

Научная статья
УДК 539.216.2
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.039

КОРРОЗИОННО СТОЙКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

**Александр Николаевич Кокатев¹, Наталья Михайловна Яковлева²,
Елена Ананьевна Чупахина³, Кристина Вячеславовна Степанова⁴**

^{1–4}*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия*

¹*nelan-oxid@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9449-1482>*

²*nmyakov@petrsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>*

³*chelen@petrsu.ru*

⁴*lady.cristin4ik@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4737-497X>*

Аннотация

Обобщаются результаты изучения особенностей роста, структуры и коррозионной стойкости защитно-декоративных покрытий на поверхности деформируемых и литейных алюминиевых сплавов.

Ключевые слова:

анодирование алюминиевых сплавов, деформируемые и литейные алюминиевые сплавы, защитно-декоративные покрытия, атомная силовая микроскопия, электрохимическое окрашивание, гидротермальная обработка

Для цитирования:

Коррозионно стойкие композитные покрытия на алюминиевых сплавах / А. Н. Кокатев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 243–248. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.039.

Original article

CORROSION-RESISTANT COMPOSITE COATINGS ON ALUMINUM ALLOYS

Alexandr N. Kokatev¹, Natalia M. Yakovleva², Elena A. Chupakhina³, Kristina V. Stepanova⁴

^{1–4}*Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia*

¹*nelan-oxid@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9449-1482>*

²*nmyakov@petrsu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>*

³*chelen@petrsu.ru*

⁴*lady.cristin4ik@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4737-497X>*

Abstract

The article summarizes the results of studying the characteristics of the growth, structure and corrosion resistance of protective and decorative coatings on the surface of wrought and cast aluminum alloys.

Keywords:

anodizing of aluminum alloys; wrought and cast aluminum alloys; protective and decorative coatings; atomic force microscopy; electrochemical staining; hydrothermal treatment

For citation:

Corrosion-resistant composite coatings on aluminum alloys / A. N. Kokatev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 243–248. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.039.

Введение

В настоящее время многие промышленные предприятия вынуждены перейти на более широкое использование вторичных материалов при получении сплавов для отливок. Вторичные алюминиевые сплавы используются в производстве в основном для подшихтовки сплавов из первичных материалов, а также для непосредственного литья отливок [1]. Структура таких сплавов крайне неоднородна, имеются большие скопления интерметаллидных включений. Рост цен на энергоносители, а также ужесточающиеся требования по защите окружающей среды служат мотивацией для разработки современных безотходных технологий рециклинга отходов алюминия [2]. Расширению спектра применения деформируемых и литейных алюминиевых сплавов способствует и возможность формирования защитно-декоративных окрашенных покрытий на поверхности [3]. Традиционно для их

получения применяют в основном электрохимическое анодирование. Анодно-оксидное покрытие на поверхности Al или алюминиевого сплава повышает его устойчивость к коррозии и увеличивает срок службы изделий. Анодирование в водном растворе серной кислоты постоянным током — универсальный способ обработки алюминия и алюминиевых сплавов, который позволяет получить покрытия, обладающие высокими защитно-декоративными свойствами [4].

Существующие технологии создания защитных покрытий, как правило, предусматривают предварительное формирование пористого оксидного слоя на алюминии с последующим адсорбирующим окрашиванием в органических красителях или электрохимическим окрашиванием (ЭХО) в растворах минеральных солей. По сути речь идёт о получении оксидно-композитных покрытий, в которых активный компонент (например, наночастицы меди) заключён в химически инертную по отношению к нему матрицу (пористый оксид алюминия), предотвращающую агрегацию частиц и защищающую их от внешних воздействий. Традиционные (электрохимический, к примеру) способы окрашивания для литейных сплавов, как правило, неэффективны. Для получения цветных покрытий в этом случае ограничиваются, как правило, интегральным окрашиванием в процессе анодирования.

В статье [5] нами были исследованы особенности формирования, морфология поверхности и электрофизические свойства защитно-декоративных нанокompозитных покрытий чёрного цвета на поверхности деформируемого алюминиевого сплава АМг5 и показано, что получение оксидного покрытия для последующего ЭХО в растворе 2 % CuSO_4 + 2 % MgSO_4 + 0,6 % H_2SO_4 оптимально проводить анодированием образцов сплава в электролите 15 % H_2SO_4 комнатной температуры при плотности тока $j_a = 20 \text{ мА/см}^2$ в течение 40–50 мин. Установлено, что при этом на поверхности формируется регулярно пористое анодное оксидное покрытие толщиной δ приблизительно 10–12 мкм с открытыми порами диаметром $\langle d_p \rangle$, равным $15 \pm 5 \text{ нм}$, а в результате ЭХО или гидротермальной обработки (ГТО) имеет место заполнение пор Cu и/или CuO (в процессе ЭХО) и оксогидроксидом алюминия со структурой бемита (в результате ГТО). Согласно работе [6], анодирование позволяет выявить структурные неоднородности поверхности, заложенные при получении сплава. Так, при наличии второй фазы (например, интерметаллидов или оксидных фаз) в алюминиевом сплаве коррозионную стойкость покрытия можно обеспечить лишь при условии формирования оксидного покрытия достаточно большой толщины. В таком случае для создания коррозионно стойкого защитно-декоративного покрытия на поверхности деталей из литейного экспериментального сплава (ЭС) системы Al-Mg перспективно применение режимов толстослойного анодирования в многокомпонентных растворах, обеспечивающих одновременно достаточную толщину и интегральное окрашивание покрытия [6].

Целью настоящей работы является обобщение результатов изучения особенностей формирования, структуры и коррозионной стойкости защитно-декоративных покрытий на поверхности деформируемых и литейных алюминиевых сплавов.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись образцы деформируемых сплавов АМг5 и АМг6, а также литейного экспериментального сплава, исходным сырьём для которого являлась стружка сплава АМг6 (табл.).

Основной химический состав ЭС в сравнении с составом некоторых сплавов системы Al-Mg

Марка сплава	Элемент, мас. %								
	Al	Mg	Fe	Mn	Si	Cu	Cr	Zn	Ni
ЭС	89,22	8,41	1,01	0,63	0,36	0,08	0,07	0,06	0,04
АМг5	Основа	4,8–5,8	0,5	0,3–0,8	0,5	0,1	—	0,2	—
АМг6	Основа	5,6–6,8	0,4	0,5–0,8	0,4	0,1	—	0,2	—

Как видно из данных таблицы, по сравнению с деформируемым сплавом АМг6 в составе экспериментального сплава наблюдается увеличенное содержание Mg и Fe, что является достаточно типичным для вторичных литейных сплавов [7]. Перед анодированием образцы обезжиривались в 3 %-м растворе щёлочи NaOH при температуре 40–50 °С, затем тщательно промывались проточной водопроводной водой и ополаскивались дистиллированной водой. Анодирование проводилось в гальваностатическом режиме (ГСП) — при постоянной плотности тока с использованием термостатируемой двухэлектродной электрохимической ячейки. Кинетическая зависимость напряжения от времени $U_a(t)$ регистрировалась электронным самописцем ЭРБИИ-7115, сопряжённым с компьютером. Электрохимическое окрашивание в чёрный цвет анодированных образцов сплавов (АМг5, АМг6 и литейного ЭС) осуществлялось в растворе 2 % CuSO_4 + 2 % MgSO_4 + 0,6 % H_2SO_4 на переменном напряжении ($U \approx 10\text{--}12$ В) в течение 5–30 мин с последующей тщательной промывкой. Образцы после анодирования, а также после анодирования и ЭХО подвергались гидротермальной обработке — кипячению в дистиллированной воде в течение 30 мин. В процессе выбора оптимального состава электролита для толстослойного анодирования исходили из требования универсальности, то есть возможности его использования для всех исследованных сплавов — как деформируемых АМг5 и АМг6, так и образцов литейного ЭС. На основе анализа литературных данных и патентной информации был предложен следующий состав универсального электролита (УЭ): 300 г/л серной кислоты; 30 г/л щавелевой кислоты; 2,5 г/л борной кислоты; 0,075 г/л уксусной кислоты; 11 г/л глицерина — и следующий режим анодирования: плотность тока $j = 25$ мА/см², $T_a = T_{\text{комн}}$, $t_a = 90$ мин. С применением таких условий было апробировано анодирование в УЭ различных групп образцов — деформируемых сплавов АМг5 и АМг6, а также экспериментального сплава ЭС.

Оценка толщины плёнок выполнялась рентгенографическим методом по степени ослабления интенсивности брэгговского максимума (311) металлической подложки после нанесения покрытия. Морфология поверхности образцов изучалась методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследования методом АСМ выполняли в полуконтактном режиме на воздухе. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 1 до 100 мкм². Элементный состав покрытий определялся методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для оценки коррозионной стойкости покрытий применяли метод выдержки образцов при комнатной температуре в испытательном растворе в течение определённого времени (ГОСТ 9.031-74). Коррозионная среда представляла собой 4–5 %-й водный раствор NaCl в дистиллированной воде с добавлением нескольких капель 2 %-го водного раствора CuSO_4 . Состояние поверхности образцов до и после тестирования анализировали с помощью цифрового оптического стереомикроскопа Motic SMZ-168. По результатам коррозионных испытаний рассчитывали степень поражения поверхности G , определяемую как отношение площади поверхности образца, занятой дефектами, на которых осаждалась медь, ко всей площади поверхности.

Результаты и их обсуждение

Перед анодированием было выполнено электронно-микроскопическое изучение строения и элементного состава поверхности образцов ЭС. Было установлено, что поверхность сплава крайне неоднородна, отмечается присутствие включений различной формы и размеров. Анализ элементного состава ЭС методом ЭДС показал, что в среднем элементный состав близок к составу сплава АМг7 (см. табл.), но имеют место локальные участки микронных размеров с содержанием Fe до 20 мас. %, Si — до 20 мас. %. На первом этапе была сделана попытка получить защитно-декоративные покрытия на образцах ЭС с использованием анодирования в традиционном сернокислом электролите с последующим ЭХО и ГТО по технологии, разработанной ранее для образцов сплавов АМг5 [5]. Однако как предварительная термообработка образцов ЭС при температуре, равной 300–500 °С, так и варьирование концентрации сернокислого электролита, плотности тока, времени анодирования не позволили при последующем ЭХО получить однородно окрашенное чёрное покрытие: на поверхности окрашенного анодированного образца наблюдались светлые неравномерно распределённые точки. Толщина покрытий δ за 50 мин анодирования при плотности тока j_a (20 мА/см²)

составила приблизительно 15–20 мкм. На рис. 1 приведены зависимости $U_a(t)$ анодирования различных сплавов в универсальном электролите. Видно, что в конце процесса напряжение анодирования образцов ЭС достигает 20–30 В, что выше, чем при анодировании в растворах серной кислоты.

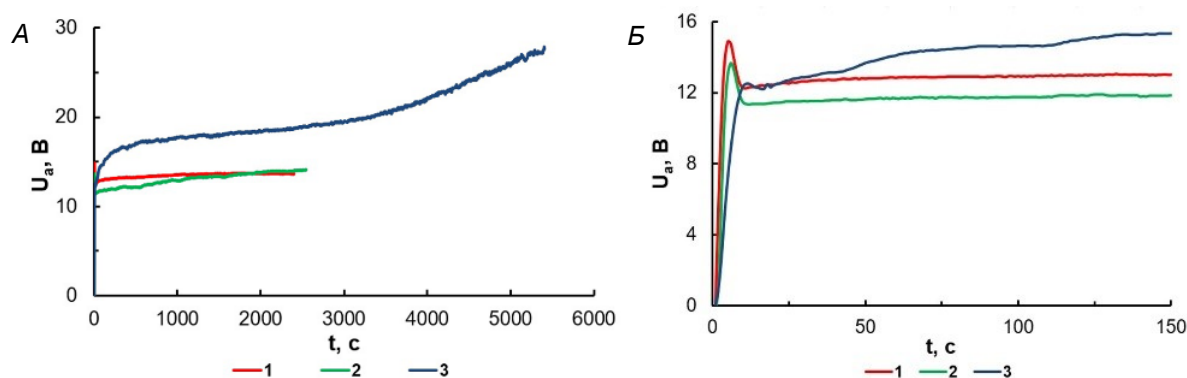


Рис. 1. А — зависимости $U_a(t)$, полученные при анодировании образцов деформируемого сплава АМгб в сернокислом (кривая 1) и универсальном (кривая 2) электролитах ($t_a = 40$ мин), а также экспериментального литейного сплава в универсальном электролите (кривая 3). Б — начальные участки зависимостей

В процессе толстослойного анодирования происходит интегральное окрашивание оксидных покрытий в тёмно-серый цвет, тем не менее на поверхности анодированных образцов ЭС сохраняются визуально различимые неоднородности окраски разной степени серости. Толщина покрытий на экспериментальном сплаве составила для времени анодирования: 90 мин — 30–40 мкм; 2 ч — 60–70 мкм. Таким образом, использование УЭ и разработанных условий процесса позволяет получить достаточно толстое интегрально окрашенное покрытие на ЭС.

Изучение морфологии поверхности образцов ЭС, анодированных в УЭ, показало, что поверхность оксидного покрытия крайне неоднородна (рис. 2). Как следует из АСМ-изображений, на поверхности пористого оксида присутствует дополнительный рыхлый слой, представленный совокупностью округлых частиц с диаметрами от 100 до 200 нм. Ниже рыхлого слоя наблюдаются совокупности ячеек пористой АОП с диаметром пор порядка 50 нм, что хорошо соответствует значению, оценённому из кинетических зависимостей (см. рис. 1). Появление поверхностного слоя может быть обусловлено процессом гидратации, обычно сопровождающей процесс толстослойного анодирования при повышенных температурах.

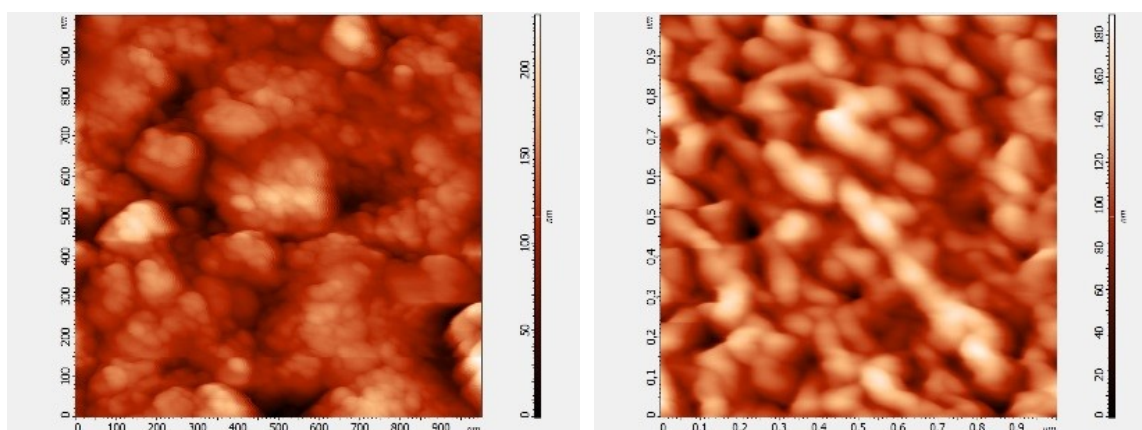


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности образца литейного экспериментального сплава: слева — после анодирования в универсальном электролите ($j_a = 25$ мА/см², $t_a = 90$ мин); справа — после гидротермальной обработки

После ускоренных коррозионных испытаний образцов всех исследованных сплавов до и после нанесения покрытий можно утверждать, что защитно-декоративные анодно-оксидные покрытия улучшают коррозионную стойкость образцов. Образцы деформируемого сплава АМг6, анодированные как в 15–20 % H_2SO_4 , так и УЭ, проявляют высокую коррозионную стойкость, удовлетворяющую требованиям ГОСТа 9.031-74. Коррозионная стойкость образцов ЭС, анодированных в сернокислом электролите (15 и 20 %) (плотность тока — от 10 до 25 mA/cm^2 и t_a — 20–90 мин) и прошедших гидротермальную обработку, не удовлетворяет требованиям ГОСТа 9.031-74 для эксплуатации в агрессивных средах. Они могут быть использованы только внутри помещений с относительной влажностью воздуха не более 75 %. Установлено, что степень поражения поверхности всех групп образцов ЭС, анодированных в УЭ (плотность — тока 25 mA/cm^2 , t_a — 90 мин), составляет менее 0,1 % и удовлетворяет требованию ГОСТа 9.031-74 для всех атмосфер использования.

Выводы

Предложена универсальная технология толстослойного анодирования, применимая для нанесения защитно-декоративных покрытий на поверхность как деформируемых алюминиевых сплавов системы Al-Mg, так и литейного экспериментального сплава.

Выявлено, что в процессе толстослойного анодирования в универсальном электролите происходит интегральное окрашивание оксидных покрытий в тёмно-серый цвет. Толщина покрытий на экспериментальном литейном сплаве с продолжительностью анодирования 90 мин и 2 ч составила 30–40 и 60–70 мкм соответственно.

Применение универсальной технологии (универсального электролита и разработанных условий процесса) позволяет получить достаточно толстое, интегрально окрашенное покрытие, несмотря на различия в микроструктуре поверхности литейного экспериментального сплава.

С помощью разработанной универсальной технологии получены лабораторные прототипы деталей из экспериментального литейного сплава с защитно-декоративным покрытием и показано, что они обладают необходимой коррозионной стойкостью и могут применяться в условиях, соответствующих ГОСТу 9.031-74.

Список источников

1. Безотходная технология переработки алюминиевой стружки и шлаков в короткопламенной роторной печи / Л. В. Трибушевский [и др.] // *Литьё и металлургия*. 2017. Т. 4 (89). С. 109–118.
2. Садоха М. А., Краев Б. А., Гутко В. И. Переработка стружки и мелких отходов алюминиевых сплавов // *Литьё и металлургия*. 2001. Т. 4. С. 49–51.
3. Саакян Л. С., Ефремов А. П., Эпельфред А. В. Развитие представлений о поверхностной оксидной плёнке и её влиянии на коррозионно-механическое поведение алюминиевых сплавов // *Защита металлов*. 2002. Т. 38, № 2. С. 186–191.
4. Томашов Н. Д., Тюкина Н. М., Заливалов Ф. П. Толстослойное анодирование алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение, 1968. 156 с.
5. Исследование защитно-декоративных нанокompозитных анодных покрытий чёрного цвета на алюминиевом сплаве АМг5 / Н. М. Яковлева [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2023. Т. 89, № 7. С. 34–44.
6. Шизби П. Г., Пиннер Р. Обработка поверхности и отделка алюминия: 2 т. М.: Алусил МВнТ, 2011. 1416.
7. Меркулова Г. А. Металловедение и термическая обработка цветных сплавов: учеб. пособие Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2008. 312 с.

References

1. Tribushevskij L. V., Nemenenok B. M., Rumyanceva G. A., Gorbel' I. A. Bezothodnaya tekhnologiya pererabotki alyuminievoj struzhki i shlakov v korotkoplammennoj rotoornoj pechi [Wasteless technology of processing of aluminum chips and slags in a short-flame rotary furnace]. *Litiyo i metallurgiya* [Foundry production and metallurgy], 2017, Vol. 4 (89), pp. 109–118. (In Russ.).

2. Sadoha M. A., Kraev B. A., Gutko V. I. Pererabotka struzhki i melkih othodov alyuminievyh splavov [Processing of chip and small-scale wastes of aluminum alloys]. *Litiyo i metallurgiya* [Foundry production and metallurgy], 2001, Vol. 4, pp. 49–51. (In Russ.).
3. Saakiyan L. S., Efremov A. P., Epel'fred A. V. Razvitie predstavlenij o poverhnostnoj oksidnoj plenke i ee vliyanii na korrozionno-mekhanicheskoe povedenie alyuminievyh splavov [The development of ideas about the surface oxide film and its effect on the corrosion-mechanical behavior of aluminum alloys]. *Zashchita metallov* [Protection of metals], 2002, Vol. 38, No. 2, pp. 186–191. (In Russ.).
4. Tomashov N. D., Tyukina N. M., Zalivalov F. P. *Tolstoslojno anodirovanie alyuminiya i ego splavov* [Thick-layer anodizing of aluminum and its alloys]. Moscow, Mashinostroenie, 1968, 156 p.
5. Yakovleva N. M., Kokatev A. N., Os'kin K. I., Stepanova K. V., Shul'ga A. M. Issledovanie zashchitno-dekorativnyh nanokompozitnyh anodnyh pokrytij chernogo cveta na alyuminievom splave AMg5 [Study of black protective-decorative nanocomposite anodic coatings on the surface of AMg5 aluminum alloy]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials], 2023, Vol. 89, No. 7, pp. 34–44. (In Russ.).
6. Shizbi P. G., Pinner R. *The surface treatment and finishing of aluminium and its alloys*. Moskva, Alyusil MViT, 2011, 1416 p.
7. Merkulova G. A. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka cvetnyh splavov* [Metallurgy and heat treatment of non-ferrous alloys]. Krasnoyarsk, Sibirskij federal'nyj universitet, 2008, 312 p.

Информация об авторах

А. Н. Кокатев — кандидат технических наук;

Н. М. Яковлева — доктор физико-математических наук, профессор;

Е. А. Чупахина — кандидат физико-математических наук;

К. В. Степанова — кандидат технических наук.

Information about the authors

A. N. Kokatev — PhD (Engineering);

N. M. Yakovleva — Dr. Sci. (Physics and Mathematics), Full Professor;

E. A. Chupahina — PhD (Physics and Mathematics);

K. V. Stepanova — PhD (Engineering).

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 05.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.