

11. Wigeland R., Li S.X., Sofu T., Johnson A. // J. New Mater. Electrochem. Syst. -2000. -3, № 3. -P. 259.
12. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококислотных металлов и металлоидов. Т. 1. Химические и электрохимические методы глубокой очистки. -Киев: Наук. думка, 2002.
13. Заявка №164046, Япония, МКИ С 22В 19/32. -Опубл. 20.12.80.
14. Заявка №1371739 ЕПВ МПК7 С22 В 9/02. -Опубл. 17.12.2003.
15. Козин Л.Ф., Волков С.В. Химия и технология высококислотных металлов и металлоидов. Т. 2. Физико-химические и кристаллизационные методы глубокой очистки. -Киев: Наук. думка, 2003.
16. Еришов Б.Г. // Успехи химии -1981. -50, № 12. -С. 2138.
17. Укше Е.А., Букун Н.Г. // Там же. -1961. -30, № 2. -С. 243.
18. Heyman E., Martin R. J., Mulcahy M.F. // J. Phys. Chem. -1943. -47, № 1. -P. 473.
19. Fray D.I. // Metals and Mater. Soc. -2001. -53, № 10. -P. 26.
20. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 2.
21. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. -Киев: Наук. думка, 1977.
22. Александров Б.Н., Удовиков В.И., Зименко Т.А. // Получение и исследование свойств чистых металлов. -Харьков: Изд-во Харьк. физ.-тех. ин-та, 1970. -С.10.
23. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2006. -№ 2. -С. 392.
24. Emons H.H. // Chem. Zvesti. -1974. -28, № 4. -P. 433.
25. Еришов Б.Г. // Изв. АН. Сер. Хим. -1996. -№ 1. -С. 10.
26. Еришов Б.Г. // Успехи химии -1997. -66, № 2. -С. 103.
27. Gregorczyk Z. // Roczn. Chem. -1970. -44, № 5. -P. 989.
28. Cutforth B.D., Gillespie R.J., Ummat P.K. // Rev. Chim. Miner. -1976. -13, № 1. -P. 119.

Институт общей и неорганической химии им.В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 30.12.2009

УДК 541.13: 621.357

М.В. Вель, Н.Д. Сахненко, Е.В. Богоявленская

ПРИНЦИПЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ: РЕЖИМЫ ОКСИДИРОВАНИЯ

Предложена динамическая модель процесса гомогенизации поверхностного слоя сплавов алюминия за счет растворения упрочняющих фаз интерметаллидов в парциальных анодных реакциях и установлены значения параметров аппроксимации. Показано, что уровень коррозионной стойкости сплавов может быть существенно повышен при микродуговом оксидировании в растворах, содержащих соединения кобальта и марганца, в присутствии которых происходит формирование покрытий сложными оксидами. Химическое сопротивление таких оксидов существенно выше вследствие более значительной толщины, меньшей пористости, повышенной стойкости в щелочных средах и более высокого удельного электрического сопротивления.

Для получения покрытий значительной толщины с развитой поверхностью на сплавах алюминия и обеспечения адгезионного взаимодействия с подложкой нашли применение высокоэнергетические режимы анодирования [1]. Обработка в режиме микродугового оксидирования (МДО) позволяет формировать многофункциональные покрытия с широким комплексом свойств — механически прочные и износостойкие, электроизоляционные, термо- и коррозионностойкие, каталитически активные. Применение предложенных нами дифосфатов щелочных металлов в качестве лигандов электролитов для МДО либо основного

их компонента [2] может позволить не только наносить оксидные покрытия на сплавы алюминия различного состава, но и существенно повысить уровень их функциональных свойств. Проверка указанного предположения и составила предмет исследования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследования проводили на алюминии и промышленных медьсодержащих сплавах алюминия (СА): АМц, Д16 и АА 2024. Образцы толщиной 2.0 мм оксидировали в кислых (H₂SO₄) и щелочных (KOH) электролитах [3] как в классическом варианте доискрового анодирования, так и в микродуговом режиме [4]

© М.В. Вель, Н.Д. Сахненко, Е.В. Богоявленская, 2010

при гальваностатической поляризации плотностью тока 500—2000 А/м² до конечного напряжения 120—240 В. Оксидировали в условиях принудительного охлаждения для поддержания температуры кислых электролитов 273—278 К, щелочных – 298—303 К. Коррозионную стойкость металлоксидных систем (МОС) определяли по результатам анализа спектров электродного импеданса (СЭИ) при потенциале свободной коррозии. Измерения проводили с использованием частотного анализатора FRA-2 в интервале частот 10⁻²—10⁵ Гц, амплитуда сигнала 10 мВ. Рабочим электродом служили образцы исследуемых СА с оксидными покрытиями, вспомогательным — платиновая сетка. Тестовые коррозионные испытания проводили в 0.1 М водном растворе Na₂SO₄ и 0.01 М NaOH. СЭИ анализировали, используя программу ZView (Scribner Associates). Поверхность образцов исследовали сканирующим электронным микроскопом ZEISS EVO 40-XVP. Изображение поверхности получали с помощью регистрации вторичных электронов сканированием электронного пучка по поверхности, что позволяло с высокой разрешающей способностью и хорошей контрастностью исследовать топографию поверхности. Фотографии поверхности получали при увеличениях 100, 500, 1000 и 2000. Для обработки изображений использовали программную среду SmartSEM. Химический состав поверхности определяли из анализа характеристического рентгеновского спектра, который регистрировали с помощью энергодисперсионного спектрометра INCA Energy 350. Возбуждение рентгеновского излучения осуществляли облучением образцов пучком электронов с энергией 15 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Сопоставительный анализ полученных зависимостей (рис. 1) свидетельствует, что формирование барьерного слоя прежде всего происходит на чистом алюминии, тогда как выход на режим микродугового оксидирования сплавов АМц и Д16 происходит в течение более продолжительного времени. Это вполне логично и обусловлено наличием в поверхностном слое обрабатываемых сплавов интерметаллических соединений (ИМС) различной природы.

В присутствии ИМС часть анодного тока расходуется на парциальные реакции окисления отдельных компонентов интерметаллидов, в результате чего происходит гомогенизация поверхности, а часть тока расходуется на формирование оксидов основной матрицы алюминия. Отражением этого служит и изменение химического состава поверхности, как следует из анализа характеристических рентгеновских спектров (рис. 2). Анализ топографии поверхности образцов (рис. 3) отражает динамику перехода от почти ювенильной по-

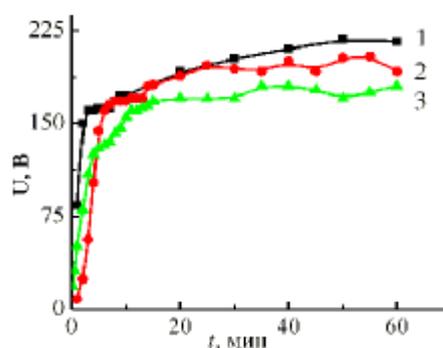


Рис. 1. Формовочные зависимости МДО алюминия и его сплавов при плотности тока 500 А/м² в 1 М К₄Р₂О₇: 1 — Al; 2 — АМц; 3 — Д16.

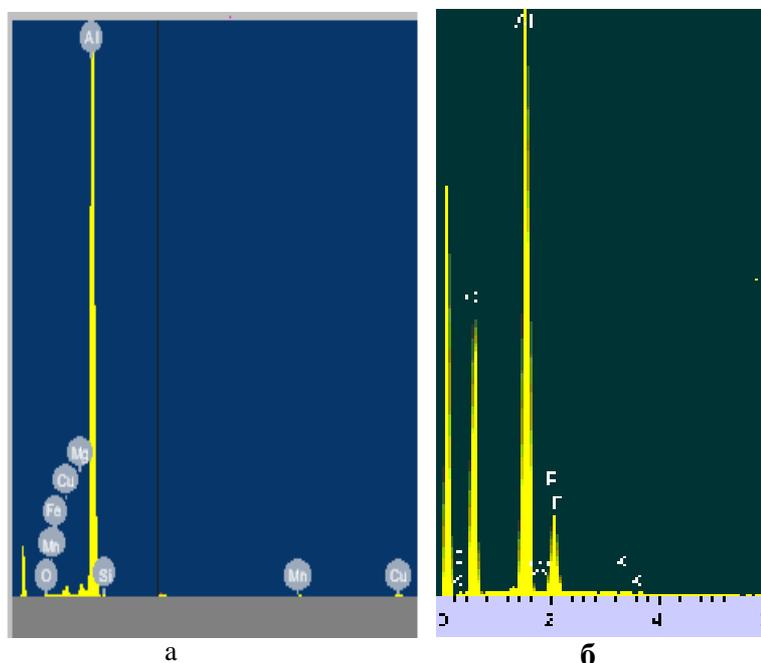


Рис. 2. Рентгеновские спектры поверхностных слоев сплава Д16: а — в исходном состоянии; б — после МДО в растворе дифосфатов.

В присутствии ИМС часть анодного тока расходуется на парциальные реакции окисления отдельных компонентов интерметаллидов, в результате чего происходит гомогенизация поверхности, а часть тока расходуется на формирование оксидов основной матрицы алюминия. Отражением этого служит и изменение химического состава поверхности, как следует из анализа характеристических рентгеновских спектров (рис. 2). Анализ топографии поверхности образцов (рис. 3) отражает динамику перехода от почти ювенильной по-

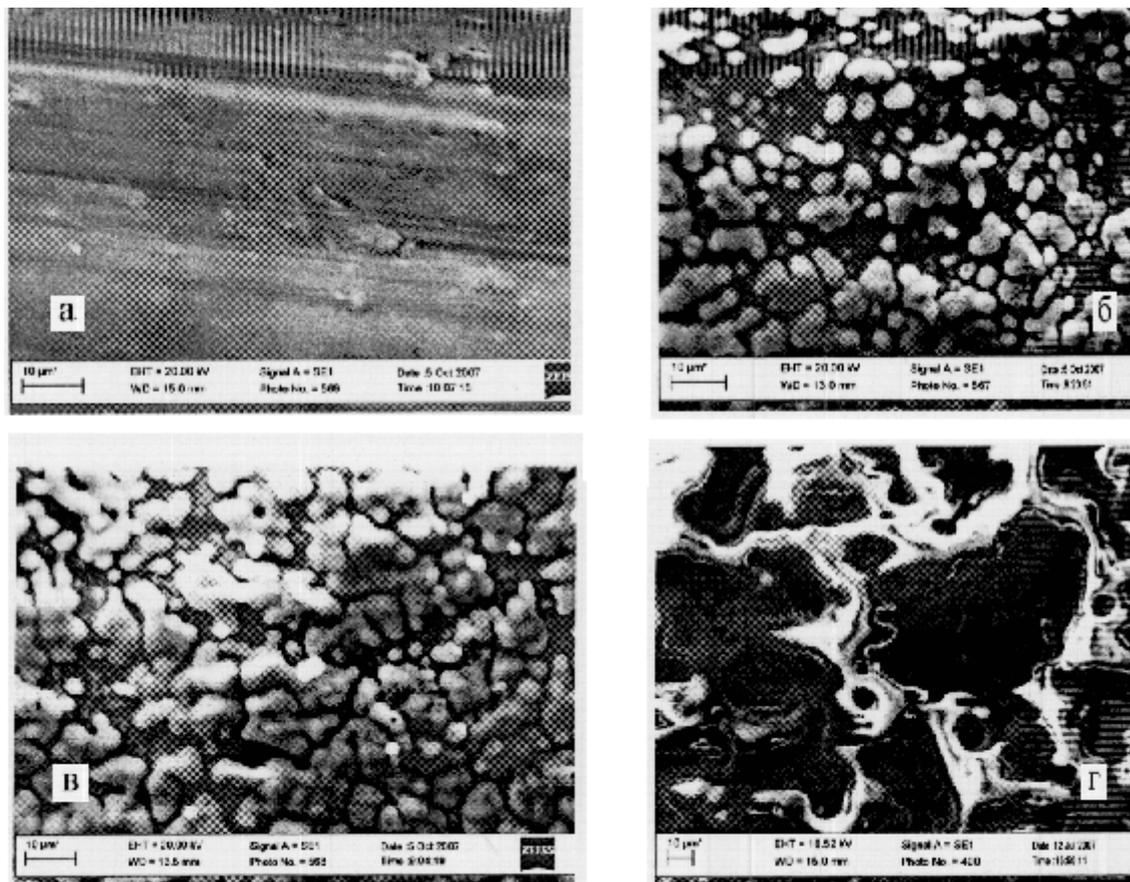


Рис. 3. Изменение топографии поверхности сплава Д16 при МДО в растворе дифосфата в течение 5 (а), 7 (б), 10 (в) и 30 (г) мин. Увеличение в 1000 раз.

верхности (а) к локальному анодному растворению легирующих элементов и окисидированию матрицы сплава (б, в) с формированием барьерной оксидной пленки и образованием толстослойного покрытия в режиме МДО (г). В последнем случае в покрытиях присутствует микропористая глобулярная структура, микропоры часто соединены между собой. Можно утверждать, что на поверхности конверсионного слоя присутствует трехмерная пористая структура-сетка, которая в глубине слоя становится менее выраженной. Несмотря на это, по оценке авторов работы [5] общая пористость такого конверсионного слоя невелика (около 5 %) и может возникать вследствие выделения кислорода во время процесса МДО. Высокие температура и давление обуславливают наличие высоких концентраций растворенного кислорода в переплавленных оксидах и в закрытых порах. С другой стороны, пористость способствует формированию конверсионного покрытия большей толщины всле-

дствие облегчения электрического разряда между электролитом и субстратом.

Особый интерес представляет анализ изменения состава поверхности СА в течение промежутков времени, соответствующих именно начальным участкам формовочных зависимостей. Динамику снижения содержания легирующих компонентов $\omega(t)$ в поверхностном слое сплава Д16 в процессе МДО можно описать с использованием хронограмм безразмерной величины $\chi(t) = \omega(t)/\omega_s$, то есть отношением текущего значения содержания компонента сплава к начальному (максимальному) значению. Экспериментально полученные зависимости распределения легирующих компонентов от времени электролиза (рис. 4, а) имеют идентичную форму, адекватно отражая изменение состава поверхности, а некоторое статистическое рассеивание, например, для марганца (рис. 4, б), обусловлено использованием результатов измерения $\omega(t)$ на локальных, отличающихся состоянием и химиче-

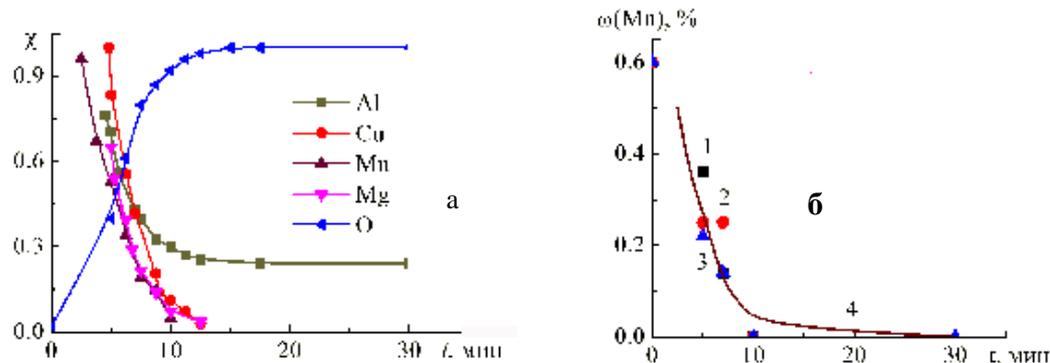


Рис. 4. Экспериментальная (а) и формализованная (б) хронограммы содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава Д16 при МДО в растворах дифосфатов. Цифры соответствуют результатам измерения на выступах (1), впадинах (2) и средним значениям (3). Сплошная линия (4) — расчет по уравнению (2).

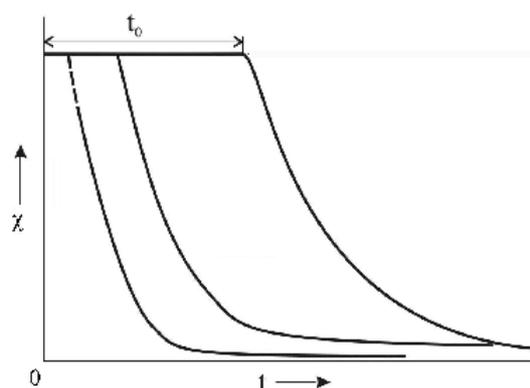


Рис. 5. Формализованные хронограммы содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава Д16 при МДО в растворах дифосфатов.

ским составом, участках (см. рис. 2).

На хронограммах $\chi(t)$ можно выделить три независимых участка: линейный — в начале экспозиции, последующий спад (по форме близкий к экспоненциальному) и линейный участок при значительной продолжительности электролиза. Такую геометрию хронограмм элементного состава поверхности по отдельным компонентам $\omega(t)$ можно представить формализованной асимптотикой (рис. 5):

$$\chi(t) = \begin{cases} 1, & 0 \leq t \leq t_0 \\ \lambda(t), & t_0 \leq t < \infty \end{cases} \quad (1)$$

где $\lambda(t)$ — функция, характеризующая снижение содержания легирующих компонентов в поверхностном слое сплава при окислении; t_0 — параметр локализации, то есть продолжительность иммунного состояния электрода до начала изменения состава поверхностного слоя при МДО.

Естественно, что параметры $\lambda(t)$ и t_0 зависят

от значительного числа факторов и должны быть определены заранее. Формализованное описание состояния поверхности (1) отражает тот факт, что время завершения МДО совпадает с практически полным растворением легирующих компонентов из поверхностного слоя сплава, то есть предельный уровень этих величин при $t \rightarrow \infty$ составляет $\omega(t) = 0$. В то же время известно, что при окислении сплава Д16 в электролитах, отличных по составу от дифосфатных, даже в режиме МДО содержание легирующих элементов в поверхностном слое покрытия уменьшается незначительно, (см., например, [6]), содержание Mn снижается до 0.25 %, Fe — до 0.2 %, а Cu — лишь до 3.0 % мас.

Описание динамического участка хронограмм $\chi(t)$ сводится к установлению аналитического вида функции $\lambda(t)$. Такую задачу решим в предположении, что в простейшем случае зависимость $\lambda(t)$ может быть описана уравнением, близким по форме к функции риска распределения Вейбулла, применение которого к описанию физико-химических процессов хорошо известно:

$$\lambda(t) = a \cdot t^b, \quad (2)$$

где a — параметр масштаба; b — параметр формы.

После логарифмирования уравнение (2) линеаризуется в координатах

$$Y = A + b X \quad (3)$$

с учетом замены $Y = \ln \lambda(t)$, $A = \ln a$, $X = \ln t$.

Экспериментальные данные (рис. 6) линеаризуются зависимостями $\omega(t)$, значения параметров которых приведены в табл. 1. Рассчитанные по уравнению (2) хронограммы $\omega(t)$ адекватны экспериментальным (рис. 4, б, кривая 4). Следует отметить, что существует зависимость параметров фор-

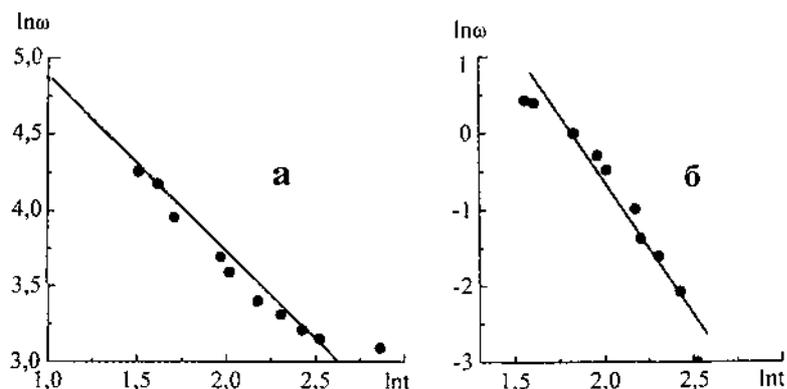


Рис. 6. Определение параметров функции $\omega(t)$ при МДО сплава Д16 в растворах дифосфатов по отдельным компонентам: Al (а) и Cu (б).

Т а б л и ц а 1

Параметры функции $\lambda(t)$ при МДО сплава Д16 в растворах дифосфатов

Элемент в поверхностном слое	a	b	t_0 , мин
Al	400	-1.15	5–10
Cu	400	-3.3	3–5
Mg	121	-3.0	3–5
Mn	5.0	-2.0	≤ 5
O	25.8	0.36	≤ 5

мы и масштаба от природы легирующих компонентов ИМС (табл. 1), а также технологических параметров электролиза и состава электролита, что создает предпосылки для их оптимизации. Так, из анализа рис. 4 следует, что параметру локализации t_0 можно поставить в соответствие длительность кинетического участка формовочных зависимостей $U(t)$ — время выхода на уровень напряжения, соответствующего зажиганию микродуговых разрядов. Действительно, эта характеристика преимущественно обусловлена технологическими параметрами электролиза и составом компонентов электролита оксидирования. Определить t_0 можно из хронограмм $\omega(t)$, причем t_0 уменьшается с ростом плотности тока гальваностатического оксидирования, но поскольку результаты характеризуются значительным рассеиванием, в качестве оценки нами выбран линейный участок $\omega(t) = \omega_s$ при $0 \leq t \leq t_0$.

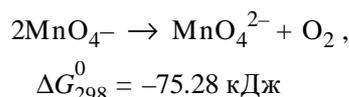
Достаточно интересными оказались результаты анализа других параметров функции $\lambda(t)$. Так,

значения параметра масштаба для отдельных элементов ИМС образуют несколько групп: $4 \cdot 10^2$ для алюминия и меди, $1.2 \cdot 10^2$ — для магния и 5.0 — для марганца. Учитывая физический смысл параметра a , можно утверждать, что скорость реакций с участием первых двух сплавообразующих элементов существенно выше, чем остальных, что находится в полном соответствии с результатами кинетических исследований. Однако к наиболее интересным выводам приводит анализ параметра формы b , который, на наш взгляд, отражает особенности механизма реакций. Действительно,

близкие значения параметра b для меди и магния характеризуют их ионизацию до двузарядных катионов M^{2+} с последующим образованием анионных комплексов, тогда как иное значение b для марганца служит свидетельством образования оксоанионов состава MnO_4^- либо MnO_4^{2-} . Более глубокое окисление марганца, вероятно, и обуславливает низкую скорость процесса, то есть величину a . Алюминий же окисляется с формированием оксидной пленки — отражением этого служит значительно более низкое значение параметра b , а иммобилизацию кислорода в состав пленки — его положительное дробное значение. Установленные закономерности создают предпосылки для непрерывного мониторинга процесса оксидирования и разработки на их основе инструментальных способов управления свойствами покрытий.

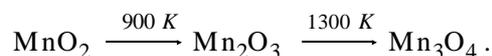
Еще один способ повышения КС и других функциональных свойств сплавов алюминия базируется на выявленной нами возможности осаждения в режиме МДО многокомпонентных МОС [7] как следствие электрохимических и термодинамических превращений. В состав таких прочно адгезированных МОС могут быть инкорпорированы оксиды элементов, входивших в состав оксоанионов и катионов. В частности, в работе [8] представлена обобщенная схема процессов, протекающих в щелочном растворе перманганата калия, базирующаяся на результатах термодинамического анализа возможных высокотемпературных реакций в разрядном канале, прилегающем слое электролита и на границе оксид / электролит. Так, электрохимическое окисление алюминия и кислорода сопровождается термолизом воды в высокотемпературной зоне с образованием радикалов OH^\bullet и

молекул O₂. Последние, с учетом возможности резонансного захвата электрона [9], диссоциируют на частицы O и O⁻, диффундирующие в фазовом оксиде и окисляющие металл. Одновременно протекают реакции термического внутримолекулярного окисления–восстановления перманганат-ионов:



и диспропорционирования неустойчивых анионов MnO₄²⁻.

Образующийся в обоих случаях диоксид марганца может включаться в решетку Al₂O₃, учитывая близость ионных радиусов Al⁺³ (0.0535 нм) и Mn⁺⁴ (0.053 нм), либо подвергаться, согласно [10], дальнейшим высокотемпературным превращениям:



Таким образом, в низкотемпературной зоне и на границе оксид / электролит, по нашему мнению, образуется преимущественно диоксид марганца, а в высокотемпературной зоне разрядного канала возможно формирование двойного оксида марганца смешанной валентности, кристаллизующегося в решетке шпинели. При этом удельные электрические проводимости MnO₂ и Mn₃O₄ на несколько порядков превышают проводимость Al₂O₃, поэтому напряжение искрения и формовки оказывается ниже в сравнении со щелочным электролитом, в котором формируется оксид алюминия. За счет кристаллизации обоих оксидов одновременно с оксидом алюминия, претерпевающим высокотемпературные фазовые превращения, обеспечивается их прочное сцепление с подложкой и равномерное распределение по поверхности. Приведенный анализ процессов МДО для СА позволяет сформулировать предпосылки управления составом и морфологией МОС путем выбора компонентов электролита и варьирования режимов синтеза.

При диагностике коррозионно-электрохимического поведения МОС по результатам анализа динамики годографов СЭИ в зависимости от продолжительности экспозиции и состава агрессивных сред был установлен тренд отклика. Временной доминантой отклика МОС становится

Т а б л и ц а 2

Токовый j_k и глубинный k_h показатели коррозии МОС

Коррозионная среда	Система	$j_k \cdot 10^6$, А/см ²		$k_h \cdot 10^3$, мм/год	
		1 сут	30 сут	1 сут	30 сут
0.1 моль/л Na ₂ SO ₄	Al Al ₂ O ₃ *	3.40	0.39	37.03	4.25
	Al Al ₂ O ₃ , Mn _x O _y	0.03	0.02	0.32	0.22
	Al Al ₂ O ₃ , Co _x O _y	0.04	0.004	0.44	0.04
0.01 моль/л NaOH	Al Al ₂ O ₃ *	3.54	10.36	38.55	112.80
	Al Al ₂ O ₃ , Mn _x O _y	2.12	0.52	23.09	5.66
	Al Al ₂ O ₃ , Co _x O _y	1.93	0.70	21.02	7.62
	Al Al ₂ O ₃	0.11	0.043	1.19	0.47

* Оксидное покрытие, полученное при традиционном оксидировании из сернокислого электролита.

трансформация эквивалентной схемы замещения Эршлера–Рэндлса в схему Войта, вполне укладывающаяся в рамки предположений о деградации МОС под влиянием коррозионных процессов. Значения токового j_k и глубинного k_h показателей скорости коррозии (табл. 2), рассчитанных по результатам импедансных измерений, свидетельствуют о существенном повышении коррозионной стойкости систем МДО в сравнении с традиционными оксидными.

Сопоставительный анализ элементного состава поверхности оксидированных образцов сплава Д16 свидетельствует о существенном различии результатов, полученных при МДО в стандартном сернокислотном электролите и электролите на основе дифосфата калия. Так, в первом случае отмечено снижение содержания меди и магния, а также отсутствие марганца, но в незначительном количестве присутствует сера (очевидно, в виде сульфат-ионов). В то же время в составе оксидной пленки на сплаве Д16, полученной микродуговым оксидированием в растворе дифосфата, указанные легирующие элементы отсутствуют полностью. Вполне логичным выглядит наличие в составе покрытия таких элементов, как калий и фосфор, по-видимому, в виде плава дифосфата калия.

ВЫВОДЫ. Таким образом, гомогенизация поверхности сплавов алюминия за счет МДО в растворах дифосфатов либо иных им подобных, удовлетворяющих сформулированным в работе требованиям, позволяет существенно повысить их

КС в условиях эксплуатации. Дальнейшее повышение уровня коррозионной стойкости сплавов может быть обеспечено созданием конверсионных бесхроматных покрытий либо покрытий сложными оксидами. Для усиления защиты возможно нанесение пигментированных органических покрытий, что, учитывая морфологию поверхности после МДО, позволяет ожидать высокий уровень адгезионного взаимодействия.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано динамічну модель процесу гомогенізації поверхневого шару сплавів алюмінію за рахунок розчинення зміцнюючих фаз інтерметалідів у парціальних анодних реакціях і встановлено значення параметрів апроксимації. Доведено, що рівень корозійної стійкості сплавів може бути суттєво підвищений при мікродуговому оксидуванні в розчинах, які містять сполуки кобальту та мангану, в присутності яких відбувається формування покриттів складними оксидами. Хімічний опір таких оксидів суттєво зростає внаслідок більш значної товщини, меншої поруватості, підвищеної тривкості у лужних середовищах і вищого питомого електричного опору.

SUMMARY. The dynamic model of aluminum alloys surface layers' homogenization using intermetallic phase's dissolution in partial anodic reactions is proposed and approximating parameters are found. The alloys' corrosion resistance level rises due to the complex oxides formation du-

ring micro arc oxidizing in cobalt and manganese containing electrolytes. Chemical resistance of such oxides increases sufficiently because of their lower thickness, less porosity, higher specific electric resistance and chemical immunity for alkaline media.

1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И., Литовченко К.И. Теория и технология анодных процессов при высоких напряжениях. -Киев: Наук. думка, 1995.
2. Пат. 9332, Украина, МКИ С 25 D 11/02, 11/06. -Опубл. 15.09.05; Бюл. № 9.
3. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. -М.: Машиностроение, 1988.
4. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Крит Б.Л. и др. Микродуговое оксидирование (Теория, технология, оборудование). -М.: ЭКОМЕТ, 2005.
5. Curran J.A., Clyne T.W. // Acta Materialia. -2006. -54. -P. 1985—1993.
6. Долговесова И.П., Баковец В.В., Никифорова Г.Л. и др. // Защита металлов. -1987. -23, № 7. -С. 699—702.
7. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Коррозия: материалы, защита. -2007. -№ 10. -С. 36—40.
8. Ведь М.В. // Вопросы химии и хим.технологии. -2005. -№ 6. -С. 153—156.
9. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов. -Новосибирск: Наука, 1991.
10. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. -М.: Химия, 2000.

Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

Поступила 24.11.2009

УДК 541.135

С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов

КИНЕТИКА ЕЛЕКТРОХРОМІЗМУ В КАТОДНО ОСАДЖЕНИХ ПЛІВКАХ ГІДРООКСИДУ НІКЕЛЮ ТА ОКСИДУ НІОБІЮ

Методом катодного осадження отримані плівки гідрооксиду нікелю та оксиду ніобію. Встановлено, що електрохромні характеристики плівок добре відтворюються. Контраст забарвлення таких плівок є високим і знаходиться на рівні з іншими широко застосовуваними електрохромними матеріалами. Дослідження кінетики процесів забарвлення-знебарвлення виявило сповільненість дифузії протонів чи йонів літію в об'єм плівок. З результатів експерименту встановлена спільність механізму процесів забарвлення-знебарвлення плівок двох оксидів.

ВСТУП. Електрохромні оксиди NiO, Nb₂O₅ та оксиди деяких інших перехідних металів знаходять застосування в електрохромних дисплеях, оптичних модуляторах, вікнах з регульованим світ-

лопропусканням, дзеркалах заднього огляду в автомобілях [1]. Електрохромні плівки оксидів нікелю та ніобію значно поступаються в швидкості забарвлення-знебарвлення іншим електрохро-

© С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, 2010