

М.А. Симонова, А.А. Абрашов,  
Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян  
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва

## **АДГЕЗИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ НАНОПОКРЫТИЯ НА МАГНИЕВЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ**

В последние годы отмечается рост использования магниевых сплавов в качестве конструкционных материалов, что обусловлено уникальным сочетанием свойств: малого удельного веса, высокой прочности, пластичности, демпфирующей способности и технологичности. Особенно востребованы эти материалы в авиационной промышленности. Экономия в весе конструкции при замене алюминия составляет 20-30 % [1].

Недостатком магниевых материалов является их низкая коррозионная стойкость, обусловленная высокой электроотрицательностью. Одним из самых эффективных способов улучшения коррозионной стойкости магниевых сплавов является формирование на их поверхности конверсионного адгезионного покрытия с последующим нанесением ЛКП [2-4].

В качестве адгезионных слоев под ЛКП перед окрашиванием магния и его сплавов широко используются хроматные покрытия.

Однако с ужесточением экологических требований применение хроматов ограничивается и в дальнейшем, по-видимому, будет полностью прекращено.

В последние годы в мировой практике в качестве альтернативы хроматным слоям на магнии и его сплавах используются наноразмерные конверсионные титан- и/или цирконийсодержащие адгезионные покрытия, полученные из растворов на основе гексафторциркониевой и гексафтортитановой кислот [4,5].

Настоящая работа посвящена разработке процессов нанесения адгезионных конверсионных покрытий на поверхности магниевого сплава МА2-1 широко применяющегося в различных областях промышленности.

Были определены интервалы концентраций  $H_2ZrF_6$  и  $H_2TiF_6$ , в которых удавалось получать на поверхности магниевого сплава сплошные покрытия с максимальной защитной способностью.

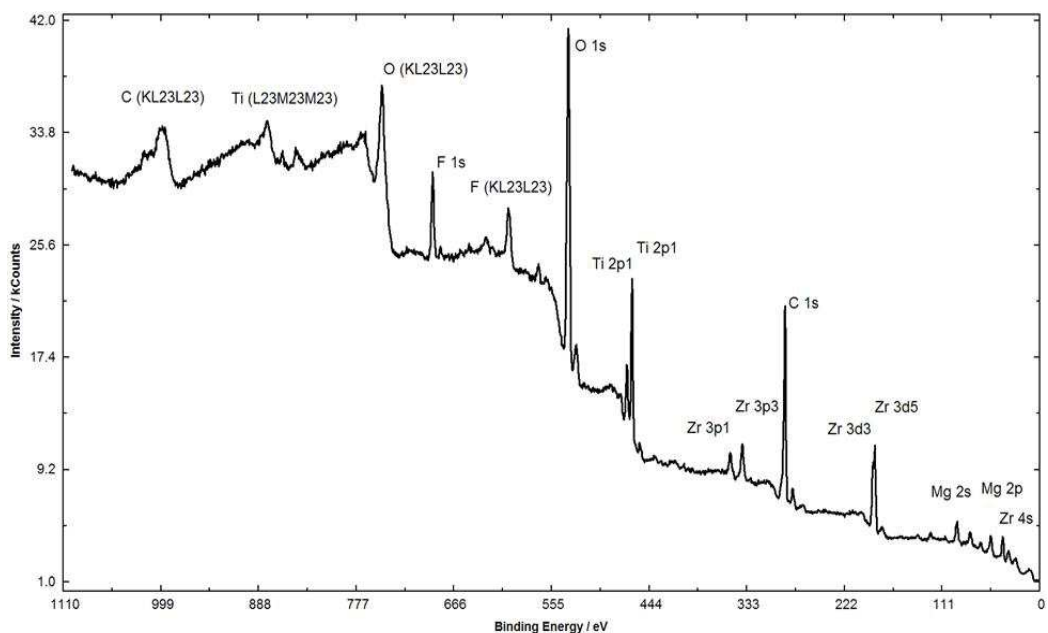
Допустимые значения рН раствора находятся в интервале 4,0-5,0 единиц: вне этого диапазона покрытия либо вовсе не формируются ( $pH \leq 4,0$ ), либо являются неравномерными и несплошными ( $pH \geq 5,0$ ).

В качестве буферизирующих добавок были опробованы такие

гидроксикарбоновые кислоты, как яблочная, лимонная, винная и молочная, значения рК которых находятся в интервале 3,5-5,5 единиц.

Введение в рабочий раствор винной или лимонной кислоты в количестве 1,0-2,0 г/л не только стабилизирует рН раствора, но и приводит к двукратному возрастанию ЗС, а также улучшению однородности формирующихся покрытий.

Для исследования химического состава покрытий был использован метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Обзорные РФЭ спектры покрытий выявили наличие в покрытии соединений циркония, титана, магния, фтора и кислорода (рис 1).



**Рисунок 1 – Обзорный РФЭ спектр образца с титан- и цирконийсодержащим покрытием**

Отдельные спектры элементов позволили установить, в виде каких соединений указанные элементы включаются в покрытие.

Широкий пик кислорода можно интерпретировать как смесь оксидов титана и циркония. Магний присутствует в виде оксида и фторида магния. Положение пиков энергии для титана и циркония соответствует оксидам  $TiO_2$  и  $ZrO_2$ .

Как и следовало ожидать, защитная способность покрытий зависит от продолжительности их формирования: ЗС возрастает в течение первых 5 минут процесса и затем стабилизируется. Обработка в растворе свыше 8 мин нежелательна, поскольку это приводит к снижению защитной способности формирующихся покрытий. Эти данные согласуются с результатами эллипсометрических

исследований. Толщина покрытий, возрастает в течение 5 мин процесса и затем стабилизируется на значении 70 нм.

Установлено, что введение в раствор парамолибдата аммония в количестве до 0,3 г/л позволяет сократить продолжительность формирования покрытия до 3 минут.

Исследовано влияние температуры раствора на свойства покрытий и выявлено, что его нагревание до 40°C не приводит к существенным изменениям внешнего вида и защитной способности покрытий, а при более высоких температурах (>40°C) происходит снижение их защитной способности. Поэтому за рабочий диапазон был выбран интервал 18-25°C и было отмечено, что разогрев раствора до 40 градусов (например, в летнее время) допускается.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных полиэфирной порошковой краской магниевых образцов с адгезионным титансодержащим покрытием в сравнении с другими адгезионными покрытиями.

Испытания показали, что разработанные покрытия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку глубина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. Эти покрытия по защитным характеристикам не уступают фосфатным и хроматным покрытиям. Следует отметить, что титан- и цирконийсодержащие покрытия имеют наименьшую толщину и удельную массу в сравнении другими типами адгезионных покрытий (фосфатными, хроматными).

С помощью цифрового адгезиметра PosiTest AT методом отрыва определена адгезия лакокрасочных покрытий с адгезионным титан-и цирконийсодержащим подслоем. ЛКП с данным адгезионным подслоем обладают более высокой прочностью сцепления с основой по сравнению с фосфатными и хроматными покрытиями.

Разработан процесс нанесения адгезионных титан- и цирконийсодержащих покрытий на сплав магния МА2-1, которые по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными покрытиями и могут являться альтернативой последним.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00440»

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fuyong Cao, Guang-Ling Song, Andrej Atrens, Corrosion and passivation of magnesium alloys. // Corrosion Science. 2016. Vol. 111. P. 835-845.

2. C. E. Castano, S. Maddela, M. J. O'Keefe, Y. M. Wang, A Comparative Study on the Corrosion Resistance of Cerium-Based Conversion Coatings on AZ91D and AZ31B Magnesium Alloys. // ECS Transactions. 2012. Vol. 41 (15). P. 3-12.

3. Fusheng Pan, Xu Yang, Dingfei Zhang, Chemical nature of phytic acid conversion coating on AZ61 magnesium alloy. // Applied Surface Science. 2009. Vol. 255. P. 8363–8371.

4. X.B. Chen, N. Birbilis, T.B. Abbott, Review of Corrosion-Resistant Conversion Coatings for Magnesium and Its Alloys. // CORROSION. 2011. Vol. 67, No. 3. P. 035005-1–035005-16

5. Aihua Yi, Jun Du, Jian Wang, Songling Mu, Guoge Zhang, Wenfang Li, Preparation and characterization of colored Ti/Zr conversion coating on AZ91D magnesium alloy. // Surface & Coatings Technology. 2015. Vol. 276. P. 239-247.

Абрашов А.А., Спиридонова А.А., Григорян Н.С.,  
Ваграмян Т.А., Рахчеева Н.Д.  
РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва

## **БЕСХРОМАТНАЯ ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Наиболее распространенным способом пассивации цинковых покрытий в настоящее время все еще остается процесс хромирования в растворах на основе соединений шестивалентного хрома. Защитные свойства хроматных покрытий обусловлены барьерными свойствам пленок, состоящих из труднорастворимых соединений Cr(III) и присутствием в поверхностном слое пленки водорастворимых соединений Cr(VI), являющихся сильным ингибитором коррозии цинка.

Соединения шестивалентного хрома, входящие как в состав растворов хромирования, так и в состав хроматных покрытий, весьма токсичны и являются канцерогенами.

Известные альтернативные хроматным пассивирующие покрытия на цинковых поверхностях (хромитные, фосфатные и др.) не являются полноценной заменой, поскольку уступают им по защитной способности и не обладают способностью к самозалечиванию. В литературе и интернет ресурсах имеются сведения об импортных технологиях пассивации цинковых поверхностей в растворах на основе соединений редкоземельных