

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ (19) BY (11) 24752



(13) C1

(45) 2025.12.05

(51) МПК

C 23C 22/57 (2006.01)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ МАРГАНЕЦ-ЦЕРИЕВЫХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ

(21) Номер заявки: а 20240268

(22) 2024.12.05

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (BY)

(72) Авторы: Осипенко Мария Александровна; Курило Ирина Иосифовна; Дяденко Михаил Васильевич; Цыганов Александр Риммович (BY)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (BY)

(56) SAEI E. et al. Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy. Morphological and corrosion studies. Corrosion Science, 2017, v. 127, № 8, p. 186-200.

JIAN S.-Y. et al. The study of corrosion behavior of manganese-based conversion coating on LZ91 magnesium alloy: Effect of addition of pyrophosphate and cerium. Materials & Design, 2020. Найдено на [https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108707].

RU 2809685 C2, 2023.

RU 2620224 C2, 2017.

(57)

Способ получения коррозионностойких марганец-цериевых конверсионных покрытий на сплавах магния, при котором проводят механическую подготовку поверхности и ее обезжикивание, наносят покрытие при температуре 20-25 °C методом горизонтального окунания в течение 1-5 мин в раствор, содержащий перманганат калия, нитрат церия 6-водный, азотную кислоту и воду при следующем соотношении ингредиентов, моль/л:

перманганат калия	0,10-0,15
нитрат церия 6-водный	0,005-0,050
азотная кислота	до pH 2,8-3,0
вода	остальное,

и сушат на открытом воздухе при температуре 20-25 °C.

Изобретение относится к химической обработке поверхности металлических изделий из магниевых сплавов, а именно к способу получения марганец-цериевых конверсионных

покрытий на сплавах магния методом окунания, что может быть использовано в машиностроении, авиастроении, космической и других отраслях промышленности.

Магний и его сплавы характеризуются низкой плотностью ( $1,36\text{--}2,00 \text{ г}/\text{см}^3$ ), высокими значениями удельной прочности и теплоемкости, хорошей обрабатываемостью, способностью поглощать энергию вибрационных колебаний и удара. Благодаря этим свойствам сплавы магния широко применяются в качестве конструкционного материала для повышения жесткости и снижения массы конструкционных элементов в аэрокосмической, автомобильной, оптической и текстильной промышленностях. Однако, несмотря на огромный потенциал магния и его сплавов, их использование в технике ограничено рядом существенных недостатков: низким модулем упругости, невысокими прочностью и со- противлением ползучести при повышенных температурах, значительной усадкой при затвердевании и, главное, низкой коррозионной стойкостью. Несмотря на то что при атмосферном воздействии оксидные/гидроксидные/карбонатные пленки на магнии образуются быстро, они характеризуются сильной неоднородностью и в отличие от других металлов, таких как алюминий и титан, не обеспечивают достаточной защиты от коррозии. Химическая и/или электрохимическая обработка позволяет сформировать на поверхности магния и его сплавов защитные слои, обеспечивающие улучшение их эксплуатационных характеристик. Ранее для защиты сплавов магния от коррозии широко применяли конверсионные покрытия на основе хроматов. Однако в настоящее время использование соединений хрома(VI), характеризующихся высокой токсичностью и канцерогенными свойствами, существенно ограничено.

Известен способ повышения коррозионной устойчивости магниевых сплавов AZ31 в результате получения фосфатных конверсионных покрытий [1]. Процесс осуществляется погружением предварительно очищенных в ацетоне образцов в рабочие растворы MgP (0,4 моль/л  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  и 0,2 моль/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ZnP (0,1 моль/л  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и 0,2 моль/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и CaP (0,2 моль/л  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и 0,2 моль/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) с pH, равным 2,7, при этом температура процесса составляет  $60^\circ\text{C}$ , время нанесения - 20 мин. В результате на поверхности формируются покрытия, включающие или  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Сравнение объемов водорода, выделяющегося при контакте полученных образцов с коррозионной средой, показало, что большей коррозионной устойчивостью характеризуются покрытия CaP. Установлено, что при длительных коррозионных испытаниях конверсионные покрытия MgP и CaP подвержены нитевидной и точечной коррозии, а покрытия ZnP - питтинговой коррозии. Недостатком данного способа является использование высокой температуры процесса нанесения покрытий ( $60^\circ\text{C}$ ), что приводит к значительным затратам электроэнергии при достаточно длительном времени погружения.

Известен способ получения на сплавах магния конверсионного покрытия Mn-Ce-P, включающий механическую подготовку, обезжиривание поверхности и нанесение покрытия методом погружения в раствор, содержащий 0,1 моль/л  $\text{KMnO}_4$ , 0,02 моль/л  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 0,02 моль/л  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{pH} \approx 3$  [2]. Согласно полученным результатам, конверсионные покрытия Mn-Ce-P характеризуются двухслойной структурой и состоят из пористого внутреннего слоя, который контактирует с подложкой, и внешнего компактного покрытия, состоящего из соединений  $\text{MgHPO}_4$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  и  $\text{CePO}_4$ . При времени формирования 1 мин покрытие характеризуется плотностью тока коррозии  $3,74 \cdot 10^{-6} \text{ A}/\text{см}^2$ . Недостатком данного способа является высокая стоимость раствора для нанесения покрытия Mn-Ce-P, обусловленная повышенным содержанием солей церия.

Наиболее близким к заявляемому является способ получения марганеццериевых защитных покрытий на магниевом сплаве AZ31, основанный на окунании образцов магниевых сплавов в раствор, содержащий 0,0011 моль/л  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 5 мл/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 мас. %), 0,04 моль/л  $\text{NaF}$  и 0,0099 моль/л  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , при комнатной температуре и времени выдержки 5 мин [3]. Нанесение конверсионного покрытия приводит к значительному улучшению анткоррозионных характеристик за счет повышения барьерных свойств по-

крытия и уменьшения количества гальванических пар, присутствующих на поверхности магниевых сплавов AZ31. Недостатками данного способа являются значительное количество компонентов раствора и их высокая стоимость. Кроме того, использование 30 мас. % раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> требует соблюдения особых правил техники безопасности, т. к. при попадании на кожу данный реагент может вызывать химические ожоги.

Задачей, на решение которой направлен заявляемый способ, является повышение антикоррозионных свойств Mn-Ce покрытий, а также снижение себестоимости способа за счет использования растворов с меньшим числом компонентов и более низкими концентрациями солей церия, а также проведения процесса при комнатных температурах.

Поставленная задача достигается в способе получения коррозионностойких марганец-цериевых конверсионных покрытий на сплавах магния, при котором проводят механическую подготовку поверхности и ее обезжикивание, наносят покрытие при температуре 20-25 °C методом горизонтального окунания в течение 1-5 мин в раствор, содержащий перманганат калия, нитрат церия 6-водный, азотную кислоту и воду при следующем соотношении ингредиентов, моль/л:

перманганат калия	0,10-0,15
нитрат церия 6-водный	0,005-0,050
азотная кислота	до pH 2,8-3,0
вода	остальное,

и сушат на открытом воздухе при температуре 20-25 °C.

Способ осуществляется следующим образом: готовят марганец-цериевый раствор путем растворения KMnO<sub>4</sub> в дистиллированной воде, затем азотной кислотой доводят pH до 2,8-3,0 и добавляют необходимое количество Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. На поверхность предварительно подготовленных образцов сплава магния методом горизонтального окунания в раствор при температуре 20-25 °C наносят Mn-Ce конверсионные покрытия в течение 1-5 мин. Полученные образцы сушат на открытом воздухе при температуре 20-25 °C.

Антикоррозионные свойства и защитный эффект покрытий изучали с использованием метода линейной вольтамперометрии. Плотность тока коррозии исходного образца сплава AZ31 в 0,05 M растворе хлорида натрия составляет  $1,23 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>.

При получении покрытия в течение 1 мин на поверхности образца формируется конверсионное покрытие, включающее соединения Mg(OH)<sub>2</sub>, MgCO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>, что приводит к снижению плотности тока коррозии до  $2,45 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> и соответствует защитному эффекту ≈ 80 %.

Сущность изобретения поясняется следующими примерами.

### **Пример 1.**

Для нанесения покрытия использовали образцы магниевого сплава AZ31 размером 10 мм × 10 мм × 1 мм. Номинальный элементный состав сплава AZ31 представлен следующим образом, мас. %: 3 Al, 1 Zn, 0,3 Mn, остальное Mg.

Подготовка образцов магниевых сплавов включала следующие операции:

1) полирование поверхности образцов в среде изопропанола с последовательным использованием наждачной бумаги зернистостью #250, #500, #800 и #1200 на горизонтальном шлифовально-полировальном станке Struers Labopol 60 (Struers Ltd.) до финального размера зерна порядка 10 мкм;

2) очистку при температуре 20-25 °C в ультразвуковой ванне (STEGLER 3DT) в течение 10 мин в среде изопропанола для удаления с поверхности образцов абразива и загрязнений;

3) обезжикивание поверхности ацетоном.

Магниевые пластины методом горизонтального окунания помещали в марганец-цериевый раствор, который готовили путем растворения 0,15 моль/л KMnO<sub>4</sub> в дистиллированной воде, затем азотной кислотой доводили pH раствора до значения 2,88 и добавляли 0,005 моль/л Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. Время нанесения покрытия варьировали от 1 до 20 мин

при температуре 20-25 °С. После нанесения покрытия образцы сушили на открытом воздухе при температуре 20-25 °С.

Для изучения коррозионного поведения образцов сплавов магния использовали потенциостат/гальваностат PGSTAT 302N (Methrom Autolab). В качестве электрода сравнения выступал насыщенный хлоридсеребряный электрод, а в качестве вспомогательного электрода - платиновая сетка площадью 2 см<sup>2</sup>. Активная площадь рабочего электрода составляла 1 см<sup>2</sup>. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали в 0,05 М растворе NaCl в диапазоне потенциалов от -300 до +700 мВ относительно потенциала разомкнутой цепи ( $E_{\text{рц}}$ ) при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Защитный эффект (IE) покрытия рассчитывали по данным потенциодинамической поляризации с использованием формулы:

$$IE, \% = \frac{i_{\text{korr}}^0 - i_{\text{korr}}}{i_{\text{korr}}^0} \cdot 100,$$

где  $i_{\text{korr}}^0$ ,  $i_{\text{korr}}$  - плотность тока коррозии образца без покрытия и при его наличии соответственно.

Установлено (таблица 1), что при получении покрытия в течение 5 мин наблюдается минимальное значение плотности тока коррозии, которое составляет  $1,03 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, что соответствует защитному эффекту 92 %. Это может свидетельствовать о том, что формируемое покрытие препятствует миграции коррозионно-активных хлорид-ионов к магниевой подложке и, следовательно, тормозит ее растворение. С увеличением времени формирования покрытия от 10 до 20 мин наблюдается монотонное снижение IE.

Таблица 1

**Результаты электрохимических коррозионных испытаний**

Время нанесения покрытия, мин	$b_a$ , В/дек	$b_k$ , В/дек	$i_{\text{korr}}$ , А/см <sup>2</sup>	$E_{\text{korr}}$ , В	IE, %
Исходный сплав					
	0,046	-0,175	$1,23 \cdot 10^{-5}$	-1,431	-
$0,15 \text{ моль/л } KMnO_4 + 0,005 \text{ моль/л } Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$					
1	0,216	-0,136	$2,45 \cdot 10^{-6}$	-1,285	80
5	0,078	-0,243	$1,03 \cdot 10^{-6}$	-1,273	92
10	0,294	-0,180	$5,12 \cdot 10^{-6}$	-1,224	58
15	0,235	-0,147	$6,60 \cdot 10^{-6}$	-1,279	46
20	0,203	-0,155	$7,24 \cdot 10^{-6}$	-1,327	41

**Пример 2.**

Подготовку образцов магниевых сплавов, приготовление Mn-Ce раствора и коррозионные испытания проводили аналогично примеру 1.

Магниевые пластины методом горизонтального окунания помещали в марганец-цириевый раствор, содержащий 0,15 моль/л KMnO<sub>4</sub> и 0,05 моль/л Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (рН составлял 2,90). Время нанесения покрытия варьировали от 1 до 20 мин при температуре раствора 20-25 °С. После нанесения покрытия образцы сушили на открытом воздухе при температуре 20-25 °С.

Установлено (табл. 2), что при нанесении покрытий в течение 1 и 5 мин для полученных образцов наблюдаются минимальные значения плотности токов коррозии, которые соответственно составляют  $8,12 \cdot 10^{-7}$  и  $8,67 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup>, что соответствует защитному эффекту 93 и 92 %. Как и в примере 1, с увеличением времени формирования покрытия от 10 до 20 мин наблюдается монотонное снижение IE.

Таблица 2  
Результаты электрохимических коррозионных испытаний

Время нанесения покрытия, мин	$b_a$ , В/дек	$b_k$ , В/дек	$i_{kopp}$ , А/см <sup>2</sup>	$E_{kopp}$ , В	IE, %
Исходный сплав					
	0,046	-0,175	$1,23 \cdot 10^{-5}$	-1,431	-
$0,15$ моль/л $\text{KMnO}_4 + 0,05$ моль/л $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$					
1	0,140	0,131	$8,12 \cdot 10^{-7}$	-1,257	93
5	0,167	0,103	$8,67 \cdot 10^{-7}$	-1,267	93
10	0,542	0,111	$3,63 \cdot 10^{-6}$	-1,327	70
15	0,544	0,120	$3,80 \cdot 10^{-6}$	-1,369	69
20	0,236	0,107	$4,67 \cdot 10^{-6}$	-1,332	62

В результате осуществления предлагаемого способа на магниевых сплавах в течение 1-5 мин при температуре раствора 20-25 °C получают коррозионностойкие марганец-цириевые конверсионные покрытия, обеспечивающие повышение защитного эффекта до 93 %.

#### Источники информации:

1. Zai, W. Comparison of corrosion resistance and biocompatibility of magnesium phosphate ( $\text{MgP}$ ), zinc phosphate ( $\text{ZnP}$ ) and calcium phosphate ( $\text{CaP}$ ) conversion coatings on Mg alloy. *Surf. Coatings Technol.* 2020, vol. 397, № 5, article 125919.
2. JIAN, S. et al. The study of corrosion behavior of manganese-based conversion coating on LZ91 magnesium alloy: Effect of addition of pyrophosphate and cerium. *Mater. Des.* 2020, vol. 192, article 108707.
3. SAEI, E. et al. Effects of combined organic and inorganic corrosion inhibitors on the nanostructure cerium based conversion coating performance on AZ31 magnesium alloy: Morphological and corrosion studies. *Corros. Sci.* 2017, vol. 127, № 8, p. 186-200.