

УДК 666.1.056:621.793.7

И.А. Козлов¹, В.А. Дуюнова¹**ВЛИЯНИЕ НАПОЛНЕНИЯ В РАСТВОРЕ НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВЕ ВМЛ20**

doi: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-61-66

Магниевого сплавы представляют большой интерес для современного авиастроения благодаря высоким характеристикам удельной прочности, однако вопрос защиты их от коррозии полностью не решен. Наиболее перспективным методом защиты магниевых сплавов является плазменное электролитическое окисление. В работе исследована эффективность повышения защитных свойств плазменного электролитического покрытия на литейном магниевом сплаве ВМЛ20 путем наполнения в растворе натриевого жидкого стекла. Электрохимическим методом исследовано плазменное электролитическое покрытие, наполненное в растворах с различной концентрацией натриевого жидкого стекла. Установлена зависимость электрохимических свойств системы «магниевый сплав–покрытие» от концентрации раствора наполнения.

Ключевые слова: микродуговое окисление, плазменное электролитическое окисление, анодное окисление, анодно-окисные покрытия, пропитка, магниевые сплавы.

Magnesium alloys are of the utmost interest for modern aircraft industry thanks to the high-performance capabilities of specific strength, however currently the problem of protecting them from corrosion is not completely solved. The most perspective method of protection of magnesium alloys is plasma electrolytic oxidation. In this work efficiency of increase of protective properties of plasma electrolytic coating on cast magnesium alloy VML20 in a way of filling in a solution of sodium waterglass is investigated. The plasma electrolytic coating filled in solutions with different concentration of sodium waterglass solution was investigated by electrochemical method. Dependence of electrochemical properties of magnesium alloy-coating system from filling solution concentration of was determined.

Keywords: microarc oxidation, plasma electrolytic oxidation, anodic oxidation, anode oxide coatings, impregnation, magnesium alloys.

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

Введение

Роль металлов как основных авиационных материалов в ближайшем будущем, очевидно, будет сохраняться, несмотря на увеличение доли композиционных материалов в конструкциях. 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, 2].

В отечественных и зарубежных научных институтах возрос интерес к магниевым сплавам, что подтверждается объемом научных работ, посвященных изучению структуры и свойств магния и его сплавов [3–6], разработке новых сплавов [7–11], усовершенствованию и разработке новых технологий получения магниевых сплавов [12–15]. Однако широкое применение магниевых сплавов в конструкции авиационной техники ограничено вследствие их низкой коррозионной стойкости [16]. Для защиты от коррозии деталей и

узлов из магниевых сплавов в отечественной и зарубежной промышленности применяются химические [17–19] и в некоторых случаях анодно-окисные покрытия [20–22] с последующим окрашиванием [23]. Получаемые таким способом покрытия обладают низкими антикоррозионными свойствами и в процессе эксплуатации авиационной техники приходится проводить многократный ремонт или замену деталей из магниевых сплавов. Еще одним существенным недостатком данного метода является высокая токсичность технологических процессов нанесения защитных неметаллических неорганических покрытий на магниевые сплавы из-за высоких концентраций химических компонентов электролитов и присутствия соединений хрома. Разрабатываются также и новые технологии защиты от коррозии магниевых сплавов [24, 25]. Наиболее перспективной (по мнению авторов) является технология плазменного электролитического окисления (ПЭО). Плазменное электролитическое окисление –

Таблица 1

Химический состав сплава ВМЛ20

Содержание элементов, % (по массе)												
Mg	Zn	Zr	Cd	Nb	Bi	Ti	Be	Si	Cu	Fe	Ni	Al
Основа	7,5–8,2	0,7–0,8	0,01–0,6	0,01–0,6	0,01–0,1	0,004–0,01	0,0006–0,001	0,03	0,03	0,01	0,005	0,02

метод формирования гетерооксидных покрытий на сплавах, обладающих вентильным эффектом в процессе приложения тока высокой плотности. Данный процесс позволяет формировать твердые покрытия с низкой электропроводностью и повышенными защитными свойствами. Наиболее распространенные растворы электролитов для плазменного электролитического оксидирования не содержат токсичные соединения и имеют малую концентрацию химических компонентов. Однако в силу своих особенностей формирования [26, 27] ПЭО-покрытия обладают пористой структурой, что негативно сказывается на их защитных свойствах. Данную проблему можно решить за счет наполнения или закрытия пор. В отечественной и зарубежной промышленности процесс наполнения пор проводят путем выдержки в водном растворе ингибитора коррозии (в большинстве случаев – это токсичные соединения хрома). Для достижения высоких защитных свойств ПЭО-покрытия и сохранения экологической чистоты процесса необходимо провести исследование в области наполнения пор покрытия нетоксичными соединениями.

В данной статье приведены результаты исследования наполнения пор ПЭО-покрытия в растворе натриевого жидкого стекла, а также проведена оценка защитных свойств получаемого покрытия.

Материалы и методы

Для проведения исследований выбран литейный магниевый сплав ВМЛ20 (табл. 1).

Поверхность образцов из магниевых сплавов зачищали наждачной бумагой с зернистостью 400. После механической обработки образцы протирали ветошью, смоченной в органическом растворителе, и подвергали травлению в растворе гидроксида натрия (200 г/л).

Плазменное электролитическое оксидирование проводили с использованием установки для плазменного электролитического оксидирования MicroArc 3.0, позволяющей варьировать сигнал поляризующего тока в широком диапазоне амплитуд, частот и длительности импульсов. В качестве ванны использовалась емкость из нержавеющей стали, оборудованная системой водного охлаждения, обеспечивающей постоянную температуру водного раствора электролита. Раствор электролита готовили путем последовательного растворения 10 г/л силиката натрия и 5 г/л гидроксида натрия. Формирование покрытия осуществляли при значении средней плотности тока 3 А/дм² и частоте импульсов 250 Гц.

Толщину покрытия на алюминиевых сплавах измеряли с помощью переносного электронного толщинометра, состоящего из электронного блока серии MiniTest 2100 и датчика N02, основанного на вихревом принципе, имеющего диапазон измерений 0–100 мкм. Проведено не менее 20 замеров толщины покрытия на различных участках исследуемой поверхности.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке Flat Cell Kit Model K0235 (Princeton Applied Research, США) при комнатной температуре в 3%-ном растворе NaCl. В качестве противоиэлектрода использовали платинированную титановую сетку, в качестве электрода для сравнения – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М-2 (ГОСТ 05.2234–77), заполненный насыщенным раствором KCl. Рабочая площадь образца составляла 1 см². Для импедансных измерений использовали синусоидальный сигнал амплитудой 10 мВ в диапазоне частот от 10⁻¹ до 10⁵ Гц.

Результаты

Плазменное электролитическое покрытие, сформированное в силикатно-щелочном электролите на литейном магниевом сплаве ВМЛ20, представляет собой гетерооксидную структуру, состоящую преимущественно из слабо растворимых соединений ZnO, Zr₂O, MgO, Mg₂SiO₄ [20]. Толщина полученного оксидного слоя одинакова на всех участках образца и в среднем составляет ~25–30 мкм. Поверхность плазменного электролитического покрытия (рис. 1) является сильно развитой и насыщена микропорами диаметром от 0,5 до 3 мкм, видны следы повторного возникновения микропор, имеющих вид оплавленных участков глобулярной формы вокруг поры. Структура самого покрытия представляет собой «слоистый пирог» и состоит из двух ярко выраженных слоев (внешнего и внутреннего). Внешний слой обладает большой толщиной и насыщен порами, направленными от поверхности к середине покрытия, внутренний слой имеет малую толщину (~5–8 мкм) и не насыщен дефектами в виде пор и трещин.

Данные, полученные в результате анализа сформированного оксидного покрытия на сплаве ВМЛ20, позволяют построить эквивалентную электрическую схему системы «электролит–покрытие–металл» (рис. 2). Математическое описание экспериментальных электрохимических данных позволило разделить вклад внешнего и внутреннего слоев покрытия и получить численные характеристики каждого из них [22]. Для лучшего

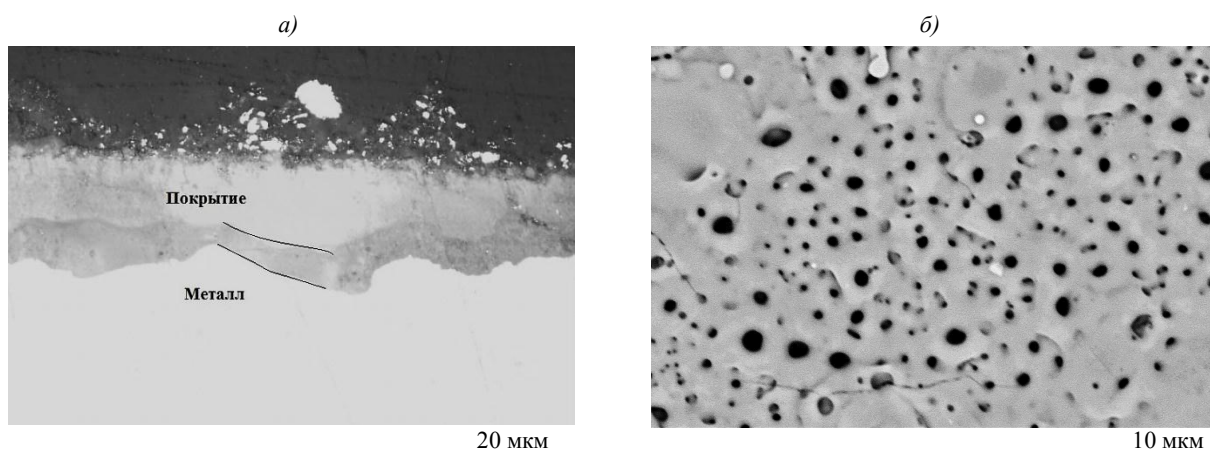


Рис. 1. Структура ПЭО-покрытия на магниевом сплаве ВМЛ20

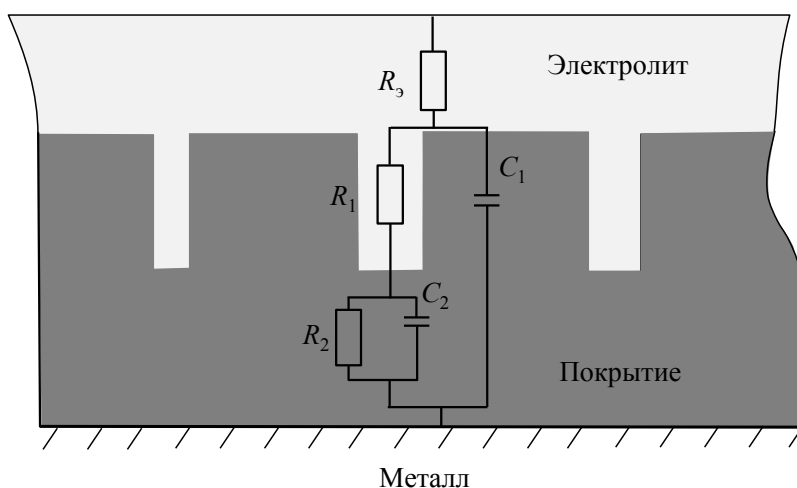


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема, используемая для моделирования экспериментального импедансного спектра

Таблица 2

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы при постоянном сдвиге фазы (СРЕ) для ПЭО-покрытия

Вид наполнения	$R_3, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	СРЕ ₁		$R_1, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$	СРЕ ₂		$R_2, \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$
		$Y_{0,2} \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n		$Y_{0,2} \cdot \text{см} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^n$	n	
Без наполнения	28	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0,5	3687	$1,85 \cdot 10^{-5}$	0,8	4022
Наполнение в воде	21	$3,2 \cdot 10^{-6}$	0,5	20126	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,8	10046
Наполнение в техническом натриевом жидком стекле, г/л:	2	$6,8 \cdot 10^{-6}$	0,4	25061	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,8	21145
	6	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0,6	25564	$3 \cdot 10^{-5}$	0,6	29905
	12	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0,5	25256	$4 \cdot 10^{-5}$	0,7	32730

описания поверхностных неоднородностей, при расчетах вместо емкостных элементов использовались элементы постоянного сдвига фазы (CPE – constant phase elements). Импеданс элемента CPE представлен формулой:

$$Z_{\text{CPE}}=1/Y_0(j\omega)^n,$$

где j – мнимая единица; ω – угловая частота ($\omega=2\pi f$); n и Y_0 – показатель экспоненты и частотно независимый предекспоненциальный множитель соответственно.

На рис. 2 схематично изображено ПЭО-покрытие на магниевом сплаве, где C_1 , R_1 и C_2 , R_2 – элементы постоянного сдвига фазы и сопротивление внешнего и внутреннего слоя соответственно, R_3 – сопротивление электролита. Сопротивление электролита (R_3) считали постоянным и равным 21–30 Ом·см². Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы (ЭЭС) для ПЭО-покрытия, сформированного на сплаве ВМЛ20, приведены в табл. 2. Электрохимические измерения проводили на образцах как с наполненным покрытием, так и с покрытием без наполнения.

Эффективность наполнения ПЭО-покрытия определяли по расчетным значениям резистивных составляющих (R_1 , R_2). Для более удобной интерпретации значений по данным табл. 2 были построены гистограммы со значениями R_1 и R_2 покрытия (рис. 3, а).

Как и предполагалось, наименьшее значение сопротивления покрытия наблюдалось у образцов без какого-либо наполнения. Эти предположения подтверждены также и результатами по наполнению покрытия в растворах с различной концентрацией технического натриевого жидкого стекла (ТЖС). Так, при увеличении концентрации с 2 до 12 г/л возрастает и резистивное сопротивление ПЭО-покрытия. Максимальное значение сопротивления (58 кОм·см²) достигается при обработке в растворе 12 г/л ТЖС, что в 8 раз выше значений сопротивления для покрытия без наполнения. Увеличение резистивных характеристик связано, по-видимому, с частичным гидролизом соединений, входящих в покрытие, и осаждением оксида кремния из раствора ТЖС. Наиболее интересным результатом является обработка кипячением в дистиллированной воде, позволяющая увеличить практически в 4 раза резистивное сопротивление покрытия, что свидетельствует об относительно высоком потенциале протекания реакций ионного обмена в ПЭО-покрытии. По гистограммам видно, что наполнение позволяет увеличить сопротивление не только внешнего слоя покрытия, но и внутреннего, что свидетельствует о значительной сквозной пористости слоев покрытия.

После экспозиции в 3%-ном водном растворе NaCl в течение 1 сут (табл. 3) расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы существенно изменяются. Так, на всех образ-

цах зафиксировано изменение общего сопротивления покрытия (см. рис. 3, б).

Общее сопротивление ненаполненного покрытия увеличилось в 2 раза, причем наибольшее увеличение сопротивления наблюдается у внутреннего слоя, что, по-видимому, связано с частичным заполнением пор покрытия продуктами коррозии. В меньшей степени это относится к образцам с наполненным покрытием. Здесь наблюдается уменьшение сопротивления внешнего слоя у образцов покрытия, наполненного в растворах ТЖС. У образцов, обработанных в растворе 12 г/л ТЖС, сопротивление внешнего слоя уменьшилось в 2 раза, при этом сопротивление внутреннего слоя осталось неизменным, что предположительно связано с вымыванием из пор соединений, осажденных или образовавшихся в процессе наполнения. Стоит отметить, что общее сопротивление образца покрытия, наполненного в дистиллированной воде, возросло. Сопротивление внешнего и внутреннего слоев увеличилось на 50%, что может быть связано с частичным заполнением пор продуктами коррозии и продуктами реакции гидролиза.

При экспозиции в 3%-ном водном растворе NaCl в течение 48 ч существенно снизилось резистивное сопротивление всех без исключения образцов покрытия (табл. 4). Так, у ненаполненного покрытия общее сопротивление уменьшилось в 1,7 раза относительно исходного, что свидетельствует о «распечатывании» пор покрытия, заполненных продуктами коррозии, вследствие возросшей интенсивности коррозионных процессов внутри них.

Наполненные в растворе ТЖС покрытия также потеряли большую долю первоначального общего сопротивления покрытия. Например, для покрытия, обработанного в растворе 12 г/л ТЖС, общее сопротивление уменьшилось в 3,7 раза, при этом наблюдается уменьшение R_1 поверхностного слоя в 5 раз, а R_2 внутреннего слоя – в 3 раза. Наиболее высокое общее резистивное сопротивление наблюдается у покрытия, обработанного в растворе 2 г/л ТЖС, но его потери также довольно существенны – $R_{\text{общ}}$ уменьшилось в 1,4 раза, при этом R_1 – уменьшилось в 2 раза, а R_2 – в 1,1 раза. Покрытие, обработанное в дистиллированной воде, показало интересный результат, так как увеличившееся сопротивление внутреннего слоя после экспозиции в 3%-ном растворе NaCl в течение 24 ч осталось таким же, как и после экспозиции в течение 48 ч, однако наблюдается уменьшение сопротивления поверхностного слоя более чем в 3 раза, что не позволяет утверждать, что покрытие в целом стабильно.

Влияние обработки наполнения ПЭО-покрытия на магниевом сплаве ВМЛ20 в растворе ТЖС и в дистиллированной воде на электрохимические свойства показано на рис. 3, в. Обработка позволяет увеличить общее сопротив-

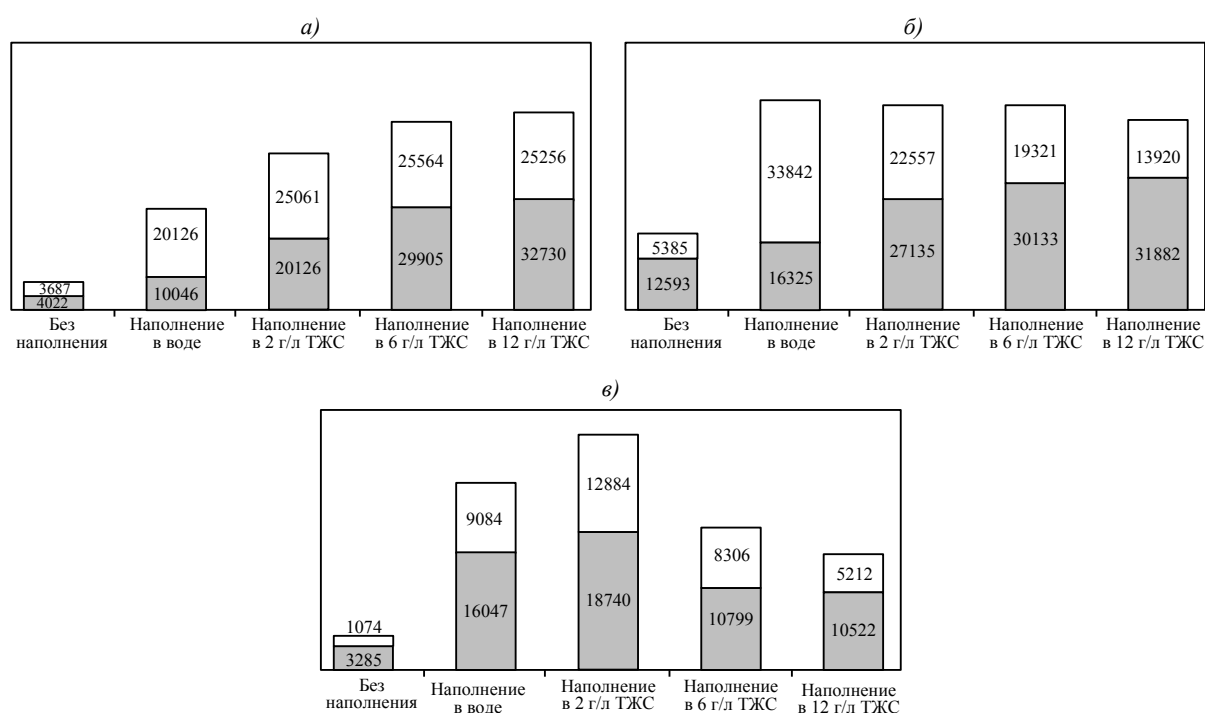


Рис. 3. Расчетные параметры сопротивлений слоев (в Ом·см²) R₁ (□) и R₂ (■) ПЭО-покрытия (а) после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 24 (б) и 48 ч (в)

Таблица 3

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы при постоянном сдвиге фазы (CPE) для ПЭО-покрытия после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 24 ч

Вид наполнения	R ₃ , Ом·см²	CPE ₁		R ₁ , Ом·см²	CPE ₂		R ₂ , Ом·см²
		Y ₀ , См·см ⁻² ·с ⁿ	n		Y ₀ , См·см ⁻² ·с ⁿ	n	
Без наполнения	28	1,2·10 ⁻⁵	0,4	5385	9,8·10 ⁻⁶	0,7	12593
Наполнение в воде	21	6,3·10 ⁻⁶	0,5	33842	2,8·10 ⁻⁵	0,9	16325
Наполнение в техническом натриевом жидком стекле, г/л:							
2	30	7,6·10 ⁻⁶	0,4	22557	1,5·10 ⁻⁵	0,7	27135
6	30	3,5·10 ⁻⁶	0,5	19321	1,5·10 ⁻⁵	0,7	30133
12	30	2,6·10 ⁻⁶	0,5	13920	3,3·10 ⁻⁵	0,6	31882

Таблица 4

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы при постоянном сдвиге фазы (CPE) для ПЭО-покрытия после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 48 ч

Вид наполнения	R ₃ , Ом·см²	CPE ₁		R ₁ , Ом·см²	CPE ₂		R ₂ , Ом·см²
		Y ₀ , См·см ⁻² ·с ⁿ	n		Y ₀ , См·см ⁻² ·с ⁿ	n	
Без наполнения	28	1,7·10 ⁻⁵	0,4	1074	3,6·10 ⁻⁵	0,7	3285
Наполнение в воде	21	8,6·10 ⁻⁶	0,4	1484	2·10 ⁻⁶	0,4	22516
Наполнение в техническом натриевом жидком стекле, г/л:							
2	30	1,7·10 ⁻⁶	0,4	12884	9·10 ⁻⁶	0,7	18740
6	30	5,2·10 ⁻⁶	0,4	8306	8,8·10 ⁻⁶	0,7	10799
12	30	8,5·10 ⁻⁶	0,5	5212	1,33·10 ⁻⁶	0,8	10522

ление покрытия в 3,6–7,3 раза, однако существует необходимость в проведении дополнительных исследований по поиску более подходящих режимов и составов растворов наполнения для придания большей стабильности электрохимических показателей системы.

Обсуждение и заключения

Исследовано строение ПЭО-покрытия, формируемого в силикатно-щелочном электролите на магниевом сплаве ВМЛ20, позволяющее построить эквивалентную электрическую схему системы «электролит–покрытие–металл» и провести расчет экспериментальных электрохимических данных, оценить вклад в защитные свойства внешнего и внутреннего слоев покрытия и получить численные характеристики каждого из слоев.

По результатам электрохимических исследований

формируемого на сплаве ВМЛ20 ПЭО-покрытия видно, что можно существенно увеличить его защитные свойства благодаря обработке путем заполнения пор неметаллическими неорганическими соединениями методами осаждения или гидролиза.

Установлено, что после выдержки в 3%-ном водном растворе NaCl в течение 48 ч наиболее стабильным является покрытие, обработанное в растворе 2 г/л натриевого жидкого стекла, что позволяет увеличить в 7,3 раза общее сопротивление ПЭО-покрытия относительно ненаполненного. Обработка кипячением в дистиллированной воде также обеспечивает сохранение относительно высоких характеристик покрытия и позволяет повысить общее резистивное сопротивление покрытия в 5,7 раза, при этом наблюдается лучшая стабильность внутреннего слоя ПЭО-покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.
2. Корнышева И.С., Волкова Е.Ф., Гончаренко Е.С., Мухина И.Ю. Перспективы применения магниевых и литейных алюминиевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 212–222.
3. Дуюнова В.А., Уридия З.П. Исследование воспламеняемости литейных магниевых сплавов системы Mg–Zn–Zr //Литейщик России. 2012. №11. С. 21–23.
4. Волкова Е.Ф., Антипов В.В., Морозова Г.И. Особенности формирования структуры и фазового состава деформируемых полуфабрикатов из серийного сплава МА14 //Авиационные материалы и технологии. 2011. №3. С. 8–15.
5. Caizhen Yao, Zichao Wang, See Leng Tay, Tianping Zhu, Wei Gao. Effects of Mg on microstructure and corrosion properties of Zn–Mg alloy //Journal of Alloys and Compounds. 2014. V. 602. P. 101–107.
6. Wu D., Chen R.S., Ke W. Microstructure and mechanical properties of a sand-cast Mg–Nd–Zn alloy //Materials & Design. 2014. V. 58. P. 324–331.
7. Method for producing a magnesium alloy and a magnesium alloy produced accordingly: pat. 2013034134 WO; publ. 14.03.2013.
8. Magnesium alloy: pat. 2013039805 US; publ. 14.02.2013.
9. Magnesium alloy sheet: pat. 2557188 EP; publ. 13.02.2013.
10. Magnesium alloy: pat. 2745861 CA; publ. 01.08.2013.
11. Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Перспективные литейные магниевые сплавы //Литейное производство. 2013. №5. С. 2–5.
12. 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.
13. 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 //Nonferr Met Soc China. 2007. V. 17. P. 1158–1163.
14. 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.
15. Фролов А.В., Мухина И.Ю., Дуюнова В.А., Уридия З.П. Влияние технологических параметров плавки на структуру и свойства новых магниевых сплавов //Металлургия машиностроения. 2014. №2. С. 26–29.
16. Дуюнова В.А. Методы защиты магниевых сплавов в отечественном литейном производстве с 1930-х гг. до настоящего времени //Литейщик России. 2010. №10. С. 35–37.
17. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.
18. Способ обработки поверхности магниевых сплавов: пат. 2403326 Рос. Федерация; опубл. 28.10.2009.
19. Каримова С.А., Дуюнова В.А., Козлов И.А. Конверсионное покрытие для жаропрочного литейного магниевых сплавов МЛ10 //Литейщик России. 2012. №2. С. 26–28.
20. Anodizing magnesium: pat. 2901409 US; publ. 1959.
21. Method and bath for electrolytically coating magnesium: pat. 2880148US; publ. 31.03.1959.
22. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров //Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–34.
23. Козлова А.А., Кондрашов Э.К. Системы лакокрасочных покрытий для противокоррозионной защиты магниевых сплавов //Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 44–47.
24. Козлов И.А., Каримова С.А. Коррозия магниевых сплавов и современные методы их защиты //Авиационные материалы и технологии. 2014. №2. С. 15–20.
25. Каримова С.А., Козлов И.А., Волков И.А. Повышение защитных свойств неметаллических неорганических покрытий на магниевых сплавах //Труды ВИАМ. 2014. №9. Ст. 09 (viam-works.ru).
26. 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.
27. Гнеденков С.В., Сидорова М.В., Синебрюхов С.Л., Антипов В.В., Бузник В.М., Волкова Е.Ф., Сергиенко В.И. Строение и свойства покрытий, полученных методом плазменного электролитического оксидирования на авиационных магниевых сплавах //Авиационные материалы и технологии. 2013. №SP2. С. 36–45.