

УДК 620.193.2

Натурные испытания бесхроматных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве 1105 в разных климатических зонах

Ю.А. Кузенков,^{1*} Д.О. Чугунов,¹ В.А. Карпов,² Та Тху Чанг,³
С.В. Бельский³ и Нгуен Вьет Тханг³

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской Академии наук, 119071 Россия, Москва, Ленинский пр., д.31/4.

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, Россия, Москва

³Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и
технологический центр, Вьетнам, Ханой

*E-mail: osvpkz@outlook.com

Аннотация

В последнее время всё большее внимание уделяется переработке материалов и использованию вторичной продукции в конечных изделиях. Это относится и к металлам, в том числе, к алюминию и его сплавам. Одним из алюминиевых сплавов, изготавливаемых из вторичного металла, является сплав 1105. Он обладает низкой коррозионной стойкостью, поэтому используется в холодном сухом климате, при нулевых и отрицательных температурах. В настоящей работе для защиты сплава 1105 были исследованы современные ингибированные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ. Они должны позволить применять данный сплав в разных климатических зонах. Для этого были проведены электрохимические исследования и натурные испытания покрытий в городской промышленной атмосфере и в тропическом климате. Показано, что покрытия могут защищать сплав 1105 до 1 года, а при использовании акрилатного лака – более 1 года.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, натурные коррозионные испытания.*

Поступила в редакцию 27.01.2023 г.; После доработки 27.01.2023 г.; Принята к публикации 30.01.2023 г.

Введение

Алюминиевый сплав 1105 относится к системе сплавов Al–Mg–Cu и обладает следующей особенностью. Он производится преимущественно из вторичного металла, поэтому к нему предъявляют менее жёсткие требования по процентному содержанию легирующих элементов, а содержание алюминия может варьироваться от 86,5 до 97,3% масс. Легирующие элементы включают в себя Cu, Si, Mg и Fe. Это

приводит не только к низким коррозионным свойствам сплава 1105, но и к нестабильности этих свойств [1]. Поэтому данный сплав рекомендуется использовать в холодном сухом климате, при нулевых и отрицательных температурах. Однако современные экологические реалии требуют всё большего использования вторичных материалов в конечном продукте [2, 3]. Например, Европейская алюминиевая ассоциация прогнозирует, что к 2050 году доля вторичного алюминия в изделиях достигнет 49% [4]. В связи с этим, сплав 1105 может являться перспективным для применения в разных климатических зонах при надлежащей коррозионной защите.

Помимо плакирования, традиционного анодирования и микродугового оксидирования для защиты алюминиевых сплавов можно применять метод химического оксидирования. Ранее для него использовали хроматные конвертирующие составы, однако сейчас их применение ограничено по экологическим соображениям [5]. В качестве альтернативы хроматам исследуются молибдаты [6], перманганаты [7], соединения церия, ванадия и циркония [8–10]. Однако следует отметить, что соли фтора и плавиковая кислота, используемые в большинстве методик, также относятся к токсичным веществам. В отличие от них, разработанные конвертирующие составы ИФХАНАЛ [11, 12] не содержат токсичных соединений и в сочетании с современными ингибиторами коррозии [13] позволяют получать покрытия с высокими защитными свойствами на алюминиевых сплавах различных систем легирования, в том числе, и на сплаве 1105 [14]. В данной работе проведены натурные испытания таких ингибированных покрытий в умеренном климате и тропической атмосфере, чтобы оценить возможность применения сплава 1105 в разных климатических зонах.

Методика эксперимента

Конверсионные покрытия получали на плоских образцах из алюминиевого сплава 1105 (50×50 мм). Состав сплава приведён в Таблице 1. 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 погружали в конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-3М (на основе боратов).

Таблица 1. Содержание легирующих элементов (% масс) в сплаве 1105 по ГОСТ 4784–97.

Fe	Si	Mn	Ni	Cu	Mg	Zn	Al
до 1,5	до 3	0,3–1	до 0,2	2–5	0,4–2	до 1	остальное

После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее

12 ч. Толщина полученных покрытий на образцах составила 3–4 мкм. После оксидирования покрытия наполняли при погружении образцов на 1 ч в горячую дистиллированную воду (98–100°C) с ингибиторами коррозии ИФХАН-25 (на основе карбоксилатов) и 1,2,3-бензотриазолом (БТА). На часть образцов с покрытием наносили акрилатный лак марки АС-16 (ТУ 6-10-814-80). Толщина слоя лака не превышала 10 мкм.

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.

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

Таблица 2. Характеристики климата КИС ИФХЭ РАН в г. Москва и КИС Хао Лак Тропического центра в г. Ханой, с ноября 2021 г. по ноябрь 2022 г.

Характеристики климата	КИС г. Москва	КИС г. Ханой
Температура воздуха, °C		
Средняя	7,4	25,2
Средняя максимальная	16,1	28,9
Средняя минимальная	–1,0	20,9
Максимальная абсолютная	31,8	39,9
Минимальная абсолютная	–19,9	9,8
Относительная влажность воздуха, %		
Средняя	67,8	88,9
Средняя максимальная	95,6	99,5
Средняя минимальная	31,2	73,5
Максимальная абсолютная	99	100
Минимальная абсолютная	22	70
Количество осадков, мм.	709	3220

Натурные испытания эффективности применения конверсионных покрытий для защиты алюминиевых сплавов проводились в течение 12 мес. с ноября 2021 по ноябрь 2022 года на коррозионной испытательной станции (КИС) ИФХЭ РАН в г. Москва, Россия и на КИС Хао Лак Тропического центра в пригороде г. Ханой, Вьетнам. Среднестатистические климатические характеристики мест испытаний за

период их проведения соответствуют данным, приведенным в Таблице 2. Перед постановкой на испытания опытные и контрольные образцы коррозионных поражений не имели. Для проведения натурных испытаний опытные образцы были размещены в жалюзийной будке на подвесах на КИС в г. Москва и на открытой площадке под углом 45° к горизонту в направлении север-юг на КИС в г. Ханой. Образцы не соприкасались с материалом, который мог бы повлиять на ход их разрушения. Контрольные образцы хранились в эксикаторе с относительной влажностью воздуха 5% без доступа света. В ходе испытаний сначала один раз в месяц, а затем один раз в три месяца, проводились контрольные осмотры образцов. При этом контролировались изменения в состоянии покрытия (в сравнении с контрольными) и степень коррозионного поражения образцов.

Экспериментальные результаты и обсуждение

Ранее [14] было показано, что конверсионные покрытия, получаемые на алюминиевом сплаве 1105, представляют собой сложную гетерогенную систему, состоящую из оксидов Al, Mg, Cu, Si, Zn и Mn (Таблица 3). К тому же, гомогенизировать состав покрытия не удаётся с помощью добавления в конвертирующий состав ИФХАНАЛ-3 комплексообразующих добавок. Ещё одной проблемой являются трещины на поверхности исследуемых покрытий, хорошо видимые на микрофотографиях. Это приводит к тому, что покрытия обладают низкими защитными свойствами даже после наполнения покрытий в растворе ингибитора коррозии (Рисунок 1) и несмотря на высокие адсорбционные свойства покрытия, о которых можно судить по большому проценту углерода в составе оксидной плёнки после наполнения. Решить эту проблему удалось с помощью модификации конвертирующего состава. Увеличение количества боратов и добавление нитрата натрия помогло избавиться от трещин на поверхности покрытия и существенно увеличить его защитные свойства, хотя следует отметить, что элементный состав покрытий изменился мало. Именно модифицированные варианты покрытий (ИФХАНАЛ-3М) были поставлены на натурные коррозионные испытания в г. Москва, Россия и в г. Ханой, Вьетнам.

В условиях городской промышленной атмосферы (КИС г. Москва, Россия) на образцах алюминиевого сплава 1105 без покрытия первые коррозионные поражения появляются в течение первого месяца испытаний. Это отдельные поверхностные питтинги. Их количество составило, примерно, 4–6 питтингов на кв. см поверхности образца. В последующие месяцы число коррозионных поражений существенно увеличилось, и следует отметить появление на образцах крупных тёмных пятен, диаметром 2–3 мм. По-видимому, это очаги общей коррозии (Таблица 4). На образцах с конверсионным покрытием ИФХАНАЛ-3М (наполненных в растворе ингибитора) за 12 мес. испытаний не было обнаружено коррозионных поражений. Следует отметить небольшое потемнение покрытий, вероятно, вследствие небольшого набухания оксидной плёнки, что отмечалось ранее для аналогичных

испытаний покрытий на другом сплаве [15]. На покрытиях, обработанных акрилатным лаком, также никаких коррозионных дефектов обнаружено не было. Что более важно, не наблюдается отслоения лакового слоя, в том числе, на рёбрах образцов. Это свидетельствует о хорошей адгезии лака к исследуемому конверсионному покрытию ИФХАНАЛ-3М.

Таблица 3. Элементный состав конверсионных покрытий на сплаве 1105.

КП	Содержание элементов в покрытии, % масс						
	Al	Mg	Cu	Si	Zn	Mn	C
ИФХАНАЛ-3	35,0	1,5	9,1	3,9	0,8	0,6	
ИФХАНАЛ-3М	31,6	1,9	5,2	4,1	0,7	1,6	
С наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА							
ИФХАНАЛ-3	26,9	1,3	7,8	2,8	1,3		28,2
ИФХАНАЛ-3М	21,8	1,5	4,2	3,1	0,7	0,9	31,5

Примечание: остальное кислород.

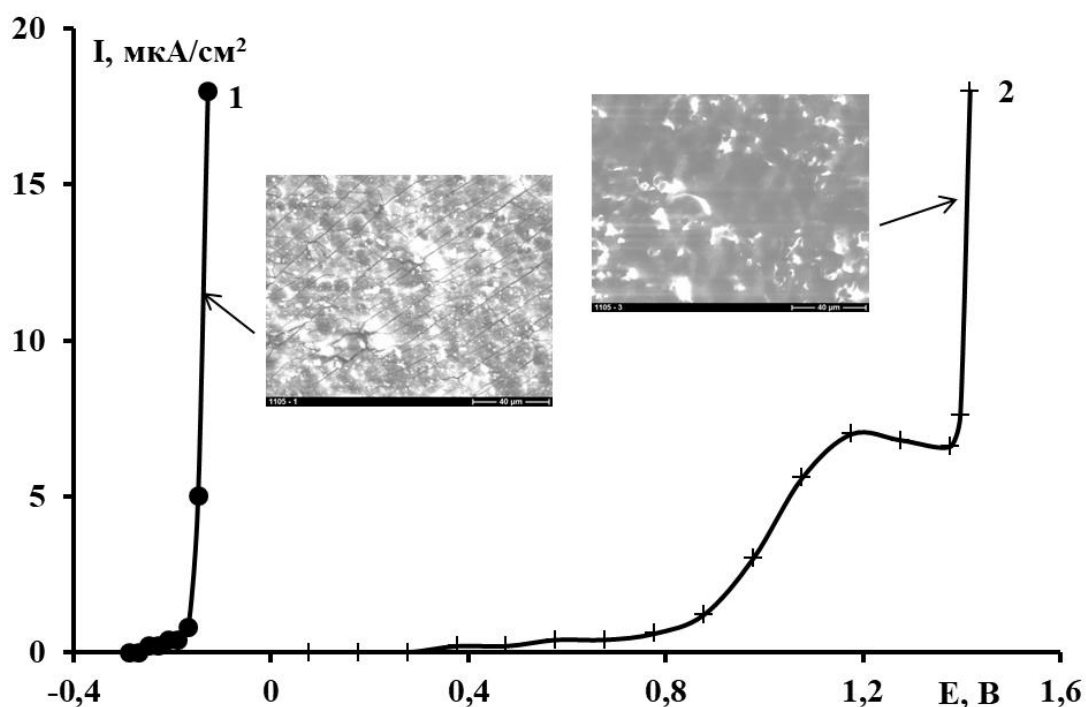
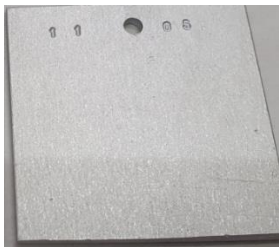
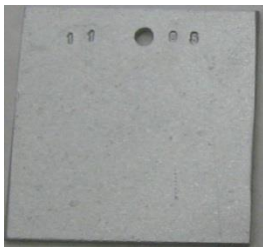
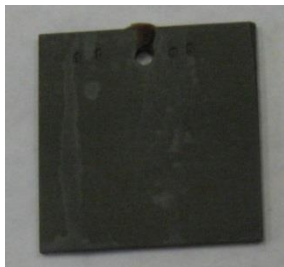


Рисунок 1. Микрофотографии и анодные поляризационные кривые сплава 1105 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01 М NaCl (pH 7,4), с покрытиями, полученными в конвертирующих растворах с последующим наполнением в ИФХАН-25 с БТА: 1 – ИФХАНАЛ-3, 2 – ИФХАНАЛ-3М.

Таблица 4. Внешний вид образцов без и с конверсионными покрытиями на сплаве 1105 до и во время натурных испытаний на КИС ИФХЭ РАН в г. Москва, Россия.

Время испытания, мес.				
Без покрытия				
Исходный	1	6	12	
				
ИФХАНАЛ-3М*				
Исходный	12			
				
ИФХАНАЛ-3М* с акрилатным лаком				
Исходный	12			
				

* С наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА

В тропическом климате (КИС г. Ханой, Вьетнам) образцы алюминиевого сплава 1105 подвержены более активной коррозии, чем на КИС в г. Москва. Первые коррозионные поражения наблюдаются также в первый месяц испытаний, но общее количество питтингов заметно больше – около 10–12 питтингов на кв. см. образца, и сами питтинги гораздо крупнее и, видимо, глубже (Таблица 5). Уже на третий месяц испытаний группы питтингов образуют отдельные коррозионные язвы. К двенадцатому месяцу испытаний такие язвы становятся доминирующим типом

коррозии на образцах и занимают, примерно, 10–15% от общей поверхности металла. Конверсионное покрытие ИФХАНАЛ-3М защищает сплав 1105 в течение 9 мес. В этот период испытаний отмечается только посветление покрытий из-за воздействия ультрафиолетового излучения, а питтингов на покрытии обнаружено не было. Только на 12 мес. испытаний на покрытии появляются коррозионные поражения. Они сосредоточены на краях и рёбрах образцов, тогда как в центре образцов питтингов по-прежнему обнаружено не было. На образцах, покрытых акрилатным лаком, за 12 мес. испытаний коррозионных поражений, как и отслоения, обнаружено не было.

Таблица 5. Внешний вид образцов без и с конверсионными покрытиями на сплаве 1105 до и во время натурных испытаний на КИС Хао Лак в г. Ханой, Вьетнам.

Время испытания, мес.			
Без покрытия			
Исходный	1	6	12
			
ИФХАНАЛ-3М*			
Исходный	6	12	
			
ИФХАНАЛ-3М* с акрилатным лаком			
Исходный	12		
			

* С наполнением в растворе ИФХАН-25 с БТА

Выводы

1. Алюминиевый сплав 1105 обладает низкой коррозионной стойкостью. Сплав подвержен активной питтинговой коррозии, а первые коррозионные поражения появляются в течение 1 мес. экспозиции на КИС в г. Москва, Россия и на КИС в г. Ханой, Вьетнам.
2. Конверсионное покрытие ИФХАНАЛ-3М эффективно защищает сплав 1105 в течение 9 мес. в условиях тропического климата и 12 и более мес. в городской промышленной атмосфере.
3. Дополнительная обработка покрытия ИФХАНАЛ-3М акрилатным лаком позволяет предотвратить появление коррозионных поражений на конверсионном покрытии в течение 12 мес. как в тропическом климате, так и в условиях городской промышленной атмосферы.

Литература

1. И.Н. Фридляндер, *Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы*. М.: Металлургия, 1979, 209 с.
2. R. Lin, B. Liu, J. Zhang and S. Zhang, Microstructure evolution and properties of 7075 aluminum alloy recycled from scrap aircraft aluminum alloys, *J. Mater. Res. Technol.*, 2022, **19**, 354–367. doi: [10.1016/j.jmrt.2022.05.011](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.011)
3. G. Gaustad, E. Olivetti and R. Kirchain, Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies, *Resour., Conserv. Recycl.*, 2012, **58**, 79–87. doi: [10.1016/j.resconrec.2011.10.010](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.10.010)
4. European Aluminium Association, VISION 2050: European Aluminium's Contribution to the EU's Mid-Century Low-Carbon Roadmap. accessed: Apr. 07, 2021. https://www.european-aluminium.eu/media/2552/sample_executive-summary-vision-2050_web_pages_20190408.pdf (2019).
5. 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*, 2001, **225**, 0001–0333. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX%3A32001L0059>
6. C.S. Liang, Z.F. Lu, Y.L. Zhu, S.A. Xu and H. Wang, Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate-based conversion coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **288**, 497–502. doi: [10.1016/j.apsusc.2013.10.060](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.060)
7. R.U. Rani, A.K. Sharma, S.M. Mayanna, H. Bhojraj and D.R. Bhandari, Black permanganate conversion coatings on aluminium alloys for spacecraft, *Surf. Eng.*, 2005, **21**, no. 3, 198–203. doi: [10.1179/174329405X50019](https://doi.org/10.1179/174329405X50019)

8. J.H. Nordlien, J.C. Walmsley, H. Østerberg and K. Nisancioglu, Formation of a zirconium-titanium based conversion layer on AA 6060 aluminium, *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **153**, no. 1, 72–78. doi: [10.1016/S0257-8972\(01\)01663-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01663-2)
9. J. Cerezo, I. Vandendael, R. Posner, K. Lill, J.H.W. de Wit, J.M.C. Mol and H. Terryn, Initiation and growth of modified Zr-based conversion coatings on multi-metal surfaces, *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **236**, 284–289. doi: [10.1016/j.surfcoat.2013.09.059](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.059)
10. W. Zhu, W.F. Li, S.L. Mu, N.Q. Fu and Z.M. Liao, Comparative study on Ti/Zr/V and chromate conversion treated aluminum alloys: Anti-corrosion performance and epoxy coating adhesion properties, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **405**, 157–168. doi: [10.1016/j.apsusc.2017.02.046](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.046)
11. Ю.А. Кузенков, Н.Г. Ануфриев, С.В. Олейник, Фан Ба Ты, Н.Л. Филичев и В.А. Карпов, Противокоррозионная защита алюминиевых сплавов АМг3 и Д16 бесхроматными конверсионными покрытиями в условиях морского тропического климата, *Коррозия: материалы, защита*, 2019, **4**, 31–36. doi: [10.31044/1813-7016-2019-0-6-31-36](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-6-31-36)
12. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник и А.С. Корякин, Ингибированные бесхроматные конверсионные покрытия ИФХАНАЛ-3 на алюминиевом сплаве В95Т2, *Коррозия: материалы, защита*, 2016, **9**, 34–39.
13. Yu.I. Kuznetsov, Organic corrosion inhibitors: where are we now? A review. Part II. Passivation and the role of chemical structure of carboxylates, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2016, **5**, no. 4, 282–318. doi: [10.17675/2305-6894-2016-5-4-1](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2016-5-4-1)
14. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, В.Л. Войтицкий, И.А. Архипушкин и Л.П. Казанский, Бесхроматные конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве 1105, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, **3**, 23–31. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-3-32-38](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-3-32-38)
15. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник и А.С. Корякин, Противокоррозионная защита алюминиевого сплава 1441 бесхроматными конверсионными покрытиями в условиях городской атмосферы, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, **4**, 41–47. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-4-41-47](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-4-41-47)

Field tests of chromate-free conversion coatings on 1105 aluminum alloy for different climatic zones

Y.A. Kuzenkov,^{1*} D.O. Chugunov,¹ V.A. Karpov,² Ta Thu Chang,³
S.V. Belskiy³ and Nguen Viet Thang³

¹A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

²Severtsov Institute of Ecology and Evolution, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

³Joint Russian–Vietnamese Tropical Research and Technology Center, Hanoi, Socialist Republic of Vietnam

*E-mail: osvpkz@outlook.com

Abstract

Lately, more attention has been paid to the recycling of materials and the use of secondary products in final products. This also applies to metals, including aluminum and its alloys. One of the aluminum alloys made from recycled metal is 1105 alloy. It has low corrosion resistance; therefore it is used in cold, dry climates, at zero and negative temperatures. In this work, modern inhibited IFKhANAL conversion coatings to protect 1105 alloy were studied. They should allow to be used this alloy in different climatic zones. For this, electrochemical studies and field tests of coatings in an urban industrial atmosphere and in a tropical climate were carried out. It is shown that coatings can protect 1105 alloy up to 1 year and when using acrylate pain system – more than 1 year.

Keywords: aluminum alloys, conversion coating, pitting corrosion, corrosion inhibitors, field corrosion tests.