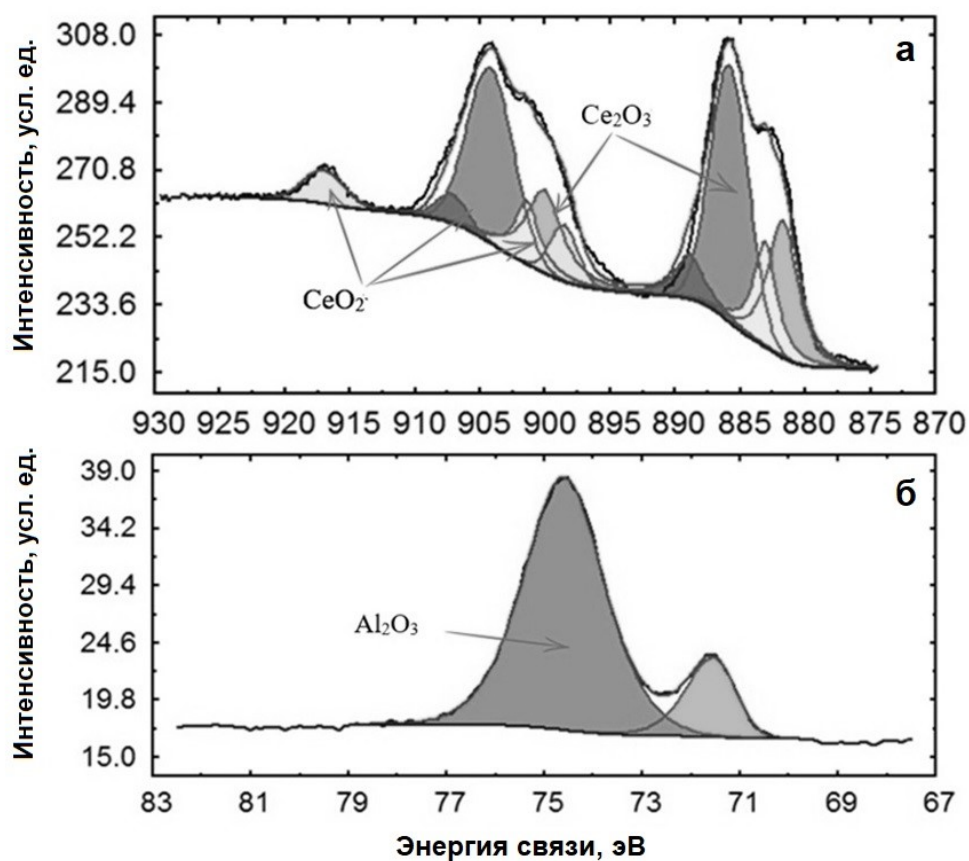


Рисунок 5. Индивидуальные РФЭ спектры церия (а) и алюминия (б) в покрытии

Была исследована возможность улучшения характеристик покрытия за счет введения в раствор органических добавок, которые, согласно литературным сведениям, хорошо зарекомендовали себя в процессах пленкообразования на металлических поверхностях, таких, как полиэтиленгликоль (ПЭГ 1500), галловая кислота, танин и глицерин. Введение в раствор танина в количестве 0,5-1,5 г/л

способствовало возрастанию защитной способности формирующихся покрытий до 140 секунд. При ведении других органических веществ защитная способность покрытий либо не изменялась (ПЭГ 1500), либо снижалась (галловая кислота, глицерин), и нарушалась их сплошность.

С целью выявления возможности эксплуатации церийсодержащих покрытий в условиях высоких температур (термошок) образцы прогревались в течении 1 часа при температуре 160°C. Установлено, что церийсодержащие покрытия выдерживают термошок без ухудшения их защитной способности, то время, как хроматные покрытия, как и следовало ожидать, разрушаются, о чем свидетельствует деградация их защитной способности.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана образцов алюминиевого сплава АМг6 с адгезионным церийсодержащим покрытием без термошока и после него, окрашенных полиэфирной порошковой краской марки Ecocolor ПЭ RAL 9016/Р. Испытания показали, что разработанные церийсодержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым к адгезионным слоям требованиям, поскольку глубина проникновения коррозии под ЛКП от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 750 часов испытаний (рисунок 6). Следует отметить, после термошока защитная способность разработанных покрытий не только не ухудшилась, но несколько улучшилась, в то время, как у хроматных покрытий глубина проникновения коррозии под ЛКП от надреза возросла в 2 раза.

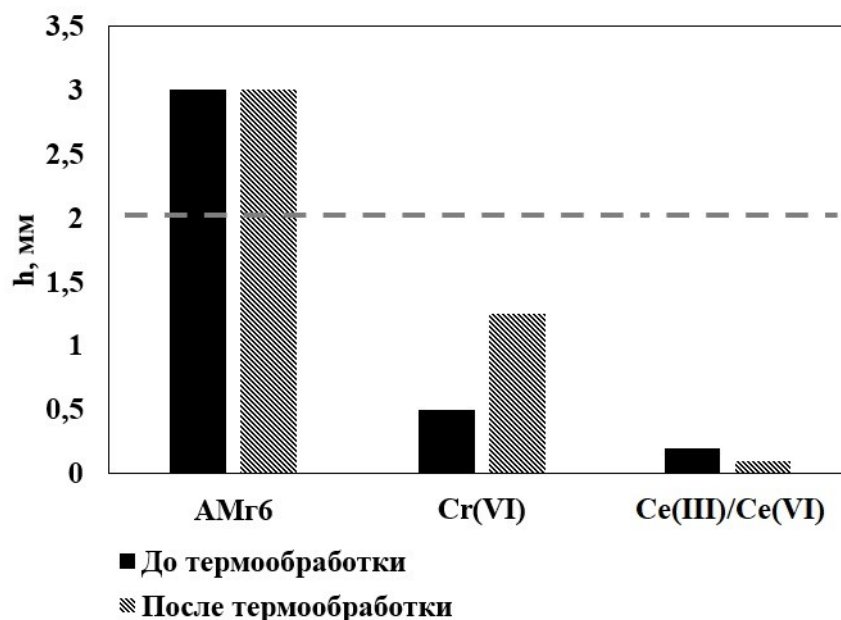


Рисунок 6. Результаты коррозионных испытаний (ASTM B117) образцов с адгезионным покрытием, окрашенных полиэфирной порошковой краской. h – ширина отслоения ЛКП от надрезов; продолжительность испытаний – 750 ч

Методом нормального отрыва (метод «грибков») была определена прочность сцепления ЛКП с поверхностью АМг6 с адгезионным церийсодержащим подслоем (табл. 2). Установлено, что прочность сцепления у образцов с церийсодержащим конверсионным покрытием больше, чем у образца с хроматным покрытием: 2,38 против 2,25 МПа.

Таблица 2. Результаты испытаний прочности сцепления ЛКП с основой

	Прочность сцепления, МПа		Снижение адгезии, %
	До коррозионных испытаний	После коррозионных испытаний (750 ч)	
Разработанный раствор	2,38	2,07	13,0
Раствор без H ₂ O ₂	2,28	1,97	13,1
Cr(VI)	2,25	1,94	13,8
АМг6	1,97	1,51	23,4

Следует отметить, что снижение адгезии (%) после 750 часов коррозионных испытаний в камере соляного тумана составляет 13% и 13,8% для образцов с церийсодержащим и хроматным покрытиями соответственно.

Выводы

Разработан раствор, содержащий 5-10 г/л Ce(NO₃)₃·6H₂O, 30-40 мл/л H₂O₂, 0,5-1,5 г/л таннин, позволяющий при pH 3,0 и температуре 18–25°C, в течение 10 мин формировать на поверхности сплава алюминиевого АМг6 адгезионные слои под ЛКП, не только уступающие хроматным адгезионным слоям, но и превосходящие их по защитной способности, термостойкости и прочности сцепления с ЛКП.

Список использованной литературы

1. М.В. Лушина и С.Г. Паршин, Инновационные технологии антикоррозионной защиты изделий из алюминиевых сплавов, *Морской вестник*, 2011, **1(37)**, 113-115.
2. M.W. Kendig and R.G. Buchheit, Corrosion Inhibition of Aluminum and Aluminum Alloys by Soluble Chromates, Chromate Coatings, and Chromate-Free Coatings. *CORROSION*, 2003, **59**, no. 5, 379-399. doi: [10.5006/1.3277570](https://doi.org/10.5006/1.3277570)

3. S. Gheytni, Y. Liang, J. Yan and J.Q. Xu, Chromate conversion coated aluminium as lightweight and corrosion-resistant current collector for aqueous lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2016, **4**, 395-399. doi: [10.1039/C5TA07366A](https://doi.org/10.1039/C5TA07366A)
4. A.E. Hughes and R.J. Taylor, Chromate Conversion Coatings on 2024 Al Alloy, *Surf. Interface Anal.*, 1997, **25**, no. 4, 223-234. doi: [10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199704\)25:4<223::AID-SIA225>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199704)25:4<223::AID-SIA225>3.0.CO;2-D)
5. J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal and D. Lu, Effects of chromate conversion coatings on corrosion of aluminium alloy 2024-T3, *Surf. Coat. Technol.*, 2001, **140**, no.1, 51-57. doi: [10.1016/S0257-8972\(01\)01003-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01003-9)
6. Directive 2000/53/EC of the Parliament and the Council of Europe on September 18, 2000 “End-of-life-vehicles”, *Off. J. Eur. Communities*, L269, pp. 34 – 43.
7. Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment.
8. Directive 2011/65 / EC (RoHS II) of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment.
9. A.B. Harris, *Replacement hexavalent chromium in automotive industry for ELV Directive. Technical paper*, Sur/Fin. 6/2002.
10. С.В. Олейник и Ю.И. Кузнецов, Ингибиторы коррозии в конверсионных покрытиях. Ч. IV, *Защита металлов*, 2007, **43**, 421-428.
11. M.M. Rahman, Md.H. Zahir, Md.B. Haq, D.A. Al Shehri and A.M. Kumar, Corrosion Inhibition Properties of Waterborne Polyurethane/Cerium Nitrate Coatings on Mild Steel, *Coatings*, 2018, **8**, 34; doi: [10.3390/coatings8010034](https://doi.org/10.3390/coatings8010034)
12. M. Gobar, A. Baraka, R. Akid and M. Zorainy, Corrosion protection mechanism of Ce⁴⁺/organic inhibitor for AA2024 in 3.5% NaCl, *RSC Advances*, 2020, **10**, 2227-2240. doi: [10.1039/C9RA09552G](https://doi.org/10.1039/C9RA09552G)
13. M. Dabala, E. Ramous and M. Magrini, Corrosion resistance of cerium-based chemical conversion coatings on AA5083 aluminium alloy, *Materials and Corrosion*, 2004, **55**, 381-386. doi: [10.1002/maco.200303744](https://doi.org/10.1002/maco.200303744)
14. Woicik and C. Joseph, *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*, Springer International Publishing: ChamCity, Switzerland, 2016, p. 571.
15. B. Valdez, S. Kiyota, M. Stoytcheva, R. Zlatev and J.M. Bastidas Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6, *Corros. Sci.*, 2014, **87**, 141-149, doi: [10.1016/j.corsci.2014.06.023](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.06.023).
16. M. Kurtela, V. Šimunović, I. Stojanović and V. Alar, Effect of the cerium (III) chloride heptahydrate on the corrosion inhibition of aluminum alloy, *Materials and Corrosion*, 2020, **71**, 125-147. doi: [10.1002/maco.201911057](https://doi.org/10.1002/maco.201911057)

Corrosion protection of aluminum alloy AMg6 from corrosion by conversion cerium-containing coatings

A.V. Sundukova, A.A. Abrashov*, N.S. Grigoryan, A.I. Hafizova and
T.A. Vagramyan

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,

Miusskaya square, 9, Moscow 125047, Russian Federation

*E-mail: abrashov.a.a@muctr.ru

doi: 10.61852/2949-3412-2024-2-2-68-80

Abstract

A solution has been developed for applying protective-adhesive cerium-containing coatings to the surface of the AMg6 aluminum alloy in order to replace the toxic chromating process in the automotive and other industries.

The developed solution contains: 5-10 g/l $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30-40 ml/l H_2O_2 and 0,5-1,5 g/l tannin.

Coatings with the best physical-chemical characteristics are formed in a solution with $\text{pH}=2-3$ at a temperature of 18-25°C and a process duration of 10-15 minutes. The optimum drying temperature is 120-160°C.

The coatings formed under these conditions consist of cerium oxides CeO_2 , Ce_2O_3 and aluminum oxide Al_2O_3 . The addition of a tannin (in an amount of 0,5-1,5 g/l) to the working solution leads to a change in the chemical composition of the forming coatings, namely, to the exclusion of CeO_2 compounds in their composition. This increases the protective ability of coatings.

The developed solution for the formation of protective-adhesive coatings on aluminum is an alternative to toxic chromating solutions.

Keywords: corrosion protection, conversion coatings, cerium-containing coatings, surface treatment, chromate-free passivation, rare earth metals