

ЗАЩИТНЫЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ

А.А. ШИРВЕЛЬ, А.В. ПОСПЕЛОВ, М.В. ДЯДЕНКО

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

Среди конструкционных материалов промышленного назначения магний и его сплавы являются самыми легкими, характеризуются высокими удельными прочностью и теплоемкостью, отличной обрабатываемостью резанием, способностью поглощать энергию вибрационных колебаний и удара. При легировании плотность сплавов магния может снижаться до $1,3 \text{ г/см}^3$, а удельный модуль упругости больше, чем у стали. Благодаря этим свойствам сплавы магния находят все большее применение для повышения жесткости и уменьшения массы отдельных некритических узлов деталей машин. Использование материалов на основе магния при изготовлении беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) позволяет, прежде всего, увеличить пластичность конструкционных материалов, а за счет снижения веса отдельных деталей – существенно увеличить время полета и полезную нагрузку аппаратов.

Одной из главных проблем производства и использования металлических конструкционных материалов на основе магния и его сплавов является их подверженность коррозионному разрушению. По различным данным годовые потери металла от коррозии в мире составляют около 30 % от его производства и оцениваются суммой порядка 2,5 трлн. долл. США, достигая в некоторых странах 3–5 % ВВП. Правильный выбор и применение доступных методов антикоррозионной защиты позволяют снизить расходы, связанные с коррозией на 15–35 %, а также повысить безопасность и надежность эксплуатации металлоконструкций.

Для решения проблемы повышения коррозионной устойчивости предложены две основные стратегии: оптимизация химического и фазового состава сплавов с использованием различных легирующих элементов, а также модификация поверхности путем создания функциональных покрытий. Для магниевых сплавов более предпочтительной является химическая и/или механическая модификация поверхности, что обусловлено легкостью обработки и дешевизной используемых материалов и реагентов [1]. Обработка магниевых сплавов методом нанесения на поверхность конверсионных фосфатных покрытий позволяет использовать их в качестве силовых элементов планера, корпуса и кронштейна.

Целью исследования было изучение влияния процесса фосфатирования на коррозионное поведение образцов магниевого сплава AZ91 в модельном хлоридсодержащем растворе.

Объектом исследования являлся легированный алюминием, марганцем и цинком магниевый сплав AZ91. Фосфатирование предварительно подготовленных образцов проводили методом погружения в раствор следующего состава, моль/дм³: Ca(NO₃)₂ – 0.4; H₃PO₄ – 0.2 (pH 3.2). Проведенные исследования показали, что наиболее качественные однородные покрытия формируются при температуре электролита фосфатирования 70° С и продолжительности процесса 60 минут.

Исследование коррозионных свойств образцов магниевых сплавов проводили методами линейной вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии на потенциостате/гальваностате AUTOLAB PGSTAT 302N в растворе, содержащий 8 г/дм³ NaCl (pH=7,4).

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые образцов сплава AZ91 до (а) и после (б) фосфатирования в хлоридсодержащем растворе, а в табл. 1 приведены результаты электрохимических параметров коррозии, рассчитанные по данным линейной вольтамперометрии.

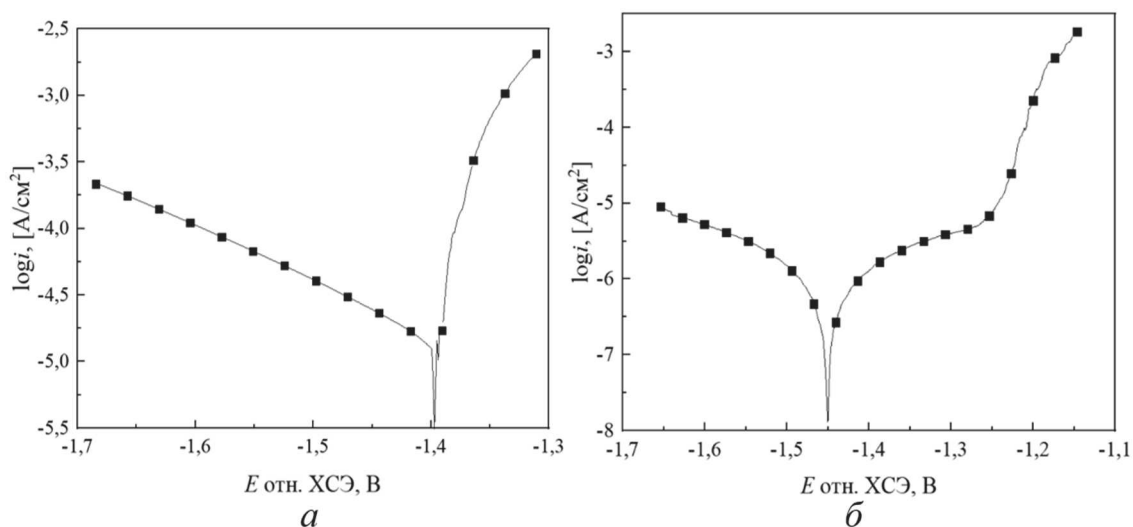


Рис. 1 – Поляризационные кривые, снятые в модельном хлоридсодержащем растворе, образцов сплава магния AZ91 до (а) и после фосфатирования (б)

Табл. 1 – Электрохимические параметры коррозии образцов сплава магния AZ91 в хлоридсодержащем растворе

Образец	a_a , В	b_a , В	a_k , В	$ b_k $, В	$i_{кор}$, мкА/см ²	$E_{кор}$, В
исходный	-1,34	0,01	-2,45	0,217	13,3	-1,39
после фосфатирования	0,10	0,26	-2,68	0,21	1,45	-1,45

Как видно из представленных данных, смещение потенциала от его стационарного значения в катодную область приводит к монотонному возрастанию плотности тока, что объясняется интенсификацией процесса выделения водорода. При этом катодная ветвь поляризационной кривой исходного сплава AZ91 линейна в широком интервале потенциалов и характеризуется углом наклона 217 мВ. Анодная поляризация образца приводит к существенной интенсификации электродных процессов. Анодная ветвь тафелевских кривых сплава AZ91 характеризуется углом наклона 10 мВ. При этом углы наклона катодных и анодных ветвей поляризационной кривой фосфатированных образцов магниевого сплава различаются между собой. На анодной ветви поляризационной кривой образца сплава AZ91 присутствуют два участка: активно-пассивная область и область активного растворения. Излом на анодной ветви, который соответствует значению потенциала $-1,25$ В, характеризует потенциал пробоя. Угол наклона анодной ветви поляризационной кривой в активно-пассивной области составляет 210 мВ, а катодной ветви – 260 мВ.

Согласно полученным данным, плотность токов коррозии нефосфатированного образца сплава AZ91 составляет $13,3$ мкА/см². Фосфатирование магниевых сплавов способствует снижению плотности тока коррозии более, чем в 9 раз. При этом значение плотности тока коррозии снижается до $1,45$ мкА/см².

На рисунке 2 представлены полученные в растворе хлорида натрия спектры импеданса в виде диаграммы Найквиста сплава магния AZ91 до (а) и после (б) фосфатирования, а в таблице 2 приведен подбор параметров соответствующей им эквивалентной схемы.

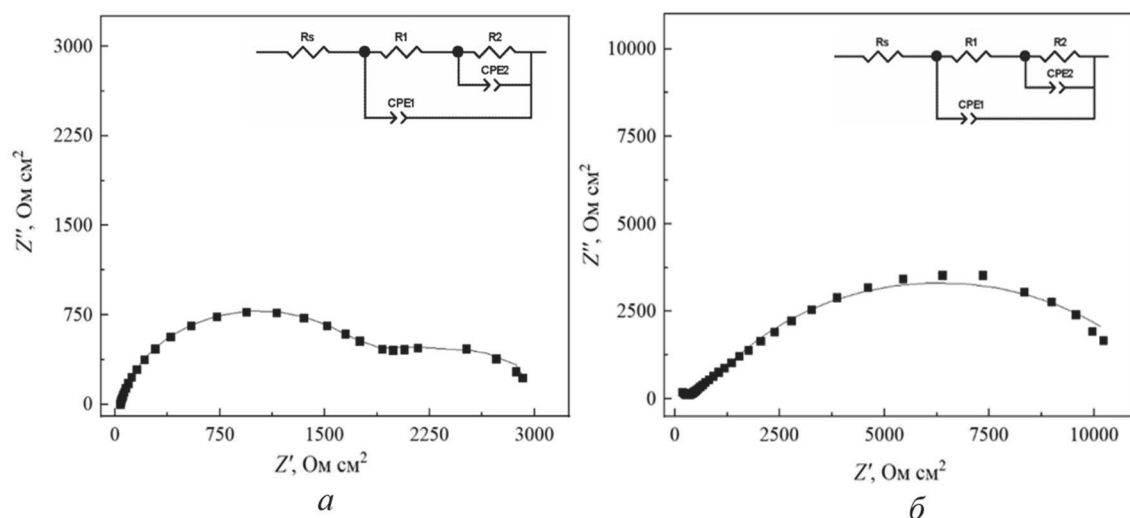


Рис. 2 – Спектры импеданса в виде диаграммы Найквиста в растворе хлорида натрия и соответствующая эквивалентная схема образцов сплава магния AZ91 до (а) и после фосфатирования (б)

На спектрах импеданса наблюдается наличие двух временных констант: полуокружность в области высоких и средних частот и полуокружность в области низких частот. Согласно полученным результатам, поляризационное сопротивление (R_p) фосфатированных образцов сплава AZ91 составляет 11813 Ом·см², что соответственно в 3,97 раза больше по сравнению с поляризационным сопротивлением образцов без фосфатного покрытия ($R_p=3000$ Ом см²). Результаты электрохимической импедансной спектроскопии согласуются с представленными выше результатами линейной вольтамперометрии.

Табл. 2 – Подбор параметров эквивалентной схемы

Образец	R_s , Ом см ²	R_1 , Ом см ²	CPE_1 , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	n_1	R_2 , Ом см ²	CPE_2 , Ом ⁻¹ см ⁻² с ⁿ	R_p , Ом см ²
исходный	35,69	1918	$1,58 \cdot 10^{-5}$	0,86	1082	$8,8 \cdot 10^{-4}$	3000,0
после фос- фатирова- ния	224,6	886	$5,71 \cdot 10^{-6}$	0,62	10927	$8,823 \cdot 10^{-6}$	11813

Таким образом, проведенные исследования показали, что нанесение на магниевые сплавы серии AZ конверсионных фосфатсодержащих покрытий приводит к снижению почти на порядок токов коррозии образцов и увеличению примерно в 4 раза поляризационного сопротивления поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Atrens A. et al. Review of Mg alloy corrosion rates //Journal of magnesium and alloys. – 2020. – Vol. 8. – №. 4. – P. 989–998.