

*Іван ЗІНЬ, Роман МАРДАРЕВИЧ, Левко БЛІЙ,
Наталія ЧЕРВІНСЬКА, Сергій КОРНІЙ*

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВОЇ ОБРОБКИ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ З ЛАКОФАРБОВИМ ПОКРИТТЯМ

*Ivan ZIN, Roman MARDAREVYCH, Levko BILY,
Nataliia CHERVINSKA, Sergiy KORNIY*

INFLUENCE OF SURFACE TREATMENT ON CORROSION RESISTANCE OF ALUMINUM ALLOY WITH PAINT COATINGS

ABSTRACT

Paint coatings are widely used for the increase of corrosion resistance of high strength aluminium alloys. The basic requirement is reliable adhesion of paint to the surface that usually is achieved by previous chemical treatment, in particular conversion coating development. Corrosive properties of D16 alloy after chromating and chromophosphating treatments and alkyd paint application were studied.

It was established by electrochemical impedance spectroscopy methods that best anticorrosion effect in 0.1% NaCl solution is obtained on chemically oxidized samples. Chromophosphating increases corrosion resistance of painted aluminium alloy to less extent.

Tests of samples with conversion and alkyd paint coatings with prepared through defects have shown an increase of their charge transfer resistance in 28-39 times and two orders decrease of electric double layer capacity. It testifies about reduction of intensity of aluminium alloy corrosion under alkyd coatings, thus the protective action of chromophosphate layer is comparable with chromatic one.

KEY WORDS: *corrosion resistance, impedance spectroscopy, aluminum alloy.*

ВСТУП

Підвищені характеристики механічних властивостей деформівних алюмінієвих сплавів зумовили широке їх використання у багатьох галузях промисловості та будівництві. Разом з тим, недостатня корозійна тривкість у атмосферних і водних середовищах потребує застосування до виробів із алюмінієвих сплавів різноманітних методів протикорозійного захисту, в тому числі, за допомогою лакофарбових покриттів. Схильність алюмінію і його сплавів до пасивації є основною перешкодою отримання на їх поверхні якісних покриттів з надійною адгезією. Вважається [1], що структурні властивості та низька поверхнева енергія природної пасивної плівки погіршують змочуваність і розтікання лакофарбового матеріалу, послаблюючи тим самим його адгезійний зв'язок із поверхнею.

Для створення умов надійного зчеплення органічного ґрунту з алюмінієвими сплавами, перед фарбуванням поверхню модифікують конверсійними покриттями, застосовуючи хімічне оксидування і фосфатування. Для оксидування найчастіше використовують хроматвмісні конвертуючі розчини, які не відповідають сучасним вимогам екологічної безпеки, хоча самі покриття є найліпшою основою для нанесення ґрунту. На відміну від оксидування ("жовтого хромування") покриття, отримані методом хромофосфатування, практично не містять хрому(VI) і можуть використовуватися як підшар перед ґрунтуванням, так і для кінцевого захисту металу.

Численні літературні джерела стосовно методів конверсійної обробки не завжди містять однозначну інформацію про їх ефективність і придатність до тих чи інших видів лакофарбових покриттів, особливо за умов присутності в них наскрізних дефектів. Тому метою даної роботи було вивчення впливу різних видів попередньої поверхневої обробки на корозійну тривкість алюмінієвого сплаву з алкідним покриттям.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Конверсійні покриття для підвищення адгезії лакофарбових покриттів і сповільнення підплівкової корозії наносили на пластинчаті шліфовані зразки з алюмінієвого сплаву Д16Т після попередніх операцій підготовки поверхні – знежирення, травлення та освітлення. Перші дві операції здійснювали у лужних розчинах. Лужне травлення надає алюмінію необхідну матову поверхню. Освітлення виконували у розчині нітратної кислоти [2]. Модифікували поверхні сплаву хімічним оксидуванням і хромфосфатуванням із розчинів 1 і 2 (табл.1), близьких за складом для процесів Alodine та Alocrom, рекомендованих у праці [3].

Таблиця 1. Склади електролітів і режими нанесення конверсійних покриттів
Table 1. Composition of electrolytes and modes of application of conversion coatings

№ розч.	Склад розчину		Режим роботи	
	Компоненти	Концентрація, g/l	Темп-ра, °C	Тривалість, min
1	CrO ₃	8	15...30	5
	KHF ₂	2		
	K ₃ Fe(CN) ₆	1		
2	CrO ₃	8	15...30	20
	H ₃ PO ₄	50		
	NaF	4		

Корозійну тривкість алюмінієвого сплаву Д16Т із хромфосфатованою та хімічно оксидованою поверхнями, а також із додатково нанесеним алкідним покриттям ПФ-170 (два шари, товщина 120 μm) досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії у середовищі 0,1%-го розчину NaCl. Робоча площа зразків із конверсійними покриттями становила 1 cm², а зразків із органічним покриттям – 1,5 cm². Для виявлення впливу конверсійних покриттів на підплівкову корозію алюмінієвого сплаву в алкідних покриттях були зроблені наскрізні дефекти діаметром 1mm. Імпедансні спектральні вимірювання здійснювали за потенціалу вільної корозії на приладі Gill AC, використовуючи насичений хлоридсрібний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Експерименти виконували у діапазоні частот змінного струму від 0,05 Hz до 1,0 kHz. Амплітуда накладеного сигналу становила 20 mV.

Електронно-мікроскопічні дослідження матеріалів виконували за допомогою сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP із системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження корозійної тривкості зразків алюмінієвого сплаву у вихідному стані та з різними видами поверхневої обробки у хлоридвмісному середовищі здійснювали за допомогою методу електрохімічної імпедансної спектроскопії. Встановлено (рис. 1), що після 24 h витримки найбільшу залежність імпедансу від частоти струму спостерігали у зразків алюмінієвого сплаву з хімічно оксидованою поверхнею. Дещо менша частотна залежність – у зразків із хромфосфатуванням. Значення імпедансу зразків без обробки та з освітленням поверхні найменше залежали від частоти прикладеного струму. Виходячи з цих даних, можна вважати, що найвищу корозійну тривкість мають хімічно оксидовані зразки алюмінієвого сплаву Д16Т. Хромфосфатування меншою мірою, ніж хімічне оксидування підвищує корозійну тривкість сплаву, а хімічне знежирення та освітлення поверхні металу практично не надає протикорозійного ефекту.

Імпедансні спектри зразків сплаву Д16Т із різними видами обробок поверхні моделювали за допомогою базового еквівалентного електричного кола, так званого кола Рендлеса (рис. 2), використовуючи програму EIS Spectrum Analyser 1.0 [4]. Коло складалося із наступних елементів: R₁ – опір електроліту; R₂ – опір переносу заряду, пропорційний корозійній тривкості поверхні; CPE1 – елемент сталої фази, який заміняє ємність. Заміна звичайної ємності подвійного електричного шару за допомогою CPE1 у моделі еквівалентного кола дала змогу розрахувати параметри імпедансних залежностей із мінімальною похибкою. Відхилення імпедансу системи “метал–середовище” від чисто ємнісної поведінки можна пояснити впливом гетероген-

ності зразка. Шорстка та порувата поверхня алюмінієвого сплаву розвинулася внаслідок локальної корозії та формування захисної конверсійної плівки.

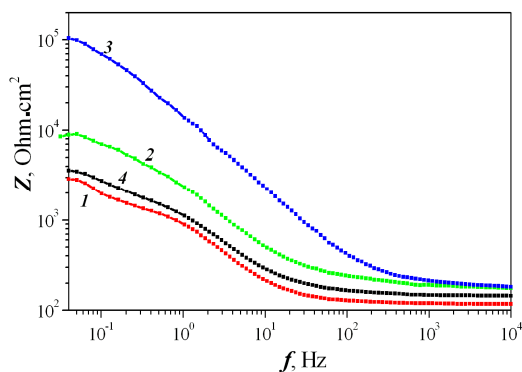


Рис. 1. Імпедансні залежності Боді зразків алюмінієвого сплаву Д16Т із різною підготовкою поверхні після 24 год витримки у 0,1% розчині NaCl: 1 – освітлена поверхня; 2 – хромфосфатована; 3 – хімічно оксидована; 4 – поверхня без обробки (у вихідному стані).
Fig. 1. Impedance dependencies Bode of D16T aluminum alloy with different surface treatment after 24 hours exposure in 0,1% NaCl solution: 1 – illuminated surface; 2 – chromophosphate surface; 3 – chemically oxidized surface; 4 – surface without treatment.

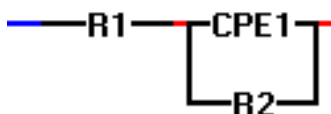


Рис. 2. Еквівалентне електричне коло для розрахунку імпедансних спектрів.
Fig. 2. Equivalent electric circuit for calculating impedance spectra.

Імпеданс елемента сталої фази можна виразити як [5]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{[Y_0(j\omega)^n]}$$

де Y_0 – незалежна від частоти повна провідність, $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{S}^n$; ω – кутова частота змінного струму, $1/\text{S}$; n – показник степеня, значення якого знаходиться між -1 і 1 .

Якщо $n = 1$, тоді Z_{CPE} відповідає ємності. У випадку, коли $n = 0,5$, елемент сталої фази відповідає дифузійному імпедансу Варбурга, коли $n = 0$ – чистому резистору.

Розрахунками встановлено (табл. 2), що звичайне освітлення поверхні незначно зменшує опір переносу заряд алюмінієвого сплаву, імовірно, внаслідок появи більш розвинутої поверхні. Водночас хромфосфатування та хімічне оксидування збільшують опір R_1 металу відповідно у 2 та 2,9 рази. Одержання конверсійних покриттів на алюмінієвому сплаві відчутно зменшує ємність подвійного електричного шару на його поверхні. Так, після хромфосфатування та хімічного оксидування Y_0 знижується приблизно з $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ S}^n/\text{Ohm}$ до $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ S}^n/\text{Ohm}$ та $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ S}^n/\text{Ohm}$ відповідно, що свідчить про зменшення площі електрохімічно активної поверхні та підвищення корозійної тривкості оброблених зразків алюмінієвого сплаву. Таким чином, підготовка поверхні методом хімічного оксидування найефективніша з погляду забезпечення корозійної тривкості алюмінієвого сплаву перед його фарбуванням.

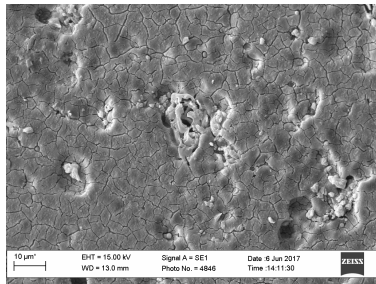
Таблиця 2. Розраховані характеристики еквівалентного електричного кола (рис. 2) після 24 год витримки у хлоридвмісному корозивному розчині

Table 2. The calculated characteristics of the equivalent electric circuit (fig. 2) of samples after 24 hours of exposure in chloride-containing corrosive solution

Режим підготовки поверхні	R_1 , Ohm	R_2 , Sm/Ohm	Y_0 , Sm^n/Ohm	n
1	187,9	3944,8	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,68
2	183	12187	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,73
3	185	17531	$1,61 \cdot 10^{-5}$	0,81
4	134	6071	$3,13 \cdot 10^{-4}$	0,644

Електронно-мікроскопічний аналіз поверхні алюмінієвого сплаву свідчить про утворення на його поверхні у випадку хромфосфатування відносно гладкої плівки з достатньо великою шорсткістю, яка містить хром та фосфор (рис. 3). Імовірно, ця плівка на сплаві є більш товстою, порядку $1 \mu\text{m}$. Про це свідчить надто мале характеристичне рентгенівське випромінювання алюмінію та високий вміст у ній хрому та фосфору (відповідно 16,55 і 20,63 mass.%). Хімічне оксидування утворює на поверхні сплаву хроматну плівку (рис. 4), яка є більш корозійнотривка, ніж хромфосфатна та має добре розвинуту поверхню, що може позитивно впливати на

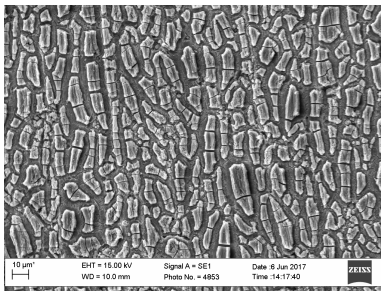
адгезію лакофарбового покриття. Ця плівка містить ~10 mass.% хрому. Однак вона є тоншою від хромфосфатної плівки, на що вказує значний вплив алюмінію на сукупний рентгенівський сигнал зразка № 3 (рис. 4).



Element	Mass., %	Atom., %
O	55.33	74.55
Al	6.19	4.94
P	16.55	11.52
Cr	20.63	8.55
Cu	1.31	0.44
Together	100	100

Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні алюмінієвого сплаву після хромфосфатування (зразок 2) та результати її поверхневого аналізу.

Fig. 3. Electron microscopic image of the aluminum alloy surface after chromophosphate (example 2) and the results of its surface analysis



Element	Mass., %	Atom., %
O	17.38	28.16
Mg	1.03	1.09
Al	65.89	63.33
Cr	10.18	5.08
Fe	1.43	0.66
Cu	4.09	1.68
Together	100	100

Рис. 4. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні алюмінієвого сплаву після хімічного окисидування (зразок 3) та результати її локального рентгенівського аналізу.

Fig. 4. Electron microscopic image of the surface of an aluminum alloy after chemical oxidation (sample 3) and the results of its local X-ray analysis.

Електрохімічна імпедансна спектроскопія зразків алюмінієвого сплаву з дефектними алкідними покриттями виявила (рис. 5), що одне лише освітлення поверхні алюмінієвого сплаву практично не забезпечує гальмівного ефекту стосовно корозії металу в зоні наскрізного дефекту покриття (крива 1).

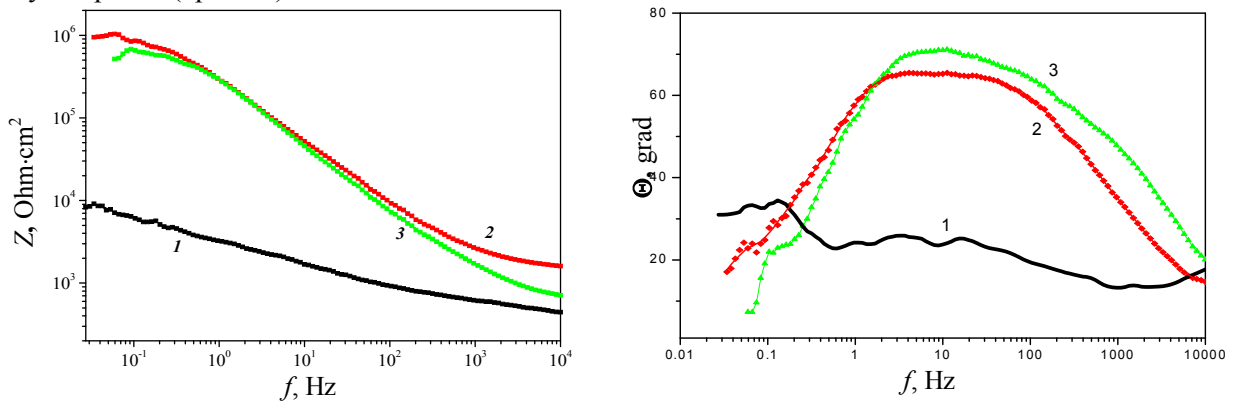


Рис. 5. Імпедансні залежності Бодє зразків алюмінієвого сплаву Д16Т з різною підготовкою поверхні: 1 – освітлена поверхня; 2 – хромфосфатована; 3 – хімічно окисидована та з наступним нанесенням алкідного покриття із дефектом після 48 год витримки в 0,1% розчині NaCl.

Fig. 5. Impedance dependence of the Bode of samples of D16T aluminum alloy with different surface preparation: 1 – illuminated surface; 2 – chromophosphate; 3 – chemically oxidized surface and followed by an alkyd coating with a defect after 48 hours of aging in 0.1% NaCl solution.

Корозія оброблених зразків алюмінієвого сплаву в зоні наскрізного дефекту органічного покриття значно сповільнена, про що свідчить сильна частотна залежність імпедансу та поява

максимуму фазового кута в області середніх частот прикладеного струму (рис. 5). Максимум фазового кута на вищих частотах проти його поведінки в контрольному середовищі за даними праці [6] характерний для алюмінієвих сплавів із поверхневими бар'єрними шарами. У даному випадку, на відміну від зразків сплаву з самими лише конверсійними покриттями, хромфосфатування та хімічне оксидування приблизно співмірні за своїм протикорозійним ефектом. Тобто хромфосфатування у комплексі з органічним покриттям ефективніше захищає метал, ніж без нього. Можна припустити, що тут відбувається певна солубілізація фосфатів у конверсійному покритті внаслідок їх взаємодії із функціональними групами алкідного зв'язуючого.

Розрахунками імпедансних спектрів зразків із покриттями за допомогою моделі еквівалентного кола Рендлеса (див. рис. 2) встановлено (табл. 3), що хімічне оксидування та хромфосфатування підвищують опір переносу заряду R_2 алюмінієвого сплаву з дефектним алкідним покриттям у 39 та 28 разів відповідно порівняно зі звичайною підготовкою поверхні методом освітлення нітратною кислотою. Конверсійні покриття на алюмінієвому сплаві зменшують ємність подвійного електричного шару металу в зоні наскрізного дефекту лакофарбового покриття. Після хромфосфатування та хімічного оксидування Y_0 знижується приблизно з $3,4 \cdot 10^{-5}$ до $6,1 \cdot 10^{-7}$ Sⁿ/Ohm та $7,0 \cdot 10^{-7}$ Sⁿ/Ohm відповідно, що свідчить про зменшення корозії зразків алюмінієвого сплаву під плівкою алкідного покриття. Таким чином, хромфосфатування поверхні алюмінієвого сплаву забезпечує підвищення корозійної тривкості алкідного лакофарбового покриття на рівні хімічного оксидування, водночас це більш екологічно-безпечна технологія.

Таблиця 3. Розраховані характеристики еквівалентного електричного кола (рис. 2) зразків після 48 год витримки в хлоридвмісному корозивному розчині

Table 3. The calculated characteristics of the equivalent electric circuit (fig. 2) of samples after 48 hours of exposure in a chloride-containing corrosive solution

Вид підготовки поверхні	R_1 , Ohm	R_2 , S/Ohm	Y_0 , S ⁿ /Ohm	n
1	1136	25583	$3,41 \cdot 10^{-5}$	0,45
2	5828	$1,0 \cdot 10^6$	$7,02 \cdot 10^{-7}$	0,83
3	791	$7,1 \cdot 10^5$	$6,11 \cdot 10^{-7}$	0,84

ВИСНОВКИ

1. Нанесення конверсійних покриттів на алюмінієвий сплав Д16Т суттєво підвищує корозійну тривкість самого сплаву, а також зменшує підплівкову корозію металу під лакофарбовим покриттям. За умов відсутності лакофарбового шару хімічне оксидування має вищі захисні властивості проти хромфосфатування.

2. Зразки алюмінієвого сплаву з алкідним покриттям мають приблизно однакову корозійну тривкість у випадку використання для підготовки поверхні хромфосфатування та хімічного оксидування. Захисний ефект хромфосфатного покриття можна пояснити взаємодією фосфатного шару з функціональними групами алкідної смоли.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лукомский Ю.Я., Горшков В.К., Разговоров П.Б. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. – Иваново: ИГХТУ, 2010. – 239 с.
2. B 252-87 (1999) e1. Standart Guide for Preparation of Aluminium Alloys for Electroplating. Book of Standart Volume: 02.05.
3. Cognard P. Handbook of adhesives and sealants. Basic concepts and high tech bonding // Elsevier. – 2005. – 398 p.
4. Bondarenko A.S., Ragoisha G.A. EIS Spectrum Analyser, 2008. Електронний ресурс. Режим доступу: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser>.
5. Huang Y., Shih H. and Mansfeld F. Concerning the use of constant phase elements (CPEs) in the analysis of impedance data // Materials and Corrosion. – 2010. – V.61, N^o 4. – P. 302–305.
6. Microstructural and Electrochemical Characterization of Environmentally Friendly Conversion Layers on Aluminium Alloys / L.E.M. Palomino, J.F.W. De Castro, I.V. Aoki and H.G. De Melo, J. Braz // Chemical Society. – 2003. – V. 14, N 4. – P. 651–659.