

Ю.А. КУЗЕНКОВ, канд. хим. наук, ИФХЭ РАН, г. Москва, Россия

ХИМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В95 В МОЛИБДАТСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРТИРУЮЩИХ СОСТАВАХ

Вивчено формування та захисні властивості конверсійних покриттів на алюмінієвому сплаві В95, отриманих в лужних розчинах, які містять молибдат. Виявлені закономірності впливу компонентів розробленого бесхроматного конвертуючого складу ІФХАНАЛ-1 на захисні властивості конверсійних покриттів на В95. Показана можливість підвищення захисної здатності отримуваних покриттів до рівня хроматних шляхом їх модифікації інгібіторами корозії.

The formation and protective properties of conversion coatings obtained in alkaline molybdate solutions on V95 aluminium alloy (Russian analogue of A7075 alloy) are investigated. The regularity of influence of components developed chromateless converting structure IFHANAL-1 on protective properties of conversion coatings on V95 is revealed. The possibility of increase of protective properties of obtained coatings up to level chromate coatings by there modified of corrosion inhibitors was shown.

Высокопрочный алюминиевый сплав В95 относится к системе Al-Mg-Cu-Zn. По уровню прочностных характеристик он превосходят многие малолегированные сплавы на железной и титановой основе [1]. Однако эти свойства нивелируются пониженной коррозионной стойкостью. Химическая обработка поверхности с целью создания защитных конверсионных покрытий (КП), является одним из простых и экономичных методов защиты от коррозии. Однако, большинство конвертирующих составов (КС), которые для этого используют, содержат хроматы, что не отвечают современным требованиям экологической безопасности. Альтернативой токсичным хроматным составам для получения КП на медьсодержащих сплавах типа А7075 являются многостадийные процессы церирования [2 – 4], а также ряд технологий основанных на применении слабокислых КС, содержащих фтортитанаты, фторцирконаты или комплексные соединения кобальта [5 – 6].

Нами показана возможность получения бесхроматных КП на алюминий-магниевого сплавах [7 – 9] и медьсодержащих алюминиевых сплавах системы Al-Mg-Cu [10 – 11] в щелочных растворах молибдатов, модифицированных различными окислителями и ингибиторами коррозии. В исследованных щелочных молибдатсодержащих КС образуются КП с высокими защитными свойствами. В связи с этим представлялось интересным изучение химическо-

го оксидирования в таких КС алюминиевого сплава В95.

Методика эксперимента. КП получали на пластинах размером 20×50 мм из алюминиевого сплава В95М. Предварительно подготовленные образцы оксидировали в различных КС при $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ на $20 \div 60$ мин. Анодные поляризационные кривые сплава с КП (рабочая поверхность 0.5 см^2) снимали в боратном буферном растворе ($\text{pH } 7.36$), содержащем 0.01 M NaCl в стандартной термостатированной электрохимической ячейке при $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Вспомогательным электродом служил пирографит, а электродом сравнения – хлорид-серебряный. Поляризацию электродов (1 мВ/с) обычно начинали с потенциала свободной коррозии ($E_{\text{к}}$) спустя $20 \div 30$ мин. экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 суток) проводили при следующих условиях – 8 ч образцы находились в камере при 100% относительной влажности и $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, а последующие 16 ч при комнатной температуре в условиях конденсации влаги.

Состав КП на поверхности сплава изучали методом рентгеноспектрального микроанализа (САМЕВАХ).

Экспериментальные данные и их обсуждение. При оксидировании

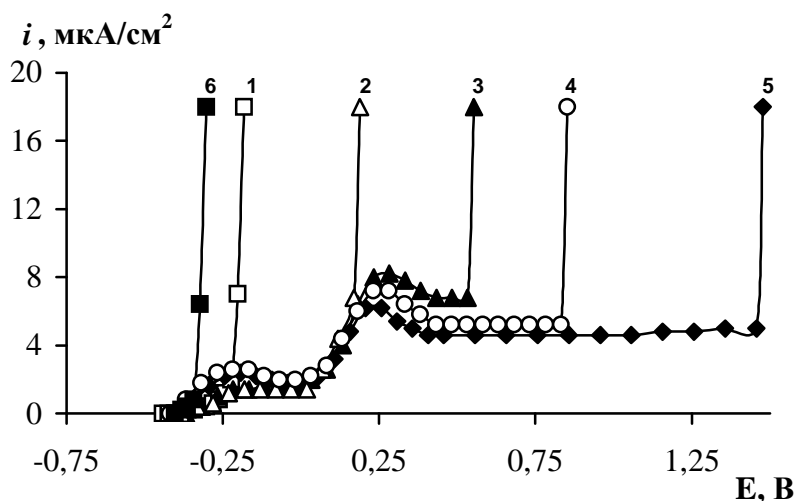


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые на В95 в боратном буферном растворе ($\text{pH } 7.4$), содержащем 0.01 M NaCl , с покрытием, сформированном в КС ИФХАНАЛ-1 (1), модифицированном ингибиторами коррозии:

2 – ГФК 5 г/л, 3 – ДОФ 5 г/л,

4 – альтакс 5 г/л, 5 – альтакс 10 г/л, 6 – БТА 10 г/л.

образца сплава В95 в молибдатно-боратном конвертирующем составе ИФХАНАЛ-1 в течение 50 мин, образуется КП толщиной $6,8 \text{ мкм}$. Потенциал коррозии сплава ($E_{\text{к}}$) в течение 50 мин оксидирования изменяется мало и находится в диапазоне – $1,05 - 1,16 \text{ В}$. Как видно из анодных поляризационных кривых (рис. 1.), образование питтингов на таком покрытии происходит при $E_{\text{к}}$. По-видимому, наличие цинка в составе

сплава, способствуют формированию КП на сплаве В95, структура и состав которых значительно отличны от таковых на сплаве Д16, несмотря на близкие значения толщины покрытий и E_k при оксидировании [10].

Действительно, по данным рентгеноспектрального микроанализа (рис. 2.), на сплаве В95 формируются КП, в которых отсутствуют соединения меди, хотя в сплаве ее содержится до 2 %. Одновременно, КП обогащено оксигидроксидами цинка. Заметного нивелирования такого негативного влияния можно достичь введением модифицирующих добавок и комплексообразующих ингибиторов в состав КС ИФХАНАЛ-1. При оксидировании сплава В95 в КС ИФХАНАЛ-1, модифицированном ингибиторами коррозии – бензотриазолом (БТА), алкилфосфатами типа ДОФ и ГФК и альтаксом в концентрации 5 г/л, образуются КП толщиной 7 – 8 мкм.

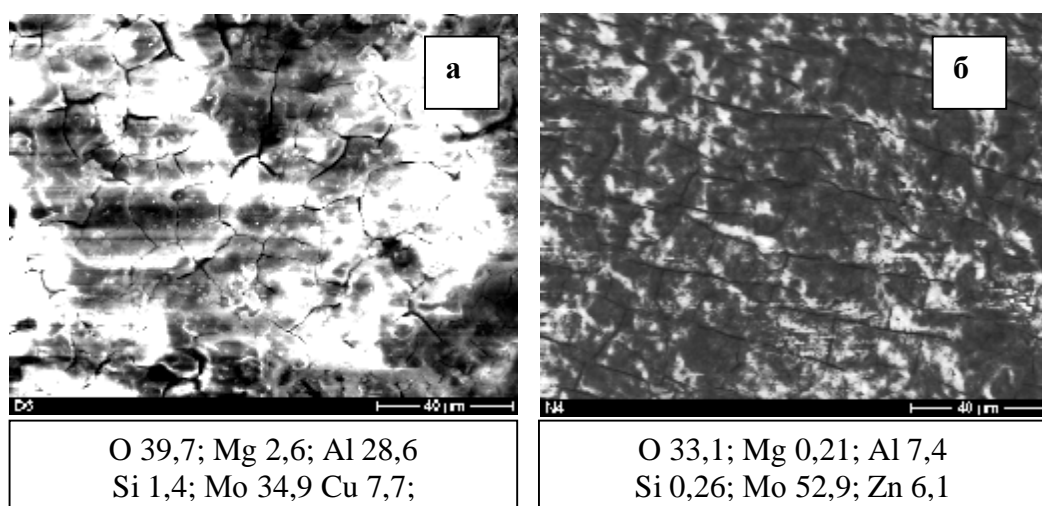


Рис. 2. Микрофотографии поверхности полученном в КС ИФХАНАЛ-1 при pH 12 на сплаве Д16 (а) и В95 (б). Элементный состав покрытия приведен в % масс

Анодные поляризационные кривые сплава В95 с такими КП представлены на рис. 1. Наименьший эффект дает введение ГФК – $E_{пр}$ КП сдвигается в положительную сторону на 200 мВ, по сравнению с КП, полученном в неингибированном КС. Более эффективно действует его структурный гомолог

Наилучший результат среди исследованных ингибиторов показывает альтакс – защитный эффект достигает 850 мВ. Следует отметить, что при дальнейшем увеличении концентрации альтакса в КС (до 10 г/л) $E_{пр}$ сдвигается в положительную сторону на 1500 мВ. Это связано с тем, что серосодержащие гетероциклические соединения образуют более устойчивые комплексные соединения с Zn. по сравнению с азолами, например, БТА. Наибольший вклад в повышение защитных свойств КП на В95, образованных в

модифицированном ингибиторами КС, вносит обогащение КП комплексными соединениями цинка и более прочной адсорбцией самих ингибиторов, чем при наполнении покрытий.

Коррозионные испытания в камере влажности Г-4 показали, что наиболее близкими по защитным свойствам к хроматным КП, на которых за все время испытаний (15 сут.) питтинги отсутствовали, были КП, полученные в КС ИФХАНАЛ-1 модифицированном альтаксом. На них образование первых коррозионных поражений было зафиксировано на 13 день испытаний. Возможно, хроматные КП, имеющие большую толщину, содержат остаточный хромат, который способствует подавлению питтинга в течение времени испытаний (15 сут.). КП, полученные в КС ИФХАНАЛ-1 модифицированном ГФК и ДОФ, обладают меньшим защитным эффектом – появление питтингов наблюдалось после 5 суток испытаний, что коррелирует с данными поляризационных измерений КП.

Выводы.

1. Установлено, что понижение стойкости к локальной анодной активации в хлоридсодержащих средах сплава В95 с КП, полученными в молибдатных растворах, связано с их дефектностью, обусловленной содержанием оксидов цинка.

2. Введение в состав конверсионного состава ИФХАНАЛ-1 ингибиторов, связывающих цинк в устойчивые комплексные соединения, приводит к существенному повышению защитных свойств образованных конверсионных покрытий на сплаве В95.

Список литературы: 1. *Синявский В. С.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов / *В. С. Синявский*. – М. : Металлургия, 1986. – 368 с. 2. *Yu Xingen, Cao Chunan and other* // *Corrosion Science*. – 2001. – V. 43. – P. 1283. 3. *Rivera B. F., Johnson B. Y. and other* // *Surface and Coatings Technology*. – Vol. 176 (3), Jan 2004. – P. 349. 4. *Arenas M. A., de Frutos A. and other* // *Surface and Coatings Technology*. Vol. 202 (16), May 2008. – P.3797. 5. *Hecht Gabriele, Kresse Josef. Henkel Kga.* Заявка Германии № 10161478.0; МПК С 25 D 11/24 6. пат. США 6447665, МПК С 25 D 11/18, С 23 С 22/82. / *Johnson Philip M., Carlson Lawrence R., Wojciechowski Scott A. Henkel Cor.* – № 09/486163 7. *Кузнецов Ю. И., Олейник С. В., Хаустов А. В.* // *Защита металлов*. – 2003. – Т. 39, № 3. – С. 352. 8. *Олейник С. В., Малыгина Е. М., Зимица Ю. М.* // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. – № 2. – С. 29. 9. *Олейник С. В., Малыгина Е. М.* // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – № 11. – С. 38. 10. *Олейник С. В., Кузнецов Ю. А. и др.* // *Коррозия: материалы и защита*. – 2007. – № 3. – С. 28. 11. *Кузнецов Ю. А., Олейник С. В.* // *Коррозия: материалы, защита*. – 2008. – № 11. – С. 38.

Поступила в редколлегию 03.06.09

Е.К. ЛЕБЕДЬ, аспирант, **А.П. ПОСПЕЛОВ**, канд. техн. наук,
Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук, **А.И. ПИЛИПЕНКО**,
Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,
Г.В. КАМАРЧУК, канд. физ.-мат. наук, ФТИНТ им. Б.И. Веркина
НАН Украины, Харьков, Украина

НАНОСТРУКТУРНЫЕ СЕНСОРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ГАЗООБРАЗНЫХ СРЕД

У роботі запропонований новий метод механічної стабілізації дендритних точкових контактів і отримани їх хронорезистограми у середях донорних і акцепторних газів. Описана методика створення точкових контактів дендритного типу, які можуть біти використані як надчутливі сенсори газових середовищ.

The new method of mechanical stabilization of dendrite point contacts has been proposed. Time dependence of resistance of the samples under investigation has been obtained upon action of the donor and acceptor gas media. The description was presented for creation of the dendrite point contacts which can be used as a high-sensitive gas sensor.

Вступление. Современный уровень технологии производства сопряжен с огромными объемами выбросов загрязняющих веществ, вредных для окружающей среды и человека. Для оперативного экологического контроля состояния воздушного бассейна необходимо иметь надежные средства определения таких веществ. Одними из наиболее перспективных кандидатов на их роль являются сенсоры [1]. Основными предпосылками развития сенсорной техники является совершенствование технологий на базе использования новых научных достижений. В последнее время все большее место в научно-технологических разработках занимают объекты, размеры которых сопоставимы с размерами атомов [2]. Это обусловлено уникальными свойствами, присущими наноструктурам. Одним из примеров использования нанотехнологий в сенсорной технике является открытый недавно эффект повышенной газовой чувствительности точечных контактов [3]. Точечно-контактная наноструктура представляет собой контакт между двумя массивными проводниками в точке с размерами порядка нанометров.

Методика. Существует классический приём механического создания точечных контактов путём сведения заостренного и плоского электродов до обра-