

*Роман МАРДАРЕВИЧ<sup>1</sup>, Сергій КОРНІЙ<sup>1</sup>, Левко БЛІЙ<sup>1</sup>, Зоя ДУРЯГІНА<sup>2</sup>,  
Ярослав ЗІНЬ<sup>1</sup>, Євген РУДКОВСЬКИЙ<sup>1</sup>*

## **УЩІЛЬНЕННЯ НАНОПОРИСТОГО ОКСИДНОГО ПОКРИТТЯ НА АЛЮМІНІЄВОМУ СПЛАВІ ІНГІБІТОРАМИ КОРОЗІЇ**

<sup>1</sup>*Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, Україна. E-mail: ivanzin2050@gmail.com*

<sup>2</sup>*Національний університет «Львівська політехніка»  
вул. С. Бандери, 12, м. Львів, 79000, Україна.*

*Roman MARDAREVICH<sup>1</sup>, Sergiy KORNIY<sup>1</sup>, Levko BILYI<sup>1</sup>, Zoia DURLAGINA<sup>2</sup>,  
Yaroslav ZIN<sup>1</sup>, Yevhen RUDKOVSKII<sup>1</sup>*

## **INTERCALATION OF NANOPOROUS OXIDE COATING ON ALUMINIUM ALLOY BY CORROSION INHIBITORS**

<sup>1</sup>*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine  
5, Naukova St., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: ivanzin2050@gmail.com*

<sup>2</sup>*Lviv Polytechnic National University  
12, Bandery St., Lviv, 79000, Ukraine.*

### **ABSTRACT**

Anode oxide films with a thickness of 12...16  $\mu\text{m}$  were applied from a mixed sulfate-oxalic acid electrolyte. The presence of oxalic acid in the electrolyte leads to a decrease in its thermal sensitivity and etching effect on the anodized surface, which allows to increase service life and hardness of the oxide coating. The films were sealed in solutions of potassium dichromate and xanthan gum and in distilled water. The corrosion of the anodized D16T alloy was studied by electrochemical impedance spectroscopy in 0.1% NaCl solution. It was established that anodized aluminum alloy sealed with potassium dichromate and natural polysaccharide have high corrosion resistance. However, xanthan polysaccharide is an environmentally safe inhibitor that gives it a significant advantage over dichromate.

**KEY WORDS:** *aluminium alloy, oxide films, sealing, corrosion inhibitors, electrochemical impedance spectroscopy.*

### **ВСТУП**

Найбільш надійним методом захисту виробів з алюмінієвих сплавів від корозії є електрохімічне анодування їх поверхні з наступним нанесенням лакофарбового покриття. Вибір того чи іншого лакофарбового покриття визначається маркою сплаву, методом оксидування, товщиною оксидної плівки і способом її ущільнення, призначенням виробу та умовами його експлуатації. Крім природи лакофарбових матеріалів, на захисний ефект покриттів за інших рівних умов впливають вид і якість підготовки поверхні. Отримання якісних водонепроникних покриттів на алюмінії ускладнено незначною адгезією до нього багатьох лакофарбових матеріалів. Внаслідок цього покриття, нанесені на метал без попередніх підготовчих операцій, під впливом експлуатаційних чинників можуть легко відшаруватися.

Електрохімічне анодування дає змогу наносити плівки достатньої товщини з нанопористою структурою, які мають високу адсорбційну здатність і забезпечують надійне зчеплення лакофарбових покриттів з поверхнею металу [1]. Разом з тим пористість погіршує захисну здатність плівки, а тому, для зменшення пористості застосовують ущільнення плівок в гарячій воді, за рахунок гідратації оксиду. Додаткового підвищення захисних властивостей покриттям надають операції наповнення і ущільнення анодного шару в розчинах різних солей, традиційно

найкращий результат досягається при використанні солей Cr(VI) [2]. Оскільки ці сполуки є відомими канцерогенами, які обмежені в застосуванні, у багатьох галузях промисловості здійснюється пошук нових, альтернативних складів розчинів, які містять органічні [3] та неорганічні інгібітори корозії [4-6].

Метою даного дослідження було вивчення впливу наповнення і ущільнення анодованого шару сплаву Д16Т у розчинах дихромату калію та ксантанової камеді на корозійну тривкість алюмінієвого сплаву.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджували корозійно-електрохімічні характеристики анодованого сплаву Д16Т у корозивному середовищі у 0,1%-му розчині NaCl. Анодні плівки товщиною 12...15  $\mu\text{m}$  наносили зі змішаного сульфатно-щавлевокислого електроліту за густини струму 2,5  $\text{A}/\text{dm}^2$  та температури 18...24  $^{\circ}\text{C}$ . Присутність щавлевої кислоти в електроліті призводить до зниження його термочутливості і травильної дії на анодовану поверхню, що дозволяє збільшити термін його служби та сприяє підвищенню твердості оксидного покриття. Електронно-мікроскопічний аналіз поперечних шліфів вказує на формування регулярної мікропористої структури шару з розмірами пор до 20...50 nm (рис. 1). Отримані плівки наповнювали в розчинах дихромату калію та ксантанової камеді і ущільнювали у дистильованій воді за температури 95...98  $^{\circ}\text{C}$ . Така обробка супроводжується перетворенням безводного оксиду алюмінію у малорозчинні форми

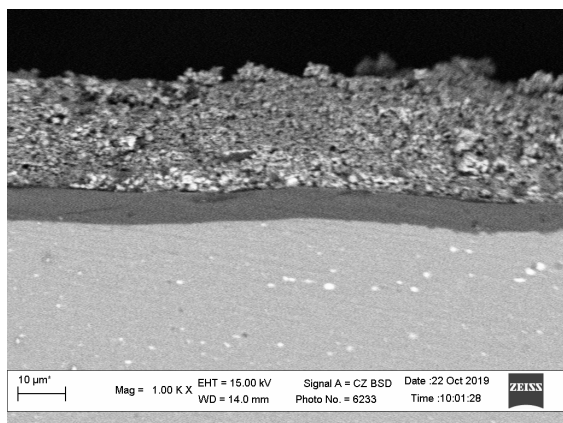


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення анодованого шару на поверхні алюмінієвого сплаву.

Fig. 1. Electron microscopic image of the anodized layer on the surface of an aluminum alloy.

гідроксидів або основних солей, які займають більший об'єм, завдяки чому закривається значна частина перерізу пор плівки, що позначається на захисній здатності.

Корозію анодованого сплаву Д16Т вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) у середовищі 0,1%-го розчину NaCl [7]. У роботі використовували потенціостат Gill AC, насичений хлорид срібний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Робоча площа зразків становила 1  $\text{cm}^2$ . Корозійну тривкість зразків з оксидними покриттями, наповненими інгібіторами корозії, оцінювали за параметрами імпедансних залежностей та інтегральним показником – функцією руйнування  $D = \log(Z_0/Z_t)_{1\text{Hz}}$ , де  $Z_0$  та  $Z_t$  – модуль імпедансу зразків на початку

випробувань та після семи діб витримування відповідно за частоти змінного струму 0,1 Hz [8]. Електронно-мікроскопічні дослідження матеріалів виконували за допомогою електронного мікроскопа Zeiss EVO-40XVP в режимі відбитих електронів.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено (рис. 2), що наповнення оксидного шару на алюмінієвому сплаві інгібіторами корозії суттєво збільшує залежність модуля імпедансу зразків від частоти. Значення імпедансу за частоти 0,1 Hz для імпрегнованих зразків зростає до рівня 25000-30000  $\Omega/\text{cm}^2$ , в той час, як у контрольного зразка не перевищує 4500  $\Omega/\text{cm}^2$ . Це свідчить про суттєве підвищення захисних властивостей оксидних покриттів на алюмінієвому сплаві. Зміщення максимуму залежності фазового кута для інгібованих оксидних покриттів в діапазон високих частот ( $\geq 100$  Hz) вказує на формування захисного бар'єру на поверхні алюмінієвого сплаву внаслідок ущільнення нанопористої структури оксидного покриття інгібіторами. Водночас для неущільнених зразків покриттів максимум фазового кута знаходиться в діапазоні низь-

ких частот ( $\leq 10$  Hz), що свідчить про протікання фарадеївських процесів у порах конверсійного оксидного шару. Для моделювання електрохімічного відклику системи “сплав-покриття-середовище” було використано еквівалентне електричне коло (рис. 3) та програму EIS Spectrum Analyser. Похибка розрахунку параметрів цього кола для зразків алюмінієвого сплаву з анодними конверсійними покриттями не перевищувала 6%.

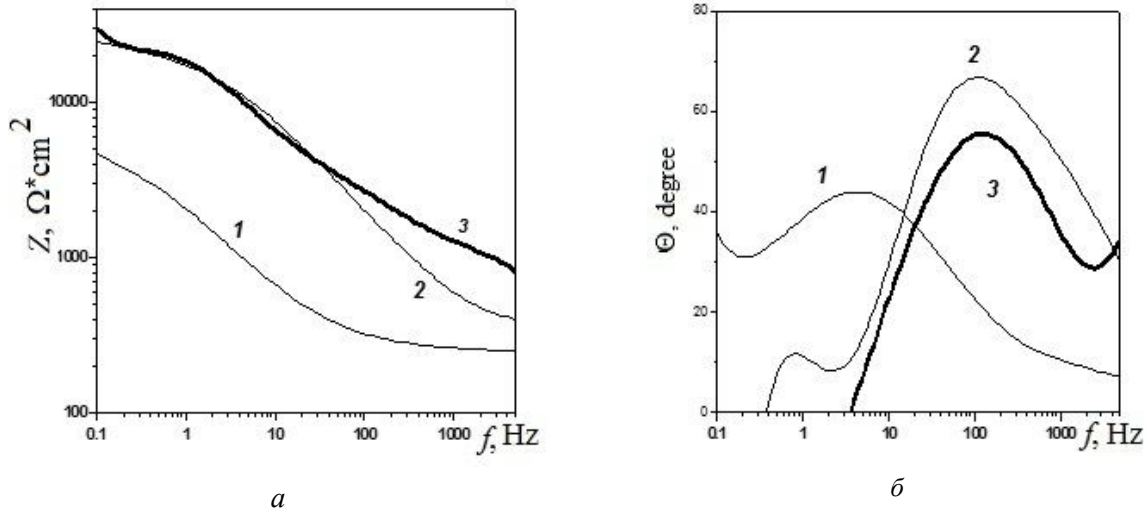


Рис. 2. Частотні залежності модуля імпедансу (а) та фазового кута (б) алюмінієвого сплаву з оксидними покриттями в 0,1%-ному розчині хлориду натрію після 3 h експозиції: 1 – епоксидне покриття у вихідному стані, 2 – наповнене дихроматом калію, 3 – наповнене ксантановою камеддю.

Fig. 2. Frequency dependences of the impedance modulus (a) and phase angle (b) of an aluminum alloy with oxide coatings in 0.1% sodium chloride solution after 3 h of exposure: 1 – oxide coating in the initial state, 2 – filled with potassium dichromate, 3 – filled with xanthan gum.

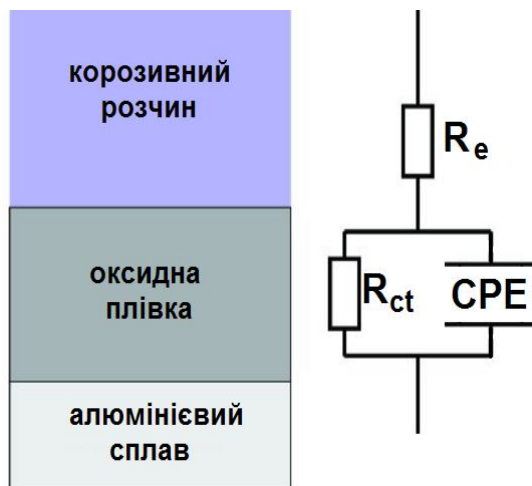


Рис. 3. Електричне еквівалентне коло для алюмінієвого сплаву з анодними покриттями в хлоридовмісному середовищі:  $R_e$  – опір корозивного середовища,  $R_{ct}$  – опір переносу заряду, CPE – елемент сталої фази.

Fig. 3. Electrical equivalent circuit for aluminum alloy with anode coatings in chloride-containing solution:  $R_e$  – solution corrosion resistance,  $R_{ct}$  – charge transfer resistance, CPE – constant phase element.

Встановлено (табл. 1), що опір переносу заряду зразків алюмінієвого сплаву з оксидними покриттями, наповненими ксантановою камеддю та дихроматом калію, на початку експозиції є відповідно більшим в 4,06 і 3,78 рази. Після трьох діб експозиції опір переносу заряду інгібованих зразків дещо знижується під впливом корозивного середовища, а в зразка з ненаповненим оксидним покриттям підвищується імовірно внаслідок закупорення їх нанопор продуктами корозії субстрату. Результати розрахунку ємності подвійного електричного шару зразків алюмінієвого сплаву з анодними покриттями, вираженої через елемент сталої фази CPE, свідчать про значне зменшення електрохімічної активності на металі внаслідок наповнення нанопористого оксидного шару інгібіторами корозії. Значення показника степеня  $N$  елементу сталої фази для інгібованих зразків вказують на частковий вплив дифузійних обмежень на корозію металу.

Інтегральний показник  $D$  для ненаповнених оксидних покриттів перевищує значення 0,6. Анодовані зразки, ущільнені ксантановою камеддю мають значення функції руйнування рівне 0,17, а за використання дихромату

калію – 0.22. Результати електрохімічних досліджень анодованих і ущільнених інгібіторами зразків алюмінієвого сплаву корелюють з даними поверхневого мікроскопічного аналізу та поляризаційних досліджень.

Таблиця 1. Результати розрахунку параметрів електрохімічного відклику алюмінієвого сплаву з анодними покриттями за допомогою еквівалентного електричного кола (рис. 3)

Table 1. Results of the calculation of parameters of the electrochemical response of an aluminum alloy with anode coatings using an equivalent electric circuit (Fig. 3)

Час витримування	Опір переносу заряду, $\Omega$		
	Вихідний стан	Наповнення ксантаном	Наповнення дихроматом калію
0 h	7164	29118	27082
72 h	10535	15859	16079
Час витримування	CPE/ $\Omega^{-1} s^n$		
	Вихідний стан	Наповнення ксантаном	Наповнення дихроматом калію
0 h	1.27E-04	1.69E-05	1.31E-06
72 h	2.25E-04	2.46E-05	3.16E-05
Час витримування	N		
	Вихідний стан	Наповнення ксантаном	Наповнення дихроматом калію
0 h	0.656	0.50	0.65
72 h	0.769	0.55	0.53

## ВИСНОВКИ

Таким чином, анодовані зразки алюмінієвого сплаву, ущільнені дихроматом калію та природним полісахаридом мають вищу корозійну тривкість порівняно із неущільненими зразками. Однак, ксантановий полісахарид є екологічно безпечним інгібітором, що надає йому суттєву перевагу над дихроматом калію.

## 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. Cognard P. Handbook of adhesives and sealants. Basic concepts and high tech bonding // Elsevier. – 2005. – 398 p.
3. Corrosion inhibitors for anodized aluminium / M. Whelan, K. Barton, J. Cassidy, J. Colreavy, B. Duffy // Surface & Coatings Technology. – 2013. – Vol. 227. – P. 75-83.
4. S. Liu, G. E. Thompson & P. Skeldon. Vanadate post-treatments of anodised aluminium and AA 2024 T3 alloy for corrosion protection // Transactions of the IMF. – 2018. – Vol. 96, № 3. – P.137-144.
5. Influence of molybdate species on tartaric acid / sulphuric acid anodic films grown on AA2024 T3 aerospace alloy / M. García-Rubio, P. Ocón, A. Climent-Font, R.W. Smith, M. Curioni, G.E. Thompson, P. Skeldon, A. Lavía, I. García // Corrosion Science. – 2009. – Vol. 51. – P. 2034-2042.
6. Effect of sealing on the morphology of anodized aluminum oxide / Naiping Hu, Xuecheng Dong, Xueying He, James F. Browning, Dale W. Schaefer // Corrosion Science. – 2015. – Vol. 97– P. 17-24.
7. M.E. Orazem and B. Tribollet. Electrochemical Impedance Spectroscopy. 2nd Edition. — John Wiley & Sons, Inc., USA, 2017. – 768 p.
8. F. Mansfeld and M.W. Kendig. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy / Journal of Electrochemical Society. – 1988. – Vol. 135, № 4. – P. 828-833.