

УДК 620.193:669.721.5

DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-2-15-20

*И.А. Козлов¹, С.А. Каримова¹***КОРРОЗИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ
И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИХ ЗАЩИТЫ**

Магниевого сплавы представляют большой интерес как конструкционный материал, обладающий малой плотностью и относительно высокими механическими свойствами. Однако эти сплавы обладают низкой коррозионной стойкостью, что ограничивает их широкое применение. Данную проблему в ближайшем будущем возможно будет решить с помощью новейших технологий защиты от коррозии, таких как плазменное электролитическое окисление.

Ключевые слова: плазменное электролитическое окисление, магниевые сплавы, защита от коррозии, защитные покрытия.

Magnesium alloys are interesting as a construction material. They have low density and relatively high mechanical properties. However, these alloys have low corrosion resistance that limits their application. The problem of corrosion magnesium alloys may be solved with application of the newest technologies of protection, such as plasma electrolytic oxidation.

Keywords: plasma electrolytic oxidation, magnesium alloys, corrosion protection, protective coatings.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации
[Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

Роль металлов как основного авиационного материала в ближайшем будущем, очевидно, будет сохраняться, несмотря на увеличение доли в конструкциях композиционных материалов. Необходимо отметить, что в последние десятилетия наблюдается тенденция использования в современной технике металлов с высокой удельной прочностью. К ним следует отнести и такой металл, как магний [1–4].

За последнее время у отечественных и зарубежных научных учреждений повысился интерес к магниевым сплавам, что подтверждается возросшим объемом научных работ, посвященных изучению структуры и свойств магния и его сплавов [5–9], разработке новых сплавов [10–13], усовершенствованию и разработке новой технологии получения магниевых сплавов [14–16], разработке систем защиты от коррозии [17–22].

Применение деталей из магниевых сплавов в летательных аппаратах космической и авиационной техники, автомобилестроении, различных агрегатах и ответственных приборах предъявляет особые требования к их свойствам. Применение магниевых сплавов в конструкции, прежде всего, связано с обеспечением надежной защиты их от воздействия внешних климатических и других факторов, вызывающих коррозионное разрушение. В конструкциях, состоящих из различных металлов и сплавов, магниевые сплавы вследствие отрицательного стационарного потенциала работают только в качестве анода, т. е. корродируют, и поэтому необходимо применение дополнительных средств защиты [22]. В настоящее время

проблемы коррозии магниевых сплавов остаются актуальными в связи с несовершенством существующих методов защиты.

Разработка способов антикоррозионной защиты магниевых сплавов невозможна без четкого представления механизма окисления материала и факторов, влияющих на этот процесс, таких как: легирующие добавки, металлические примеси, неметаллические включения. Стоит отметить, что сплавы магния в большинстве случаев менее коррозионностойки, чем магний высокой чистоты и значительно более стойки, чем технический магний [23]. Под влиянием металлических примесей и легирующих добавок происходит существенное увеличение скорости коррозии, что связано, прежде всего, с высоким перенапряжением водорода на магнии. Поэтому такие металлы, как железо, никель, кобальт, медь, имеющие низкое перенапряжение водорода, исключительно сильно увеличивают скорость коррозии в средах, в которых процесс протекает с преимущественно водородной деполяризацией [24]. Исследованием влияния большого числа легирующих добавок на коррозию магния высокой чистоты, полученного многократной дистилляцией, установлено, что наиболее значительное увеличение коррозии вызывают никель, кобальт, железо, медь. Другие добавки увеличивают коррозию в меньшей степени или не оказывают никакого влияния.

Перечисленные выше особенности магниевых сплавов в значительной мере усложняют разработку способов их защиты. В настоящее время наиболее распространенными методами защиты

металлов от коррозии являются следующие:

- легирование и уменьшение количества вредных металлических и неметаллических примесей;
- нанесение металлических и неметаллических покрытий;
- протекторная защита;
- защита наложением тока извне;
- защита ингибиторами коррозии (замедление процесса растворения металла).

Однако не все перечисленные методы подходят для защиты магниевых сплавов. Так, протекторная защита практически неосуществима из-за того, что эти сплавы имеют один из самых отрицательных электрохимических потенциалов по сравнению с другими металлами. Скорее наоборот, магниевые сплавы предпочтительней использовать в качестве протектора.

На практике доказано, что надежную защиту от коррозии магниевых сплавов при эксплуатации в атмосферных условиях наиболее эффективно обеспечивает нанесение неметаллического неорганического покрытия в сочетании с лакокрасочными покрытиями.

Защитные неметаллические неорганические покрытия на магниевых сплавах формируются при обработке в растворах, в результате которой на поверхности металла формируется пленка, состоящая преимущественно из труднорастворимых соединений [17]. Способы получения защитных неметаллических неорганических покрытий можно разделить на следующие группы:

- химические – покрытие образуется путем химического взаимодействия компонентов электролита и обрабатываемой поверхности металла без наложения поляризующего тока;
- электрохимические – покрытие образуется путем электрохимического взаимодействия компонентов электролита с поверхностью металла при наложении поляризующего тока.

Использование неметаллических неорганических покрытий без нанесения лакокрасочных покрытий вследствие их невысоких защитных свойств возможно лишь в неагрессивных маслах или в закрытых помещениях с низкой влажностью воздуха при отсутствии резких перепадов температуры [3]. Как правило, использование химических защитных покрытий и некоторых электрохимических (даже в сочетании с системами ЛКП) практически не обеспечивает защиту от коррозии деталей из магниевых сплавов при длительной эксплуатации в различных климатических условиях.

Способы защиты, разработанные начиная с середины прошлого века, не могут отвечать требованиям сегодняшнего дня. Применяемые высококонцентрированные электролиты, содержащие в себе ионы шестивалентного хрома, не соответствуют современным требованиям экологической безопасности. На практике доказано (рис. 1), что использование традиционных систем защиты недостаточно, так как за время эксплуатации авиа-

ционной техники приходится многократно ремонтировать или же вовсе менять детали из магниевых сплавов.

Стоит отметить, что за последнее время ведущие российские и зарубежные научные учреждения большое внимание уделяют поиску новых инновационных экологически безопасных способов нанесения защитных покрытий на магниевые сплавы. И одним из перспективных методов формирования на поверхности магниевых сплавов неметаллических неорганических покрытий, обладающих высокими защитными свойствами, является метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО). Данный метод берет начало от традиционного анодирования, при этом ПЭО-покрытия, формируемые на поверхности магниевых сплавов, мало чем схожи с анодно-оксидными покрытиями. Отличительная особенность ПЭО – участие в процессе модифицирования поверхностных микроразрядов, оказывающих весьма существенное и специфическое воздействие на состав и структуру покрытий [25]. В результате состав и строение получаемых оксидных слоев существенно отличаются, а их свойства значительно выше по сравнению с традиционными анодно-оксидными покрытиями. ПЭО-метод является качественно новой ступенью на пути совершенствования способов защиты магниевых сплавов, совмещая плазменные и электрохимические механизмы формирования покрытия. С появлением новейших решений в области оборудования для ПЭО возникают и новые возможности управления электрохимическими процессами, позволяющие управлять формой, плотностью и частотой поляризующего тока. В комплексе с варьированием составов электролитов и технологических режимов оксидирования управление токовыми режимами поляризации дает возможность получения покрытий со свойствами на порядок выше традиционных защитных покрытий.

Технология плазменной электролитической обработки широко развивается в последние десятилетия как в России [26–28], так и за рубежом [29–31]. В настоящее время невозможно классифицировать способ нанесения строго в соответствии с составом электролита или режимом поляризующего тока как при традиционных способах нанесения анодно-оксидных покрытий. Исследователи с целью получения наилучшего результата используют:

- добавки в электролиты как органического, так и неорганического происхождения в различных комбинациях и соотношениях;
- различные виды тока (биполярный и монополярный), формы импульсов поляризующего тока и частоту.

На данный момент исследования, проведенные по изучению влияния поляризующего тока на морфологию формируемого покрытия, позволили сделать предварительный выбор экспериментального токового режима.



Рис. 1. Детали из магниевых сплавов после 10 лет эксплуатации в условиях приморской атмосферы умеренно теплого климата:

а, в – каркас gondолы тормозных щитков; *б* – рама фонаря; *з* – качалка руля направления

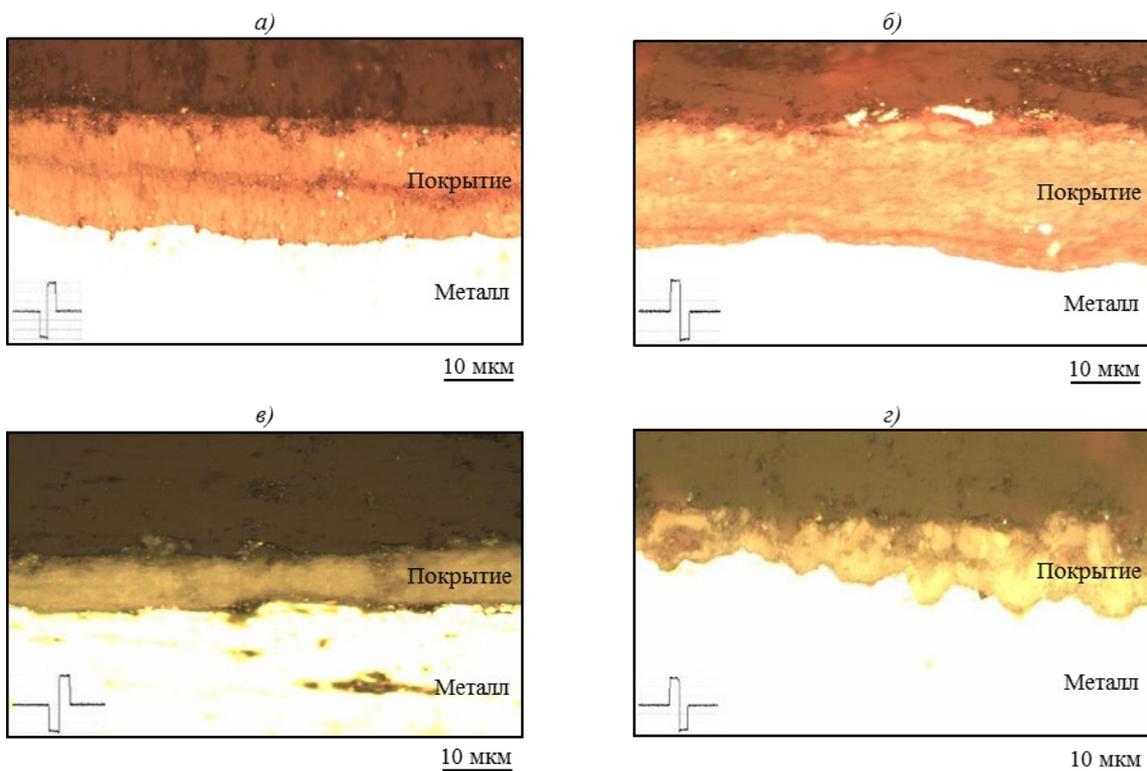


Рис. 2. Микроструктура покрытий, полученных по различным токовым режимам, при следовании импульсов «отрицательный–положительный» (*а, в*) и «положительный–отрицательный» (*б, з*)

Защитные свойства покрытий на образцах из сплава МЛ5п.ч. при ускоренных коррозионных испытаниях в камере солевого тумана

Вид покрытия	Поражение поверхности продуктами коррозии магниевого сплава, %, при продолжительности испытаний в КСТ, ч		
	24	72	168
Без покрытия	10	95	—*
Химическое покрытие	0	7	95
ПЭО-покрытие	0	0	1**

*Образцы сняты с испытаний.

**Появляются 1–2 питтинга на общей поверхности образцов 2 дм².

Установлено, что использование тока с очередностью импульсов «положительный–отрицательный» привело к преобладанию «поверхностного» слоя с высокой концентрацией дефектов и частичным отсутствием малопористого *переходного* слоя (рис. 2). Такое строение должно негативно влиять на защитные свойства покрытия. Противоположная картина наблюдалась при использовании поляризующего тока с очередностью импульсов «отрицательный–положительный»: размеры *поверхностного* и *основного* слоев одинаковы, между ними видна четкая выраженная граница [32–35].

Проведенные электрохимические исследования покрытий в 3%-ном растворе NaCl подтвердили предположение о влиянии величины переходного слоя на защитные свойства покрытий, полученных методом ПЭО. На рис. 3 изображены графики анодных поляризационных кривых ПЭО-покрытий, нанесенных по различным режимам.

Зафиксировано различие между потенциалами коррозии ПЭО-покрытий, нанесенных по разным режимам, составляющее >230 мВ. Покрытие, нанесенное при поляризующем токе с очередностью следования импульсов «отрицательный–положительный», позволяет сохранять пассивность системы металл/покрытие в большем диапазоне ($E_{\text{стац}} = -1650$ мВ, $E_{\text{кор}} = -1472$ мВ), чем при использовании поляризующего тока с очередностью следования импульсов «положительный–отрицательный» ($E_{\text{стац}} = -1812$ мВ, $E_{\text{кор}} = -1725$ мВ). Установлена более высокая скорость растворения образца с ПЭО-покрытием, сформированным по режиму с очередностью следования импульсов «положительный–отрицательный»: на отрезке $\Delta V \approx 120$ мВ ток увеличивался на 2 порядка; а на другом образце с ПЭО-покрытием, сформированным по режиму с очередностью следования импульсов «отрицательный–положительный», такое же увеличение тока происходит на отрезке $\Delta V \approx 300$ мВ.

Полученные в ходе электрохимических исследований результаты полностью подтверждали предположение о более высоких защитных свойствах покрытий, полученных при использовании поляризующего тока с очередностью импульсов «отрицательный–положительный», так как структура покрытия обладает значительно большим *переходным* слоем, имеющим меньшую объем-

ную пористость и количество дефектов.

Рентгеноструктурным фазовым анализом установлено, что состав покрытия на магнелиевом сплаве обладает сложной структурой, состоящей преимущественно из оксидов (ZnO+Zr₂O₃, MgO, Mg₂SiO₄). Такой фазовый состав вполне подтверждает теорию о гетерооксидности покрытий.

Из анализа предварительных данных, полученных в результате комплекса коррозионных исследований (см. таблицу), видно превосходство ПЭО-покрытий над традиционными защитными неорганическими неметаллическими покрытиями для магниевых сплавов.

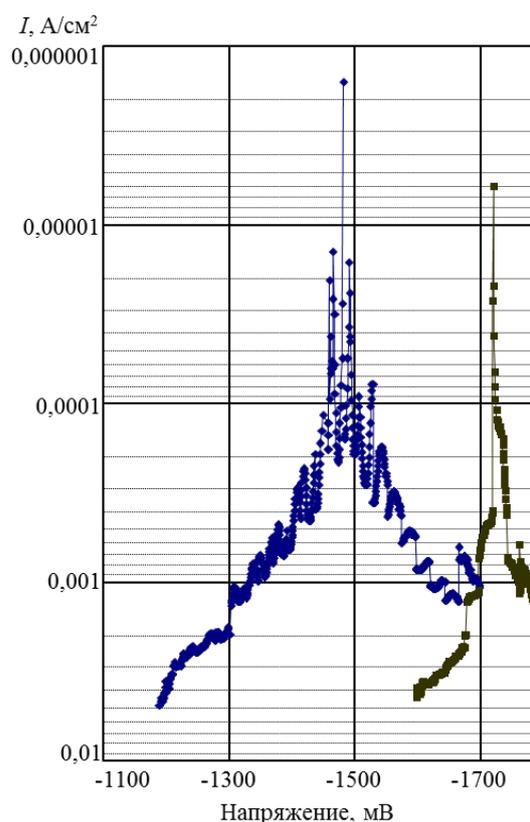


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые образцов из сплава системы Mg–Zn–Zr с ПЭО-покрытием, сформированным в силикатно-щелочном электролите при наложении поляризующего тока с симметричной формой импульсов при очередности «отрицательный–положительный» (♦) и «положительный–отрицательный» (■)

Анализ литературных данных позволил установить, что зарубежные фирмы и научные учреждения, разрабатывающие авиационную и космическую технику, проявляют большой интерес к магниевым сплавам. Большое количество работ посвящено современным экологически чистым методам формирования защитных покрытий на магниевых сплавах, таким как плазменное электролитическое оксидирование.

Есть все предпосылки к тому, что в ближайшем будущем появление новейших технологий защиты от коррозии, таких как ПЭО, позволит увеличить гарантийные и межремонтные сроки эксплуатации деталей из магниевых сплавов в 2 и более раз, повысить их работоспособность и надежность, расширить область применения магниевых сплавов.

Предварительные исследования позволили установить, что формируемое покрытие делится на два ярко выраженных слоя: *поверхностный* и *переходный*. Величина и структура этих слоев зависит как от разности мгновенных значений напряжения, так и от очередности следования импульсов поляризирующего тока.

Электрохимическими исследованиями в 3%-ном растворе NaCl магниевое покрытие с ПЭО-покрытием подтверждено теоретическое предположение о влиянии строения покрытия, а именно величины переходного слоя, на защитные свойства.

Предварительные ускоренные коррозионные испытания показали превосходство ПЭО-покрытий над традиционными защитными неорганическими неметаллическими покрытиями для магниевых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 7–17.
2. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литийных алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №8. С. 212–222.
3. Тимонова М.А. Защита от коррозии магниевых сплавов. М.: Металлургия. 1978. 168 с.
4. Диринга Х., Майер П., Фехнер Д., Болен Я. Настоящее и будущее магниевых сплавов в нашей цивилизации //Литейное производство. 2006. №1. С. 4–7.
5. Волкова Е.Ф., Морозова Г.И. Структура и свойства цирконийсодержащего магниевое сплава МА14 //МиТОМ. 2006. №1. С. 24–28.
6. Волкова Е.Ф., Антипов В.В., Морозова Г.И. Особенности формирования структуры и фазового состава деформированных полуфабрикатов из серийного сплава МА14 //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 8–15.
7. Nie J.F., Gao X., Zhu S.M. Enhanced age hardening response and creep resistance of Mg–Gd alloys containing Zn //Scripta Mater. 2005. №53. P. 1049–1053.
8. He S.M., Zeng X.Q., Peng L.M., Gao X., Nie J.F., Ding W.J. Microstructure and strengthening mechanism of high strength Mg–10Gd–2Y–0.5Zr alloy //J. Alloys Compd. 2007. №427. P. 316–323.
9. Inoue A., Kawamura Y., Matsushita M., Hayashi K., Koike J. Novel hexagonal structure and ultrahigh strength of magnesium solid solution in the Mg–Zn–Y system //J. Mater Res. 2001. V. 16. P. 1894–1900.
10. Method for producing a magnesium alloy and a magnesium alloy produced accordingly 2013034134 WO; опубл. 14.03.2013.
11. Magnesium alloy 2013039805 US; опубл. 14.02.2013.
12. Magnesium alloy sheet 2557188 EP; опубл. 13.02.2013.
13. Magnesium alloy 2745861 CA; опубл. 01.08.2013.
14. Мухина И.Ю., Широков Ю.Г., Лебедев А.А. Особенности плавки магниевых сплавов в защитной атмосфере, содержащей инертный газ //Авиационная промышленность. 1984. №4. С. 63–65.
15. Jian W.W., Kang Z.X., Li Y.Y. Effect of hot plastic deformation on microstructure and mechanical property of Mg–Mn–Ce magnesium alloy Trans //Nonferrous Met Soc China. 2007. V. 17. P. 1158–1163.
16. Chino Y., Mabuchi M. Influences of grain size on mechanical properties of extruded AZ91Mg alloy after different extrusion processes //Adv. Eng. Mater. 2001. V. 3. P. 981–983.
17. Каримова С.А., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Конверсионное покрытие для жаропрочного литейного магниевое сплава МЛ10 //Литейщик России. 2012. №2. С. 26–29.
18. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
19. Cheng Ying-Liang, Wu Hai-lan, Chen Zhen-hua, Wang Hui-min, Li Ling-ling. Phosphating process of AZ31 magnesium alloy and corrosion resistance of coatings //Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2006. №16(5). P. 1086–1091.
20. Shi Zhi-ming, Song Guang-ling, Atrens A. The corrosion performance of anodized magnesium alloys //Corrosion Science. 2006. №48(11). P. 3531–3546.
21. Scharnagl N., Blawert C., Dietzel W. Corrosion protection of magnesium alloy AZ31 by coating with poly(ether imides) //Surf. Coat. Technol. 2009. №203. P. 1423–1428.
22. Godard H.P., Jepson W.B., Bothwell M.R., Lane R.L. The Corrosion of Light Metals. N.-Y. Wiley and Sons. 1967. 360 с.
23. Song G., Atrens A. Corrosion mechanisms of magnesium alloys //Advance Engineering Materials. 1999. №1. P. 11–33.
24. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: Экомет. 2005. 368 с.
25. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Баутин В.А. и др. Модельные представления о механизме микродугового

- оксидирования металлических материалов и управление этим процессом //Защита металлов. 2006. Т. 42. №2. С. 173–184.
26. Гордиенко П.С. Образование покрытий на анодно-поляризованных электродах в водных электролитах при потенциалах испарения и пробоя. Владивосток: Даль-наука. 1996. 216 с.
27. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машгальер Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования //Вестник ДВО РАН. 2010. №5. С. 35–46.
28. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–34.
29. Chih-Hsiang Hsu, Huan-Ping Teng, Fu-Hsing Lu. Effects of addition of $Al(NO_3)_3$ to electrolytes on alumina coatings by plasma electrolytic oxidation //Surface & Coatings Technology. 2011. №205. P. 3677–3682.
30. Bala Srinivasan P., Blawert C., Dietzel W. Dry sliding wear behavior of plasma electrolytic oxidation coated AZ91 cast magnesium alloy //Wear. 2009. №266. P. 1241–1247.
31. Liu Feng, Shan Da-young, Song Ying-wei, Han En-hou. Formation process of composite plasma electrolytic oxidation coating containing zirconium oxides on FV50 magnesium alloy //Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011. №21. P. 943–948.
32. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) //Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18–22.
33. Козлов И.А., Павловская Т.Г., Волков И.А. Влияние поляризующего тока на свойства плазменного электролитического покрытия для магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr //Авиационные материалы и технологии. 2013. №3. С. 7–12.
34. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 02 (viam-works.ru).
35. Способ обработки поверхности магниевых сплавов: пат. 2403326 Рос. Федерация; опубл. 28.10.2009.