

13. Пчельников А.П. // Там же. -2000. -**36**, № 5. -С. 489—493.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 1.
15. Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. // Электрохимия. -1997. -**33**, № 9. -С. 1017—1022.
16. Козин В.Ф., Шека И.А. // Укр. хим. журн. -1975. -**41**, № 1. -С. 10—15.
17. Волков В.С., Козин В.Ф., Буряк Н.И. // Там же. -1983. -**49**, № 11. -С. 1123—1126.
18. Волков В.С., Буряк Н.И., Козин В.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. -1991. -№ 3. -С. 311—316.
19. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Неорганич. материалы. -2006. -**42**, № 1. -С. 77—82.
20. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2007. -№ 6. -С. 24—30.
21. Katti Kattesh V. // Proc. Indian Acad. Sci. Shem. Sci. -2000. -**113**, № 3. -P. 348—354.
22. Федоров П.И., Ловецкая Г.А. // Журн. неорганич. химии. -1971. -**16**, № 1. -С. 2952—2955.
23. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. -М.: Мир, 1984.
24. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических соединений в 2-х т. / Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1961. -Т. 1.
25. Федоров П.И., Акчури Р.Х. Индий. -М.: Наука, 2000.
26. Кокоев А.Н., Малютин А.С., Шерешкова В.И. // Журн. прикл. химии. -1970. -**43**, № 3. -С. 683—685.
27. Новичков В.Ю. // Электрохимия. -1999. -**35**, № 6. -С. 7—10.
28. Пат. №79019 України (19) UA, (51) МПК (2006), С 22В 58/00. -Опубл. 10.05.2007. -Бюл. № 6. -С. 72.

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

Поступила 11.02.2010

УДК 541.13: 621.357

Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, И.Н. Зинь, С.А. Корний

ПРИНЦИПЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ: ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Для повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия предложено проводить гомогенизацию поверхностных слоев анодным окислением в присутствии лигандов в составе раствора электролита. Сформулированы основные требования к лигандам и предложена схема превращений, протекающих в поверхностных слоях основной матрицы сплава алюминия и интерметаллида при анодной поляризации. Исследованы закономерности процесса анодного растворения сплавов в щелочных электролитах и показано участие лиганда в парциальных реакциях. Установлен факт отсутствия меди при гомогенизации поверхностных слоев после анодной обработки сплава Д16 в растворе дифосфатов.

Повышение коррозионной стойкости (КС) сплавов алюминия, в том числе и таких распространенных конструкционных материалов, как сплавы системы алюминий—медь (дуралюмины), продолжает оставаться актуальной задачей. К числу перспективных путей ее решения можно отнести применение новых ингибиторов коррозии, в том числе синергетического действия [1], новых типов защитных покрытий, в частности, оксидных, конверсионных либо лакокрасочных [2—4]. Весьма плодотворной представляется идея создания ингибирующих композиций в составе формирующегося покрытия непосредственно в процессе нанесения последнего [5]. Такой подход может быть реализован в предположении, что операция поверх-

ностной обработки алюминиевых сплавов (в частности, дуралюминов) приведет к снижению их гетерорезистивности, а ингибиторы коррозии включаются в состав защитной пленки в процессе ее формирования. Дальнейшее усиление защиты может быть достигнуто за счет нанесения покровных слоев полимерных или лакокрасочных покрытий, термодинамически совместимых с защитной пленкой.

Применение в качестве легирующих компонентов алюминиевых сплавов (СА) таких элементов, как магний, марганец, медь и кремний [6, 7] приводит к формированию интерметаллических соединений (ИМС) алюминия с легирующими элементами. По этой причине стратегия повышения

© Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, И.Н. Зинь, С.А. Корний, 2010

Т а б л и ц а 1

Состав сплавов алюминия, % мас.

Марка сплава	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Ti	Остальные элементы
Д16	3.8–4.9	1.2–1.8	0.3–0.9	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.3	≤ 0.1	Ni ≤ 0.1
АМц	≤ 0.2	≤ 0.5	1.0–1.6	≤ 0.7	≤ 0.6	≤ 0.1	—	—
АА 2024	3.8–4.9	1.2–1.8	0.3–0.9	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.25	—	Cr ≤ 0.1

Т а б л и ц а 2

Интерметаллические соединения в составе дуралюминов

Марка сплава	Интерметаллиды	Литература
Д16	Упрочняющие фазы θ (Al_2Cu) и S (Al_2CuMg), интерметаллиды (Fe, Mn)	[12]
АА 2024	Al_2Cu , $Al_{20}Cu_2(MnFe)_3$, Al–Cu–Mg, Al–Cu–Mn–Fe	[13]
АМц	$MnAl_6$, в присутствии Fe и Si – $Al_6(Fe, Mn)$, (AlFeSi) и AlFeSiMn	[12]

КС указанных сплавов должна быть адаптирована к наличию на поверхности значительного числа локальных структур, от нано- до мезоразмерных, электродные потенциалы которых не должны существенно отличаться от таковых для материала основной матрицы [8–10]. Это тем более необходимо, что доля поверхности, приходящаяся на ИМС, может быть весьма значительной [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Исследовали анодное поведение промышленных сплавов алюминия (СА), состав которых приведен в табл. 1. Образцы толщиной 2.0 мм оксидировали в кислых (H_2SO_4) и щелочных (KOH) электролитах как в классическом варианте доискрового анодирования, так и в микродуговом режиме [11] при гальваностатической поляризации плотностью тока 500–2000 А/м² до конечного напряжения 120–240 В. Оксидирование проводили в условиях принудительного охлаждения для поддержания температуры кислых электролитов 273–278 К, щелочных — 298–303 К.

Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата IPC Pго-М, изменяя скорость сканирования потенциала в пределах $s = 10^{-3}$ – 10^{-1} В/с. Из анализа вольтамперограмм рассчитывали основные кинетические параметры (коэффициенты Тафеля, коэффициент переноса заряда α и плотность тока обмена j_0) и критерии механизма (ток пика j_p , соотношение j_p/\sqrt{s} и др.) электродных реакций.

Для исследования поверхности образцов использовали сканирующий электронный микроскоп ZEISS EVO 40XVP. Изображение поверхности образцов получали с помощью регистрации вторичных электронов сканированием электронного пучка по поверхности, что позволяет с высокой разрешающей способностью и хорошей контрастностью исследовать топографию (неровности) поверхности. Фотографии поверхности получали при увеличениях 100, 500, 1000 и 2000 раз. Для обработки изображений применяли 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 15кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. Физико-механические и физико-химические свойства сплавов алюминия существенно зависят от состава и соотношения сплавобразующих и примесных элементов. В качестве упрочняющих фаз в СА присутствуют ИМС, состав которых для исследованных сплавов довольно широк (табл. 2) и во многом предопределяет отличие их свойств.

Наличие указанных ИМС в приповерхностном слое приводит к изменению коррозионно-электрохимических свойств СА, учесть которое можно с использованием параметра θ_i — удельной пло-

щади поверхности электрода, на которой локализован данный структурный элемент. Например, поскольку на интерметаллид Al—Cu—Mg приходится значительная площадь поверхности сплава АА 2024-Т3, такую поверхность, в первом приближении, можно представить как

$$(CA)_s \approx \theta_1(Al) + \theta_2(Al-Cu-Mg) + \dots + \theta_i(ИМС_i)$$

либо в предельном состоянии:

$$\theta(Al) > 0, \theta(ИМС) \gg 0, \theta(Cu) \rightarrow 0, \theta(Mg) \rightarrow 0$$

при неизменном выполнении условия нормировки $\sum \theta_i = 1$.

Введение марганца в состав сплава АМц благоприятно влияет на его коррозионно-электрохимическое поведение, поскольку ведет к образованию интерметаллических соединений с железом $Al_6(Fe, Mn)$, $AlFeSiMn$ и др., обладающих отрицательными электродными потенциалами, за счет чего нивелируется вклад катодных участков коррозионного процесса, локализованных преимущественно на железе. Однако при общем снижении гетерорезистивности поверхности происходит рост ее реакционной способности, поэтому электродные потенциалы СА и ИМС, которые могут изменяться в широких пределах (табл. 3), необходимо учитывать при обосновании состава электролита и разработке технологических режимов оксидирования.

В частности, при оксидировании сплавов ти-

Т а б л и ц а 3

Потенциалы коррозии в водных растворах

Система	$-E_{кор}$, В		Литература
	0.5 М NaCl	53 г/л NaCl, 3 г/л H ₂ O ₂	
Д16Т, Д1Т	0.37—0.39	0.47—0.48	[12]
АА 2024-Т3	—	0.35—0.37	[13]
АМц	0.62—0.69	—	[14]
Al ₂ Cu	0.37—0.42	—	[12]
Al ₂ CuMg	0.67—0.69	0.69	[13]
Al ₆ Mn	0.58—0.61	—	[12]
Al ₃ Mg ₂	0.93—1.00	1.02	[12]
Al ₂ MgSi	1.15	—	[12]
Al ₃ Fe	0.14—0.33	0.34	[12]
Al ₃ Ni	0.21—0.49	0.30	[12]
Mn (Fe, Si)	0.52	—	[12]

па Д1 и Д16 повышенное содержание меди отрицательно сказывается на толщине и микротвердости оксидов, поэтому на таких сплавах можно получить пленки толщиной не более 30—50 мкм. При содержании меди более 5 % мас. толстослойное оксидирование в стандартных электролитах осуществлять нецелесообразно из-за сложности формирования и невысоких электрофизических параметров оксидов [12]. Для получения толстых (до 100 мкм) пленок на таких сплавах используют электролит, время нанесения оксидного покрытия в котором резко возрастает.

Можно предположить, что эффективность анодного оксидирования и коррозионная стойкость сплавов системы Al—Cu—Mg и Al—Cu—Mn—Fe будут существенно выше, если парциальные реакции анодного процесса будут протекать параллельными маршрутами. Такую процедуру можно представить схемой (рис. 1), учитывающей одновременную реализацию двух сопряженных реакций: во-первых, анодное оксидирование алюминия из

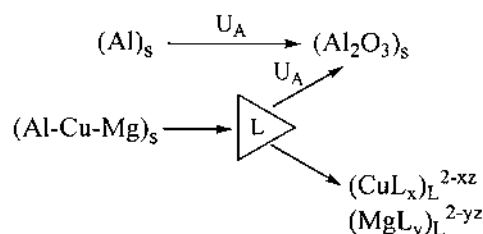


Рис. 1. Схема превращений поверхностных слоев основной матрицы сплавов алюминия $(Al)_s$ и интерметаллида $(Al-Cu-Mg)_s$ при анодной поляризации напряжением U_A в растворе лиганда L.

основной матрицы сплава $(Al)_s$ и интерметаллидов $(Al-Cu-Mg)_s$, а также, во-вторых, ионизацию легирующих компонентов ИМС с последующим образованием комплексов (M_xL_y) в растворе. С этой целью в состав электролита необходимо ввести лиганд L, обладающий рядом свойств S_i , среди которых наиболее важными представляются: способность к образованию достаточно прочных комплексов (M_xL_y) со сплавообразующими элементами ИМС, такими как Cu, Mn и Mg; высокая растворимость как самого лиганда, так и образованных комплексов; нетоксичность лиганда и продуктов вероятных превращений с его участием; совместимость с компонентами электролита оксидирования; термическая и химическая стабильность, в частности, стойкость к окислению кислородом воздуха; низкая себестоимость (желательно).

Вполне очевидно, что перечисленные свойства в разной мере присущи лигандам различной природы, но искомые частицы следует искать лишь в подмножестве Q , состоящем из элементов, наиболее значимые свойства которых образуют пересекающиеся подмножества:

$$\{ \in \cdot (S_i) \forall \{S_1 \cap S_2 \cap \dots \cap S_N \neq \emptyset\} . \quad (1)$$

Из ограниченного числа лигандов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям (1), нами использован [11] дифосфат-ион разной степени протонирования $\{ \in \cdot \text{P}_2\text{O}_7^{4-}, \text{HP}_2\text{O}_7^{3-}, \dots \}$ — стабильный, нетоксичный, с высокой растворимостью. Кроме того, дифосфатные комплексы основных сплавобразующих элементов СА являются достаточно прочными (табл. 4), при этом значения констант нестойкости находятся практически в одном интервале.

Т а б л и ц а 4

Константы нестойкости дифосфатных комплексов сплавобразующих компонентов дуралюминов

Центральный ион-комплексообразователь	pK_1	$pK_{1,2}$
Cu^{2+}	7.6	12.45
Mg^{2+}	7.2	—
Ni^{2+}	5.82	7.19
Zn^{2+}	8.7	11.0
Fe^{3+}	?	5.55

Высокие значения рН водных растворов дифосфата ($\text{pH} > 9$) способствуют растворению таких элементов, как кремний и марганец, поскольку первый неустойчив в щелочных средах, а второй в таких условиях способен окисляться до оксоанионов. Прочность дифосфатных комплексов, как правило, снижается по мере их протонирования, поэтому для достижения поставленной в работе цели необходимо проводить обработку сплавов при достаточно высоких значениях рН, когда этот анион полностью депротонирован ($\text{pH} \geq 8.5$). Таким образом, для анодной обработки СА, отличающихся по составу легирующих компонентов от рассмотренных, управлять прочностью образующихся комплексов можно путем варьирования рН раствора.

Наиболее объективной и информативной оценкой динамики формирования оксидного покрытия с высокими защитными свойствами будет измене-

ние соотношения удельных площадей локализации структурных элементов СА и формирующихся оксидов алюминия. Можно ожидать, что тренд процесса будет иметь форму: $\theta(\text{Al}_2\text{O}_3) \rightarrow 1$, $\theta(\text{Al}_2\text{Cu}) \rightarrow 0$, $\theta(\text{Al}_2\text{CuMg}) \rightarrow 0$, $\theta(\text{Cu}) \rightarrow 0$.

Справедливость выдвинутых гипотез полностью подтверждается характером анодных поляризационных зависимостей (АПЗ) алюминия и его сплавов. Появление дополнительных, по отношению к чистому алюминию, волн и пиков на АПЗ сплавов АМц и Д16 в присутствии дифосфата калия на фоне 1 М Na_2SO_4 (рис. 2, 3), как и существенное увеличение тока пассивации, обусловлено участием легирующих элементов и ИМС в анодных реакциях. Наряду с формированием оксида алюминия (см. рис. 1) происходит переход компонентов сплава в раствор, причем в интервале потенциалов 2.0—2.1 В пик на АПЗ обоих сплавов

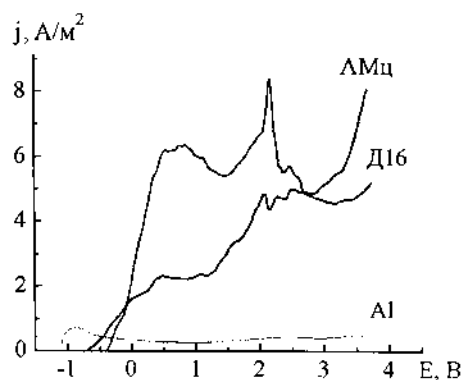


Рис. 2. Анодные поляризационные зависимости алюминия, сплавов Д16 и АМц в растворе 1 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0.05$ М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Здесь и на рис. 3 скорость развертки потенциала 0.002 В/с.

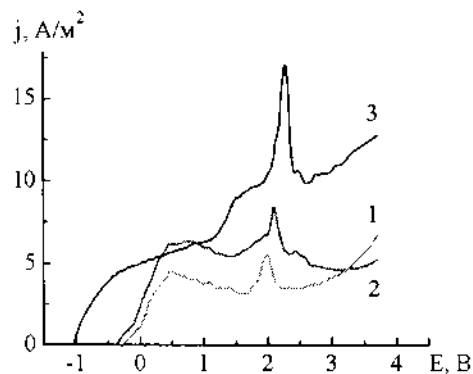


Рис. 3. Анодные поляризационные зависимости сплава Д16 в растворе 1 М Na_2SO_4 (1) и при добавлении 0.05 М (2) и 1 М (3) $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

может быть приписан реакциям глубокого окисления марганца (до манганата VI или VII). В пользу указанного вывода говорит и наличие пика на АПЗ в фоновом электролите, и тот факт, что на поверхности образцов, окисленных как в растворах серной кислоты, так и дифосфата калия, по результатам анализа рентгеновских спектров следов марганца не обнаружено (рис. 4).

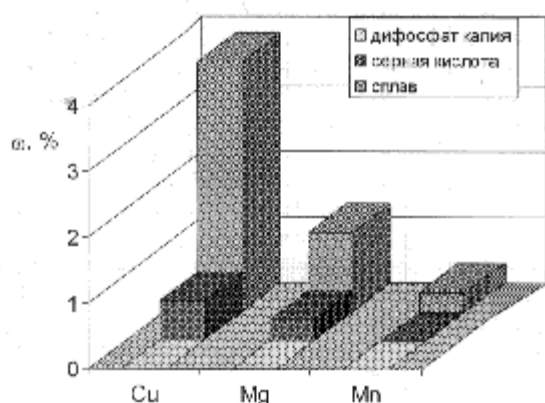


Рис. 4. Изменение содержания легирующих компонентов (% мас.) в поверхностном слое сплава Д16 после 30 мин окислирования в растворах дифосфата калия и серной кислоты.

Появление на АПЗ сплава Д16 в растворе дифосфата калия при потенциалах 1.36—1.4 В волны, отсутствующей в фоновом растворе, отражает, на наш взгляд, ионизацию ИМС и переход ионов меди в электролит с последующим формированием дифосфатного комплекса, в полном соответствии с нижней цепочкой схемы превращений (см. рис. 1):



Об этом же свидетельствует рост тока волны с повышением концентрации лиганда (см. рис. 3), а также отсутствие характеристических участков на АПЗ алюминия и сплава АМц.

Характеристические критерии механизма электродных реакций (рис. 5) указывают на наличие следующей за разрядом химической стадии [15], по-видимому, именно комплексообразования. Об этом же свидетельствуют как значение критерия Семerano $X_s=0.5$, так и характер концентрационной зависимости тока волны, отвечающей реакции окисления меди (рис. 6). Рассчитанный из этой зависимости порядок реакции по $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ионам, с учетом степени заполнения поверхности сплава ато-

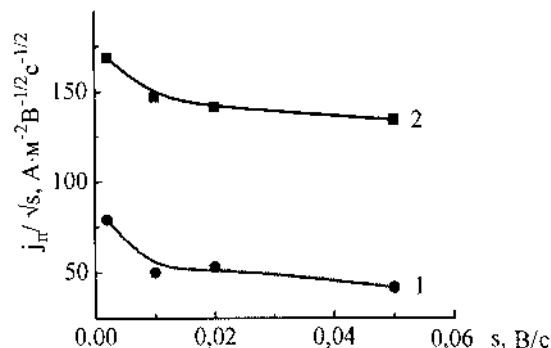


Рис. 5. Характеристические зависимости токов второй (1) и третьей (2) волн АПЗ сплава Д16 в растворе 1 М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ от скорости развертки потенциала.

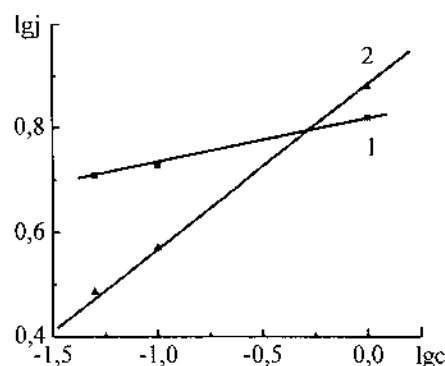


Рис. 6. Зависимость токов первой (1) и второй (2) волн АПЗ сплава Д16 от концентрации $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

мами меди и ИМС, близок к 1.

Совокупность полученных результатов создаст предпосылки для научных основ управления процессом анодного окислирования гетерогенных сплавов алюминия в рамках предложенной схемы (см. рис. 1) и позволяет обоснованно подойти к выбору технологических режимов электролиза.

ВЫВОДЫ. Таким образом, предложен общий подход к повышению коррозионной стойкости гетерогенных сплавов алюминия за счет гомогенизации поверхности и снижения ее гетерорезистивности путем гальванохимической обработки в присутствии лигандов, способных к образованию прочных комплексов с легирующими компонентами. Сформулированы требования к лигандам, в водных растворах которых анодирование сплавов является результатом двух сопряженных процессов — окислирование основного компонента сплава происходит наряду с ионизацией легирующих и примесных элементов, переход которых в раст-

вор протекает с образованием комплексов, способствуя стабилизации электролитов окисления.

РЕЗЮМЕ. Для підвищення корозійної стійкості сплавів алюмінію запропоновано проводити гомогенізацію поверхневих шарів шляхом анодного окиснення за присутності ліганду в розчині електроліту. Сформульовано головні вимоги до лігандів і запропоновано схему перетворень, що відбуваються за їх участю у поверхневих шарах основної матриці алюмінію та інтерметаліду при анодній поляризації. Досліджено закономірності процесу анодного розчинення сплавів у лужних електролітах і доведено участь ліганду в парціальних реакціях. Встановлено факт відсутності міді і гомогенізації складу поверхневих шарів після анодної обробки сплаву Д16 у розчині дифосфатів.

SUMMARY. The anodic treatment in ligand-containing electrolyte caused the surface homogenization is proposed for aluminum alloys' corrosion resistance increasing. Main regards for ligand nature were formulated. Scheme of transformation occurred on the surfaces of aluminum matrix and intermetallic compound during anodic polarization under ligand presence is proposed. Some regular trends of alloys' anodic dissolution process in alkaline solutions were studied. Ligand participant in partial reactions is demonstrated. Cuprum absence and surface lays homogenization after D16 alloy anodic treatment in diphosphate solutions is estimated.

1. *Kuznetsov Yu.I.* Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. -New York: Plenum Press, 1996.

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
Физико-химический институт им. Г.В. Карпенко
НАН Украины, Львов

2. *Twite R.L., Bierwagen G.P.* // Progress in Organic Coatings. -1998. -**33**. -P. 91—100.
3. *Саакян Л.С., Ефремов А.П., Эпельфельд А.В.* // Защита металлов. -2002. -**38**, № 2. -С. 186—191.
4. *Iannuzzi M., Young T., Frankel G.S.* // J. Electrochem. Soc. -2006. -**153**, № 12. -B533—B541.
5. *Сахненко М., Лайон С., Ведь М. та ін.* // Фізико-хімічна механіка матеріалів. -Спецвипуск № 7. -Львів: ФМІ, 2008. -Т. 1. -С. 385—390.
6. *Алиева С.Г., Альтман М.Б., Амбарцумян С.М. и др.* Промышленные алюминиевые сплавы: Справ. изд. -М.: Металлургия, 1984.
7. *Scully J.R., Knight T.O., Buchheit R.G., Peebles D.E.* // Corros. Sci. -1993. -**35**. -P. 185.
8. *Vukmirovic M.B., Dimitrov N., Sieradzki K.* // J. Electrochem. Soc. -2002. -**149**, № 9. -P. 2621—2628.
9. *Ilevbare G.O., Scully J.R.* // Ibid. -2001. -**148**, № 5. -B196—B207.
10. *Jakab M.A., Presuel-Moreno F., Scully J.R.* // Ibid. -2006. -**153**, № 7. -B224—B252.
11. *Ведь М.В., Сахненко Н.Д., Ярошок Т.П.* // Вопросы химии и хим.технологии. -2008, № 1. -С. 131—136.
12. *Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов. 2-е изд. -М.: Металлургия, 1986.
13. *Buchheit R.G., Montes L.P., Martinez M.A., Michael J.* // J. Electrochem. Soc. -1999. -**146**, № 12. -P. 4424—4428.
14. *Герасименко А.А., Ямпольская Т.Е.* // Защита металлов. -2000. -**36**, № 2 -С. 438—448.
15. *Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.* Основы современного электрохимического анализа. -М.: Мир: Бином. ЛЗ, 2003.

Поступила 24.11.2009