

Список литературы: 1. Патент 23360 Україна, МПК С 25 В 1/00, С 25 В 1/00. Спосіб електрохімічного перероблення вторинної сировини вольфраму / Зозуля Г. І., Івашиків В. Р., Яворський В. Т., Срібний В. М., Кутий О. І.; заявник і патентовласник Національний університет «Львівська політехніка». – № u200612342: заяв. 24.11.2006; опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7, 2007. 2. Патент 1804129 Российская Федерация, МПК С 22 В 34/36. Способ извлечения вольфрама из пылевидных отходов от заточки твердосплавного инструмента / Дорофеев И. В., Бульжеев Е. М., Тарасов П. А., Богданов В. В., Михайлов Н. Д.; заявитель и патентообладатель Ульяновский автомобильный завод. – № 4879769/02: заявл. 06.09.90; опубл. 27.03.96, Бюл. № 9, 1996. 3. Комп'ютерне моделювання нейронними мережами безхроматного оброблення алюмінієвих сплавів / [М. В.Ведь, М. Д. Сахненко, В. В. Штефан та інші.] // Фізико-хім. механіка матеріалів. – 2008, № 2. – С. 57 – 61. 4. Сахненко М. Д. Основи теорії корозії та захисту металів : навчальний посібник / Сахненко М. Д., Ведь М. В., Ярошок Т. П. – Харків : НТУ «ХП», 2005. – 240 с.

Надійшла до редколегії 15.05.09

УДК 620.197

Ю.М. ЗИМИНА, ИФХЭ РАН, г. Москва, Россия

ХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АД-31 В БЕСХРОМАТНЫХ КОНВЕРТИРУЮЩИХ РАСТВОРАХ

Хімічне оксидування алюмінієвих сплавів з метою створення на їх поверхні захисних конверсійних покриттів (КП) для самостійного вживання або при підготовці виробів для подальшого фарбування проводять як в хроматних, так і в бесхроматних конвертуючих складах (КС). Як останні часто використовують розчини, що містять молібдат. Вивчено вплив багатократного використання конвертуючого розчину на склад і захисні властивості конверсійних покриттів на сплаві АД-31 (система Al-Mg-Si). Вивчено вплив попередньої термічної обробки (гарт та старіння) на властивості захисних КП. Показано, що більш рівномірний розподіл інтерметалідної фази Mg_2Si сприяє формуванню щільніших КП та поліпшенню їх захисних властивостей.

The chemical oxidation of aluminium alloys for the purpose of formation on their surface of protective conversion coatings (CC) for immediate application or by preparation of products for the subsequent painting carried out both in chromate and in chromateless conversion solutions (CS). As last ones is often used molibdate containing solutions. The influence of re-use of conversion solution on structure and protective properties of conversion coatings on AD-31 alloy (6063) was studied. The influence of heat pre-treatment (quenching and ageing) on CCs protective properties on AD-31 alloy has been studied. It was shown that more uniform distribution of Mg_2Si intermetallic phase promotes to formation of more dense coatings and improvement of their protective properties.

Изучению особенностей формирования защитных конверсионных покрытий в бесхроматных конвертирующих растворах уделяется большое внимание [1, 2]. Ранее [3 – 5] показана возможность создания конверсионных составов на базе щелочного раствора молибдата. При оксидировании алюминиевого сплава в конвертирующем растворе накапливаются продукты растворения сплава и изменяется концентрация исходных компонентов, что должно сказываться на формировании КП и их физико-химические свойства. В связи с этим было изучено влияние режимов оксидирования на состав и защитные свойства КП на сплаве АД-31.

Методика эксперимента. КП получали на образцах из алюминиевого сплава АД-31 без термообработки и с термообработкой Т1 (согласно ГОСТ 216.31-76). Образцы травили 1 мин в 10 %-ном растворе NaOH, осветляли 3 мин. в 50 %-ном растворе HNO₃. После этого образцы погружали в конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-1. Перед каждым последующим использованием (садкой) pH раствора корректировали щелочью. Толщину КП оценивали по потере массы образцов после травления в стандартном хроматно-фосфатном растворе. Анодные поляризационные кривые снимали в боратном буферном растворе (pH 7.36), содержащем 0.01 М NaCl при $t = 20 \pm 2$ °С. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала коррозии после 20 – 30 мин. экспозиции их в исследуемом растворе. Состав КП на поверхности сплава изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (САМЕВАХ). Коррозионные испытания по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 суток).

Экспериментальные результаты и их обсуждение. После 50 мин оксидирования на образцах сплава АД-31 из АД-31Т1 образуются хорошо сцепленные с подложкой покрытия серого цвета. Толщины покрытий, полученных при различных садках, оказались соизмеримы (4,3 – 4,8 мкм для сплава АД-31 и 3,7-3,8 мкм для АД-31Т1), однако покрытие, полученное при первой садке на сплаве АД-31, обладало плохой адгезией к подложке. Верхний наиболее дефектный (пористый) слой КП легко снимался при протирании образца. Дефектность покрытия связана с большой концентрацией чужеродного диоксида молибдена (33,1 % масс. в пересчете на молибден для КП при первой садке по сравнению с 6,3 % при второй и 3,3 % при третьей садке) в образующем КП оксиде алюминия, о чём свидетельствуют данные рентгеноспек-

трального микроанализа. В дальнейшем при наполнении покрытий этот слой разрушается. При наполнении в покрытии снижается содержание MoO_2 до 12,2 % при первой садке и 2 % при 2 и 3 садках. Изменение толщины и химического состава покрытий связано со снижением концентрации молибдата и/или других окислителей в КС.

Электрохимические исследования покрытий показали, что повторное использование раствора для оксидирования улучшает защитные свойства покрытий (рис. 1.), что связано со снижением содержания MoO_2 в КП при каждой последующей садке. Следует отметить, что по результатам поляризационных измерений даже покрытие, полученное при первой садке, значительно превосходит хроматное покрытие по величине $E_{\text{пр}}$.

Ингибитор ИФХАН-25 ранее показал хорошие результаты на других сплавах системы $\text{Al} - \text{Mg} - \text{Si}$ [6], поэтому логично было ожидать, что и на сплаве АД-31 он покажет высокий защитный эффект. Наполнение КП в растворе ИФХАН-25 приводит к увеличению $E_{\text{пр}}$ (рис. 1.).

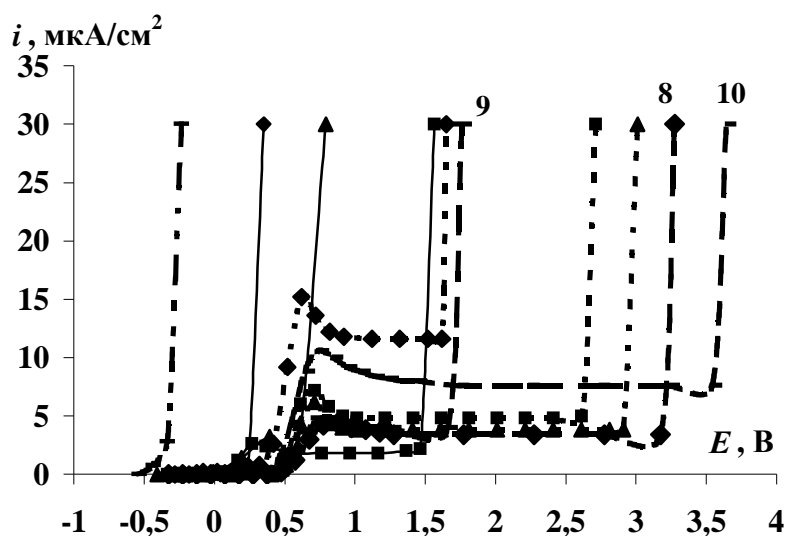


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые сплава АД-31 с КП, полученными в хроматно-содовом растворе (7) и в ИФХАНАЛ-1 без (1, 2, 3) и с наполнением в воде (4, 5, 6) и в ИФХАН-25 (8, 9, 10) в растворе 0,01 М NaCl (рН 7,34)

Предварительная термическая обработка сплава заметно влияет на свойства получаемых КП. В сплаве АД-31 легирующие элементы Mg и Si присутствуют в стехиометрическом соотношении в количестве, необходимом для образования β -фазы Mg_2Si , а эффект термической обработки сплава связан с образованием именно этой упрочняющей фазы [7]. При этом происходит

равномерный распад твёрдого раствора и более однородное распределение выделений β -фазы [8]. Вероятно, при оксидировании такого сплава образуются более равномерные по структуре и плотные КП по сравнению неупрочненным сплавом. Большая локализация фазы Mg_2Si в последнем случае, учитывая ее преимущественное растворение, может приводить к образованию участков поверхности сплава, где его растворение происходит с большей скоростью и формируются неравномерные или рыхлые покрытия. Вероятно, этим и обусловлено образование плохо сцепленного КП при оксидировании АД-31 без термообработки в первой садке. Результаты поляризационных измерений подтверждают данные предположения (рис. 2.).

Коррозионные испытания в целом подтверждают данные поляризационных измерений. В течение всего времени испытаний на образцах из сплава АД-31 образовалось большое число питтингов, особенно на покрытии, полученном при первой садке, причём питтинги начали формироваться на этом КП раньше чем на других покрытиях (уже на 5 суток).

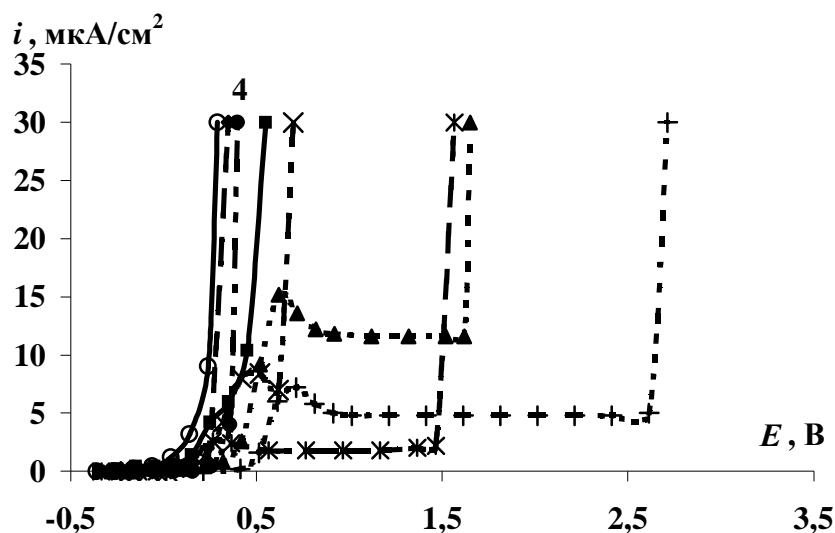


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые сплавов АД-31Т1 (1-4) и АД-31 (5-8) с КП, полученными в ИФХАНАЛ-1 в растворе 0,01 М NaCl (рН 7,34): (1, 5) – 1 садка, (2, 6) – 2 садка, (3, 7) – 1 садка наполнение в воде, (4, 8) – 2 садка наполнение в воде

На КП, наполненных в растворе ИФХАН-25 не наблюдалось образование питтингов. Коррозионные испытания КП, полученных на образцах из сплава АД-31Т1, показали, что такие покрытия более устойчивы к коррозии. На таких образцах наблюдалось образование нескольких питтингов только в случае ненаполненного покрытия при второй садке.

Выводы.

1. Многократное использование раствора ИФХАНАЛ-1 для оксидирования алюминиевого сплава АД-31 позволяет получить КП соизмеримые по своим защитным свойствам с хроматными покрытиями как по результатам поляризационных измерений, так и по результатам коррозионных испытаний.

2. Предварительная термическая обработка сплава способствует получению КП с более высокими защитными свойствами.

3. Наполнение полученных КП в растворе ингибитора ИФХАН-25 приводит к улучшению их защитных свойств.

Список литературы. 1. Proceedings of the 7th European Symp. on Corrosion Inhibitors / [Baldwin K. R., Gibson M. C., et al.] / University of Ferrara (Italy). 4th – 8th September. 1990, Vol. 2. – P. 771. 2. Progress in the understanding and prevention of corrosion / [Fedrizzi L., Deflorian F. et al.]; Ed. J. M. Costa, A. D. Mercer. – Cambridge : The University Press. – 1993. – V. 1. – P. 131 – 138. 3. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В. // Защита металлов. – 2003. – Т. 39. – № 3. – С. 352. 4. Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Хаустов А. В. // Коррозия: материалы, защита. – 2003. – № 5. – С. 25 – 31. 5. Олейник С. В., Кузнецов Ю. И. и др. // Коррозия: материалы, защита. – 2003. – № 6. – С. 30. 6. Олейник С. В., Малыгина Е. М. // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 2. – С. 29. 7. Хэтч Дж. Е. Алюминий. Свойства и физическое металловедение: Справочник. – М. : Металлургия, 1989 – С. 365. 8. Синявский В. С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В. С. Синявский, В. Д. Вальков. – М. : Металлургия, 1986. – 171 с.

Поступила в редколлегию 03.06.09