

## Глава 2

---

# Закономерности развития коррозионных процессов на поверхности магниевых сплавов: кинетика, механизм, методы исследования. Формирование и свойства защитных покрытий

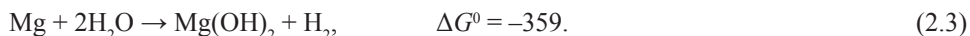
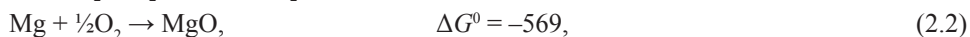
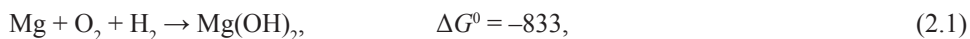
## 2.1 Физико-химические основы коррозии магния и его сплавов

В естественных условиях коррозия – это электрохимический процесс, и характеристики его могут быть установлены исходя из электрохимического поведения материала. Следовательно, выявление электрохимических реакций, связанных с процессом коррозии, обеспечит теоретическую основу для понимания характера этого процесса, в частности для магния и его сплавов.

### 2.1.1 Термодинамика процесса коррозии

Термодинамическое поведение чистого магния в стандартных средах является базой для изучения и понимания процесса деградации его сплавов в различных коррозионно-активных средах.

Термодинамически магний является очень активным материалом. Значения изменения стандартной свободной энергии Гиббса ( $\Delta G^0$ , кДж/моль) для соответствующих реакций окисления магния являются отрицательными [191–194]:



Это означает, что магний в естественных условиях способен к спонтанному превращению в окисленную форму. Поэтому, когда магний выдерживается в среде, содержащей кислород или воду, его поверхность всегда быстро окисляется с образованием оксидной или гидроксидной пленки [195,196].

Тот факт, что магний в окисленной форме более устойчив, чем в металлическом состоянии, подтверждают термодинамические данные (табл. 2.1). Коррозия является процессом окисления, при котором могут образоваться различные окисленные формы магния в зависимости от среды, в которой Mg выдерживается. В большинстве используемых сред магний термодинамически нестабилен, так как он в своих окисленных формах  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  имеет более низкие значения химического потенциала ( $\mu_0$ ) по сравнению с не-

окисленной формой. Более отрицательные значения химического потенциала  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в сравнении с  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{MgO}$  также свидетельствуют о том, что в растворе  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  является более устойчивым коррозионным продуктом, чем  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{MgO}$ . Более положительное значение химического потенциала  $\text{MgH}_2$  в сравнении с вышеупомянутыми величинами (табл. 2.1) говорит о том, что  $\text{MgH}_2$  нестабилен и может быть устойчив только при комнатной температуре при полном отсутствии воды.

Таблица 2.1

Химический потенциал магния и его соединений в различных фазовых состояниях при 25 °С [192,197]

Продукт окисления магния	Степень окисления	Фаза	$\mu_0$ , кДж/моль
Mg	0	Твердая	0
$\text{Mg}^+$	+1	Ионная	-255,4
$\text{Mg}^{2+}$	+2	Ионная	-456,4
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	+2	Твердая	-833,2
MgH	-1	Газообразная	+142,4
$\text{MgH}_2$	-2	Твердая	-33,5
MgO	+2	Твердая	-569,4

*Примечание.* Чем более отрицательный химический потенциал продукта коррозии, тем более устойчив продукт к коррозии.

Магний – термодинамически нестабильный материал, корродирующий в чистой воде [198]. Данные, представленные в табл. 2.1, указывают на высокую вероятность быстрого окисления Mg до  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Этот процесс будет сопровождаться выделением водорода по уравнению (2.3) [9,198].

Стабильность Mg в воде может быть теоретически предсказана по диаграмме  $E$ -pH. Существует множество возможных реакций окисления Mg в воде и большое количество диаграмм  $E$ -pH, основанных на представлениях о возможности протекания данных реакций [199]. Если учитывать только наиболее вероятные для образования веществ реакции, термодинамическую стабильность соединений магния в водных средах можно представить в виде диаграммы (рис. 2.1) [7,9,192,199], на которой отсутствуют такие нестабильные промежуточные вещества, как H, MgOH, MgH. Такое упрощение позволяет выделить на диаграмме большой зоны коррозии узкий участок с отрицательным потенциалом, в котором магний защищен от коррозии (потенциал более отрицательный в сравнении с равновесным потенциалом), и участок с щелочным значением pH (>10,5), в котором магний находится в пассивном состоянии. Рис. 2.1 наглядно демонстрирует, что Mg на большом участке диаграммы  $E$ -pH окисляется до ионного состояния, оксида или гидроксида. Только на участке “Mg,  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{H}_2$ ” магний является стабильным, но имеет тенденцию к превращению в  $\text{MgH}_2$ . Эти данные можно считать теоретической основой для катодной защиты магниевых сплавов [7,9,198]. В естественных условиях в водной среде металлический магний в теории не является стабильным. Мы видим (рис. 2.1), что  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  стабилен при высоком значении pH, т.е. магний пассивируется в сильно основном растворе. К сожалению, большинство сред не являются достаточно щелочными для пассивирования Mg.

Следует отметить, что диаграмма  $E$ -pH может только предсказать термодинамическую стабильность или тенденцию магния к коррозионным процессам в воде. Она не от-

ражает кинетику процессов, последовательность протекающих на поверхности реакций и промежуточные продукты коррозионных процессов. Коррозионное поведение магниевых сплавов во многом определяется кинетикой процесса. Более того, диаграмма  $E$ - $pH$  отражает данные по суммарной химической стабильности веществ, предполагая, что все вещества (или фазы) однородные. Для реальной коррозионной системы это предположение не является верным. Например, локальные значения  $pH$  раствора у поверхности магния могут сильно отличаться от значения этого параметра в объеме [9]. Диаграмма  $E$ - $pH$  не содержит также информацию о влиянии химического состава раствора на процесс коррозии. Например, по рис. 2.1 невозможно судить о различии в скорости коррозии для магния в водных растворах с одинаковыми значениями  $pH$ , но с различной концентрацией  $NaCl$ .

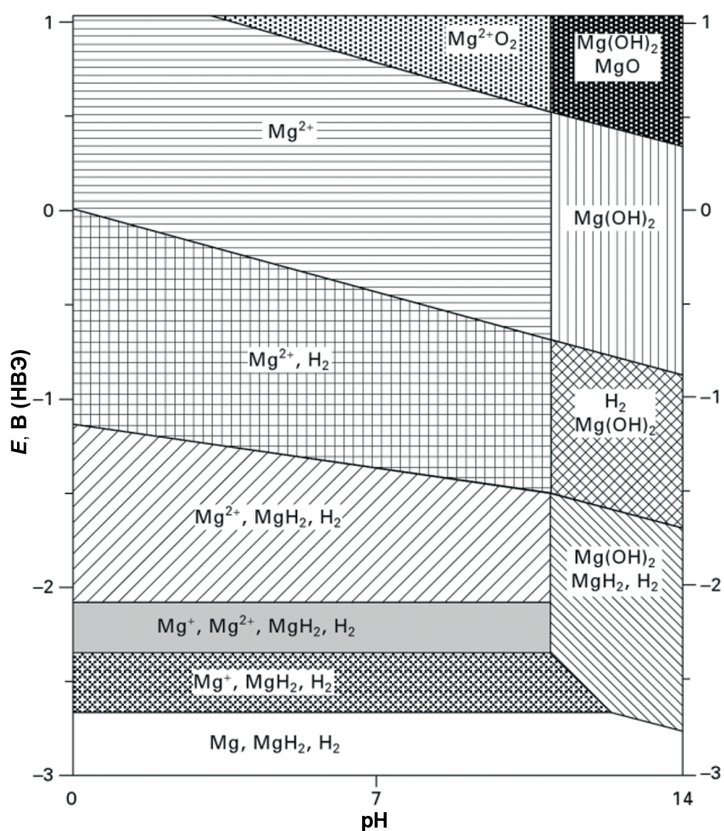
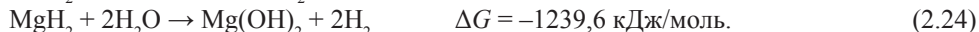
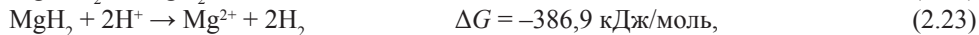
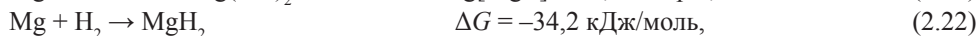
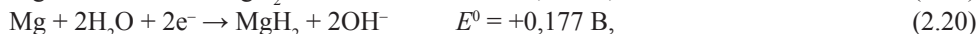
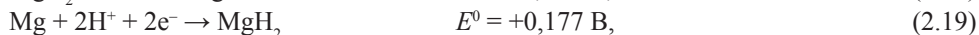
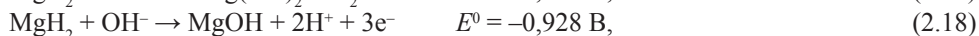
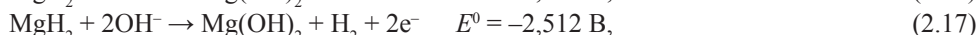
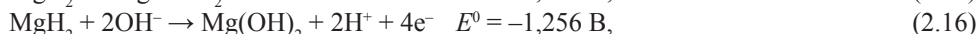
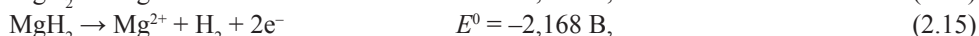
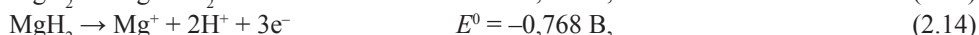
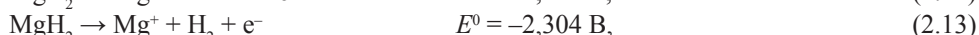
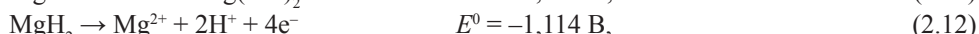
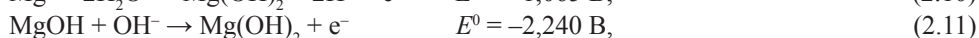
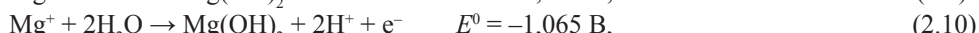
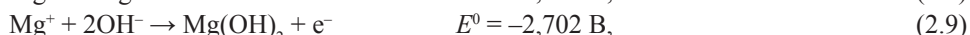
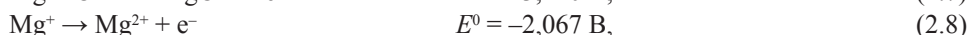
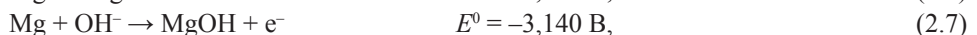
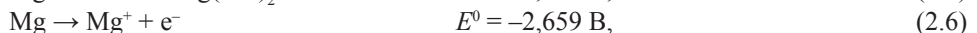
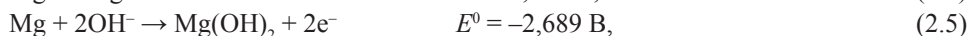
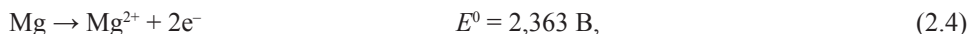


Рис. 2.1. Области термодинамической стабильности ( $E$ - $pH$ ) основных соединений магния в электрохимической системе  $Mg-H_2O$  [200]

На практике очень редко  $Mg$  выдерживается в чистой воде при более отрицательном потенциале, чем его равновесный потенциал. Чаще среда недостаточно щелочная и потенциал свободной коррозии более положителен в сравнении с равновесным потенциалом. При таких условиях  $Mg$  на диаграмме  $E$ - $pH$  обычно попадает в область коррозионных процессов. Более того, если в растворе присутствуют агрессивные вещества, магний не будет пассивироваться, даже находясь в соответствующей области диаграммы  $E$ - $pH$ . На-

пример, в растворе, содержащем NaCl, магний не проявляет способности к пассивации при высоком значении pH [201].

В водных растворах на поверхности магния может протекать множество различных реакций. Ниже перечислены только некоторые из них, способные существенно влиять на процесс коррозии магния (все потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода (НВЭ)) [197]:



Большинство данных электрохимических реакций имеют отрицательный стандартный равновесный потенциал и являются анодными процессами в ходе электрохимического выделения водорода при реакции коррозии магния. Положительные стандартные равновесные потенциалы реакций (2.19) и (2.20) показывают, что эти реакции могут быть катодными процессами при коррозии Mg. Более того, реакция (2.22) свидетельствует о том, что MgH<sub>2</sub> может образовываться в случае, если Mg выдерживается в водородной среде. Однако если среда содержит протоны (H<sup>+</sup>) или воду, накапливающийся водород магний будет нестабилен и будет растворяться согласно реакциям (2.23) и (2.24).

В воде имеют место следующие реакции, способствующие коррозии магния:



Данные реакции могут протекать в качестве катодного процесса при анодном растворении магния.

Таким образом, реакции (2.1–2.26) хорошо иллюстрируют условия, интенсивность и стадии коррозионного разрушения Mg.

На практике многие факторы могут оказывать влияние на вышеприведенные реакции и, следовательно, на коррозию самого магния. Например, присутствие кислорода в воде может привести к восстановлению кислорода на поверхности магния и воздействовать на

катодную и анодную поляризацию магния, особенно в естественных атмосферных условиях или при достаточных аэрационных условиях, когда поставка кислорода существенна [202,203]. Однако влияние кислорода не является критическим [9,204].

### **2.1.2 Влияние поверхностной оксидно-гидроксидной пленки на коррозионный процесс**

Пленка на поверхности электрода может образовываться термодинамически и кинетически. Если металл способен самопроизвольно переходить в оксид или гидроксид, тогда в естественных условиях поверхность металла обычно покрыта его оксидной или гидроксидной пленкой. Данная пленка может также быть промежуточным продуктом на поверхности металла, когда скорость роста пленки кинетически равна или превышает скорость ее растворения [205,206]. Магний и его сплавы склонны к растворению и окислению во многих средах. Продукты коррозии могут осаждаться на поверхности, образуя пленку. Даже в таких условиях, когда стабильная пленка, казалось бы, существовать не может (например,  $\text{pH} = 7$ ), согласно диаграмме  $E$ - $\text{pH}$  существуют механизмы, приводящие к образованию кинетически стабильной пленки на поверхности магния. Например, благодаря растворению магния и выделению водорода среда вблизи поверхности магния становится более щелочной в сравнении с объемом раствора, что приводит к осаждению  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на поверхности [9]. Поверхностная пленка на Mg и его сплавах не обладает высокими защитными свойствами, но может существенно влиять на все реакции, протекающие на поверхности. Поэтому, чтобы лучше представить себе катодные и анодные электрохимические реакции, проходящие при коррозии магния и его сплавов, очень важно изучить пленку на их поверхности. В настоящее время естественно образующаяся пленка на поверхности чистого магния до конца не изучена.

Поверхностная пленка на магнии и его сплавах различается по составу и микроструктуре в зависимости от металлической подложки, окружающей среды и условий формирования.

С термодинамической точки зрения поверхностная пленка должна состоять из  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgO}$ . В водном растворе главным составляющим компонентом пленки является  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , соединение более стабильное, чем  $\text{MgO}$ , тогда как в сухих атмосферных условиях основным компонентом является  $\text{MgO}$ . Если в воздухе присутствует водяной пар, на поверхности Mg образуется более стабильный гидроксид [195,207,208]. Так как в атмосфере практически всегда присутствует влага, поверхностная пленка в таких условиях наряду с  $\text{MgO}$  часто содержит  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Вот почему гидроксид магния может быть зафиксирован на поверхности Mg в пленке, формируемой на воздухе [209,210]. В водном растворе оксид магния переходит в  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [211].

На состав и структуру поверхностной пленки могут существенно влиять процесс ее образования и окружающая среда. В сухих условиях пленка  $\text{MgO}$  относительно тонкая, компактная, является аморфной и недостаточно плотной, что приводит к проникновению воды под пленку и формированию дополнительного аморфного гидратного слоя. Диоксид углерода в воздухе взаимодействует с водой и образует угольную кислоту, которая в дальнейшем реагирует с  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с образованием карбоната магния. Адсорбция атмосферного диоксида углерода может также происходить в процессе атмосферной коррозии магния [204,212]. Поэтому неслучайно в поверхностной пленке на магнии фиксируется  $\text{MgCO}_3$  [213]. На практике пленка может состоять из смеси  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  совместно с главными компонентами  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и  $\text{MgO}$ . Промыш-

ленные загрязняющие агенты, такие как  $\text{SO}_2$ , могут также реагировать с  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с образованием серосодержащей пленки на поверхности магния, например  $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

На образце магния, помещенном в раствор, естественная поверхностная пленка взаимодействует с водой, и внешний слой пленки состоит преимущественно из  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Хлориды, присутствующие в растворе, могут также входить в состав пленки, образуя  $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Если в растворе находится диоксид углерода, в составе поверхностной пленки может присутствовать  $\text{Mg}(\text{OH})\text{HCO}_3$ . Во фторидсодержащих растворах поверхностная пленка будет в основном состоять из  $\text{MgF}_2$ , нерастворимого в воде, и может обеспечивать определенную защиту для магния.

В случае, когда магний включает примеси или легирующие элементы, их оксиды или гидроксиды входят в состав пленки [214]. Например, гидроксиды Mg и Al являются главными компонентами поверхностной пленки, образующейся в водном растворе на сплаве AZ91D (масс. %: 8,3–9,7 Al; 0,03 Cu; 0,005 Fe; 0,002 Ni; 0,35–1 Zn; 0,15–0,5 Mn; 0,1 Si; остальное Mg) [215].  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  может быть обнаружен на поверхности сплава AZ31B (масс. %: 2,5–3,5 Al; 0,7–1,3 Zn; 0,2 Mn; 0,05 Si; 0,05 Cu; 0,04 Ca; 0,005 Fe; 0,005 Ni; остальное Mg) [9]. Различные ионы имеют разное сродство к кислороду и гидроксиду и различную подвижность внутри поверхностной пленки. Это может привести к изменению отношения концентраций специфических ионов в пленке относительно подложки. Магний обладает более высоким сродством к кислороду и гидроксиду в сравнении с наиболее часто используемыми легирующими элементами сплавов, такими как Al, Zn, Mn и Zr. Поэтому главными составляющими пленки, образующейся на поверхности магниевых сплавов на воздухе, являются оксиды и гидроксиды магния. Результаты последних исследований [216] свидетельствуют о том, что поверхностная пленка, сформированная на поверхности интерметаллидов системы Mg–Al, имеет меньшее отношение Al/Mg в сравнении с отношением этих элементов в подложке. Возможная причина заключается в более сильном сродстве магния к кислороду и гидроксиду в сравнении с алюминием.

В ряде случаев на состав поверхностной пленки может также влиять растворимость оксидов и гидроксидов магния или/и легирующих элементов в водных растворах. Более низкая растворимость оксидов и гидроксидов Al в сравнении с оксидами и гидроксидами магния должна также вносить вклад в величину отношения Al/Mg в пленке.

Как правило, поверхностная пленка, формируемая на воздухе, относительно тонкая. Однако она может расти с течением времени. Отмечено, что на воздухе толщина пленки на магнии в первые 10 с составляет только 2 нм [217]. Но длительная выдержка магния во влажном воздухе или в воде приводит к образованию пленки толщиной 100–150 нм [218].

Установлено, что поверхностная пленка на Mg имеет сложную микроструктуру, так как пленка состоит из множества слоев. Схема, иллюстрирующая мультислойность структуры пленки на поверхности магния, была предложена на основе наблюдений методом трансмиссионной электронной микроскопии [218]. Например, для пленки, образующейся в воде, была предложена пластинчатоподобная морфология [219]. Было показано, что в контакте с поверхностью магния находится очень тонкий компактный слой MgO (внутренний слой), далее следует относительно толстый и пористый внешний слой, состоящий в основном из  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

На микроструктуру поверхностной пленки влияют легирующие элементы сплава. Так, установлено [196,218], что если содержание Al в сплаве превышает 4 %, то концентрация Al во внутреннем слое поверхностной пленки, сформированной на воздухе, может достигать 35 масс. %. А после того как содержание Al в магниевом сплаве превысит определенный концентрационный порог, в качестве матрицы поверхностной пленки образуется

непрерывный аморфный слой  $Al_2O_3$ . Для алюминийсодержащих магниевых сплавов была предложена модель, согласно которой внутренний слой поверхностной пленки состоит преимущественно из оксидов Al, а внешний – из оксидов и гидроксидов Mg [196,218]. В этом случае окисление пленки определяется преимущественно  $Al_2O_3$ , который обладает более высокими защитными свойствами в сравнении с оксидом и гидроксидом магния. Очень важно, что особенность такой пленки состоит в увеличении энергии активации переноса Mg через пленку, а это приводит к увеличению коррозионного сопротивления поверхностного слоя.

Поверхностная пленка на магнии не обладает такими же защитными свойствами, как пленка на алюминии, несмотря на то что данные пленки схожи по своей микроструктуре и состоят из компактного внутреннего подслоя и пористого внешнего слоя. Однако далее, если объяснение различия в защитных свойствах между поверхностными пленками на магнии и алюминии основывать на отношении объемов оксида металла к металлу (коэффициент Пиллинга–Бэдворта), наблюдаем некое противоречие в механизме. Отношение  $MgO/Mg$  меньше единицы (0,81 [220]), в то время как отношение  $Al_2O_3/(2Al)$  больше единицы (1,28, табл. 2.2). Предполагается, что пленка  $MgO$  является более пористой в сравнении с  $Al_2O_3$  и не полностью покрывает поверхность подложки магния, тем самым не обеспечивая эффективную коррозионную защиту.

Таблица 2.2

Молярная масса, плотность, молярный объем для Mg, Al, их оксидов и гидроксидов

Показатель	Mg	MgO	Mg(OH) <sub>2</sub>	Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(OH) <sub>3</sub>
Молярная масса, г/моль	24,40	40,40	58,40	27,00	102,00	78,00
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,74	3,58	2,40	2,70	3,97	2,40
Молярный объем, см <sup>3</sup> /моль	14,02	11,28	24,33	10,00	25,69	32,50

Однако объяснение, основанное на коэффициенте Пиллинга–Бэдворта, корректно отражает эффективность окисления магния только при определенных ограничениях. В условиях сухого воздуха, при комнатной температуре окружающей среды и ниже, образующаяся поверхностная пленка  $MgO$  является тонкой и несплошной, поэтому не обеспечивает существенно значимую степень защиты материала [195]. При высоких температурах толщина поверхностной пленки сильно увеличивается, она растрескивается из-за небольшого значения коэффициента Пиллинга–Бэдворта и перестает быть защитной [7,195].

В водной среде коэффициент Пиллинга–Бэдворта явно не объясняет коррозионное поведение магния. Ранее было установлено, что поверхностная пленка в водном растворе состоит преимущественно из  $Mg(OH)_2$ . Коэффициент Пиллинга–Бэдворта в этом случае в действительности больше 1 (табл. 2.2). Поэтому должна существовать другая причина слабых защитных свойств поверхностной пленки магния.

В водном растворе  $Mg(OH)_2$  растворяется труднее, чем  $MgO$ , но теоретически он все равно не стабилен, согласно диаграмме  $E-pH$ , в кислых, нейтральных и слабощелочных водных растворах. Поэтому даже если на поверхности магния формируется такая пленка, она не будет достаточно толстой и компактной и, следовательно, будет обеспечивать только ограниченный уровень защиты Mg. На алюминиевой подложке поверхностная пленка состоит из  $Al_2O_3$  и  $Al(OH)_3$ , что делает ее электрохимически стабильной в слабокислой и слабощелочной средах. Поэтому данная пленка может обеспечивать хорошую коррозионную защиту для поверхности Al во многих водных растворах. Таким образом, главной причиной разного коррозионного сопротивления поверхностных

пленок на магнии и алюминии в водных растворах должно быть различие в их термодинамической стабильности.

Установлено, что присутствие хлоридов в водных растворах может значительно увеличить скорость коррозии магния [9]. В таблице 2.3 приведены данные по растворимости  $Mg(OH)_2$  в некоторых растворах. Согласно этим данным, растворимость  $Mg(OH)_2$  в KOH и KCl различается незначительно. Это означает, что только термодинамическая стабильность или только растворимость поверхностной пленки на Mg не могут отвечать за низкую защиту от коррозии в щелочных средах. Должна быть принята во внимание кинетика процесса образования и растворения пленки.

Например, сталь в кислых растворах термодинамически нестабильна, но химически нестабильная поверхностная пленка в таких растворах может образовываться [206], поскольку скорость роста пассивирующей пленки выше, чем скорость ее растворения. Абсолютные скорости роста и растворения пленки очень низкие. Поэтому присутствие пленки на поверхности может эффективно пассивировать сталь. Механизм пассивации применим и к алюминию. На магнии пленка  $Mg(OH)_2$  на поверхности может существовать на протяжении определенного промежутка времени благодаря эффекту поверхностного подщелачивания. В природе кинетический процесс диффузии OH-ионов в раствор при контакте с поверхностью магния относительно быстрый. Следовательно, образование пленки сопровождается быстрым процессом анодного растворения в растворе, что может существенно увеличить кинетику растворения пленки и скорость коррозии магния. Другими словами, защитные свойства поверхностной пленки на магнии являются функцией от кинетики образования/растворения пленки в растворе.

В действительности на поверхности магния всегда присутствуют оксиды, сформированные на воздухе. После погружения в водный раствор образованный на воздухе MgO переходит в  $Mg(OH)_2$ . Существует два возможных механизма превращения MgO в  $Mg(OH)_2$ : 1) гидратация, 2) растворение MgO и осаждение  $Mg(OH)_2$ . В первом случае MgO мгновенно гидратируется после погружения в раствор посредством перехода кубической решетки MgO в гексагональную  $Mg(OH)_2$ , которая по объему в два раза превышает MgO, что объясняет пористую микроструктуру  $Mg(OH)_2$ . Предполагается, что увеличение объема при переходе из MgO в  $Mg(OH)_2$  может привести к разрушению поверхностной пленки [221,222]. Во втором случае не только MgO, но также и металлический магний растворяются, что приводит к осаждению  $Mg(OH)_2$  на поверхность подложки благодаря низкой растворимости  $Mg(OH)_2$  в растворе (табл. 2.3). Осажденный на поверхности  $Mg(OH)_2$  достаточно рыхлый и не может обеспечить надежную коррозионную защиту магния. Поэтому, даже если слой MgO и присутствует в составе внутренней части поверхностной пленки в водном растворе, он перестает быть сплошным и на некоторых участках растворяется и превращается в пористый слой  $Mg(OH)_2$  (рис. 2.2) [9]. Данные области являются дефектами, идеально подходящими для инициации развития коррозионного процесса Mg.

После разрушения поверхностного слоя и инициации коррозии в локальных областях пленке на поверхности достаточно сложно восстановиться самостоятельно. Несмотря на

Таблица 2.3  
Растворимость  $Mg(OH)_2$  в различных средах [192,194]

Среда	Растворимость, моль/л
Холодная вода	0,000225
Горячая вода	0,001
$10^{-3}$ М KOH	0,00022
1 М KCl	0,00033
1 М KBr	0,00029
1 М KI	0,00032
0,05 М $K_2SO_4$	0,00090



то что растворенный магний  $Mg^{2+}$  может реагировать с  $OH^-$  с образованием  $Mg(OH)_2$ , гидроксид магния необязательно будет осаждаться на участках коррозионных разрушений. Одновременно будет происходить выделение пузырьков водорода над корродирующей поверхностью, что может вызывать перемешивание осаждаемого гидроксида и препятствовать образованию сплошного слоя  $Mg(OH)_2$  над коррозионно-активными областями. Поэтому скорость образования или осаждения  $Mg(OH)_2$  не может превышать скорость его растворения и, следовательно, коррозионный процесс не может самостоятельно прекратиться.

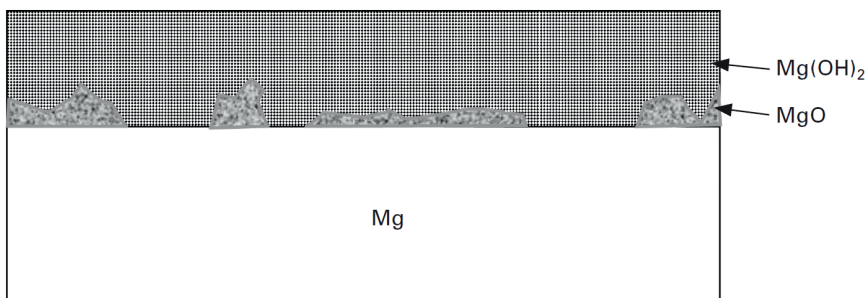


Рис. 2.2. Схема возможной микроструктуры поверхностной пленки Mg [9]

Присутствие специфичных ионов в растворе может существенно повлиять на кинетику растворения поверхностной пленки. Как обсуждалось ранее, чрезвычайно вредными для магния ионами являются хлориды. Если же в растворе содержатся различные пассивирующие агенты, такие как хроматы или фториды, то они могут реагировать с магнием с образованием очень тонкой компактной малорастворимой хромат- или фторид-содержащей поверхностной пленки. Эта пленка может эффективно защищать магний от коррозионных атак [7]. К таким полезным ионам относят дихроматы, ванадаты, тартраты и оксалаты [223].

Легирующие элементы сплава магния могут в большей или меньшей степени входить в состав поверхностной пленки и, следовательно, модифицировать ее состав, структуру, а также влиять на стабильность и кинетику ее растворения.

Присутствие пленки на магнии и его сплавах напрямую влияет на анодные электрохимические процессы.

### 2.1.3 Анодные процессы

Анодные процессы на поверхности Mg являются достаточно сложными и обладают определенными особенностями благодаря не только присутствию поверхностной пленки, но и уникальной электрохимии самого магния.

#### Отрицательный дифференц-эффект

Дифференц-эффект определяется как разность,  $\Delta$ , между скоростью выделения водорода при потенциале свободной коррозии  $V_0$  (значение плотности тока поляризации равно нулю) и скоростью выделения водорода  $V_H$  при потенциале анодной поляризации (или плотности тока):

$$\Delta = V_0 - V_H. \quad (2.27)$$

В случае, когда  $\Delta < 0$ , данное явление называют отрицательным дифференц-эффектом (ОДЭ).

Для многих металлов, например железа, меди, никеля, анодное увеличение прикладываемого потенциала может вызвать увеличение скорости анодного растворения и одновременно уменьшение скорости катодного выделения водорода. Это результат ускорения анодной реакции и замедления катодной при увеличении потенциала поляризации.

Однако для магния скорость выделения водорода в действительности возрастает, когда поляризационный потенциал или плотность тока становятся более положительными на анодных участках [224–227]. На рис. 2.3 показаны скорости выделения водорода на магнии и магниевых сплавах в различных коррозионных средах. Скорость выделения водорода на магнии и его сплавах при анодной поляризации значительно возрастает с увеличением поляризационного напряжения. В действительности ОДЭ – это обычное явление для магниевых сплавов [7,9,198,201,214,228].

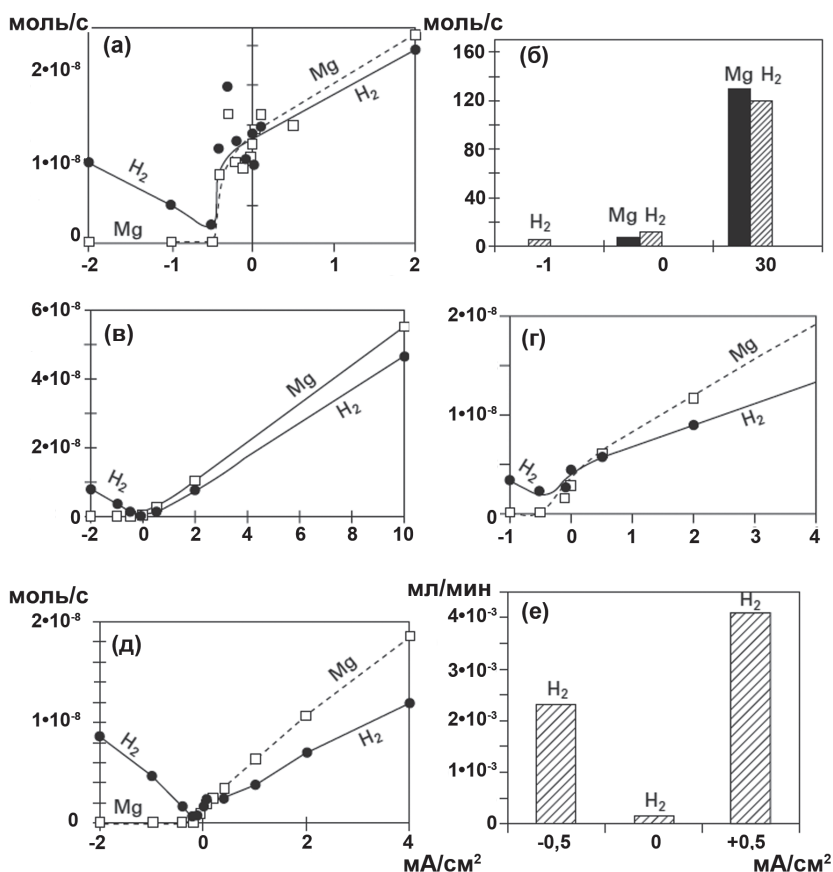


Рис. 2.3. Скорости выделения водорода и растворения магния (вертикальная ось) в 5% растворе NaCl: (а) – Mg в 1 N NaCl (pH = 11); (б) – Mg в 1 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH = 11); (в) – AZ21 (масс. %: 1,2–2 Al; 0,05 Cu; 0,005 Fe; 0,15 Mn; 0,01 Ni; 0,1 Si; 0,4–0,8 Zn; остальное Mg), слиток (фаза матрицы) в 1 N NaCl (pH = 11); (г) – AZ91 (масс. %: 8,1–9,3 Al; 0,02 aCu; 0,02 Fe; 0,13–0,4 Mn; 0,01 Ni; 0,2 Si; 0,4–1 Zn; остальное Mg) в 1 N NaCl (pH = 11); (д) – AZ91 литой под давлением в 1 N NaCl (pH = 11); (е) – MEZ (масс. %: 1,25 Ce; 0,34 Nd; 0,9 Pr; 0,65 La; 0,54 Zn; остальное Mg), полученный литьем в песчаной форме. Горизонтальная ось – плотность прикладываемого тока [9,198,201]

Начало роста скорости выделения водорода с увеличением потенциала на поляризационных кривых точно определено, и можно заметить (рис. 2.3), что необычное поведение водорода фиксируется при катодном потенциале магния и его сплавов в 1 Н или 5% растворе NaCl. На рис. 2.4 начальная точка резкого возрастания скорости выделения водорода соответствует более отрицательному значению потенциала в сравнении с коррозионным потенциалом. Это означает, что ОДЭ наблюдается не только при анодной поляризации, как было указано в определении, но также и при условиях катодного смещения потенциала.

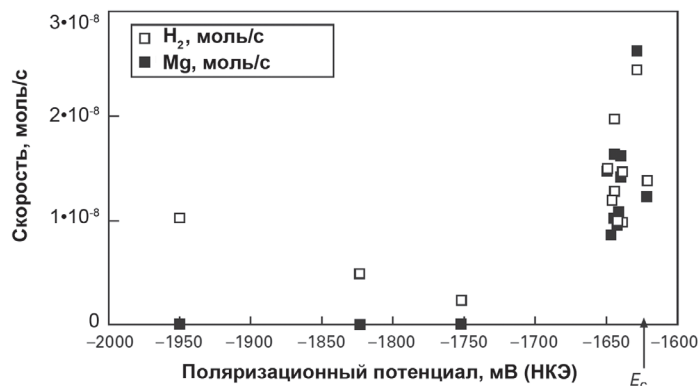


Рис. 2.4. Зависимость скорости выделения водорода и растворения магния при поляризации Mg в 1 Н NaCl ( $pH = 11$ ) [198].  $E_c$  – потенциал коррозии

### Анодное выделение водорода

Отрицательный дифференц-эффект устанавливается при выделении водорода при анодной поляризации. Например, поведение ОДЭ вызвано «странным» процессом выделения водорода при увеличении поляризационного напряжения (см. рис. 2.3). В действительности выделение водорода происходит всегда в ходе анодного растворения магния [229]. Это «странное» выделение водорода определяется как анодное выделение водорода (АВВ) [7] с целью отличить его от обычного катодного выделения водорода (КВВ) в результате реакции при катодной поляризации.

АВВ схематично представлено на рис. 2.5. Скорость АВВ (см. кривую  $H_2^a$  на рис. 2.5) вначале уменьшается, а затем увеличивается при возрастании поляризационного потенциала или плотности тока. Она отличается от нормальной скорости выделения водорода (см. кривую  $H_2^c$  на рис. 2.5) для обыкновенного металла Me. Различное поведение зависимостей скорости выделения водорода от поляризационного напряжения или плотности тока вызвано двумя различными процессами выделения водорода на магнии: нормальным катодным и анодным.

Стоит отметить, что равновесный потенциал для нормального КВВ гораздо более положительный, чем коррозионный потенциал для магния и его сплавов. Даже на анодном участке обычная реакция выделения водорода сильно поляризована в катодную сторону и, вероятнее всего, происходит катодное его выделение. Разумеется, скорость КВВ уменьшается с ростом потенциала. Поэтому на участках с анодным потенциалом КВВ вносит свой вклад в общее выделение водорода, но оно не является причиной ОДЭ.

Описанное выше «странное» поведение АВВ было подтверждено [228] при поляризации магниевых сплавов MEZ в 5% растворе NaCl. Было обнаружено [7,9,228], что во время катодной поляризации сплава MEZ до  $-1,8$  В (НКЭ) выделение водорода наблюдалось

на зернах или на границах зерен. Это происходит за счет обычной электрохимической реакции выделения водорода при условиях катодной поляризации (КВВ) (см. кривую  $H_2^c$  на рис. 2.5). При повышении коррозионного потенциала в ходе поляризации до значения  $-1,4$  В (НКЭ) КВВ с зерен становилось гораздо слабее. Тем временем на другом участке, где протекал коррозионный процесс, наблюдалось интенсивное выделение водорода. Выделение водорода становилось более интенсивным с увеличением анодного потенциала поляризации (см. кривую  $H_2^a$  на рис. 2.5). Выделение водорода на корродирующих участках является следствием АВВ и непосредственно связано с анодным растворением магния в данных областях. Разница между АВВ на коррозионно-активных участках и КВВ представлена на рис. 2.6.

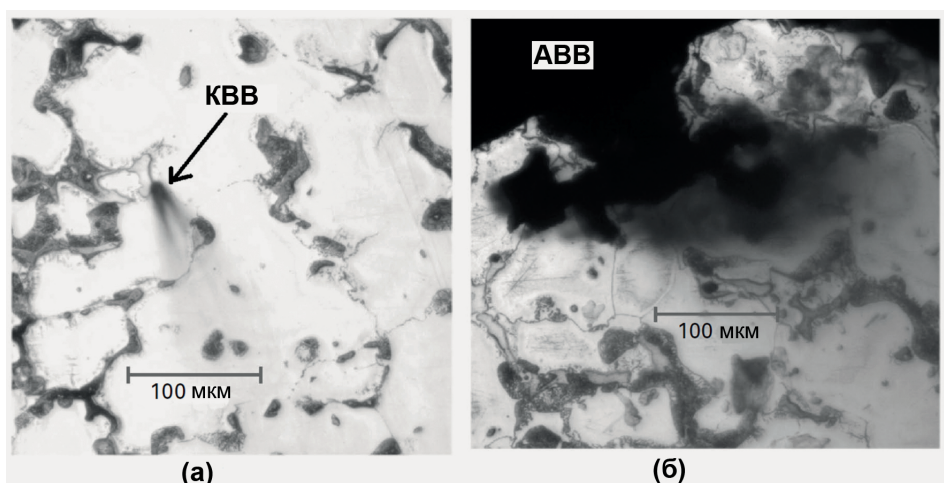
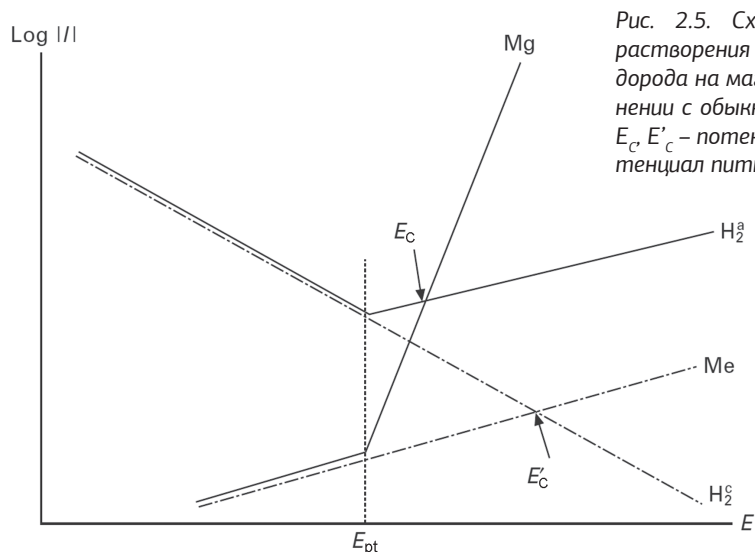


Рис. 2.6. Катодное (а) и анодное (б) выделение водорода на сплаве AZ91 в 5% NaCl [9]

На основе экспериментальных данных предполагается, что общее выделение водорода с поверхности корродирующего магния или его сплавов обусловлено как анодными, так и катодными процессами [7,9]. КВВ происходит в основном на тех участках Mg, где процесс коррозии отсутствует. Анодное растворение сплава напрямую связано с АВВ на коррозионно-активных участках. Анодное растворение и АВВ обуславливают, в свою очередь, поведение магниевых сплавов при анодной поляризации.

**Кажущаяся валентность и эффективность анодного растворения**

При растворении магния и переходе его в ионный вид высвобождаются электроны, отражающиеся в фарадеевском токе,  $i_f$ . Растворение магния может быть связано с фарадеевским током через закон Фарадея:

$$Q_f = i_f t = nFW / Wq, \tag{2.28}$$

где  $Q_f$  – это фарадеевский заряд,  $F$  – константа Фарадея,  $t$  – время растворения,  $W$  – масса растворенного магния,  $Wq$  – молярная масса магния,  $n$  – количество электронов, высвобождаемых в ходе реакции растворения атомов магния.

Если растворение магния – это электрохимическая реакция (2.4), сопровождающаяся двухэлектронным переносом, то  $n = 2$ . Если растворение идет по типу одноэлектронного переноса, то  $n = 1$ . Однако в анодный процесс растворения входит анодное выделение водорода, и если допустить, что АВВ является электрохимическим процессом, то на эту реакцию будет затрачено определенное количество электронов, образующихся в ходе растворения магния, и это приведет к тому, что кажущаяся валентность будет меньше двух. По результатам экспериментов, кажущаяся валентность для магния в различных электролитах находится в промежутке между 1,26 и 1,90 (табл. 2.4) [7,192].

Таблица 2.4

Кажущаяся валентность магния при анодном растворении в различных электролитах [7,192]

Раствор	Прикладываемая плотность тока, нА/см <sup>2</sup>	Потенциал, В (НКЭ)	$n$
0,05 М MgCl <sub>2</sub>	2,5–30	–1,65	1,26
2,3 М MgCl <sub>2</sub>	7,7–160	–1,70	1,26
0,05 М MgBr <sub>2</sub>	4,2–50,5	–1,60	1,30
0,5 М MgBr <sub>2</sub>	12,5–112	–1,65	1,30
0,005 М MgSO <sub>4</sub>	6,2–41	–1,50	1,33
0,05 М MgSO <sub>4</sub>	10–85	–1,55	1,33
0,5 М MgSO <sub>4</sub>	2,5–100	–1,60	1,33–1,37
0,5 М MgSO <sub>4</sub> + 0,05 М K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	2,5–100	–1,50	1,27–1,32
0,5 М KClO <sub>4</sub>	6,4	–1,30	1,64
	10,9	–1,20	1,77
	100	–0,85	1,90
2 М MgSO <sub>4</sub> + 0,5 М K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	> –30	>0,30	1,86

При анодном растворении магния значение кажущейся валентности меньше двух может быть связано с низкой эффективностью тока анодного растворения. Теоретически каждый моль атомов Mg после окисления до  $Mg^{2+}$  дает пару электронов, в результате чего вырабатывается  $2F$  кулонов электричества.

Однако при затрачивании электронов на выделение водорода определяемый электрический заряд вырабатываемого тока в процессе окисления магния будет меньше теоретически ожидаемой величины. Отношение между кажущейся валентностью  $n$  и эффективностью анодного растворения  $\eta$  может быть выражено следующим образом [9]:

$$\eta = (n / 2)100 \%. \quad (2.29)$$

В случае, когда  $n = 2$ ,  $\eta$  – теоретическая величина, означающая, что на растворение магния было потрачено 100 % вырабатываемого тока. Если значение  $n$  меньше 2, например  $n = 1,2$ , тогда  $\eta$  будет равна 60 %, т.е. только часть растворенного магния пошла на выработку фарадеевского тока, остальная часть была задействована в других процессах при анодном растворении.

В работе [230] приведена эффективность анодного растворения магния в различных электролитах (в %): 1 M  $MgCl_2$  – 65; 0,1 M  $LiCl$  – 56; 1 M  $NaBr$  – 59; 1 M  $LiCl$  – 66. Представленные данные указывают на то, что кажущаяся валентность магния является функцией от вида электролита, в котором он находится.

### Комплексная модель анодного растворения

«Странное» поведение магния при анодной поляризации (отрицательный дифференциальный эффект, меньшие значения кажущейся валентности, низкая эффективность анодного растворения, низкое сопротивление анодной поляризации и инертность) напрямую связано с процессом анодного выделения водорода, который, в свою очередь, зависит от зарождения локальной коррозии, или «питтинга». Комплексная модель анодного растворения может быть использована для понимания поведения Mg и его сплавов.

С позиции обычного анодного растворения общий вид анодного растворения магния в водных растворах может быть представлен в виде реакции (2.4).

Детальный процесс анодного растворения Mg включает в себя промежуточные этапы. Хорошо известно, что одноэлектронный перенос осуществляется гораздо легче, чем двухэлектронный в ходе электрохимической реакции. Реакция (2.4), вероятнее всего, реализуется через промежуточный шаг, включающий ионы одновалентного магния  $Mg^+$  (реакция (2.6)).

$Mg^+$  не является стабильным и мгновенно переходит в более стабильную ионную форму  $Mg^{2+}$  посредством следующих трех возможных механизмов.

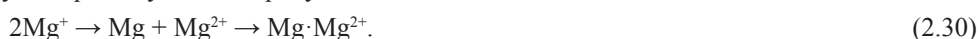
#### *Дальнейшее анодное окисление*

Согласно данному механизму промежуточный ион  $Mg^+$  окисляется до  $Mg^{2+}$  по анодной электрохимической реакции (2.8).

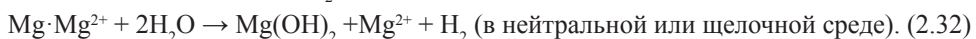
Этот процесс может мгновенно проходить на поверхности магния. Общее уравнение реакции растворения магния представлено в виде реакции (2.4). Это обычный анодный процесс растворения.

#### *Реакция диспропорционирования*

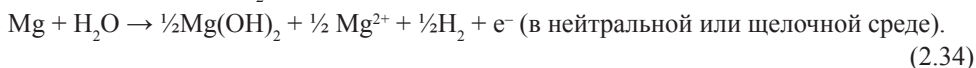
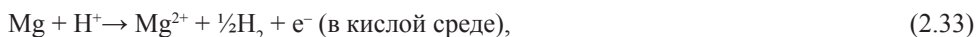
По данной реакции в силу высокой нестабильности в растворе  $Mg^+$  может переходить в другой промежуточный продукт:



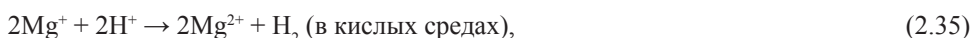
Образующийся  $Mg \cdot Mg^{2+}$  может находиться в виде мелких частиц на поверхности Mg, которые активно реагируют с водой:



Общее уравнение анодного растворения:



*Направленная гидратация*



Общее уравнение анодного растворения:



Вышеуказанные реакции анодного растворения (2.4, 2.6, 2.8, 2.30–2.38) могут проходить преимущественно на поверхности чистого магния, без оксидной пленки. На поверхности магния с пленкой ион  $Mg^+$  существовать не будет, поэтому данными процессами можно пренебречь.

На рис. 2.7 представлена схема, обобщающая вышеупомянутые реакции растворения.

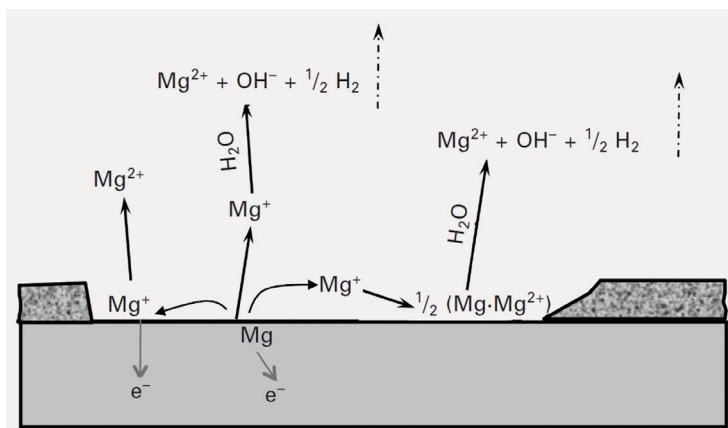
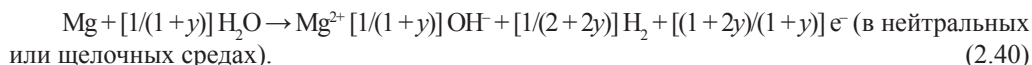
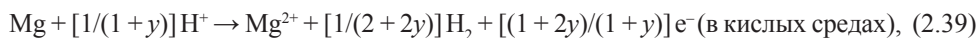


Рис. 2.7. Схема анодного растворения магния или фазы матрицы для магниевого сплава [9]

Суммарная реакция анодного растворения

Стоит отметить, что, в отличие от других анодных реакций, реакции гидратации и диспропорционирования обе приводят к выделению  $H_2$  и поэтому могут быть объединены в одну группу. В действительности эти два механизма имеют общее суммарное уравнение реакции анодного растворения (см. реакции (2.33, 2.34, 2.37, 2.38).

Если отношение других анодных реакций к реакциям, сопровождающимся выделением водорода (диспропорционирования и гидратации), выразить через  $y$ , тогда суммарную реакцию анодного растворения магния можно представить как [9]:



После того как суммарное уравнение анодного растворения магния вывел Song в 2006 г. [9], похожий процесс растворения магния был представлен в [231], в нем вместо параметра  $y$  использовался другой параметр,  $k$ . Тем не менее суммарная реакция анодного окисления стала называться Song's уравнением.

### 2.1.4 Катодные процессы

Восстановление кислорода и выделение водорода – два стандартных катодных процесса для обыкновенного корродирующего металла в водных растворах. Считается, что в нейтральных или щелочных растворах восстановление кислорода играет более важную роль, чем выделение водорода. Однако это не относится к магнию и его сплавам.

#### Вклад восстановления кислорода

Равновесный потенциал магния гораздо более отрицательный, чем потенциал выделения водорода, поэтому потенциал выделения водорода на магнии сильно смещен в катодную сторону. Выделение водорода всегда преобладает при катодном процессе в водной среде. Безусловно, в нейтральных или основных растворах восстановление кислорода может происходить, однако концентрация растворенного кислорода ограничена процессами его диффузии в растворе, скорость которых существенно ниже скорости реакции выделения водорода на магнии. Принято [7,9,204,232], что для коррозии магния растворенный кислород не играет важной роли, а выделение водорода является главным катодным процессом. Электрохимические эксперименты [233] также свидетельствуют о том, что скорость реакции магниевых электродов не влияет на импедансный спектр, следовательно, диффузия кислорода не существенна для катодных процессов на магнии. Поэтому на практике процессом восстановления кислорода можно пренебречь, а как единственно важный катодный процесс рассматривать выделение водорода. Тем не менее в данной книге учитывается вклад восстановления кислорода в общий катодный процесс при коррозии магния и его сплавов.

#### Возможные катодные реакции

Здесь детально представлены несколько возможных катодных процессов выделения водорода на поверхности магния и его сплавов.

*Обыкновенное катодное выделение водорода (I).* Согласно данному механизму выделение водорода на магнии происходит так же, как и на поверхности других металлов: первоначально протон из раствора адсорбируется на поверхности магния и превращается в промежуточный адсорбированный атом водорода  $\text{H}_{\text{ad}}$ :

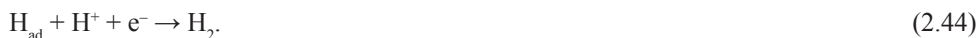


Промежуточные адсорбированные атомы водорода объединяются и образуют молекулу водорода или газообразный  $\text{H}_2$  по двум возможным механизмам:





или



Суммарная катодная реакция выглядит следующим образом:



В теории данная реакция может продолжаться, пока потенциал электрода будет отрицательным. На практике водород, выделяющийся при перенапряжении, может существенно повлиять на значение скорости выделения водорода. Несмотря на то что в настоящее время нет точных данных по регистрации водорода, выделяющегося при перенапряжении на магнии, иногда предполагают, что данная величина имеет большое значение [8]. Тем не менее, согласно данному механизму, выделение водорода может происходить при потенциале гораздо более положительном, чем коррозионный потенциал магния.

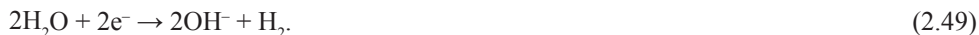
*Выделение водорода при катализе промежуточным  $\text{Mg}^+$  (II).* Ионы  $\text{Mg}^+$  могут участвовать в катодном процессе. Первоначально  $\text{Mg}^{2+}$  восстанавливается до  $\text{Mg}^+$  на поверхности магния:



Далее  $\text{Mg}^+$  реагирует с водой с образованием водорода, при этом окисляясь обратно до  $\text{Mg}^{2+}$ :



Суммарная катодная реакция:



В результате данного процесса  $\text{Mg}^+$  не образуется. Равновесный потенциал реакции (2.47) равен  $-2,067$  В (см. реакцию (2.8)), он гораздо более отрицательный в сравнении со стандартным потенциалом выделения водорода и с коррозионным потенциалом магния и его сплавов. Следовательно, промежуточный  $\text{Mg}^+$ , вероятнее всего, действует, только когда магниевый электрод сильно катодно поляризован и растворенный  $\text{Mg}^{2+}$  присутствует в растворе.

В теории помимо реакции (2.47) может существовать другая катодная реакция на магниевом электроде, с участием  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , приводящая к образованию  $\text{Mg}^+$ :



Равновесный потенциал реакции (2.50) гораздо более положительный, чем реакций (2.47 и 2.51) (см. реакции (2.8–2.10)). Поэтому реакция (2.50) более вероятна. Однако в кислых растворах, в которых  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с трудом может образовываться, скорость реакции (2.50) не может быть высокой из-за небольшого количества  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Реакция (2.51) может быть только в случае сильной катодной поляризации магния до потенциала более отрицательного, чем потенциал реакции (2.47). Тем не менее реакции (2.50) и (2.51) не могут долгое время протекать на поверхности магния, так как они завершатся сразу после полного расхода  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Таким образом, только реакция (2.47) может быть реальным катодным процессом на поверхности магния.

*Выделение водорода при катализе промежуточным  $\text{MgH}_2$  (III).* Согласно процессу с участием катализатора  $\text{MgH}_2$  (механизм, близкий к механизму при катализе  $\text{Mg}^+$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  или пленка  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  восстанавливаются совместно с протонами на поверхности магния с образованием  $\text{MgH}_2$ :



или



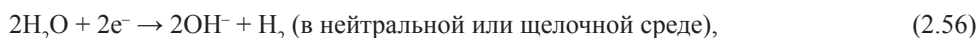
Образованный  $\text{MgH}_2$  может впоследствии быть частично окислен в растворе, содержащем окисляющие реагенты, до газообразного водорода и  $\text{Mg}^{2+}$ :



Следовательно, суммарная катодная реакция может быть представлена как



Реакция (2.55) эквивалентна реакциям выделения водорода:



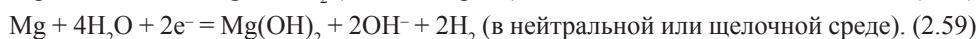
По этому механизму образование  $\text{MgH}_2$  не происходит.

Катодные реакции (2.52) и (2.53) могут проходить при потенциалах ( $E^0 = -1,114$  В и  $E^0 = -1,256$  В соответственно) существенно более положительных, чем для реакции (2.47). В случае, когда потенциал при катодной поляризации не сильно отрицательный, КВВ в дополнение к обыкновенному механизму может сопровождаться выделением водорода по механизму с катализом  $\text{MgH}_2$ . Однако в реакциях (2.52) и (2.53) участвуют четыре электрона, поэтому вероятность прохождения таких реакций на практике очень низкая.

*Возможное внедрение водорода и процессы образования  $\text{MgH}_2$  (IV).* Помимо катодных процессов и механизмов, указанных ранее, возможны и другие катодные реакции. Например, реакции (2.13–2.15) и (2.17–2.19) в катодном направлении могут привести к образованию  $\text{MgH}_2$  и далее, при взаимодействии с водой, к катодному выделению водорода. Однако реакциям (2.13, 2.15, 2.17) необходим газообразный водород, который образуется по реакции (2.25). Если реакция (2.25) будет проходить совместно с данными реакциями, то в действительности будут протекать процессы (2.12, 2.14, 2.16). Реакции (2.12) и (2.16) входят в механизм II и III. Реакциям (2.14) и (2.18) необходим  $\text{Mg}^+$  или  $\text{Mg}(\text{OH})$ , образующиеся по реакциям (2.8–2.11). Реакции (2.10) и (2.11) при определенных условиях эквивалентны реакциям (2.8) и (2.9), они рассматривались ранее (процессы с промежуточным  $\text{MgH}_2$  и  $\text{Mg}^+$ ). Следовательно, только реакции (2.19, 2.20) являются уникальными и их следует обсудить. Данные реакции имеют относительно положительный равновесный потенциал  $E_0 = +0,177$  В.

Гидрид магния, образованный на поверхности Mg, нестабилен при контакте с водой, значит, он может реагировать с водой и разлагаться на  $\text{H}_2$  и  $\text{Mg}^{2+}$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  в соответствии с уравнениями (2.23) (в кислой среде) и (2.24) (в нейтральной или щелочной среде).

Следовательно, суммарная катодная реакция будет



На основе этих реакций можно предположить, что магний растворяется или переходит в  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  при катодном процессе и что скорость «катодного растворения» магния будет возрастать при более отрицательном значении потенциала, но это противоречит экспериментальным наблюдениям. Было установлено, что когда поляризационный потенциал отрицательнее определенного значения, то процессы растворения магния прекращаются [198]. Представленная на рис. 2.4 зависимость свидетельствует о том, что при потенциале ниже  $-1,7$  В (НКЭ) растворение магния практически прекращается, в то время как ско-

рость выделения водорода возрастает. Поэтому катодные процессы с участием электрохимически образованного  $\text{MgH}_2$  на поверхности магния можно исключить.

Еще одно подтверждение того, что формирование гидрида магния необязательно происходит в результате электрохимических реакций (2.19) или (2.20) на поверхности магния, следующее. На поверхности магния возможен процесс адсорбции атомов водорода, процесс их накопления. Обыкновенный процесс выделения водорода должен входить в вышеупомянутые реакции, т.е.  $\text{H}^+$  или  $\text{H}_2\text{O}$  должны быть восстановлены до  $\text{H}_{\text{ad}}$  на поверхности магния согласно реакциям (2.41) или (2.42).

Помимо объединения адсорбированных атомов водорода  $\text{H}_{\text{ad}}$  и образования газообразного  $\text{H}_2$ , согласно процессу обыкновенного выделения водорода, атомы водорода  $\text{H}_{\text{ad}}$  на поверхности магния также могут реагировать с магнием с образованием  $\text{MgH}_2$  на поверхности или диффундировать в матрицу магния (растворяться в  $\text{Mg}$  в виде  $\text{H}_{\text{Mg}}$ ) с последующим переходом в  $\text{MgH}_2$ :



или

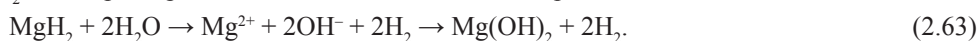


На практике диффузия  $\text{H}_{\text{Mg}}$  в  $\text{Mg}$  может происходить гораздо быстрее теоретических расчетов, поскольку даже в чистом магнии существует большое количество дефектов (таких как дислокации и границы зерен), которые могут служить местами для быстрой диффузии водорода [234–240].

Финальным продуктом катодного процесса является  $\text{MgH}_2$  (согласно уравнению (2.19)).

Следует отметить, что молекулы водорода, образующиеся в процессе обыкновенного процесса катодного выделения водорода, не могут попасть в матрицу магния, поскольку их разложение на атомы требует больше энергии. Участием газообразного водорода в процессе образования  $\text{MgH}_2$  на поверхности магния можно пренебречь.

Образованный  $\text{MgH}_2$  может оставаться внутри магния, поэтому его реакция с водой будет несущественна. Однако на поверхности магния сформированный согласно (2.19)  $\text{MgH}_2$  может реагировать с водой с выделением водорода:



В этом случае суммарная катодная реакция данного механизма станет (2.58) или (2.59).

Данный анализ свидетельствует о том, что  $\text{MgH}_2$  в основном остается внутри магния, а не на поверхности в контакте с водой. Следовательно, можно предположить, что  $\text{MgH}_2$  согласно данному механизму образуется по реакциям (2.61) и (2.62) путем внедрения  $\text{H}_{\text{ad}}$  в матрицу магния, а не благодаря простому объединению  $2\text{H}_{\text{ad}}$  на поверхности магния по уравнению (2.60). Данный механизм отличается от механизма при катализе промежуточным  $\text{MgH}_2$ , согласно которому  $\text{MgH}_2$  является единственным промежуточным продуктом на поверхности магния.

Внедрение водорода и образование  $\text{MgH}_2$  в магнии происходит относительно медленно в сравнении с обычными процессами выделения водорода при катализе промежуточными  $\text{Mg}^+$  и  $\text{MgH}_2$ . Обычно такие катодные процессы, как внедрение водорода и формирование  $\text{MgH}_2$ , не учитывают. Однако в случае растрескивания магния с участием водорода данные процессы могут быть существенными [234–240].

Возможные катодные процессы на магнии, обсуждаемые выше, показаны на схеме (рис. 2.8). Стоит отметить, что различные механизмы действуют при разных условиях и на практике может преобладать только один механизм.

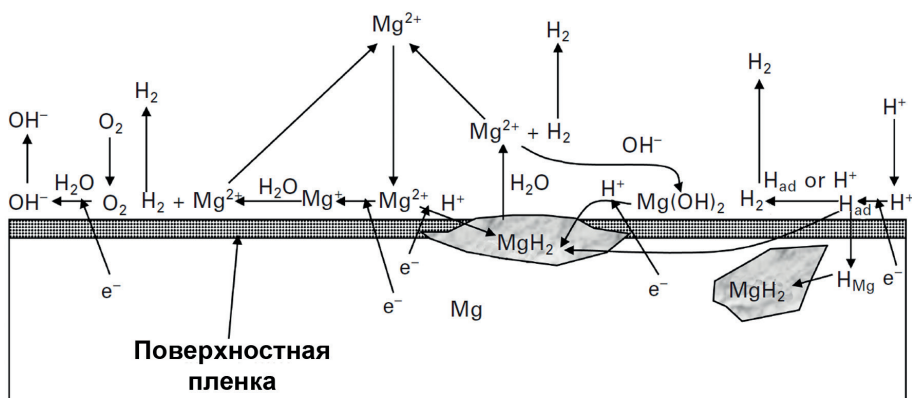


Рис. 2.8. Схема, иллюстрирующая катодные реакции на магнии [9]

Как уже сказано, внедрение водорода и формирование  $MgH_2$  не являются значимыми катодными процессами и обычно не рассматриваются при коррозии Mg. Другие три механизма могут привести к одной и той же катодной реакции выделения водорода по реакции (2.45) или (2.46).

Теоретически все три механизма катодного выделения водорода, т.е. обыкновенное выделение  $H_2$ , при катализе  $Mg^+$  и при катализе  $MgH_2$ , имеют одинаковую суммарную реакцию, что соотносится с тафелевским поведением поляризационной кривой. Однако, поскольку при двух последних механизмах равновесный потенциал гораздо более отрицательный, чем потенциал реакции обыкновенного выделения водорода, а также потому, что 4-электронные реакции (2.52) и (2.53) происходят значительно реже, преобладание этих механизмов над другими катодными процессами маловероятно. Поэтому наиболее вероятной реакцией, осуществляемой на практике, будет реакция, протекающая по механизму обыкновенного выделения водорода.

## 2.1.5 Механизм и характеристика процессов коррозии

### Влияние легирующих элементов на коррозионные свойства магниевых сплавов

Как известно, главными недостатками, ограничивающими широкое практическое использование магниевых сплавов, являются их низкие износостойкость и сопротивляемость коррозии [27,102,241,242]. Некоторые из вышеперечисленных проблем удастся решить добавлением различных легирующих элементов, каждый из которых оказывает определенное воздействие на конечный продукт [243].

При выборе легирующих элементов прежде всего учитывают их действие на механические свойства магния, но наряду с этим следует принимать во внимание влияние их на коррозионные характеристики сплавов. На рис. 2.9 представлена схема, составленная по результатам обобщения литературных данных [3,9,243].

По способу производства полуфабрикатов и изделий магниевые сплавы разделяют на две основные группы: деформируемые – МА и литейные – МЛ. Деформируемые сплавы используют для производства полуфабрикатов различными методами обработки давлением, а литейные – для получения деталей методами фасонного литья.



Рис. 2.9. Влияние легирующих элементов на свойства магниевых сплавов

Введение в деформируемые магниевые сплавы церия, помимо улучшения антикоррозионных свойств, повышает предел текучести, остаточное удлинение и обрабатываемость в холодном состоянии. Сплавы с набором таких свойств применяют для изготовления несильно нагруженных деталей, способных работать в коррозионно-активной среде непродолжительное время. Примером могут служить детали арматуры бензо- и маслосистем.

Механические свойства магниевых сплавов при температуре 20–25 °С улучшают с помощью легирования алюминием, цинком и цирконием, при повышенной температуре – добавкой церия, неодима и, особенно, тория. Цирконий и церий оказывают модифицирующее действие на структуру сплавов магния. Особенно эффективен цирконий: добавка 0,5–0,7 % Zr уменьшает размер зерна в 80–100 раз. Сплавы, легированные иттрием, по механическим характеристикам значительно превосходят широко распространенные серийные магниевые сплавы, что позволяет использовать их для изготовления массивных изделий с повышенными требованиями по трещиностойкости.

Легирование магния еще более легким металлом литием приводит к значительному уменьшению плотности сплава (до 1,35–1,60 г/см<sup>3</sup>) и увеличению удельных характеристик механических свойств. Модуль упругости и предел текучести на сжатие у таких сплавов выше, чем у большинства сплавов, не содержащих лития, жесткость конструкций – выше жесткости конструкций из других материалов, включая сталь и титан [243,244].

Редкоземельные элементы улучшают механические свойства магниевых сплавов [243,245,246]. Марганец и никель в сплавах магния, содержащих редкоземельные металлы, существенно повышают их сопротивление ползучести, длительную прочность и, в меньшей степени, временное сопротивление разрыву. Однако никель оказывает довольно негативное воздействие на коррозионную стойкость сплавов, которое возможно уменьшить посредством добавления в сплавы циркония. Легирование сплавов марганцем и цирконием также уменьшает вредное влияние примесей железа.

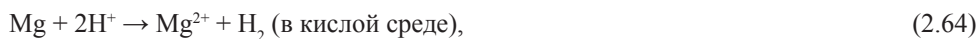
Однако избавиться от главных недостатков магниевых сплавов (плохой коррозионной стойкости и низкого сопротивления износу) путем легирующих добавок зачастую не удается. Оптимизированию механических свойств в определенной степени служит термическая обработка сплавов. Повысить же сопротивляемость коррозии магниевых сплавов

возможно только с применением специальных покрытий, примеры которых обсуждаются в следующих разделах.

На основе электрохимических процессов с участием магния, приведенных выше, далее будут рассмотрены механизм и характеристика процессов коррозии Mg и его сплавов.

### **Свободная коррозия магния**

Самокоррозия в своей основе является анодным процессом растворения при скорости, равной скорости параллельно протекающего катодного процесса на электроде. В условиях устойчивого состояния самокоррозии все электроны, высвобождаемые при анодной реакции, расходуются на катодную реакцию на электроде. Для магния суммарный катодный процесс соответствует реакции (2.45) или (2.46), а суммарный анодный процесс – реакции (2.39) или (2.40) соответственно. Когда данные реакции идут параллельно, имеют одинаковую скорость, суммарный коррозионный процесс на магнии может быть представлен как



Анодные и катодные реакции при самокоррозии магния детально представлены на рис. 2.10. Анодные реакции происходят в основном в областях без поверхностной пленки, в то время как на участках с пленкой такие процессы маловероятны. Катодные реакции с выделением водорода в качестве основного процесса могут протекать как на пассивных участках, покрытых оксидным слоем, так и на областях без пленки, но скорость процесса будет гораздо выше на участке без поверхностной пленки.

Механизм коррозии магния, указанный выше, применим как к чистому магнию, так и к фазе матрицы  $\alpha$ -Mg (единственная фаза сплава магния) магниевых сплавов. Фаза матрицы имеет такую же кристаллическую структуру, как и Mg, и схожее электрохимическое поведение. Присутствующие в фазе матрицы легирующие элементы могут изменить скорости реакций или этапы развития процесса коррозии, но механизм коррозии при этом не меняется. Поскольку матрица магния является основной фазой Mg сплава и коррозия на поверхности сплава магния протекает преимущественно по данной фазе, то процесс коррозии и поведение фазы матрицы в наибольшей степени будут отражать процесс коррозии сплава Mg. Другие фазы сплава в основном играют роль гальванопар или барьера, ускоряя или замедляя процесс коррозии. Установление влияния действия гальванопар на коррозию матрицы необходимо для лучшего понимания механизма коррозии. Поэтому на рис. 2.10 представлен механизм коррозии фазы матрицы магния.

### **Коррозионная деградация сплавов магния**

Гальваническая коррозия может протекать на поверхности сплава, если в сплаве присутствуют микроаноды и катоды. Магниевые сплавы неоднородны по своему составу, микроструктуре и даже расположению кристаллов. Данные различия могут обусловить различную электрохимическую активность участков поверхности сплава за счет образования гальванопар на микроуровне.

Процессы коррозии на поверхности сплава магния обусловлены протеканием анодных и катодных реакций, указанных выше. Активность данных реакций может изменяться от области к области, от зерна к зерну, от фазы к фазе. Матрица магния с низким содержанием легирующих элементов всегда является микроанодом и в большей степени подвержена коррозионному разрушению [21,247]. Различные компоненты, включая примеси, интерметаллиды, вторичные фазы и фазу матрицы с высоким содержанием твердых

растворенных веществ, могут играть роль микрокатодов. Даже в магниевом сплаве с одной единственной фазой (т. е. фазой матрицы Mg) различные участки, области и зерна могут являться микрогальванопарами. На рис. 2.11 схематично представлены обобщенные микрогальванические процессы, происходящие при коррозии сплава магния. Различные микрогальваночасти управляют коррозионным поведением Mg-сплава.

Влияние различных компонентов сплава на коррозионную деградацию представлено ниже.

**Концентрация твердого раствора**

Твердые растворы – одни из составляющих сплава, однородные твердые вещества, состоящие из нескольких компонентов, концентрация которых может быть изменена без нарушения однородности. Твердые растворы бывают кристаллическими и аморфными.

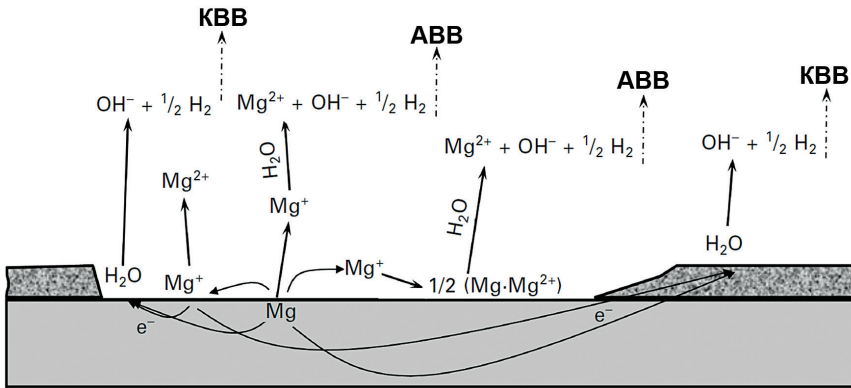


Рис. 2.10. Схема, отражающая катодные и анодные реакции, участвующие в процессе самокоррозии магния [9]. КВВ и АВВ – катодное и анодное выделение водорода соответственно

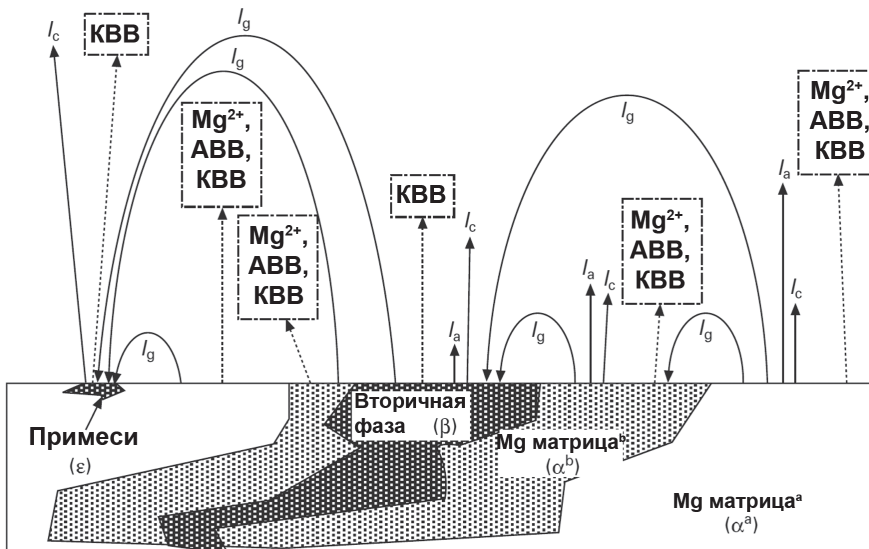


Рис. 2.11. Модель коррозии магниевого сплава с различными микрогальваночастиками [9]. Электрический ток, возникающий: между гальванопарами ( $I_g$ ), на катодных ( $I_c$ ) и анодных участках ( $I_a$ )

Металлические твердые растворы представляют собой сплавы, однофазные в твердом состоянии, в которых один из компонентов (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого (или других) компонента располагаются в решетке этого компонента, изменяя ее размеры (периоды решетки).

В магниевом сплаве фаза матрицы является главным компонентом и всегда корродирует в первую очередь. Растворы, присутствующие в матрице, оказывают сильное влияние на ее коррозионное поведение. Например, Al-содержащая матрица Mg с возрастанием концентрации Al может становиться более инертной [214,228,248], что приводит к уменьшению скорости коррозии Mg–Al-матрицы. Содержание алюминия в твердом растворе может варьировать от 1,5 % в центре зерна до 12 % у границы зерна, рядом с  $\beta$ -фазой [9,249]. Изменение концентрации твердого раствора может привести к изменению коррозионного потенциала и активности пары катод/анод, что, в свою очередь, вызовет образование микрогальванопар внутри зерна и приведет к коррозионному разрушению центра зерна (рис. 2.12) [250].

Другой тип коррозионного разрушения за счет гальванического эффекта характерен для группы сплавов магния, содержащих Zr в качестве одной из основных легирующих добавок (сплав ZE41, масс. %: 3,5–5,0 Zn; 0,4–1,0 Zr; остальное – магний). Концентрация циркония максимальна в центре зерна, поэтому сплав менее коррозионно-устойчив по границе зерна (рис. 2.13).

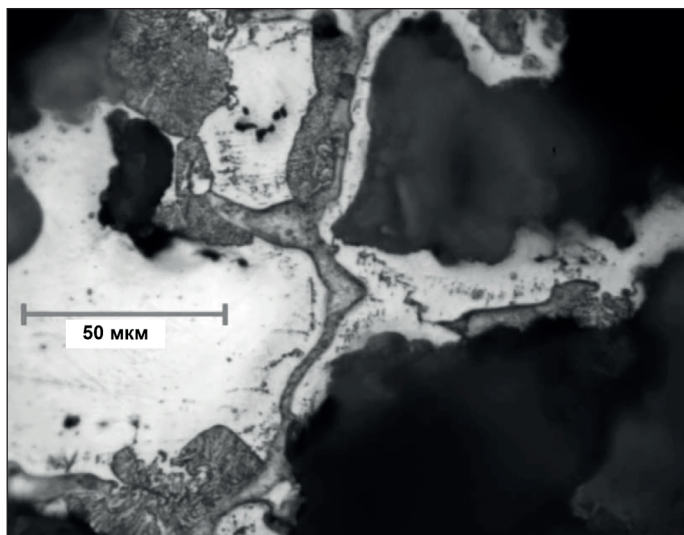


Рис. 2.12. Морфология коррозионного процесса для сплава AZ91E после 4 ч выдержки в 5% растворе NaCl [9]

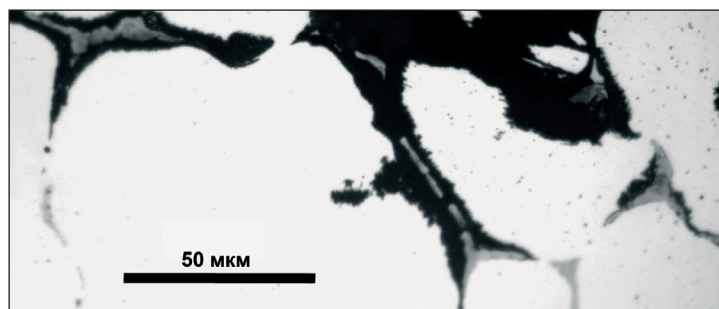


Рис. 2.13. Поперечный шлиф сплава ZE41 после 75 ч выдержки в 5% растворе NaCl [9]



### Вторичные фазы

Вторичные фазы, интерметаллиды – химические соединения двух или более металлов. Свойства и кристаллическая решетка таких соединений резко отличаются от свойств и кристаллической решетки образующих исходных компонентов.

Практически все интерметаллические фазы магния в промышленных магниевых сплавах имеют более положительный потенциал и являются более устойчивыми в сравнении с магниевой матрицей [21,214,247,248,251]. Данные фазы могут играть роль микрогальванических катодов, способных либо ускорить коррозию матрицы, либо послужить коррозионным барьером, замедляя или ограничивая коррозионное развитие в сплаве магния [252,253]. Следовательно, вторичные фазы могут играть двойную роль при коррозии магниевых сплавов [21,228,247,248] (рис. 2.14).

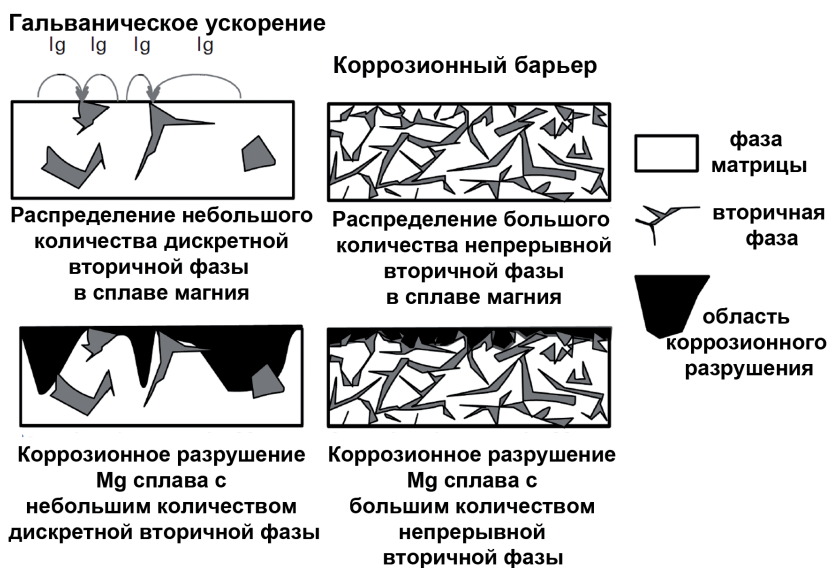


Рис. 2.14. Модель, иллюстрирующая двойную роль вторичных фаз в сплаве магния в ходе коррозионного процесса [9]

Например,  $\beta$ -фаза в сплаве AZ может служить либо коррозионным барьером, замедляющим коррозию, либо гальваническим катодом, ускоряющим коррозионный процесс, в зависимости от количества и характера распределения вторичной фазы в сплаве. Хорошо распределенная в сплаве и непрерывная  $\beta$ -фаза эффективна в остановке развития коррозии, в то время как даже небольшое количество дискретно расположенной  $\beta$ -фазы ускоряет коррозию.

Для магниевых сплавов, не содержащих алюминий, коррозионный процесс, вероятнее всего, происходит по границе области, прилегающей к вторичной фазе, коррозионное разрушение наблюдается по границе зерна [251,254]. В настоящее время данная модель двойной роли вторичной фазы широко используется для объяснения процесса коррозии многих магниевых сплавов в различных условиях окружающей среды.

### 2.1.6 Локальная коррозионная активность сплавов магния

Высокая электрохимическая активность сплавов магния ограничивает область их применения [21,255]. Известным научным подходом к созданию защиты деталей от коррозионной деградации Mg сплавов является создание на их поверхности барьерного слоя, препятствующего проникновению агрессивной среды к подложке. Вместе с тем эффективного способа решения указанной проблемы пока не найдено. Ведутся работы, направленные на установление механизма и кинетики процесса коррозии в различных условиях [256]. Решение данной задачи имеет первостепенное значение для разработки способов формирования защитных антикоррозионных покрытий на сплавах магния. Большой вклад в получение необходимой информации в этом направлении вносят локальные сканирующие электрохимические методы. Современная приборная база позволяет проводить исследования электрохимической активности материала на микроуровне с выявлением механизма коррозии. Установлено [131], что коррозионные процессы, протекающие на границе электрод/электролит, гетерогенны, что обусловлено составом и микроструктурой поверхности исследуемых систем. Тем не менее в научной литературе не часто встречаются работы, использующие локальные сканирующие электрохимические методы для изучения коррозионных процессов.

В настоящей главе представлены и обобщены экспериментальные данные по исследованию коррозионных процессов конструкционных деформируемых магниевых сплавов, относящихся к двум системам: Mg–Mn–Ce (сплав МА8, ГОСТ 14957-76) и Mg–Zn–Zr–Y (сплав ВМД10, ГОСТ 56031-2014) [257] (табл. 2.5).

Для стандартизации поверхности все образцы были предварительно механически отшлифованы наждачной бумагой с уменьшением зернистости абразивного материала (SiC) до 15 мкм и затем отполированы на притирочных пленках из оксида алюминия (Thorlabs Inc., США) с размером зерна до 3 мкм. В качестве смазывающего вещества на этапе полировки использован этанол. После полировки образцы были промыты деионизированной водой, обезжирены этанолом и высушены на воздухе.

Специфика результатов данного исследования заключается в установлении кинетики и механизма процесса коррозии, протекающего на поверхности магниевых сплавов, локальными сканирующими электрохимическими методами в сочетании с традиционными методами оценки поведения материала в агрессивной среде.

#### Сплав системы Mg–Mn–Ce

Для установления влияния гетерогенности состава сплава на его коррозионные свойства использована пластина из сплава магния МА8 (система Mg–Mn–Ce), запрессованная в эпоксидную смолу. Исследуемая площадь поверхности составляла  $6,0 \times 1,4$  мм. В качестве коррозионно-активной среды служил 0,3 мМ (0,002 %) раствор NaCl ( $\sigma = 150$  мкСм/см). Сканирование об-

Таблица 2.5  
Концентрация элементов (масс.%) в составе сплавов МА8, ВМД10

Элемент	МА8	ВМД10
Y	–	6,80–7,40
Mn	1,5–2,5	–
Cd	–	0,75
Zr	–	0,40–0,45
Ce	0,15–0,35	–
Zn	0,3	0,80
Si	0,1	0,04
Al	0,1	0,04
Cu	0,05	0,03
Fe	0,05	0,06
Ni	0,007	0,005
Be	0,002	0,002
Mg	96,50–97,70	90,40–91,10

*Примечание.* Состав исследуемых образцов установлен с использованием оптической эмиссионной спектроскопии (PDA-MF Plus, Shimadzu, Япония).

ласти осуществлялось в течение 76 ч на установке М370 (PAR, США) согласно методике, представленной в разделе 1.2, при катодной поляризации образца: сила тока между рабочим электродом (исследуемым образцом) и противозлектродом (платиновая проволока) составляла 1 мкА.

Коррозионный процесс сплава МА8 в растворе NaCl активируется спустя 4 ч выдержки, на что указывает эволюция гетерогенного распределения локального потенциала, представленная изменением интенсивности цветовых комбинаций на SVET-карте (рис. 2.15а). После 16 ч процесс коррозии интенсифицируется, неоднородность распределения потенциала по поверхности сплава МА8 усиливается и приобретает более выраженный характер (рис. 2.15б). Наблюдается локализация катодных областей – красных зон на поверхности с более высоким значением потенциала. Увеличение времени выдержки сплава до 32–37 ч усиливает локализацию катодных зон (рис. 2.15 в, г). Дальнейшая выдержка образца в агрессивной хлоридсодержащей среде приводит к сужению площади анодной зоны (синий цвет с меньшим значением потенциала) (рис. 2.15 д, е). После 49–60 ч выдержки образца отмечаются процессы частичной пассивации сплава магния за счет образования пленки  $MgO/Mg(OH)_2$ . Тем не менее распределение потенциала по поверхности указывает на то, что анодная область, непосредственно прилегающая к катодным участкам, по-прежнему является активной.

Формирование и эволюция во времени размера и формы областей электрохимической гетерогенности, а также перемещение данных участков по поверхности вызвано наличием в сплаве легирующих добавок и образующихся в микроструктуре сплава интерметаллических включений и вторичных фаз, обладающих более высоким потенциалом по отношению к чистому магнию. В частности, коррозионное поведение исследуемого сплава МА8 обусловлено влиянием легирующего элемента церия и примесей Fe, Cu, Ni (табл. 2.5). Установлено, что легирование церием приводит к формированию таких интерметаллидных фаз, как  $Mg_9Ce$  [131,258] и  $Mg_{12}Ce$  [259]. Ce также находится в раство-

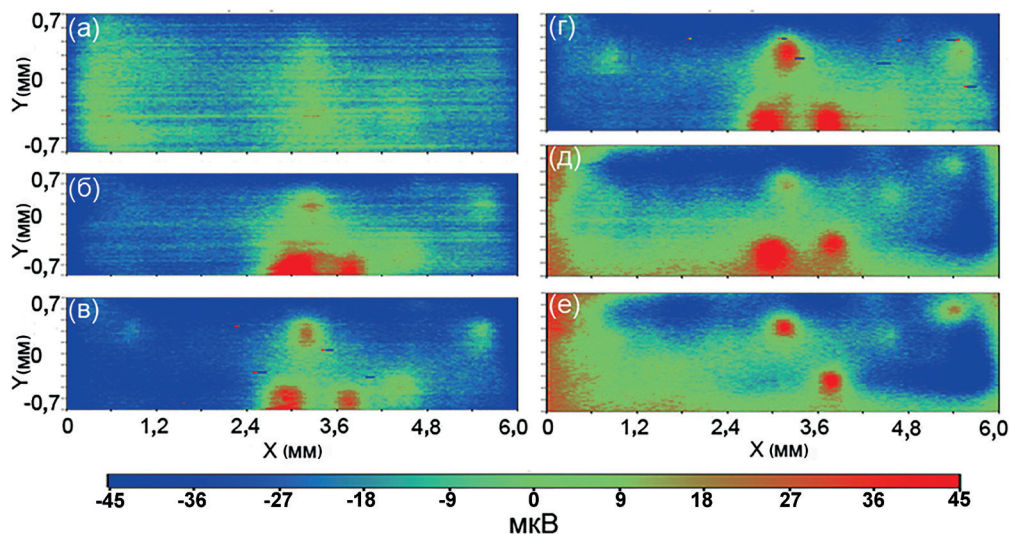


Рис. 2.15. SVET-карты, отражающие эволюцию распределения локального потенциала по поверхности сплава магния МА8, в процессе выдержки образца в 0,3 М растворе NaCl в течение: 4 ч (а), 16 (б), 32 (в), 37 (г), 49 (д), 60 ч (е)

ренном состоянии в  $\alpha$ -матрице магния. Присутствие железа в качестве примеси увеличивает скорость коррозии магниевых сплавов по сравнению с чистым магнием [260,261]. Добавление Mn в качестве легирующего элемента разработчиками сплава направлено на снижение электрохимической активности материала за счет связывания примесей Fe, Ni, Co в интерметаллиды и уменьшения их высокого катодного потенциала и, соответственно, снижения их влияния на скорость коррозии. Например, марганец образует такие фазы с железом, как  $\alpha$ -Fe(Mn),  $\beta$ -Mn(Fe), которые препятствуют деполяризации микроскопических катодов (примесей) [262].

Таким образом, гетерогенность состава магниевых сплавов обуславливает неоднородность распределения потенциала по поверхности материала, возникновение локальных гальванопар, ответственных за высокую коррозионную активность (так как фазы и интерметаллические включения обладают отличным друг от друга, а также от матрицы  $\alpha$ -Mg электродным потенциалом). В процессе интенсификации на анодных областях сплава магния электрохимических реакций, обуславливающих его коррозионную деградацию, и пассивации катодных областей за счет образования поверхностной пленки наблюдается динамическое перераспределение градиента потенциала по поверхности материала с увеличением времени его пребывания в агрессивной среде [49,131,263].

Результаты исследования распределения потенциала на поверхности образца методом SVET коррелируют с данными оптической микроскопии (рис. 2.16). Анодные участки сплава подвергаются интенсивному электрохимическому растворению при длительном контакте с агрессивной средой, и, следовательно, уровень их поверхности понижается относительно первоначального (уровень эпоксидной смолы). Стоит отметить, что площадь анодных зон, где происходит коррозионный процесс, превышает площадь катодных областей. Уровень поверхности катодных участков практически не изменяется в ходе эксперимента (рис. 2.16). Это свидетельствует о гетерогенном характере коррозионного процесса на сплаве магния МА8.

Анализ экспериментальных данных указывает на высокую электрохимическую активность и, как следствие, интенсивную коррозионную деградацию сплава магния МА8 в агрессивной среде с низкой концентрацией NaCl (0,3 мМ). Схожие результаты были получены для других сплавов магния системы Mg–Mn–Ce: МА8пч, МА17 [257].

Для подтверждения результатов эксперимента поверхность сплава магния МА8 без покрытия была дополнительно исследована методом сканирующего зонда Кельвина (SKP). До выдержки образца в 3% растворе NaCl по поверхности сплава получено неоднородное распределение потенциала, обусловленное разницей между величинами работы выхода материала на различных участках поверхности (рис. 2.17). После 25 ч эксперимента наблюдалось более однородное распределение потенциала по поверхности образца (рис. 2.17), что связано с образованием гидроксидной пленки на поверхности магниевых сплавов и, следовательно, с более равномерным протеканием процесса коррозии по всему сплаву. Полученные результаты свидетельствуют о частичной пассивации поверхности магниевых сплавов в процессе выдержки в агрессивной среде.

### **Сплав системы Mg–Zn–Zr–Y**

Исследуемая площадь поверхности пластины из сплава магния ВМД10 (система Mg–Zn–Zr–Y) была равна  $8,0 \times 4,2$  мм. Коррозионно-активной средой служил 0,3 мМ раствор NaCl. Мониторинг коррозионного процесса осуществляли в течение 76 ч при катодной поляризации образца (1 мкА) с помощью установки М370 (PAR, США) согласно методике, представленной в разделе 1.2.

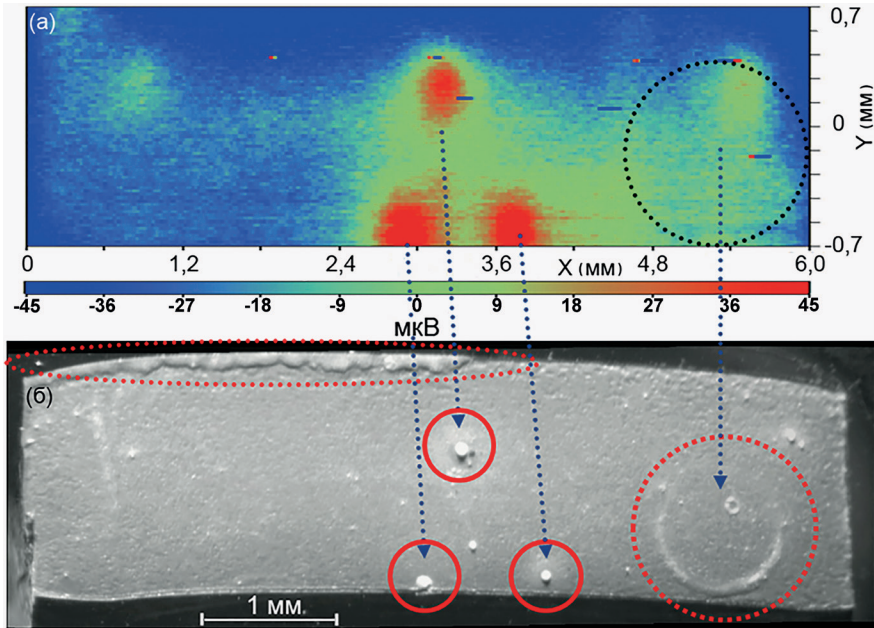


Рис. 2.16. Корреляция экспериментальных данных, полученных с помощью метода SVET (а) и оптической микроскопии (б)

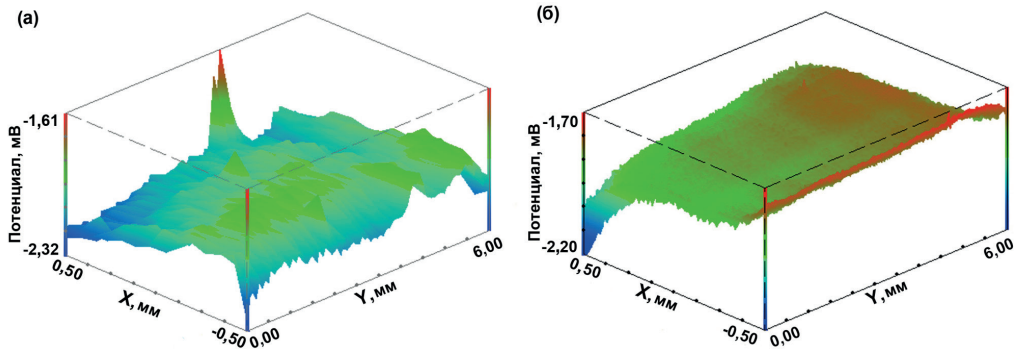


Рис. 2.17. Распределение потенциала по поверхности сплава магния МА8: (а) – до выдержки; (б) – после 25 ч выдержки образца в 3% растворе NaCl (SKP-метод)

Методом SVET была зарегистрирована активация процесса коррозии на поверхности сплава магния ВМД10 сразу после начала эксперимента, о чем свидетельствует неоднородное распределение цвета на рис. 2.18а. Сравнение экспериментальных данных показывает, что коррозионное поведение, кинетика развития коррозионного процесса и специфика распределения анодно-катодных областей на сплаве ВМД10 отличаются от таковых на сплаве МА8. После 8 ч испытаний (рис. 2.18б) картина распределения потенциала становится более локализованной. Методом SVET зафиксировано образование анодных зон (на рисунке обозначены синим цветом). Остальная площадь (красный цвет) менее подвержена воздействию коррозионной среды. При выдержке образца от 15 до 22 ч

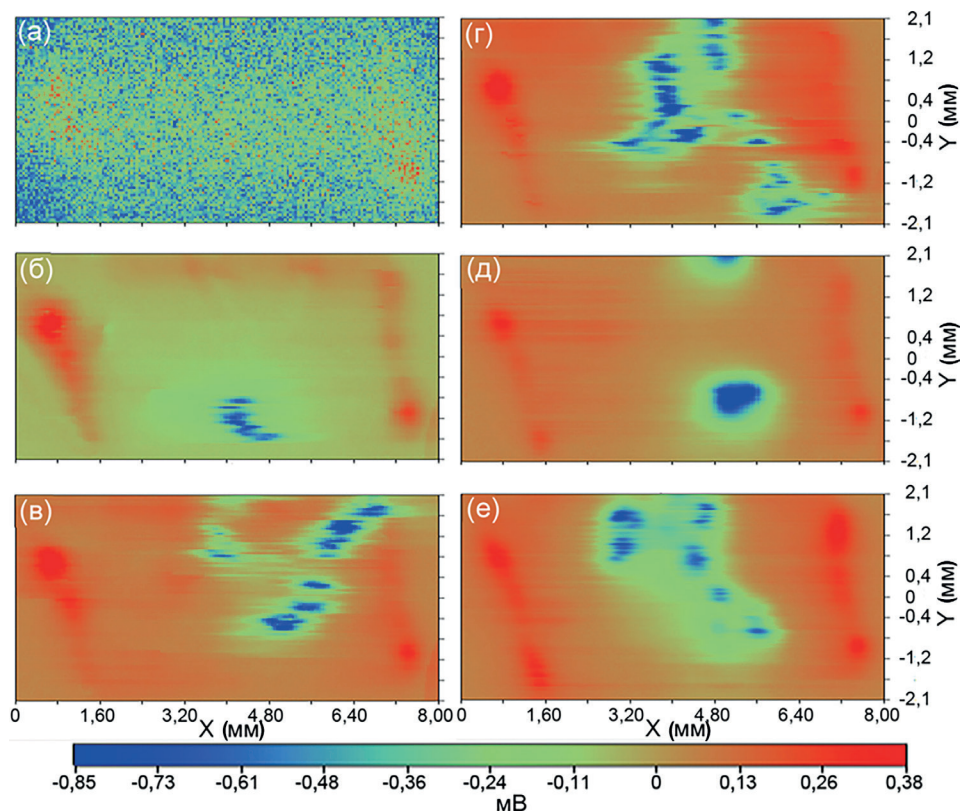


Рис. 2.18. SVET-карты, отражающие эволюцию распределения локального потенциала по поверхности сплава магния ВМД10 в процессе выдержки образца в 0,3 М растворе NaCl в течение: 1 ч (а), 8 (б), 15 (в), 22 (г), 44 (д), 73 ч (е)

наблюдается перемещение локальных анодных зон (рис. 2.18 в, г), что связано с коррозией  $\alpha$ -фазы магния.

Установлено, что для магниевых сплавов, относящихся к системам Mg–Zn–Zr–Y (ВМД10) и Mg–Zn–Zr (МА14 и МА20), характерно образование следующих устойчивых фаз: MgZr, ZrZn<sub>2</sub>, Zr<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>, Zr<sub>4</sub>Zn, Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>RE (RE – редкоземельный элемент) [131,258]. Различные значения электродного потенциала данных фаз и  $\alpha$ -фазы магния ( $\alpha$ -Mg) обуславливают гетерогенный характер развития процесса коррозии сплава. Так, потенциал Т-фазы (Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>RE) на 100 мВ превышает потенциал прилегающей к ней матрицы магния, а разность потенциалов между фазой Zr<sub>4</sub>Zn и  $\alpha$ -Mg составляет 180 мВ [44]. Таким образом, присутствующие в сплаве ВМД10 фазы Mg<sub>7</sub>Zn<sub>3</sub>Y и Zr<sub>4</sub>Zn (рис. 2.19) выступают локальными катодами в процессе коррозии, образуя характерные микрогальванопары с  $\alpha$ -матрицей магния.

После выдержки образца в агрессивной среде в течение 44 ч SVET-карта распределения потенциала указывает на формирование локальной анодной зоны (рис. 2.18д), над которой было зафиксировано интенсивное выделение водорода. Данный процесс обусловлен отрицательным дифференц-эффектом, являющимся одной из особенностей коррозии магниевых сплавов [22,45,198,201,264]. Отрицательный дифференц-эффект проявляется

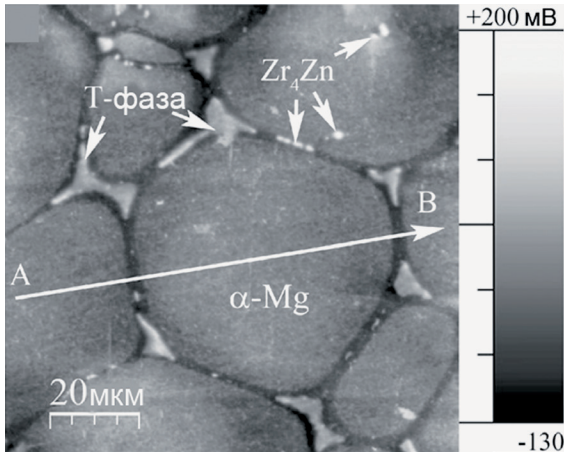


Рис. 2.19. Распределение потенциала по поверхности сплава магния ZE41, установленное методом силовой микроскопии сканирующего зонда Кельвина [44]

интенсификацией скорости выделения водорода над анодным участком поверхности, что приводит к ускорению деградации магниевого сплава при анодной поляризации.

Анализ распределения потенциала по линии профиля (АВ) на поверхности сплава ВМД10 обнаруживает существенную разницу между значениями потенциала анодной зоны и матрицы магния, она составляет  $-900$  мкВ (рис. 2.20). SVET-карта, полученная через 73 ч выдержки образца (рис. 2.18e), свидетельствует об изменении положения анодных зон в процессе коррозии, а также о снижении интенсивности деградации образца. При этом распределение катодных областей на поверхности сплава остается постоянным в течение всего периода выдержки образца в хлоридсодержащей среде [49,131].

Анализ разницы пиковых значений локальных потенциалов катодных и анодных участков образцов ( $\Delta E$ ) указывает на лучшую коррозионную стойкость сплава МА8 в агрессивной среде по сравнению со сплавом ВМД10. Величина  $\Delta E$  для сплава МА8 в 13 раз меньше соответствующего значения для сплава ВМД10 (90 против 1230 мкВ). Полученные результаты согласуются с меньшим значением локальной плотности тока в анодной зоне для сплава МА8 (2,25 против 42,50 мкА/см<sup>2</sup> для сплава ВМД10), рассчитанным по значениям анодного потенциала в области локального минимума ( $-0,045$  мВ для МА8 и  $-0,85$  мВ для ВМД10) согласно уравнению (1.7) [131].

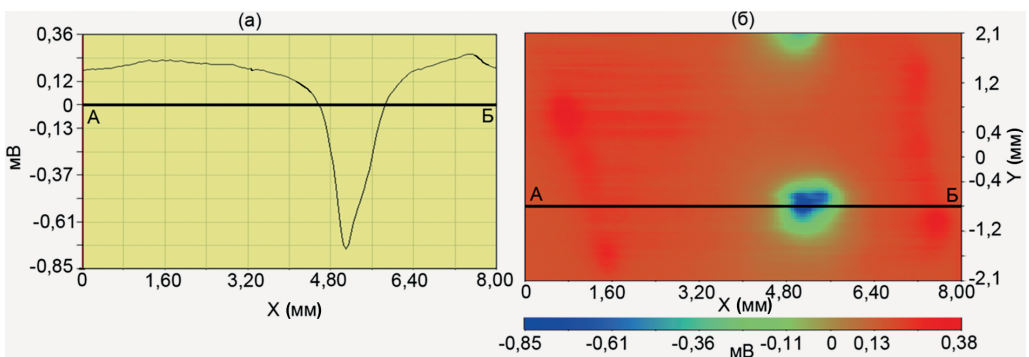


Рис. 2.20. Распределение потенциала, отражающее анодную область на сплаве Mg ВМД10: (а) – падение потенциала на линии скана АВ, (б) – синяя зона на SVET-карте

На основании полученных SVET-данных можно заключить, что коррозионный процесс на поверхности сплава ВМД10 протекает по границе катодных фаз (например, Т-фаза,  $Zr_4Zn$ ) с интенсификацией активности локальных анодных областей, что вызывает более серьезную деградацию данного материала в сравнении со сплавом МА8. Вероятность формирования областей с различной электрохимической активностью обусловлена распределением вышеупомянутых фаз в объеме сплава, а также значением их потенциалов коррозии. Распределение фаз зависит от процесса изготовления сплава, в технологический цикл которого может входить термическая обработка. Данная операция за счет уменьшения размера зерна способствует устойчивости материала в коррозионной среде, повышая коррозионное сопротивление поверхности материала, т.е. области, в наибольшей степени подверженной коррозионной деградации. Тем не менее полученные результаты заставляют сделать вывод, что термическое воздействие не является надежной защитой сплава магния от интенсивного процесса его растворения.

Аналогично сплаву МА8, для сплава ВМД10 данные, полученные с помощью метода SVET, полностью согласуются с данными оптической микроскопии (рис. 2.21). Анодные участки четко коррелируют с дефектами, питтингами, образованными на поверхности сплава.

Близкий состав сплавов магния ZE41 и ВМД10 дает возможность предположить сходство в развитии процесса микрогальванической коррозии данных материалов в агрессивной среде. Предполагаемый механизм коррозии сплава магния ZE41 (масс. %: 4,2 Zn; 0,7 Zr; 1,3 RE; остальное – Mg) представлен на рис. 2.22 [44]. Этот механизм учитывает формирование на поверхности  $\alpha$ -матрицы сплава слоя  $Mg(OH)_2$  в результате анодного растворения магния и катодного образования ионов  $OH^-$ . Гетерогенность данной пленки обусловлена наличием микровключений и вторичных фаз в структуре сплава (рис. 2.22а).

На поверхности вторичных фаз происходит выход  $OH^-$ -ионов за счет протекания катодной реакции, приводящей к локальному подщелачиванию (росту pH), что интенсифицирует формирование пленки  $Mg(OH)_2$  (рис. 2.22б). Коррозионный процесс реализуется на анодных областях сплава и преимущественно протекает по границе зерна. Таким образом, процесс деградации материала ускоряется за счет катодной активности Т-фазы.

Дальнейший этап развития процесса коррозии включает интенсивное растворение  $\alpha$ -матрицы сплава за счет наличия в структуре материала включений интерметаллидов, например  $Zr_4Zn$ . Данные катодные области ускоряют процесс деградации сплава за счет его растворения и формирования большого количества продуктов коррозии, которые можно зафиксировать после непродолжительной выдержки образца.

Таким образом, на основе полученных методом SVET экспериментальных результатов установлено, что процесс коррозионной деградации сплавов магния МА8 (система Mg–Mn–Ce) и ВМД10 (Mg–Zn–Zr–Y) в агрессивной хлоридсодержащей среде является гетерогенным и напрямую зависит от неоднородности состава и структуры сплава. Ключевым фактором инициации и интенсификации коррозионной активности упомянутых сплавов магния является формирование микрогальванопар на поверхности материала. Методом SVET установлено более высокое сопротивление процессу коррозии сплава МА8 в сравнении со сплавом ВМД10. Причина данной коррозионной стойкости заключается в меньшем количестве вторичных фаз, находящихся в структуре сплава МА8. Данные фазы выполняют роль катодов по отношению к  $\alpha$ -матрице сплава. Другими словами, вторичные фазы сплава ВМД10 в агрессивной среде имеют более положительный в сравнении с  $\alpha$ -фазой магния электродный потенциал, что ускоряет процесс ее растворения. Вторичные фазы сплава МА8, по данным SVET, также обладают большим потенциалом



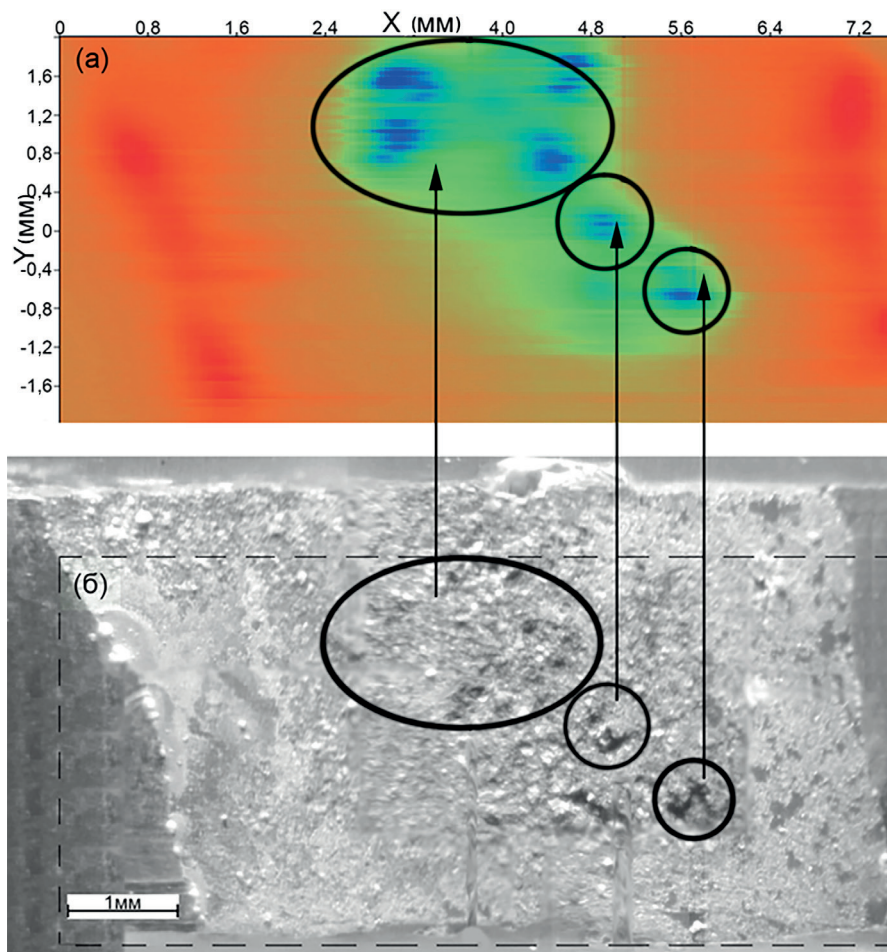


Рис. 2.21. Сопоставление экспериментальных результатов, полученных с использованием методов SVET (а) и оптической микроскопии (б) на сплаве магния ВМД10

относительно основной матрицы магния, однако электрохимическая активность вторичных фаз, входящих в состав сплава ВМД10, существенно выше, чем в сплаве МА8.

Для дальнейшей детализации зон электрохимической гетерогенности сплава ВМД10 методом SVET на установке Applicable Electronics (США) было изучено распределение плотности тока по поверхности данного материала (согласно методике, представленной в разделе 1.2) (рис. 2.23).

Зафиксирована высокая электрохимическая активность образца непосредственно в первый час съемки (рис. 2.23). В это время образуются анодные зоны небольшого размера с максимальной плотностью тока  $60 \text{ мкА/см}^2$ .

После 12 ч выдержки образца наблюдается интенсификация растворения анодных участков сплава с формированием питтинга на его поверхности (рис. 2.24). Плотность тока в анодной области достигает  $350 \text{ мкА/см}^2$ . Оптическое изображение поверхности образца после 12 ч электрохимических тестов подтверждает формирование зоны питтинга (рис. 2.24).

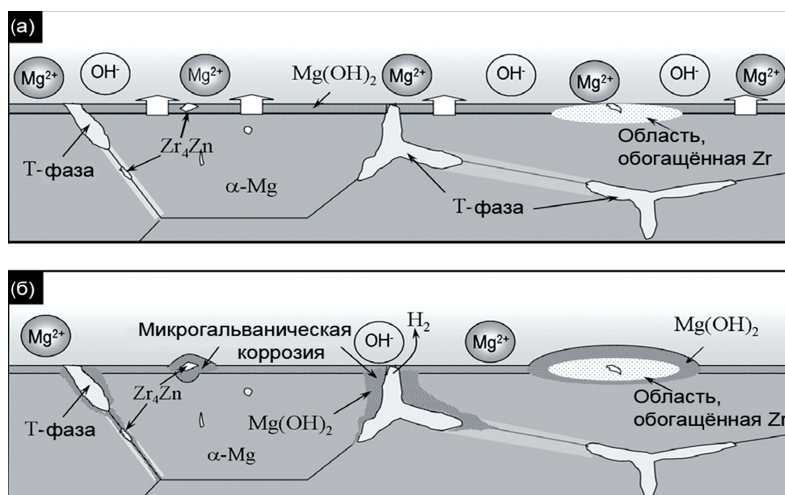


Рис. 2.22. Схема, описывающая механизм микрогальванической коррозии сплава магния ZE41, включающий: (а) – образование слоя  $Mg(OH)_2$  на поверхности  $\alpha$ -матрицы магниевого сплава, (б) – протекание локальной коррозии на гетерогенных участках поверхности [44]

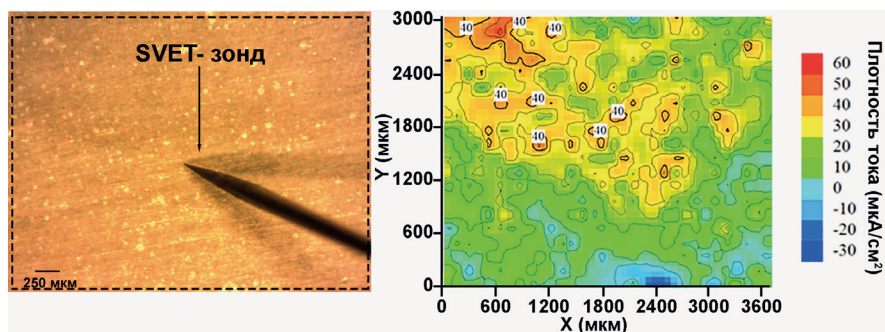


Рис. 2.23. Оптическое изображение исследуемой поверхности (отмечена пунктиром) сплава магния ВМД10 перед проведением SVET-теста и распределение плотности тока по поверхности образца после 60 мин выдержки в 0,05 М растворе NaCl

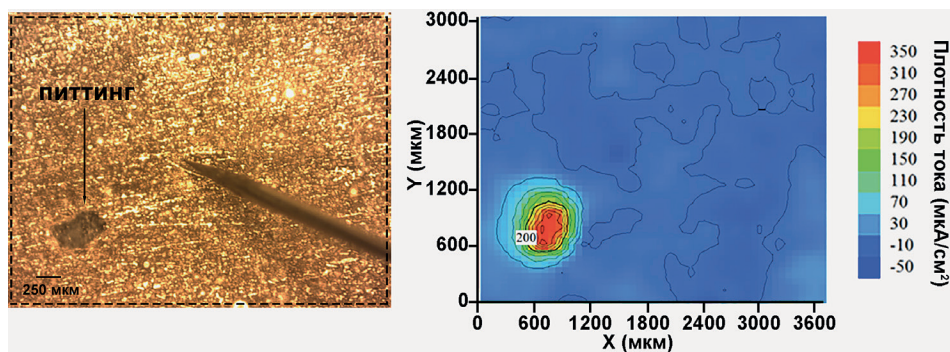


Рис. 2.24. Оптическое изображение исследуемой поверхности сплава магния ВМД10 и распределение плотности тока по поверхности образца после 12 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl

Детальный анализ распределения плотности тока в зоне питтинга представлен на рис. 2.25. Надо отметить, что максимальное значение плотности анодного тока наблюдалось после 12 ч выдержки. С течением времени анодная активность начинает снижаться, и после 17 ч плотность тока достигает 21 мкА/см<sup>2</sup>. В зоне питтинга наблюдаются близко расположенные катодные и анодные участки – гальванопары, способствующие растворению  $\alpha$ -матрицы магния. В ходе выдержки образца катодные и анодные зоны в области питтинга перемещаются, что свидетельствует об интенсивной локальной электрохимической активности образца.

Таким образом, результаты, полученные методами SVET с использованием двух сканирующих установок, согласуются друг с другом, указывая на высокую коррозион-

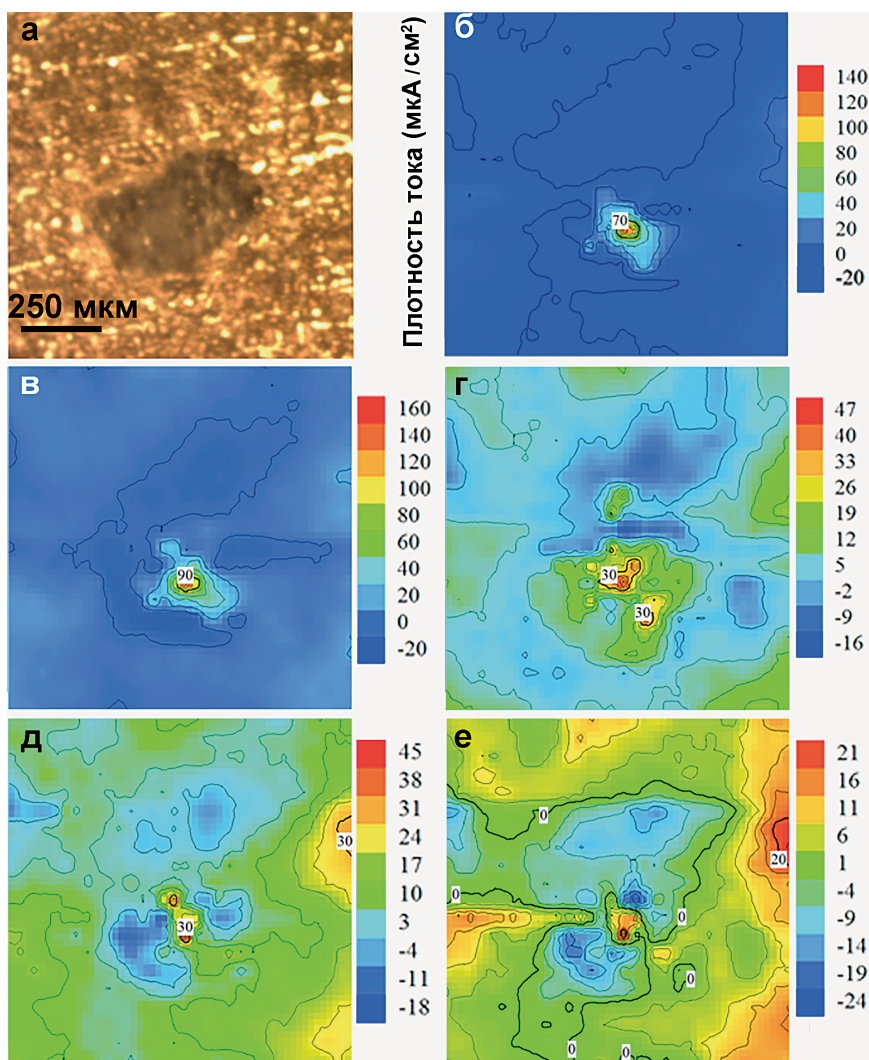


Рис. 2.25. Фотография области питтинга (а) и эволюция распределения плотности тока по поверхности сплава магния ВМД10 после 13 ч (б), 14 (в), 15 (г), 16 (д) и 17 ч (е) выдержки в 0,05 М растворе NaCl

ную активность сплава ВМД10. При этом стоит отметить, что результаты, полученные на устройстве фирмы Applicable Electronics, более детально представляют характер коррозионной деструкции материала и распределение/миграцию по поверхности анодно-катодных участков, образуемых на сплаве, в агрессивной хлоридсодержащей среде.

## 2.2 Антикоррозионные покрытия на сплавах магния

### 2.2.1 Коррозионная активность магниевых сплавов с покрытием, полученным методом ПЭО

Метод плазменного электролитического оксидирования используется для создания покрытий, улучшающих поверхностные свойства различных металлов и сплавов [40,51,62,73,89,93,95,265]. Пористые покрытия получают при поляризации подложки в водном электролите. Плазменные разряды, протекающие на поверхности электрода в ходе ПЭО-процесса, приводят к формированию покрытий, схожих с керамическими. Электрические, коррозионные, механические и термические свойства данных покрытий вызывают интерес, связанный с возможностью их использования в аэрокосмической, автомобильной промышленности, на поверхности деталей для инженерного оборудования, а также в медицине. Данный метод может быть применен для антикоррозионной защиты магниевых сплавов [40,52–61,63–72,74,77–80,110,131,244,258].

С целью установления влияния ПЭО-обработки на электрохимические характеристики магниевых сплавов МА8 и ВМД10 были исследованы образцы без покрытия и с защитным слоем.

Плазменное электролитическое оксидирование проводилось с помощью реверсивного тиристорного источника тока ТЕР4–100/460Н–2–2УХЛ4 [87,93], обеспечивающего подачу на обрабатываемый образец поляризующих импульсов с различной длительностью. Номинальная мощность агрегата составляет 29 кВт. Для контроля электрических параметров использовалась автоматизированная система управления, подключенная к персональному компьютеру с соответствующим программным обеспечением. Базовое покрытие формировали методом ПЭО в различных водных растворах, при соблюдении определенных условий. Состав и концентрации растворов подбирали на основе анализа литературных данных [266–268] и результатов собственных экспериментов [87,131,138,269].

ПЭО-покрытия на поверхности магниевых сплавов, о которых идет речь в данной главе, сформированы в растворе, содержащем ортосиликат и фторид натрия (силикатно-фторидный, СФ-электролит):  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 15 г/л, и NaF, 5 г/л. Плазменную электролитическую обработку сплавов проводили в течение 10 мин с использованием биполярного режима поляризации, в котором анодные импульсы периодически чередуются с катодными [87,270]. Анодная составляющая поддерживалась в потенциодинамическом режиме, при котором напряжение возрастало от 30 до 300 В со скоростью развертки напряжения 0,40–0,45 В/с, при этом плотность тока составляла 0,5–1,0 А/см<sup>2</sup>. Катодная составляющая поддерживалась потенциостатически при –30 В. Продолжительность периодов анодной и катодной поляризации была одинаковой – 0,02 с. Отношение длительности анодных и катодных импульсов было равно 1, следовательно, коэффициент заполнения 50 %. Частота поляризующих импульсов составляла 300 Гц (длительность импульса 3,3 мс, пауз нет). Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО.

Для контроля и поддержания температуры электролита (15 °С) во время процесса оксидирования было использовано устройство Smart Chiller H150-3000 (LabTech Inc., Norpinton, MA, США).

Поверхностные слои исследовали с применением рентгенофазового анализа (РФА). РФА образцов проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия) с использованием источника  $\text{CuK}\alpha$ -излучения, при напряжении и токе генератора 40 кВ и 40 мА соответственно, при комнатной температуре. Измерения проводили при фокусировке по геометрии Брегга–Брентано в диапазоне  $2\theta = 5^\circ\text{--}90^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$ . Согласно данным РФА, базовое ПЭО-покрытие состоит из внешнего пористого слоя, включающего преимущественно ортосиликат магния ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) и оксид магния ( $\text{MgO}$ ), и внутреннего, более компактного подслоя фторида магния ( $\text{MgF}_2$ ) [24].

Испытания методом потенциодинамической поляризации (PDP) проводили для оценки барьерных свойств и скорости деградации материала в различных растворах. Образцы были исследованы методом PDP в 3% водном растворе NaCl (pH = 7) с использованием электрохимической системы 12558WB (Solartron Analytical, Великобритания), состоящей из электрохимического интерфейса SI 1287 и анализатора частотного отклика FRA 1255B под управлением персонального компьютера.

Для электрохимических тестов были подготовлены образцы размерами  $20 \times 20 \times 1$  мм. Электрохимические испытания проводили в растворах в трехэлектродной ячейке K0235 Flat Cell (PAR, США) при комнатной температуре. Во всех экспериментах площадь поверхности образца, находящаяся в контакте с раствором, была равна  $1 \text{ см}^2$ . Все электрохимические параметры были рассчитаны на данную площадь. Перед экспериментом образцы выдерживали в растворе в течение 15 мин для стабилизации потенциала коррозии  $E_c$ . Образцы поляризовали начиная от потенциала  $E = E_c - 300 \text{ мВ}$  до  $E_c + 900 \text{ мВ}$  в анодном направлении. Измерения выполняли при скорости развертки  $1 \text{ мВ/с}$  в соответствии со стандартом ASTM G5-14 (Standard test method for conducting potentiodynamic polarization resistance measurements, ASTM International, 2014) [271–273]. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод K0265 Ag/AgCl (потенциал относительно нормального водородного электрода равен  $+0,201 \text{ В}$ ). В качестве противоиэлектрода использовали платиновую сетку.

Для моделирования полученных экспериментальных данных (зависимости изменения плотности тока  $I$  относительно значения потенциала  $E$ ) использовался метод Левенберга–Марквардта (LEV). Моделирование проводили в диапазоне от  $E_c - 250 \text{ мВ}$  до  $E_c + 100 \text{ мВ}$  согласно уравнению:

$$I = I_c (10^{(E-E_c)/\beta_a} + 10^{-(E-E_c)/\beta_c}). \quad (2.66)$$

Метод LEV позволяет рассчитать точные значения плотности тока коррозии ( $I_c$ ), потенциала коррозии ( $E_c$ ), а также углы наклона катодного,  $\beta_c$ , и анодного,  $\beta_a$ , участков поляризационной кривой [87,274,275]. Значения поляризационного сопротивления ( $R_p$ ) были определены в отдельном эксперименте при потенциодинамической поляризации образца в диапазоне  $E_c \pm 20 \text{ мВ}$ , где наблюдается линейная зависимость плотности тока от потенциала, по уравнению

$$R_p = \Delta E / \Delta I \quad (2.67)$$

при скорости развертки  $0,167 \text{ мВ/с}$  [276,277].

Для управления экспериментом использовали программное обеспечение CorrWare (Scribner Associates, США). Данные PDP обработаны с использованием программного обеспечения CorrView (Scribner Associates, США). Электрохимические испытания были повторены на трех образцах для оценки надежности и воспроизводимости результатов.

Основные электрохимические параметры магниевых сплавов, полученные при анализе потенциодинамических поляризационных кривых (рис. 2.26), представлены в табл. 2.6.

Экспериментальные результаты подтверждают SVET-данные о более высоких антикоррозионных свойствах сплава магния МА8 по сравнению со сплавом ВМД10. Анализ коррозионного поведения магниевых сплавов в 3% растворе NaCl указывает, что сплав МА8 обладает большим поляризационным сопротивлением и для него характерны более низкие значения плотности тока коррозии.

Сформированные ПЭО-покрытия снижают электрохимическую активность сплавов магния: плотность тока коррозии уменьшается, поляризационное сопротивление увеличивается (табл. 2.6). Химически устойчивые соединения, входящие в состав покрытия, увеличивают сопротивление материала коррозии.

Изучение коррозионного поведения магниевых сплавов с защитными ПЭО-покрытиями на поверхности в различных агрессивных средах важно для научно-технической сферы. Учитывая высокую коррозионную активность магния и его сплавов в растворах даже с низкой концентрацией хлорида натрия, появление дефекта в защитном слое будет способствовать ускорению деградации материала.

Гетерогенность и электрохимическую активность образца сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием изучали методами SVET и SIET в течение 30 ч выдержки образца в 0,05 М растворе хлорида натрия (рис. 2.27). Пластинки образцов сплава с ПЭО-слоем размером  $1,0 \times 1,0 \times 0,15$  см были закреплены на поверхности полимерной таблетки из эпоксидной смолы. Область сканирования составила  $4,2 \text{ мм}^2$ .

SVET-данные говорят о снижении электрохимической активности образца в результате формирования защитного покрытия. Плотность анодного тока не превышала  $1 \text{ мкА/см}^2$  (рис. 2.27б), что указывает на высокие антикоррозионные свойства, достигаемые обработкой сплава методом ПЭО. Значения локального рН по

Таблица 2.6  
Электрохимические характеристики магниевых сплавов без покрытия (верхняя строка) и с ПЭО-слоем (нижняя строка)

Тип образца	$R_p$ , Ом·см <sup>2</sup>	$I_c$ , А/см <sup>2</sup>	$E_c$ , В
МА8	$1,8 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	-1,56
	$6,0 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	-1,51
ВМД10	$1,2 \cdot 10^3$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	-1,68
	$3,6 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	-1,66

Примечание.  $R_p$  – поляризационное сопротивление,  $I_c$  – плотность тока коррозии,  $E_c$  – потенциал коррозии.

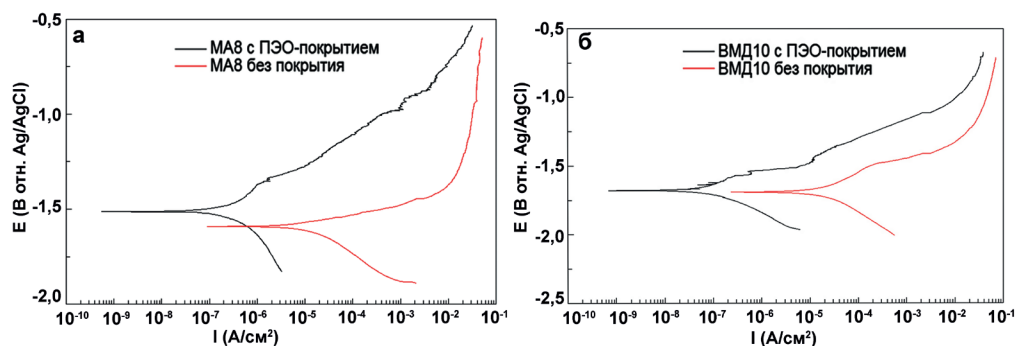


Рис. 2.26. Кривые, полученные методом потенциодинамической поляризации, для образцов сплавов магния МА8 (а) и ВМД10 (б) без покрытия и с ПЭО-слоем

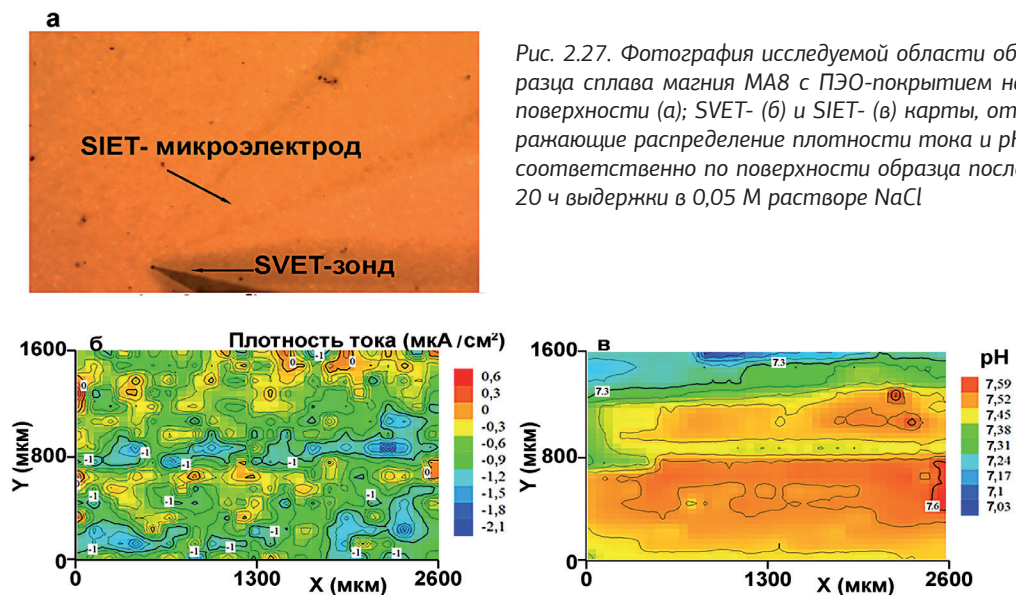


Рис. 2.27. Фотография исследуемой области образца сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием на поверхности (а); SVET- (б) и SIET- (в) карты, отражающие распределение плотности тока и pH соответственно по поверхности образца после 20 ч выдержки в 0,05 М растворе NaCl

поверхности исследуемого материала находятся в диапазоне 7,0–7,6, свидетельствуя об отсутствии интенсивных процессов коррозии материала, характеризующихся подщелачиванием среды (рис. 2.27в). Тем не менее через 20 ч метод SIET начинает фиксировать на микроуровне формирование на поверхности материала электрохимически неоднородных участков. Результат дальнейшей выдержки образца с ПЭО-покрытием представлен на рис. 2.28.

Интенсивное изменение электрохимической активности образца наблюдается после 26 ч выдержки. Локальными сканирующими электрохимическими методами было зафиксировано формирование микрогальванопар на различных участках поверхности исследуемой области. Плотность анодного тока в активных зонах достигает  $180 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (рис. 2.28д), значения pH сдвигаются в щелочной диапазон и повышаются до 9,9 (рис. 2.28 б, к). Электрохимическая гетерогенность, установленная методами SVET и SIET, подтверждается оптическими изображениями исследуемой области (рис. 2.29).

Концентрация темных участков на поверхности ПЭО-покрытия увеличивается со временем выдержки образца в коррозионно-активной среде, наблюдается формирование питтингов в защитном слое на электрохимически активных участках, зафиксированных методами SVET/SIET. Таким образом, с увеличением времени воздействия коррозионной среды защитная функция ПЭО-покрытия ослабевает и в нем появляются дефекты.

### 2.2.2 Кинетика коррозионного процесса в зоне искусственно созданного дефекта на ПЭО-слое

Поведение образцов из магниевых сплавов с ПЭО-покрытиями в коррозионно-активной среде представляет большой научный и практический интерес. Поскольку магний подвержен коррозии в хлоридсодержащих водных средах, возникновение дефекта в покрытии будет приводить к интенсификации растворения подложки. Возможности локальной электрохимической импедансной спектроскопии позволяют изучить характер неоднородности ПЭО-слоя, сформированного на магниевом сплаве.

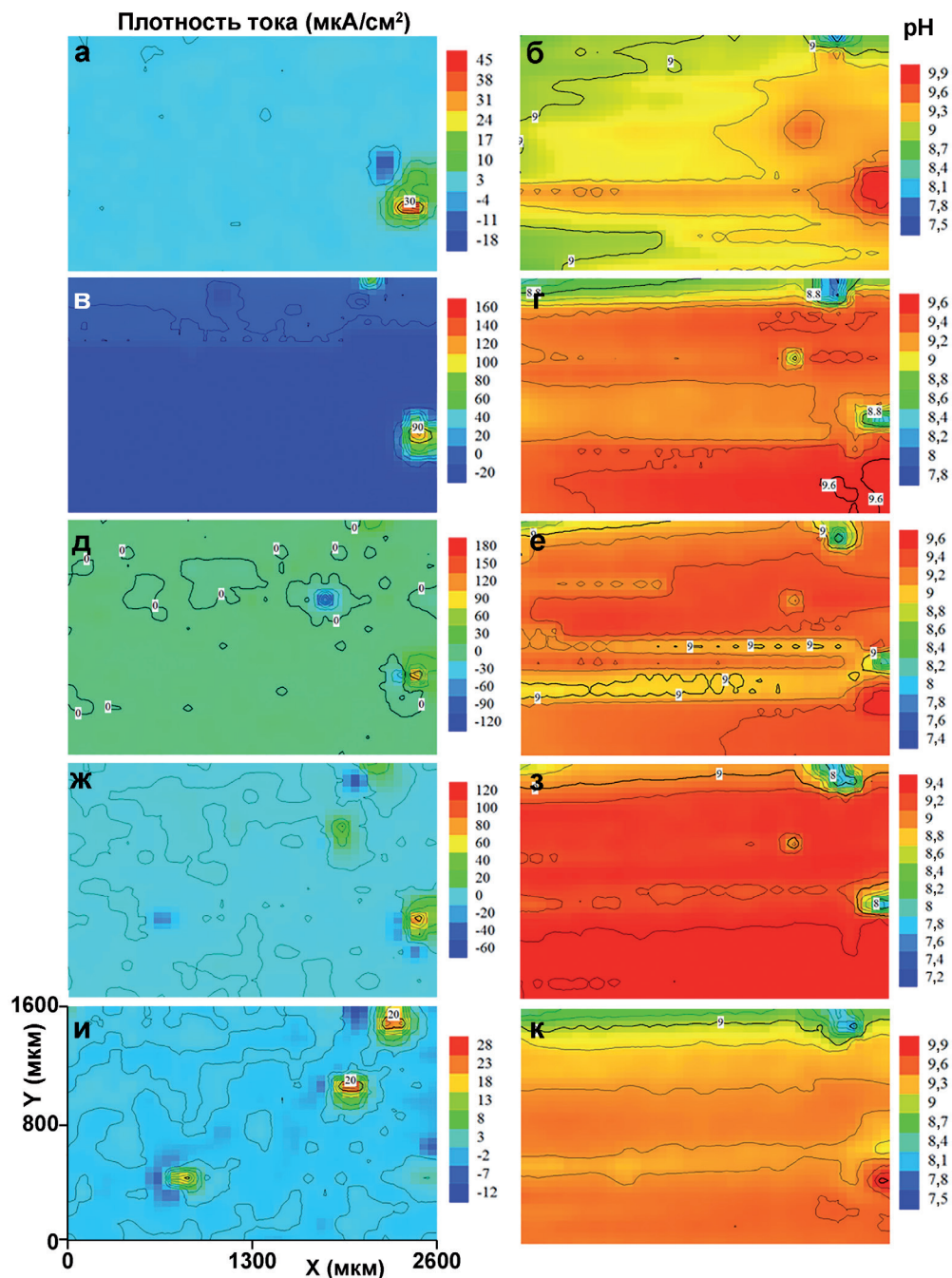


Рис. 2.28. Эволюция распределения плотности тока (левая колонка) и рН (правая колонка) по поверхности сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием в течение 26 ч (а, б), 27 (в, г), 28 (д, е), 29 (ж, з), 30 ч (и, к) выдержки материала в 0,05 М растворе NaCl. Размеры исследуемой зоны, представленные на карте (и), относятся ко всем картам распределения локальной плотности тока и рН (а–к)



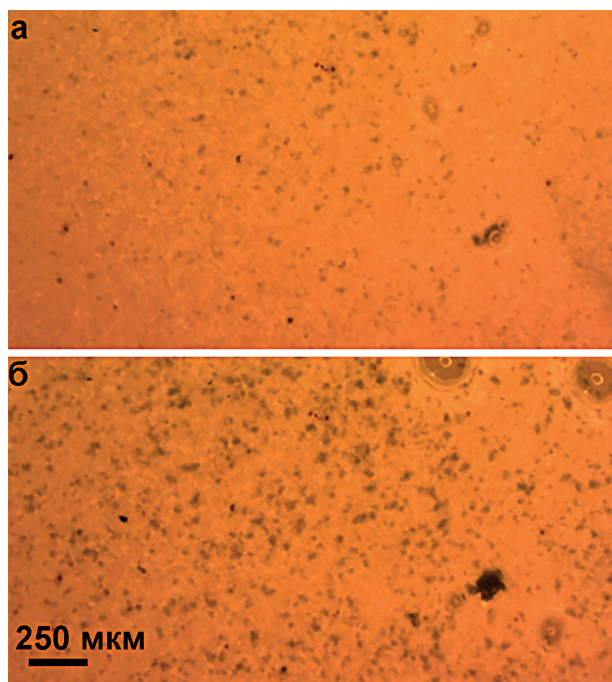


Рис. 2.29. Фотографии исследуемой области образца сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием на поверхности после 26 (а) и 30 (б) ч выдержки материала в 0,05 М растворе NaCl

Для этой работы использовался образец магниевого сплава МА8 ( $S = 1,14 \text{ см}^2$ ), запрессованный в полимер. После подготовки поверхности на торец данного образца нанесли ПЭО-покрытие и к его нижней металлической части подводили электрический контакт (рис. 2.30). Таким образом, при исследовании неоднородности покрытия зонд сканировал следующие зоны гетерогенности: полимер, покрытие, сплав. Измерения проводили при потенциале свободной коррозии рабочего электрода. Переменноточковый сигнал в 10 мВ подавался на электрод. Распределение значений импеданса и фазового угла по поверхности исследуемых образцов записывали при тестовой частоте возмущающего сигнала 1 кГц и 100 Гц. Результаты эксперимента отображали картографическим способом. Микронзонд сканировал исследуемую поверхность рабочего электрода в координатах плоскости  $x$ - $y$ . Шаг зонда был отрегулирован таким образом, чтобы получить диаграмму  $16 \times 12$  линий при сканируемой площади образца  $4 \times 3$  мм. Электролитом служила вода с проводимостью 55,2 мкСм/см. С помощью специальной компьютерной программы IsoPlot™ было построено 3D-изображение распределения импеданса и фазового угла по всей поверхности исследуемых образцов (рис. 2.31).

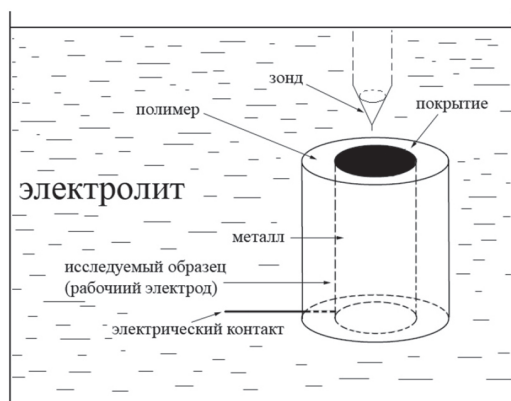


Рис. 2.30. Схема размещения исследуемого образца сплава магния МА8 в полимерной таблетке. Покрытие расположено в центральной торцевой части образца

Интенсивность окраски на рис. 2.31 отражает характер распределения значе-

Интенсивность окраски на рис. 2.31 отражает характер распределения значе-

ний импеданса ( $|Z|$ ) и фазового угла ( $\Theta$ ) по поверхности и, следовательно, характеризует гетерогенность исходной поверхности сформированного ПЭО-покрытия.

С целью исследования кинетики развития коррозионно-активной зоны на поверхности ПЭО-покрытия, сформированного на сплаве магния МА8, с помощью сверла был нанесен искусственный дефект размером 513 мкм. Затем зона дефекта была исследована методами LEIS и SVET как до протекания коррозионного процесса, так и через каждые 3 ч пребывания в 3% растворе NaCl в течение 15 ч, поскольку сплавы магния достаточно активно разрушаются под воздействием хлорид-ионов.

Методом локальной электрохимической импедансной спектроскопии были изучены стадии развития коррозионного процесса, протекающего в зоне искусственно созданного дефекта [40] и установлены особенности локальных разрушений активной зоны.

После нанесения дефекта происходит уменьшение значения параметров модуля импеданса (рис. 2.31 Б, а). Однако можно заметить, что данная область имеет достаточно четкий контур, она ограничена в пространстве.

Через 3 ч выдержки образца в 3% растворе хлорида натрия помимо некоторого изменения параметров модуля импеданса ( $|Z|$ ) данная область становится менее четкой, более размытой (рис. 2.31 В).

После выдержки образца с дефектом в течение 6 ч увеличиваются значения модуля импеданса (рис. 2.31 Г, а). Это связано с тем, что продукты коррозии в локальной области не вымываются из зоны прохождения коррозионных разрушений и тем самым пассивируют данную область, увеличивая значение сопротивления. Однако, если посмотреть на распределение значений фазового угла, можно заметить, что его абсолютная величина уменьшается, поскольку продукты коррозии, какими в данном случае являются гидроксиды, гидроксохлориды магния ( $Mg_3Cl(OH)_5 \cdot 4H_2O$ ), обладают очень малыми диэлектрическими (изоляционными) свойствами. Таким образом, мы имеем практически омический характер проводимости – фазовый угол стремится к нулю.

Тенденция развития коррозионного процесса в зоне искусственно созданного дефекта была в данной работе исследована методом LEIS также при фиксированном положении зонда над центром дефекта с записью импедансного спектра в широком диапазоне частот ( $10^{-1}$ – $10^5$  Гц). Если рассмотреть на комплексной плоскости кинетику развития коррозионных процессов, то первоначально мы имеем бездефектное покрытие с сопротивлением по активной составляющей, приблизительно равным  $1,2 \cdot 10^6$  Ом (рис. 2.32).

После нанесения дефекта сопротивление падает на порядок [40]. В ходе выдержки образца в коррозионно-активной среде в течение 3–6 ч наблюдается некоторое увеличение значения модуля импеданса. Выдержка данного образца в 3% растворе хлорида натрия в течение 15 ч приводит к падению сопротивления на два порядка, резкому уменьшению модуля импеданса ( $|Z|$ ) (рис. 2.33а), уменьшению четкости контура области дефекта, увеличению ее площади. Стоит заметить, что на финальном этапе данной работы была использована тестовая частота, равная 100 Гц, которая, согласно литературным данным [278], позволяет более эффективно исследовать коррозионные процессы, протекающие в зоне дефекта.

Импедансные спектры, полученные при расположении зонда над центром дефекта, были описаны с использованием эквивалентной электрической схемы Рэндлса с целью сравнительной оценки изменения характеристик оксидных покрытий при коррозионном процессе. Эта схема учитывает не только резистивные и емкостные параметры слоя ( $R$  и  $CPE$ , элемент постоянного сдвига фаз, через который осуществляется перенос заряда при электрохимической реакции), но и кинетические характеристики этого процесса (элемент

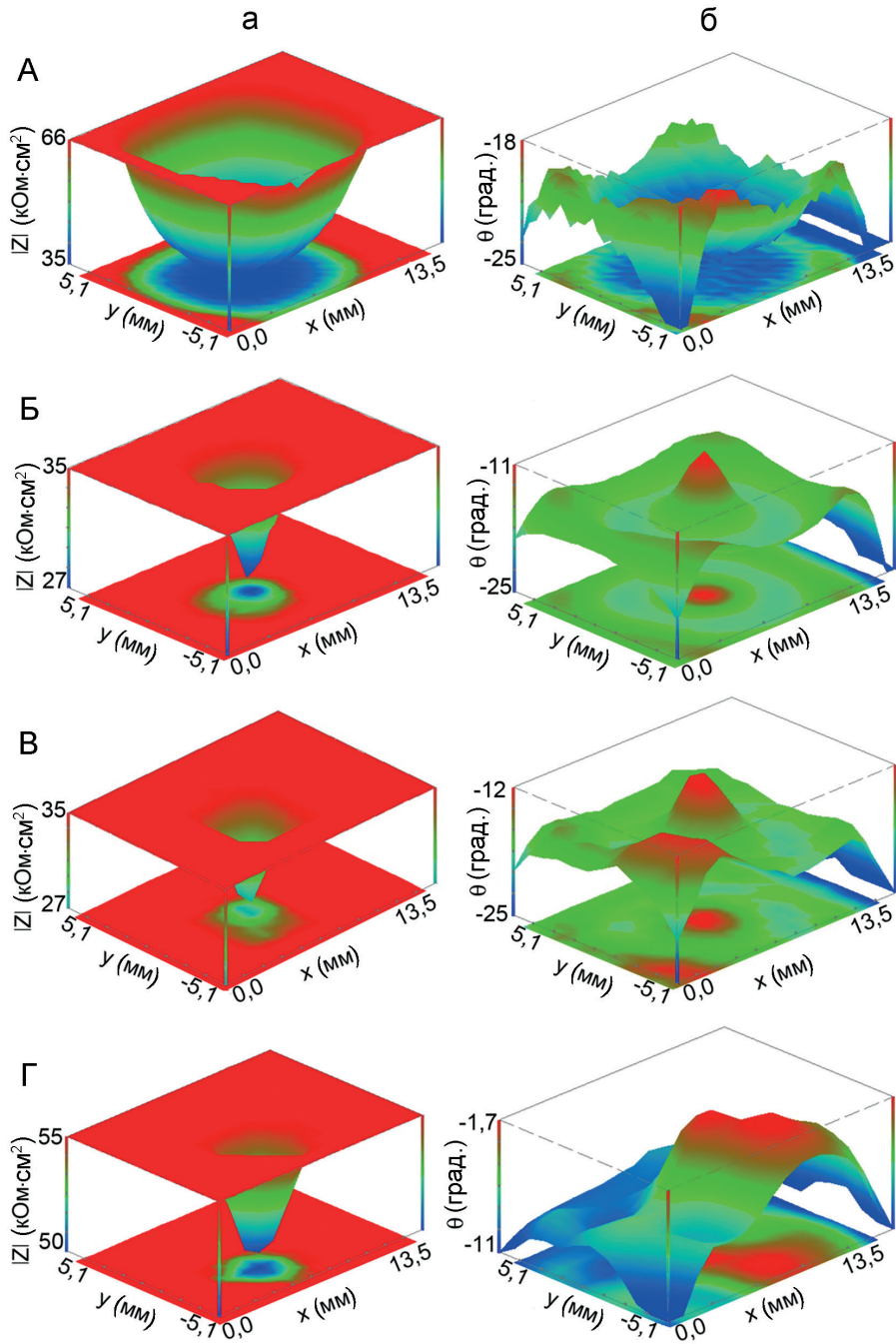


Рис. 2.31. 3D-изображения модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от пространственных координат для исходного образца с ПЭО-покрытием (А), для ПЭО-покрытия сразу после создания искусственного дефекта (Б), для ПЭО-покрытия после выдержки в коррозионно-активной среде в течение 3 ч (В), 6 ч (Г). Измерения проводили при тестовой частоте возмущающего сигнала 1 кГц

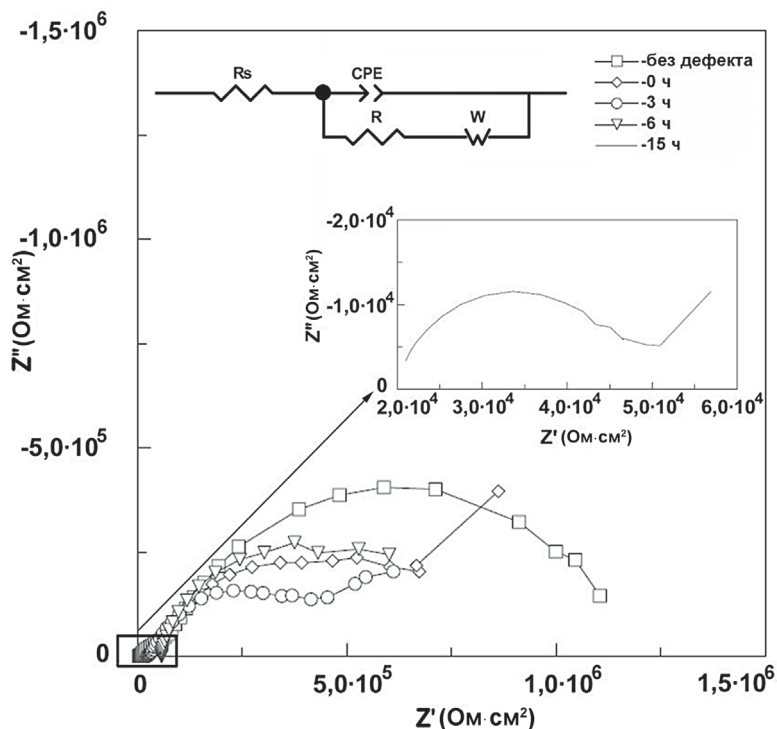


Рис. 2.32. Изменения импеданса (в комплексной плоскости) в зависимости от стадии развития дефекта (спектры сняты в центре дефекта). На вставке показана эквивалентная электрическая схема Рэндлса, которая использована для описания экспериментальных импедансных спектров

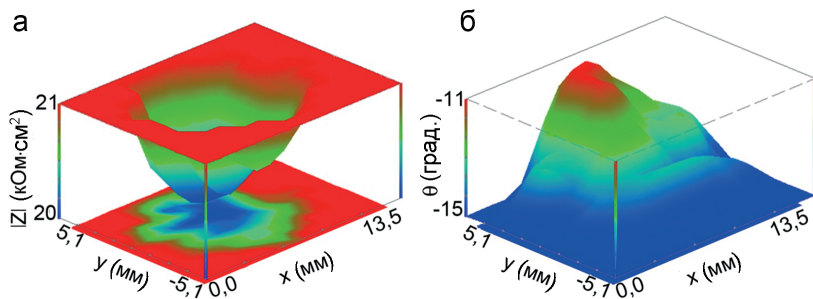


Рис. 2.33. 3D-изображения модуля импеданса (а) и фазового угла (б) от пространственных координат для ПЭО-покрытия после выдержки в коррозионно-активной среде в течение 15 ч. Измерения проводили при тестовой частоте возмущающего сигнала 100 Гц

Варбурга  $W$ ). Элемент  $CPE$  использован вместо идеальной емкости, поскольку моделируемые этим элементом слои гетерогенны по структуре и составу. Импеданс этого элемента описывается следующей формулой [174]:

$$Z_{CPE} = 1 / [Q (j \omega)^n], \quad (2.68)$$

где  $\omega$  – угловая частота ( $\omega = 2\pi f$ );  $j = \sqrt{-1}$  ( $j$  – мнимая единица);  $n$  – экспоненциальный коэффициент, определяющий характер частотной зависимости ( $-1 \leq n \leq 1$ );  $Q$  – коэффици-

ент  $CPE$ , или постоянная  $CPE$ , являющийся частотно независимым параметром [48,279]. При  $n = 1$   $Q$  вырождается до идеальной емкости. В случае  $n = 0, -1$  элемент  $CPE$  становится проводимостью ( $1/R$ ) и индуктивностью ( $L$ ) соответственно [87,275,280]. В данной работе показатель степени согласно расчетам изменялся от 0,66 до 0,88, что говорит о емкостном характере  $CPE$ . Таким образом, основными параметрами, характеризующими границу раздела электрод/электролит, являются в предложенной модели сопротивление переноса заряда  $R$  и емкость двойного электрического слоя, описываемого элементом  $CPE$ . Изменение этих параметров со временем выдержки образца в коррозионно-активном растворе показано на рис. 2.34.

Представленные данные свидетельствуют о дискретном характере развития зоны, подверженной коррозии. При общей тенденции снижения сопротивления продуктов коррозии в исследуемый период, через 6 ч выдержки образца в коррозионно-активной среде наблюдается небольшое повышение сопротивления, обусловленное, вероятно, увеличением толщины слоя продуктов коррозии, снижающих подвод активных компонентов к зоне коррозионного разрушения. В пользу этого предположения говорит снижение значений предэкспоненциального множителя  $Q$  в указанный период. Подрыв пленки изнутри активизирует коррозионный процесс, о чем свидетельствует тенденция изменения параметров на рис. 2.34.

Топография зоны дефекта и близлежащих к ней участков поверхности до и после выдержки образца в коррозионно-активной среде была исследована оптической микроскопией и дополнительно подтверждена с помощью бесконтактного лазерного сканирующего профилометра (OSP, optical surface profiler). Для реализации метода OSP использовалась электрохимическая рабочая станция M370 (Princeton Applied Research, США) с устройством OSP370. Данные были проанализированы с помощью программного обеспечения Gwyddion 2.45. При проведении исследования луч лазера (650 нм) направляется на поверхность материала, с помощью сенсора-детектора отраженный свет улавливается, и определяется пройденное лучом расстояние. На основе полученных данных

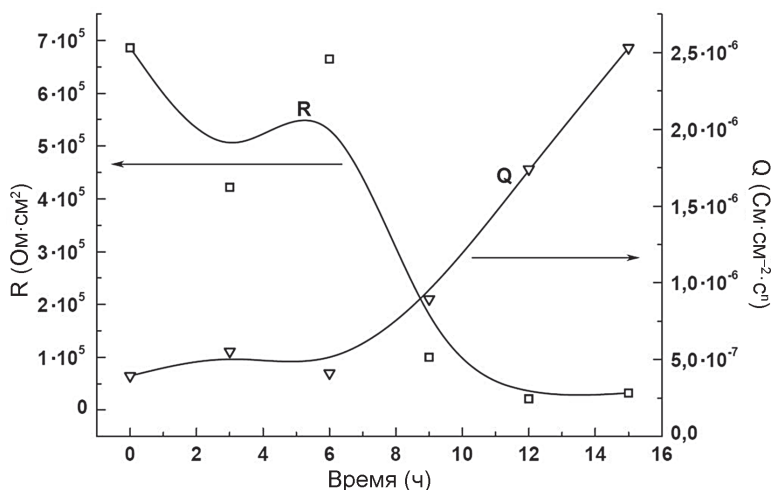


Рис. 2.34. Изменение расчетных параметров эквивалентной электрической схемы в зависимости от времени выдержки ПЭО-покрытия в коррозионно-активной среде

формировали изображение рельефа исследуемой области, определяли параметры шероховатости.

Согласно оптическим измерениям и сканирующей профилометрии, площадь зоны дефекта не изменила свои размеры в течение всего эксперимента (рис. 2.35). Небольшое увеличение глубины и ширины дефекта связано с растворением сплава в центре активной зоны [41].

Методом сканирующего вибрирующего зонда (установка Scanning Electrochemical Workstation M370, PAR, США) было изучено изменение распределения потенциала в зоне дефекта и прилегающих к нему областях поверхности на различных стадиях коррозионного процесса. Образец из магниевого сплава МА8 при этом был погружен в 3% водный раствор NaCl (проводимость составляла 150 мкСм/см). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод.

Карта распределения потенциала над поверхностью зоны дефекта в ПЭО-покрытии сплава магния МА8 и близлежащей области до выдержки в 3% растворе NaCl представлена на рис. 2.36а. После выдержки образца в течение 3 ч значение градиента потенциала в зоне дефекта увеличивается. Тенденция возрастания величины распределения потенциала сохраняется и продолжается после 6 ч выдержки образца (рис. 2.36б). При этом отмечено уменьшение расстояния между эквипотенциальными точками (рис. 2.36б), что является результатом формирования продуктов коррозионного процесса на стенках искусственного дефекта.

12-часовая выдержка приводит к резкому уменьшению значения градиента потенциала (рис. 2.37а). На данной стадии продукты коррозионного процесса начинают осаждаться на дне дефекта, расстояние между эквипотенциальными точками возрастает. В результате частичной пассивации металла в зоне дефекта продуктами коррозионного процесса

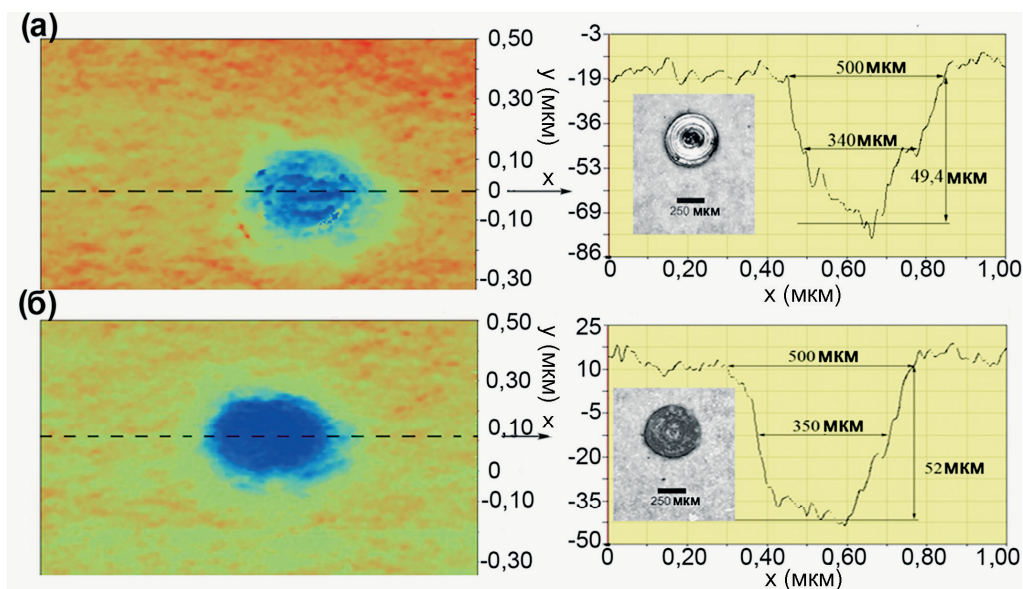


Рис. 2.35. Топография области, прилегающей к искусственному дефекту в ПЭО-покрытии на сплаве магния МА8: (а) – до выдержки в 3% растворе NaCl, (б) – после 15 ч выдержки. Вставки – фотографии зоны дефекта

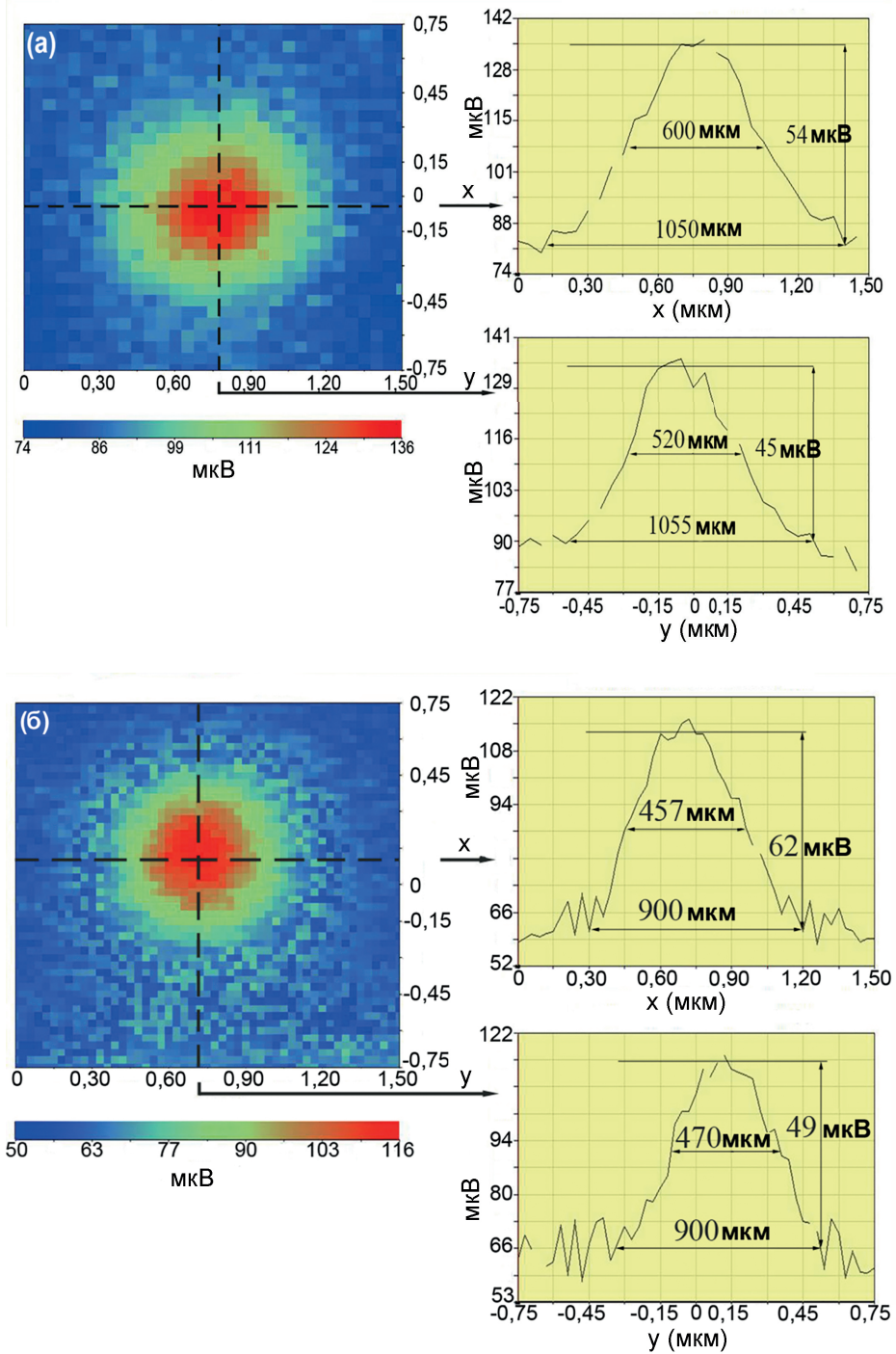


Рис. 2.36. Карты распределения значений градиента потенциала над поверхностью зоны дефекта в ПЭО-покрытии сплава магния МА8 и близлежащей области: (а) – до выдержки, (б) – после 6 ч выдержки в 3% растворе NaCl

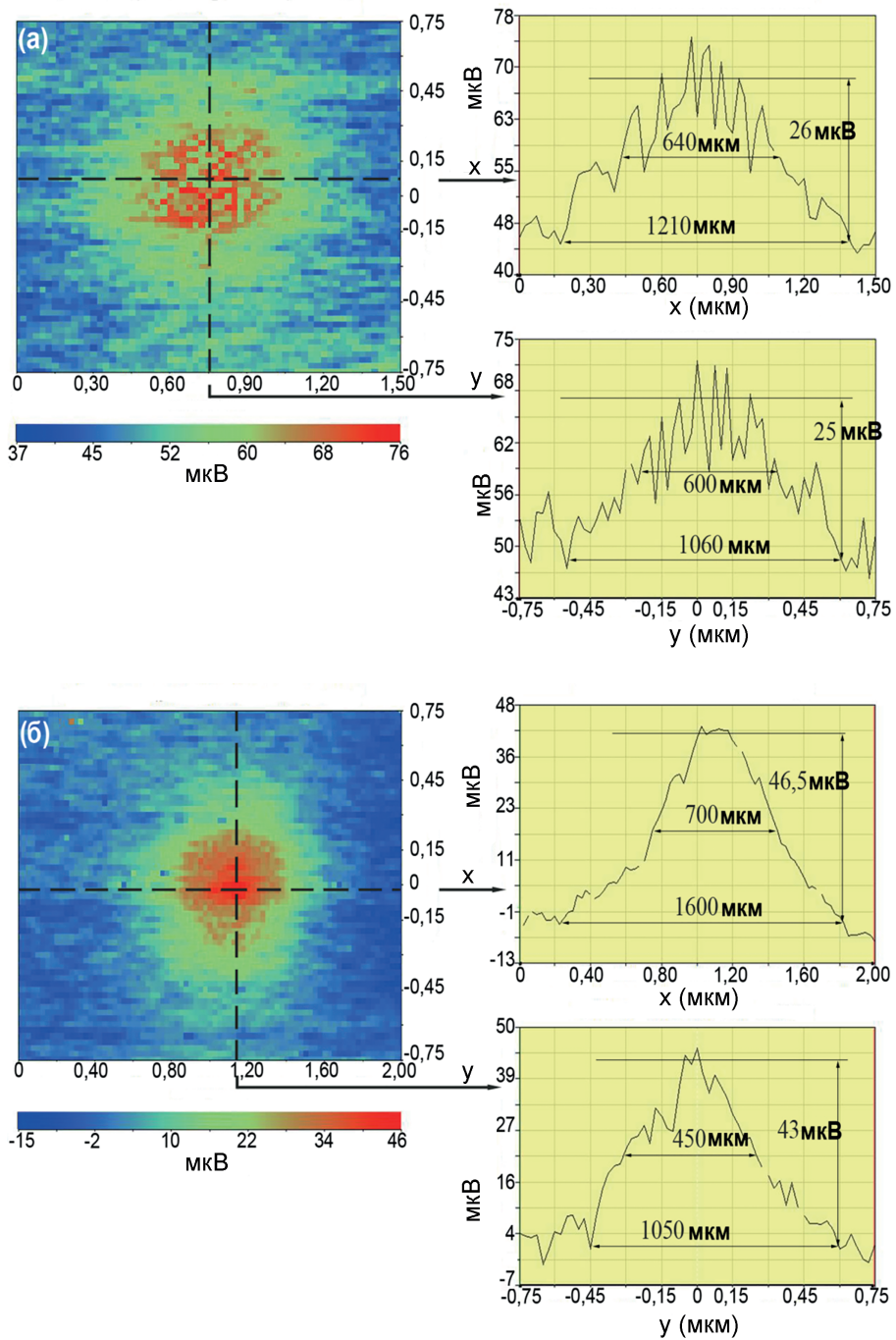


Рис. 2.37. Карты распределения значений градиента потенциала над поверхностью зоны дефекта в ПЭО-покрытии сплава магния МА8 и близлежащей области: (а) – после 12 ч, (б) – после 15 ч выдержки в 3% растворе NaCl



коррозия интенсифицируется на неповрежденных участках покрытия. Данный процесс протекает в порах ПЭО-покрытия [40,41].

Когда время выдержки возрастает до 15 ч, градиент потенциала между неповрежденной частью покрытия и участком активной поверхности (зоны дефекта) снова увеличивается (рис. 2.37б), как и расстояние между эквипотенциальными точками, что является результатом интенсивности протекания процесса коррозии в зоне дефекта.

Таким образом, эксперименты показали, что коррозия в дефектной зоне развивается преимущественно на границе раздела сплав магния / покрытие. Кроме того, методы LEIS и SVET позволили установить стадийность и влияние продуктов коррозии на интенсивность процесса коррозионного разрушения сплава, что не может быть выявлено оптической микроскопией.

Уменьшение градиента потенциала между дефектным и неповрежденными участками поверхности в процессе выдержки образца в коррозионно-активной среде объясняется прохождением коррозионных процессов в зоне дефекта, в порах ПЭО-слоя и на границе раздела металлическая подложка / покрытие [41].

Результаты, полученные методами LEIS и SVET, сопоставимы на всех этапах коррозионного процесса.

### 2.3 Механические свойства ПЭО-слоев

**В**лияние плазменного электролитического оксидирования на механические характеристики и упругопластические свойства как ПЭО-слоя, так и приповерхностных слоев подложки материала было изучено на примере сплавов магния МА8 и ВМД10 с ПЭО-покрытием. Поперечные металлографические шлифы (границы образцов размерами  $8 \times 2$  мм<sup>2</sup>) изготавливали холодной заливкой в атмосфере вакуума при помощи импрегнатора Erovac (Германия) с применением различных эпоксидных смол Struers (Германия), а также горячей заливкой под давлением 270 МПа и при температуре 180 °С с применением акриловых компаундов, на приборе Metapress-M (Metkon, Турция). Прецизионную резку полученных изделий осуществляли диском с алмазным напылением на Micracut 125 (Metkon, Турция), с постоянной подачей охлаждающей жидкости, на скорости 350 об/мин. Применение прецизионной резки позволяет исключить стадию шлифовки образцов с применением шлифовальной бумаги и перейти сразу к стадии полировки. Полировали образцы на станке Gripo 1V с автоматической головкой Forcimat (Metkon, Турция), с помощью которой можно поддерживать постоянное давление на образец в течение процесса шлифовки/полировки.

Микротвердость определяли на динамическом ультрамикротвердомере DUN-W201 (Dynamic Ultra Micro Hardness Tester, Shimadzu, Киото, Япония) при использовании режима нагрузка–разгрузка и программного обеспечения Shimadzu DUN analysis Application v. 2.10.

За счет минимизации применяемой при индентировании нагрузки (диапазон ее изменения от 0,1 до 1960 мН) и высокой точности определения области тестирования становится возможным установление микротвердости тонких слоев, включая мягкие материалы, а также фиксирование поведения образца в ходе нагружения. Благодаря оптике прибора, обладающей 500- и 1000-кратным увеличением, реализуется точное перемещение столика с образцом в плоскости  $x$ - $y$  с помощью микрометрических винтов. Наличие цифровой камеры позволяет получить фотографии исследуемой поверхности образца до и после тестирования.

Индентор для определения микротвердости представлял собой усеченную трехгранную алмазную пирамиду Берковича с углом при вершине равным  $115^\circ$ . Испытания проводили при максимальной нагрузке 20 мН, приложенной в течение 3 с, и скорости нагружения 5 мН/с. Универсальную микротвердость по шкале Мартенса (*НМ*) определяли на основании нагрузочно-разгрузочных кривых, полученных в результате индентирования.

*НМ* рассчитывали с использованием уравнения (2.69) [281]:

$$HM = F_{MAX} / A_s, \quad (2.69)$$

где  $F_{MAX}$  – приложенная максимальная нагрузка,  $A_s$  – площадь контакта при  $F_{MAX}$ , равная  $26,43 D^2$ ,  $D$  – глубина проникновения индентора при  $F_{MAX}$ .

Модуль упругости (модуль Юнга,  $Y$ ) определяли по методу Оливера–Фарра [282].

Согласно результатам динамической ультрамикротвердометрии, микротвердость ПЭО-покрытия *НМ* в 2–5 раз выше по сравнению с необработанным металлом (табл. 2.7). Это обусловлено тем, что в приповерхностном слое ПЭО-покрытия присутствует ортосиликат магния, обладающий высоким значением твердости благодаря строению, близкому к строению минерала (форстерита).

Таблица 2.7  
Механические характеристики ПЭО-покрытий, сформированных на различных сплавах магния

Сплав	Исследуемая область	<i>НМ</i> , ГПа	$Y$ , ГПа
ВМД10	Сплав	1,3	51,5
	Приповерхностный слой подложки	1,2	50,0
	ПЭО-покрытие	2,1	63,0
МА8	Сплав	0,8	54,1
	Приповерхностный слой подложки	0,7	53,2
	ПЭО-покрытие	3,6	94,0

Уменьшение модуля упругости и микротвердости для сплавов в приповерхностной зоне связано с образованием под покрытием аморфизированного слоя сплава магния в результате микросекундного высокотемпературного плазменного воздействия, реализуемого при ПЭО, и последующего резкого охлаждения материала после затухания плазменно-микропробоя.

Покрытия, полученные методом ПЭО, улучшают не только антикоррозионные свойства, но и механические характеристики магниевых сплавов. ПЭО-покрытия обладают большей микротвердостью по сравнению с материалом подложки. *НМ* увеличивается в несколько раз в зависимости от типа обрабатываемого сплава (в 1,6 раза для сплава ВМД10 и в 4,5 раза для сплава МА8) (табл. 2.7).

Поскольку состав ПЭО-покрытия на магниевых сплавах неоднороден по толщине, в данной работе исследовали микротвердость различных участков подложки и покрытия. На рис. 2.38а представлена фотография поперечного шлифа сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием после определения механических характеристик.

Распределение значений микротвердости (рис. 2.38б) хорошо согласуется с данными, полученными методом энергодисперсионного анализа (ЭДС). ЭДС-анализ проведен с использованием приставки микроанализатора с кремниевым дрейфовым детектором X-MaxN 80 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США). Распределение кремния, как одного из составляющих ПЭО-слоя, по толщине покрытия (рис. 2.38в) соответствует профилю кривой значений микротвердости.

По данным ЭДС, концентрация кремния во внешнем слое ПЭО-покрытия больше, чем во внутреннем (рис. 2.38в). Это объясняется механизмом внедрения Si в покрытие из силикатно-фторидного электролита, вследствие чего большая концентрация кремния наблюдается во внешней части ПЭО-слоя [270]. Таким образом, кремний является одним из основных элементов, обеспечивающих увеличение прочностных характеристик ПЭО-покрытий на магниевых сплавах.

Анализ нагрузочно-разгрузочных кривых для магниевых сплавов подтверждает данные, полученные методом ЭДС, о распределении кремния по толщине покрытия. На рис. 2.39 представлены динамические зависимости для сплава магния МА8.

Согласно полученным экспериментальным результатам, внешний слой ПЭО-покрытия, одним из составляющих компонентов которого является ортосиликат магния, тверже внутреннего слоя.

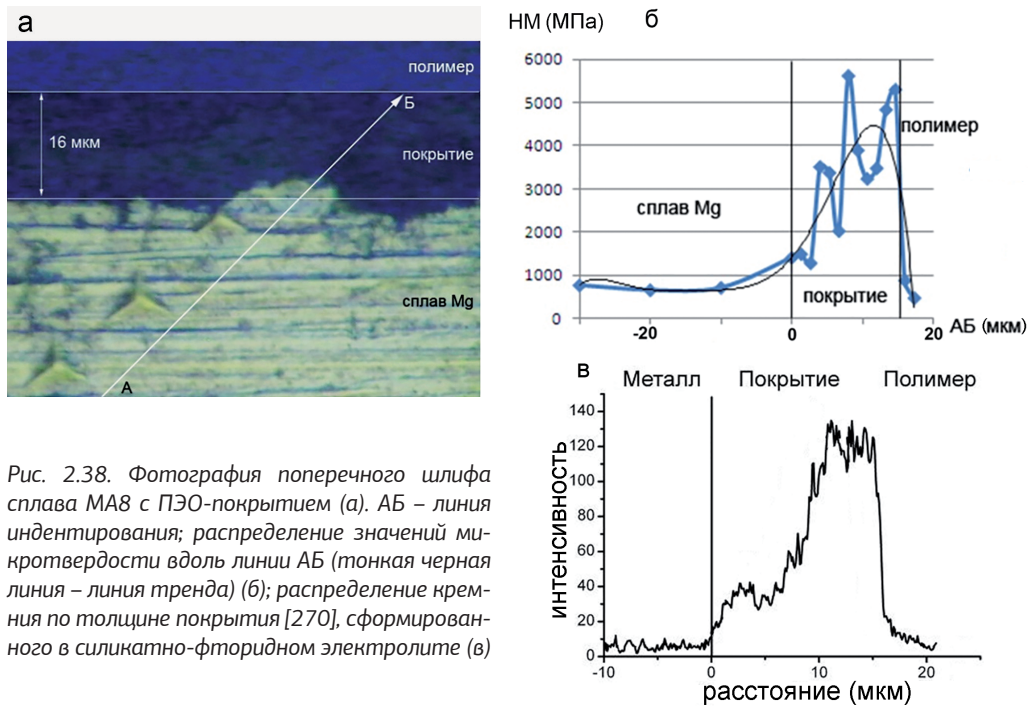


Рис. 2.38. Фотография поперечного шлифа сплава МА8 с ПЭО-покрытием (а). АВ – линия индентирования; распределение значений микротвердости вдоль линии АВ (тонкая черная линия – линия тренда) (б); распределение кремния по толщине покрытия [270], сформированного в силикатно-фторидном электролите (в)

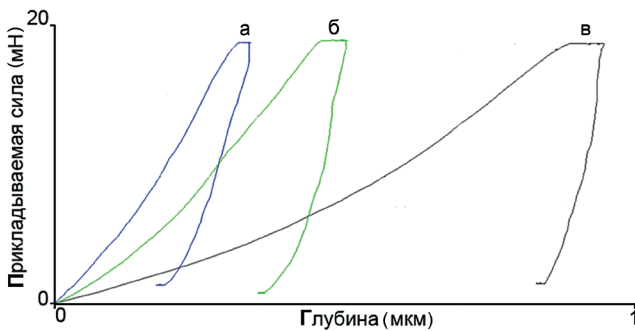


Рис. 2.39. Нагрузочно-разгрузочная динамическая зависимость глубины проникновения индентора в различные слои ПЭО-покрытия и подложку магниевого сплава МА8 от прикладываемой нагрузки. (а) – внешний слой ПЭО-покрытия, (б) – внутренний слой ПЭО-покрытия, (в) – подложка сплава

### 2.3.1 Исследование границы раздела ПЭО-покрытие/сплав методами LEIS и динамической ультрамикротвердомерии

Для исследования структурной гетерогенности границы раздела ПЭО-покрытие / сплав мы использовали никелид титана. Его большая по сравнению со сплавами магния коррозионная стойкость в водных солевых растворах электролитов позволяет провести более длительные эксперименты на коррозионную активность и с большей точностью определить влияние плазменного электролитического оксидирования на электрохимические и механические характеристики тонких, приповерхностных слоев исследуемого материала, а также установить изменение гетерогенности по структуре и свойствам подложки материала (NiTi) в результате нанесения ПЭО-покрытия.

При выполнении работы с применением метода LEIS использовали поперечный шлиф проволочного образца из никелида титана аустенитной ( $\text{Ni}_{50,7}\text{Ti}_{49,3}$ , ат. %) кристаллической модификации ( $S = 1,16 \text{ мм}^2$ ,  $d = 1,22 \text{ мм}$ ), запрессованного в полимер, с покрытием, полученным плазменно-электролитическим оксидированием [81,283]. К нижней металлической части данного образца был подведен электрический контакт (рис. 2.40). Зонд в этом случае проходил над следующими гетерогенными областями: полимер, покрытие, сплав.

Поскольку никелид титана используется в имплантационной хирургии, то защита от выхода ионов никеля в физиологическую среду является чрезвычайно важной задачей. Предложенный в [283,284] способ нанесения ПЭО-покрытия позволяет создать слои, обладающие хорошими антикоррозионными свойствами [285]. Высокотемпературные плазменные микроразряды могут повлиять на физические и механические характеристики материала, прилегающего к покрытию, поэтому с применением локальной электрохимической импедансной спектроскопии были построены объемные изображения распределения модуля импеданса по всей поверхности исследуемого образца, находящегося в 3% растворе NaCl.

Как следует из экспериментальных данных плоскостного изображения и профиля распределения импеданса ( $|Z|$ ) по исследуемой поверхности, область, прилегающая к покрытию, отличается по насыщенности цвета как от переходной зоны, так и от «глубинной» части металла (рис. 2.41).

Так как материал в аморфном состоянии, согласно литературным данным [286], обладает большим значением сопротивления по сравнению с кристаллической фазой, то было сделано предположение о том, что в данной зоне, размером  $\approx 50 \text{ мкм}$ , под покрытием в результате резкого высокотемпературного, плазменного процесса с последующим быстрым охлаждением образца формируется аморфизированный слой. Такие процессы, как известно, реализуются при плазменно-электролитическом оксидировании [40].

Влияние ПЭО на механические характеристики формируемого на никелиде титана покрытия и приграничной области

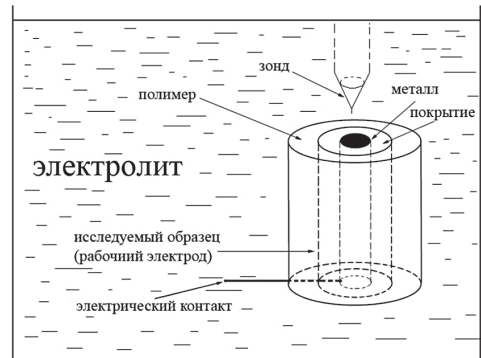


Рис. 2.40. Схема расположения исследуемого образца никелида титана NiTi в полимерной таблетке. Покрытие находится вокруг металлического центра на торце образца

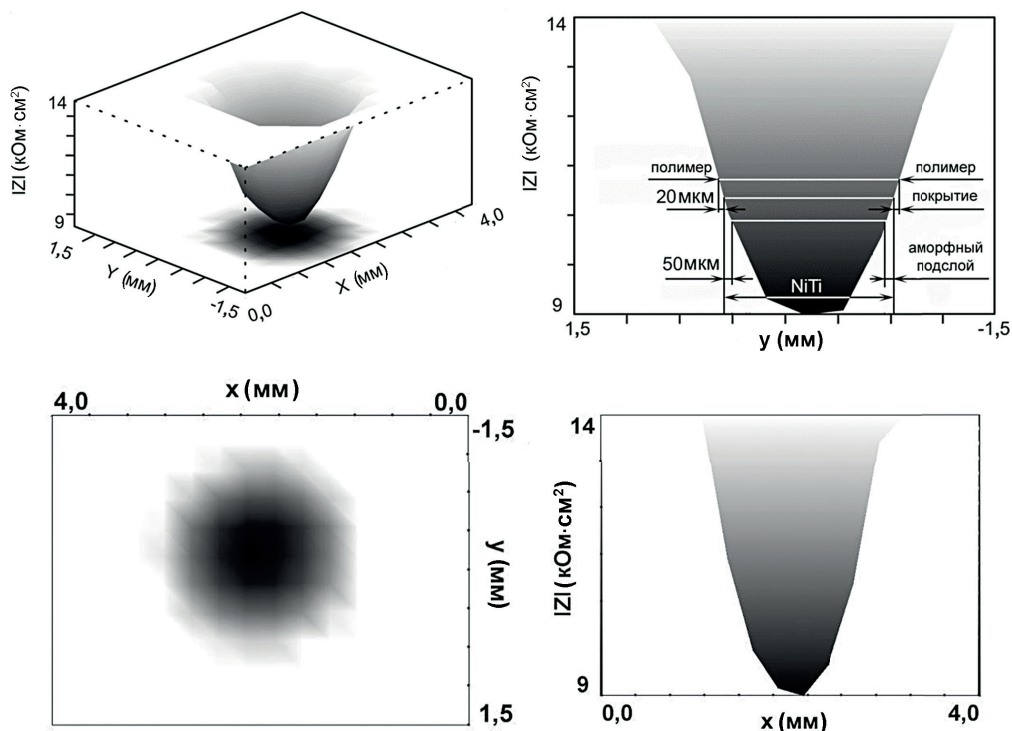


Рис. 2.41. 3D-изображение распределения импеданса по поверхности образца NiTi (аустенит) с ПЭО-покрытием

сплава, расположенной под покрытием, было исследовано методом ультрамикротвердомерии. Для эксперимента использовали образцы NiTi в аустенитной ( $\text{Ni}_{50,7}\text{Ti}_{49,3}$ , ат.%) и мартенситной ( $\text{Ni}_{50}\text{Ti}_{50}$ , ат.%) кристаллических модификациях в виде проволоки диаметром 1,3 мм с ПЭО-покрытием. Поверхность поперечного шлифа была механически подготовлена согласно методике, изложенной в разделе 2.3.

На рис. 2.42 представлен вид поперечного шлифа после проведения эксперимента по изучению механических свойств. Размер исследуемого участка составлял приблизительно  $150 \times 150$  мкм ( $10 \times 10$  точек). Участок включает в себя покрытие, подложку, прилегающую к покрытию, и некоторую часть полимера.

На рис. 2.43 приведены типичные нагрузочно-разгрузочные кривые для трех различных участков исследуемой поверхности образца из никелида титана мартенситной модификации. Можно заметить, что, в отличие от полимера и подложки, покрытие имеет некоторые изломы на начальном участке нагрузочной кривой. Такое поведение объясняется тем, что покрытие содержит поры, т.е. при определенной нагрузке поры продавливаются, скорость проникновения индентора увеличивается, и вследствие этого данные эффекты проявляются только при увеличении нагрузки.

Кроме того, присутствие в пленке двойного оксида никеля–алюминия ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ) [81] предполагает существенное снижение микротвердости материала покрытия, так как микротвердость оксида никеля, с большой вероятностью образующегося при термоллизе двойного оксида при ПЭО, весьма низка (800 МПа [81]). Средние значения микротвердости и модуля упругости были посчитаны для исследуемых материалов из эксперимен-

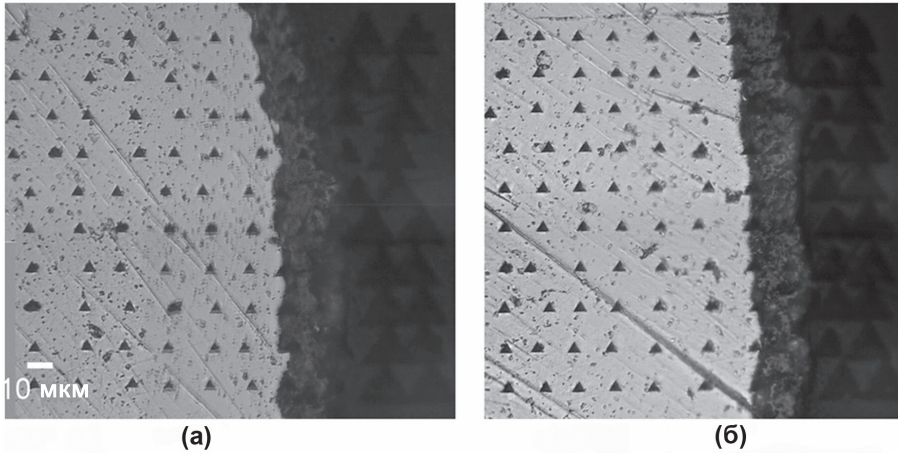


Рис. 2.42. Фотографии поперечного шлифа образцов с покрытиями на никелиде титана аустенитной (а) и мартенситной (б) модификации после проведения экспериментов

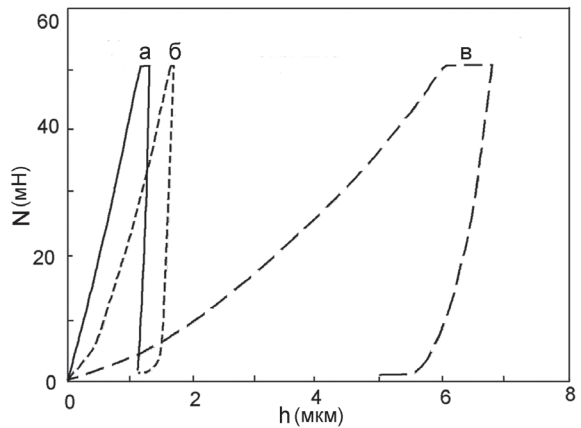


Рис. 2.43. Типичные диаграммы зависимости изменения глубины проникновения индентора ( $h$ ) от прилагаемой силы ( $N$ ) для подложки (а), покрытия (б) и полимера (в)

тальных данных (для никелида титана в аустенитной ( $a$ ) и мартенситной ( $m$ ) модификациях:  $HM^a = 2,6 \pm 0,1$  ГПа,  $HM^m = 2,0 \pm 0,1$  ГПа,  $Y^a = 64 \pm 2$  ГПа,  $Y^m = 57 \pm 2$  ГПа; для покрытия (с):  $HM^c = 1,6 \pm 0,2$  ГПа,  $Y^c = 30 \pm 2$  ГПа). Заметим, что покрытие имеет меньшие значения микротвердости и модуля упругости по сравнению с подложкой. Это является определенным преимуществом полученного материала при использовании его в качестве имплантатов в медицине, поскольку данные значения ближе к значениям естественной костной ткани.

Все представленные данные были обработаны специальными программами Statistica и OriginPro. На рис. 2.44 и 2.45 показано распределение значений микротвердости и модуля упругости для аустенитного и мартенситного образцов, в зависимости от расстояния до границы раздела покрытие/полимер. На рис. 2.44 представлены также данные, обработанные методом наименьших квадратов, но линия тренда строилась на основе полинома. В отличие от линейного распределения, которое использовалось дискретно в рамках одного материала (покрытие / никелид титана), полиномиальное распределение захватывало весь объем экспериментальных точек по обе стороны от границы раздела.

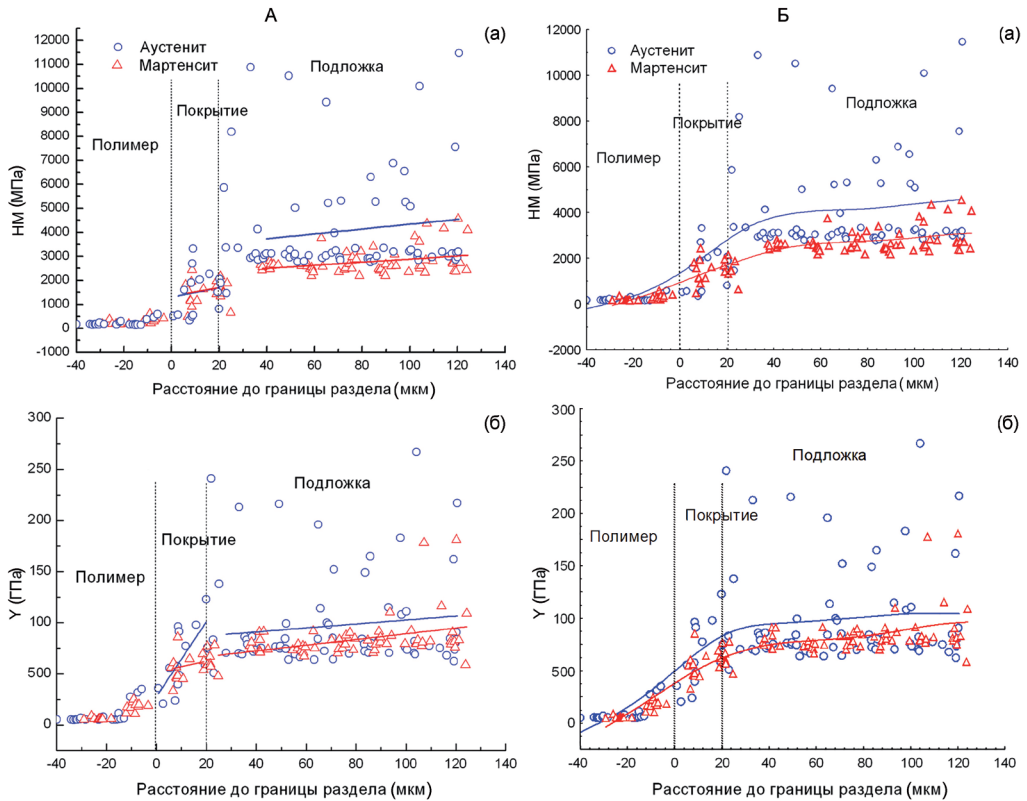


Рис. 2.44. Изменение микротвердости (а) и модуля упругости (б) по толщине ПЭО-покрытия и близлежащей области подложки никелида титана, находящегося в мартенситной и аустенитной форме, с использованием для аппроксимации экспериментальных данных линейной (А) и полиномиальной (Б) зависимости

На 3D-изображениях поверхности, построенных с помощью специальной программы Statistica (рис. 2.45), интенсивность окраски поверхности соответствует определенным полученным значениям микротвердости и модуля упругости.

В результате детального анализа экспериментальных данных может быть сделано заключение: микротвердость и модуль упругости уменьшаются равномерно в направлении к границе раздела покрытие/подложка. Это подтверждает, что поверхностные слои сплава, прилегающие к покрытию, имеют меньшие значения микротвердости и модуля упругости, чем в объеме. Надо отметить, что существуют некоторые неоднородности распределения значений в покрытии и в сплаве. Это объясняется кластерной структурой покрытия, его гетерогенностью по составу. Наблюдаемые максимумы могут быть вызваны неоднородными включениями, имеющими разные значения микротвердости и модуля Юнга, как в сплаве, так и в покрытии (рис. 2.45) [81,283].

Анализ полученных зависимостей не позволяет исключить влияние ПЭО на механические характеристики тонких слоев никелида титана, прилегающих к покрытию. Как линейная, так и полиномиальная интерпретация распределения значений микротвердости и модуля Юнга обнаруживают некоторый спад этих значений (в пределах единиц процентов) для слоев никелида титана, прилегающих к покрытию. Причина таких трансформа-

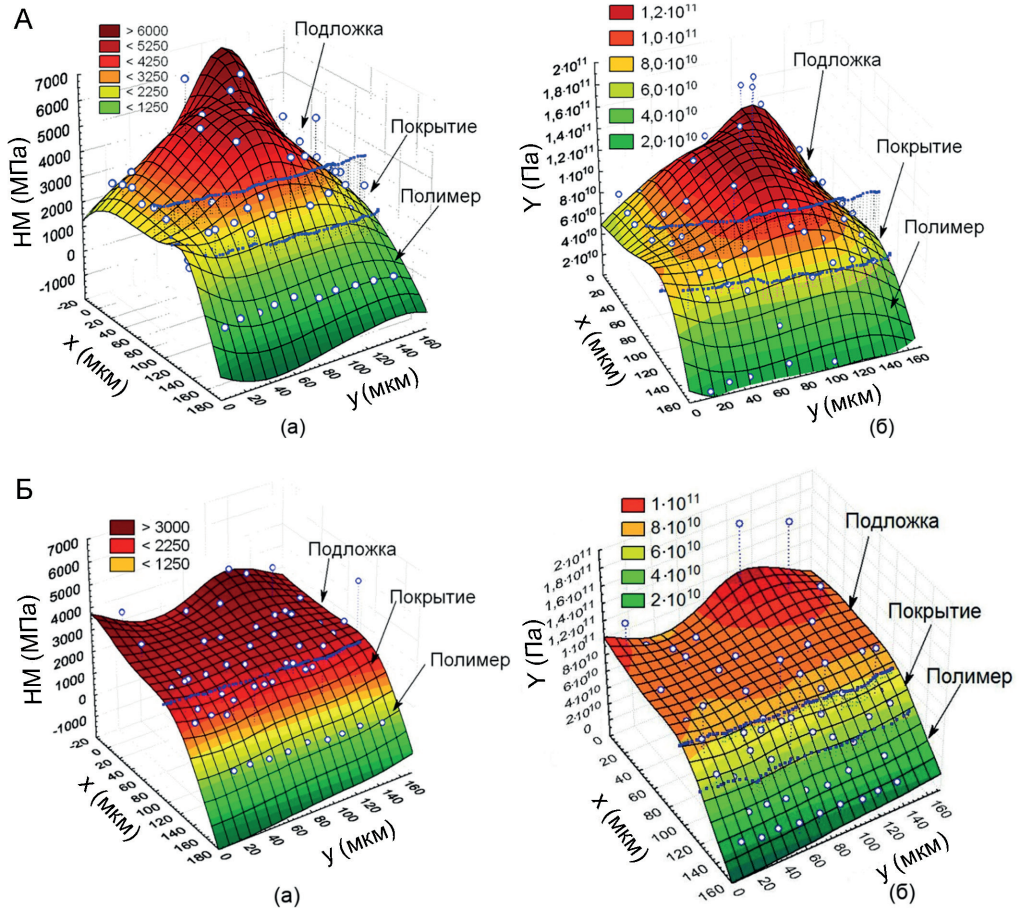


Рис. 2.45. Трехмерное изображение распределения значений микротвердости (а) и модуля упругости (б) по поперечному шлифу образца из никелида титана аустенитной (А) и мартенситной (Б) модификаций. Исследуемая площадь охватывает ПЭО-покрытие и близлежащие области подложки и полимера

ций в приграничных с покрытием слоях NiTi может заключаться в аморфизации сплава в результате плазменного электролитического оксидирования (как и в случае со сплавом магния). В отличие от термического окисления на воздухе (в результате которого резко возрастает твердость и хрупкость поверхностных слоев сплава титана), описанные выше изменения, наоборот, должны способствовать повышению механической и коррозионно-механической прочности обрабатываемого изделия, а также лучшей адгезии покрытия к подложке, так как возникающие на поверхности в результате изгиба концентраторы механического напряжения могут релаксировать в аморфном подслое за счет пластической деформации.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано по меньшей мере отсутствие отрицательного воздействия метода плазменного электролитического оксидирования на механические характеристики никелида титана [81,283]. Методом динамической ультрамикротвердометрии установлено существование в области сплава, при-



легающего к покрытию, зоны с меньшими значениями микротвердости по сравнению с объемными слоями данного сплава (рис. 2.45а). Модуль Юнга в данной зоне также принимает меньшие значения по сравнению с «глубинными» слоями никелида титана (рис. 2.45б). Полученные результаты подтверждают процесс аморфизации сплава в результате ПЭО, установленный методом LEIS.

Следовательно, на примере никелида титана установлено влияние плазменного электролитического оксидирования на механические и электрохимические характеристики как покрытия, так и поверхностных слоев подложки обрабатываемого материала.

## 2.4 Скорость коррозионного разрушения магниевых сплавов (гравиметрический и волюмометрический методы анализа)

С целью определения коррозионной стойкости магниевых сплавов в хлоридсодержащих средах и оценки уровня защитных свойств сформированных поверхностных слоев в течение длительного пребывания образца в агрессивной среде авторы монографии применяли традиционные методы определения скорости коррозионной деградации. Были использованы пластины сплавов магния с различными способами обработки поверхности (без покрытия, с ПЭО-покрытием). Общая площадь поверхности образца, находящаяся в контакте с агрессивной средой, составляла  $2,6 \text{ см}^2$  ( $10 \times 10 \times 1,5 \text{ мм}$ ).

Скорость деградации образцов в 3% растворе NaCl в течение 7 сут оценивали с помощью гравиметрического (весового) ( $P_w$ ) и волюмометрического (на основании объема выделившегося водорода) ( $P_H$ ) методов анализа во взаимосвязи со значениями суммарного удельного объема ( $\sum V_{H_2} / S$ ) выделившегося водорода.

### *Определение скорости коррозии гравиметрическим методом*

Гравиметрический метод основан на определении скорости потери массы материала на единицу площади образца,  $\Delta W$  ( $\text{мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{день}^{-1}$ ), при выдержке в агрессивной среде в течение определенного времени. Потерю массы материала в результате коррозии определяли весовым методом после удаления продуктов коррозии травлением образца в растворе 200 г/л  $\text{CrO}_3$  + 10 г/л  $\text{AgNO}_3$ . Образцы после травления взвешивали на аналитических весах AUW120D (Shimadzu, Киото, Япония).

Скорость коррозии (мм/год) рассчитывали в соответствии с формулой (2.70) [45,87,131,287,288]:

$$P_w = 3,65 \cdot \Delta W / \rho, \quad (2.70)$$

где  $\rho$  – плотность исследуемого материала,  $\text{г}/\text{см}^3$ . Для магния  $\rho = 1,74 \text{ г}/\text{см}^3$ , таким образом, формула (2.70) упрощается:

$$P_w = 2,1 \cdot \Delta W. \quad (2.71)$$

### *Определение скорости коррозии методом волюмометрии*

Для оценки коррозионной деградации сплавов магния образцы помещали в емкость с коррозионной средой и измеряли объем выделившегося водорода с помощью бюретки. При этом использовали установку универсального коррозиметра (бюретка в сочетании с воронкой и мензуркой).

Поскольку при коррозии одного моля магния (24,31 г) выделяется один моль водорода (22,4 л при 0 °C; 24,5 л при 25 °C), то нормированная на единицу площади скорость вы-

деления водорода при коррозионной деградации магния и его сплавов,  $V_H$  (мл·см<sup>-2</sup>·день<sup>-1</sup>), связана со скоростью потери массы материала,  $\Delta W$  (мг·см<sup>-2</sup>·день<sup>-1</sup>), следующей формулой [41,45,87,263,274,275,287–293]:

$$\Delta W = 0,992 \cdot V_H \quad (2.72)$$

Таким образом, при подстановке уравнения (2.72) в уравнение (2.71) скорость коррозии в мм/год (при 25 °С), установленная волюмометрическим методом ( $P_H$ ), будет определяться согласно формуле (2.73):

$$P_H = 2,088 \cdot V_H \quad (2.73)$$

В течение эксперимента растворы перемешивали со скоростью (350 ± 100) об/мин. Испытания проводили трижды для достоверности полученных данных. Погрешность измерения составила 10 %. В конце испытаний на выдержку образцы извлекали из растворов, промывали деионизированной водой и высушивали на воздухе.

Результаты исследований (табл. 2.8), полученные двумя взаимонезависимыми методами ( $P_W$  и  $P_H$ ), согласуются друг с другом. Данные, представленные в табл. 2.8, свидетельствуют о более высокой коррозионной устойчивости в агрессивной хлоридсодержащей среде сплава МА8 в сравнении со сплавом ВМД10, что подтверждает результаты, полученные методами SVET и потенциодинамической поляризации [131]. После 7 сут выдержки в 3% растворе NaCl (рис. 2.46) на поверхности сплава МА8 сформировалось меньшее количество продуктов коррозии по сравнению со сплавом ВМД10 (рис. 2.46 а, в). После удаления продуктов коррозии с использованием травильного раствора (состав представлен выше) на поверхности сплава МА8 (рис. 2.46б) наблюдается существенно меньшее количество дефектов, питтингов и других следов коррозионной деградации материала в сравнении со сплавом ВМД10 (рис. 2.46г).

Таблица 2.8

Скорость коррозионной деградации сплавов МА8 и ВМД10 до и после ПЭО-обработки при выдержке в коррозионной среде (3% раствор NaCl) в течение 7 сут

Тип образца	Скорость коррозии, мм/год		$\Sigma V_{H_2}/S$ , мл/см <sup>2</sup>
	$P_W$	$P_H$	
МА8	1,15	0,59	1,97
МА8 + ПЭО	–	0,04	0,15
ВМД10	5,05	1,89	6,33
ВМД10 + ПЭО	–	0,85	2,85

*Примечание.* Прочерк - для данных покрытий скорость коррозии гравиметрическим методом не оценивалась.

Следует отметить, что зафиксированные методом волюмометрии более низкие значения скорости коррозии (табл. 2.8) обусловлены частичным растворением водорода в исследуемом растворе и в матрице сплава магния после формирования продуктов коррозии на поверхности сплава. При этом более высокие значения скорости коррозии, установленные методом гравиметрии, связаны с частичным вытравливанием (в результате снятия слоя продуктов коррозии) частиц сплава, не участвующих напрямую в процессе коррозии, но слабо связанных с основой [131].

На основании одного из предложенных в работе [9] механизмов коррозии магния одним из возможных ее промежуточных продуктов может быть  $MgH_2$ . Но образующийся на поверхности гидрид магния может реагировать с водой с образованием гидроксида

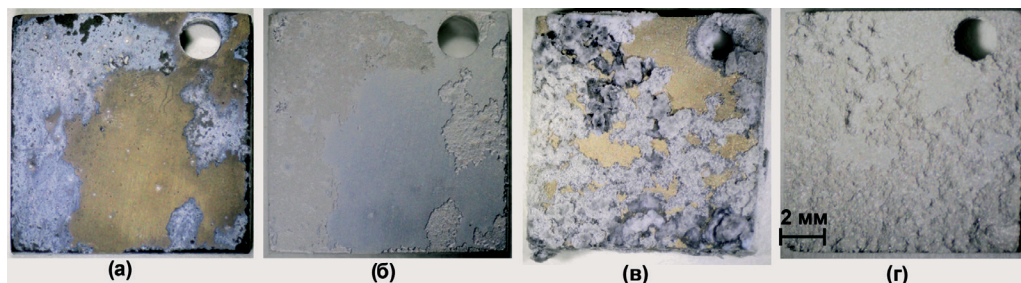


Рис. 2.46. Фотографии магниевых сплавов МА8 (а, б) и ВМД10 (в, г) после 7 сут выдержки в 3% растворе NaCl. (б) и (г) – фотографии пластин после снятия слоя продуктов коррозии травлением

магния и водорода. Отметим, что величина свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ ) образования гидроксида магния ( $-1239,6$  кДж/моль) практически в 40 раз меньше, чем  $\Delta G$  образования гидрида магния ( $-32,2$  кДж/моль). Формирование гидрида магния наиболее вероятно при выдержке Mg в среде, насыщенной водородом, и если при этом среда является влажной или содержит протоны ( $H^+$ ), то  $MgH_2$  будет неустойчивым соединением и будет растворяться с образованием ионов  $Mg^{2+}$  или гидроксида магния [9]. Представленные факты говорят о низкой вероятности формирования  $MgH_2$  среди продуктов коррозии магния и его сплавов. Следовательно, незначительное количество сформированного в ходе процесса коррозии  $MgH_2$  для сплавов МА8 и ВМД10 не вносило погрешность в расчет скорости коррозии по уравнению (2.70).

На основе проведенных гравиметрических измерений на рис. 2.47 представлено изменение во времени скорости коррозии  $P_w$  сплавов МА8 и ВМД10 в 3% растворе NaCl. Полученные результаты указывают на различную интенсивность и различный характер коррозионного поведения двух сплавов. Скорость коррозии сплава МА8 ниже данной величины для сплава ВМД10 в течение всего времени выдержки. Более того, для сплава МА8 наблюдается снижение и стабилизация величины скорости деградации образца до  $P_w \sim 1,1$  мм/год после 2 сут выдержки в хлоридсодержащей среде, тогда как для сплава ВМД10 данная величина возрастает со временем и достигает к концу эксперимента значения  $P_w \sim 5$  мм/год.

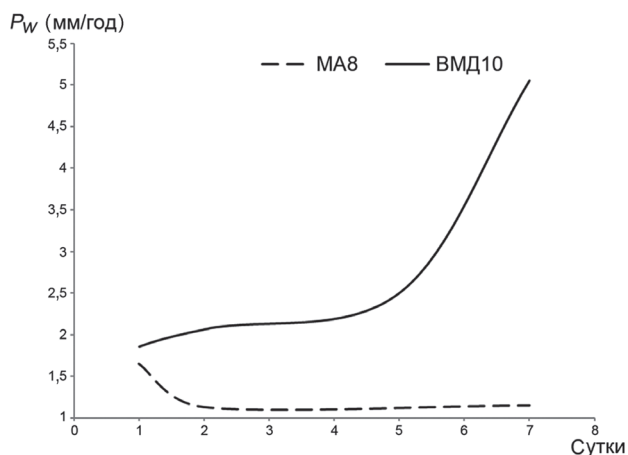


Рис. 2.47. Изменение во времени скорости коррозии  $P_w$  сплавов магния МА8 и ВМД10 в 3% растворе NaCl

Различное коррозионное поведение двух сплавов вызвано различием их элементного состава и различной коррозионной активностью элементов микроструктуры материала (вторичных фаз и включений).

Экспериментальные результаты, полученные методами SVET, потенциодинамической поляризации, оптической микроскопии, гравиметрии и волюмометрии, свидетельствуют о различном, но в обоих случаях высоком уровне деградации магниевых сплавов (МА8 и ВМД10), принадлежащих к двум системам, даже в растворах с низкой концентрацией хлорида натрия (0,3 мМ, 0,05 М) (см. раздел 2.1.6). Следовательно, применение магниевых сплавов в промышленности невозможно без создания надежной антикоррозионной защиты.

Значения скорости коррозионной деградации магниевых сплавов после формирования ПЭО-покрытий на их поверхности, оцененные методом волюмометрии в сочетании с величиной суммарного удельного объема ( $\sum V_{H_2}/S$ ) выделившегося водорода (табл. 2.8), свидетельствуют о том, что защита сплавов магния МА8 и ВМД10 посредством ПЭО-покрытия существенно снижает скорость их деградации в коррозионной среде. Скорость коррозии  $P_n$  для сплава МА8 после ПЭО-обработки снизилась более чем на порядок – с 0,59 до 0,04 мм/год, для сплава ВМД10 более чем в два раза – с 1,89 до 0,85 мм/год (табл. 2.8). Заметим, что скорость деградации сплава ВМД10 с ПЭО-слоем в хлоридсодержащей среде превышает величину соответствующего параметра для сплава МА8 без покрытия (0,85 против 0,59 мм/год). Это обусловлено разной пористостью ПЭО-покрытия на исследуемых сплавах магния, проникновением коррозионной среды через поры защитного слоя и дальнейшим протеканием коррозионного процесса. Полученные данные согласуются с результатами локальной электрохимической импедансной спектроскопии [40], согласно которым при наличии микродефектов (например, глубоких пор) в структуре ПЭО-покрытия, сформированного на поверхности магниевых сплавов, при контакте с агрессивной средой процесс коррозии будет интенсивно протекать под покрытием, разрушая целостность материала. Таким образом, хотя ПЭО-покрытие снижает электрохимическую активность материала из магниевого сплава, однако данного уровня защитных антикоррозионных свойств зачастую недостаточно для его последующего использования в промышленности. Для этих целей необходимо дополнительно модифицировать полученное покрытие.

## **2.5 Антикоррозионные и противоизносные свойства композиционных полимерсодержащих покрытий на сплаве магния**

Одним из способов модификации полученных ПЭО-покрытий является обработка их полимером, которая снижает интенсивность протекания коррозионных процессов. В данном разделе исследовано влияние композиционных покрытий на коррозионные и механические характеристики образцов из сплавов магния.

Для получения композиционного покрытия ПЭО-слои обработали с помощью суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ, торговая марка Fogum®, Россия). УПТФЭ получен в процессе термического разрушения фторопластовых отходов методом термоградиентного синтеза в Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук [24].

Композиционное покрытие формировали нанесением полимера на ПЭО-слой методом погружения (dip-coating method) образца (вертикальное расположение) в 15% суспензию УПТФЭ в изопропиловом спирте, с последующей термообработкой. Для увеличения смачиваемости частиц УПТФЭ и стабилизации суспензии в суспензию добавляли неионогенное поверхностно-активное вещество (ОП-10, 8 г/л). Наиболее однородный слой получался при плавном погружении, выдержке в суспензии не более 10–15 с и плавном извлечении. После нанесения перед термообработкой слой предварительно высушивали на воздухе при 25 °С в течение 20 мин. Финальной стадией формирования композиционного полимерсодержащего покрытия была термическая обработка образцов при 315–350 °С в течение 10–15 мин. После термообработки образец с полимерсодержащим покрытием охлаждали в естественных условиях до 25 °С. Операции нанесения полимера, сушки и термообработки повторяли 1–5 раз, в зависимости от химической природы обрабатываемого материала и функционального назначения формируемого покрытия [87,294].

Для теста по определению объема выделившегося водорода использовали пластины размером 10 × 10 × 1,5 мм.

Скорость коррозионной деградации ( $P_H$ ) для сплавов магния МА8 и ВМД10 с композиционными полимерсодержащими слоями на поверхности после выдержки в 3% растворе NaCl в течение 7 сут, по данным волюмометрического анализа, составила 0 мм/год. Судя по тому, что не установлено выделение водорода в течение эксперимента, коррозионная активность образцов с композиционным покрытием в данный период времени была минимальная.

Для определения структуры композиционного слоя и ее взаимосвязи с механизмом антикоррозионной защиты были исследованы поперечные шлифы композиционного покрытия двух образцов сплава МА8. Первый шлиф подготовлен ионным травлением аргоном ( $Ar^+$ ) (рис. 2.48а) с использованием системы Iion+™ Precision Cross-Section System Model 693 (Gatan Inc., США). Величина энергии луча ионной пушки при травлении составила 4 кэВ, длительность травления – 1 ч. Специальное лезвие из стали было использовано в качестве экрана, ограничивающего зону травления. Второй шлиф готовили механической шлифовкой и полировкой (рис. 2.48 б, в) на установке Tegamin-25 (Struers, Дания). Пластины образцов были закреплены с помощью эпоксидной смолы Specifix. После предварительной обработки поверхности наждачной бумагой с уменьшением абразива из SiC до 15 мкм образец шлифовали на диске MD-Largo с использованием алмазной суспензии с зерном 9 мкм, а затем полировали последовательно на дисках MD-Mol и MD-Nap с использованием 3 и 1 мкм алмазных суспензий соответственно. В качестве охлаждающей и смазочной жидкости для шлифовки и полировки применяли DP-Lubricant brown. После завершения процесса полировки образцы промывали деионизированной водой, обезжиривали этанолом и высушивали на воздухе. Все расходные материалы для шлифовки и полировки произведены компанией Struers (Дания).

Микроструктуру поперечного сечения исследуемых образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. СЭМ-изображения получены при ускоряющем напряжении 10–20 кВ с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 40 (Carl Zeiss Group, Германия). В работе использованы детекторы вторичных (secondary electrons, SE) и обратно-рассеянных электронов (back-scattering electrons, BSE). Для уменьшения искажения изображения, связанного с накоплением заряда, на образцы напыляли хром или золото. При анализе ЭДС-спектров пики хрома и золота не учитывались.

Толщина ПЭО-слоя, согласно анализу СЭМ-изображения первого образца, была 20 мкм, толщина полимерного слоя в среднем 1–1,5 мкм.

Распределение элементов в различных точках поперечного шлифа (рис. 2.48 б, в) было изучено методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. СЭМ/ЭДС-измерения контролировали с применением программного обеспечения AZtec 3.0 SP2 (Oxford Instruments NanoAnalysis, США).

Полученные экспериментальные данные (табл. 2.9) указывают на высокую концентрацию фтора во внутренней части (точка 1) композиционного слоя по сравнению с его средней частью (точки 2, 3). Данный результат обусловлен формированием в ходе ПЭО-процесса тонкого беспористого подслоя фторида магния во внутренней части ПЭО-покрытия [93].

Содержание фтора снижается в направлении от внутренней к внешней части ПЭО-покрытия (рис. 2.48б, точки 1–3; рис. 2.48в, точка 7; табл. 2.9). Самая высокая концентрация фтора была зафиксирована внутри поры ПЭО-покрытия (рис. 2.48 б, в, точки 4–6). Полученные результаты обусловлены обработкой ПЭО-слоя УПТФЭ и свидетельствуют о заполнении пор полимерным материалом при формировании композиционного покрытия [24,295,296].

Наши результаты, полученные методами гравиметрии и волюмометрии [131], показывают, что импрегнация матрицы ПЭО-покрытия инертным веществом – УПТФЭ с последующей термической обработкой значительно снижает скорость деградации образцов.

Анализ СЭМ-изображений поперечных шлифов для сплава магния после формирования полимерсодержащего слоя (рис. 2.48) обнаруживает наличие УПТФЭ как в порах, так и на поверхности ПЭО-покрытия [24]. Было установлено, что композиционное покрытие, сформированное при пятикратной УПТФЭ-обработке поверхности, позволяет достичь наибольшего уровня антикоррозионной защиты.

Для установления таких параметров, как коэффициент трения, износ, время истирания поверхностных слоев магниевых сплавов различной степени обработки, проведены трибологические испытания (табл. 2.10) на трибометре

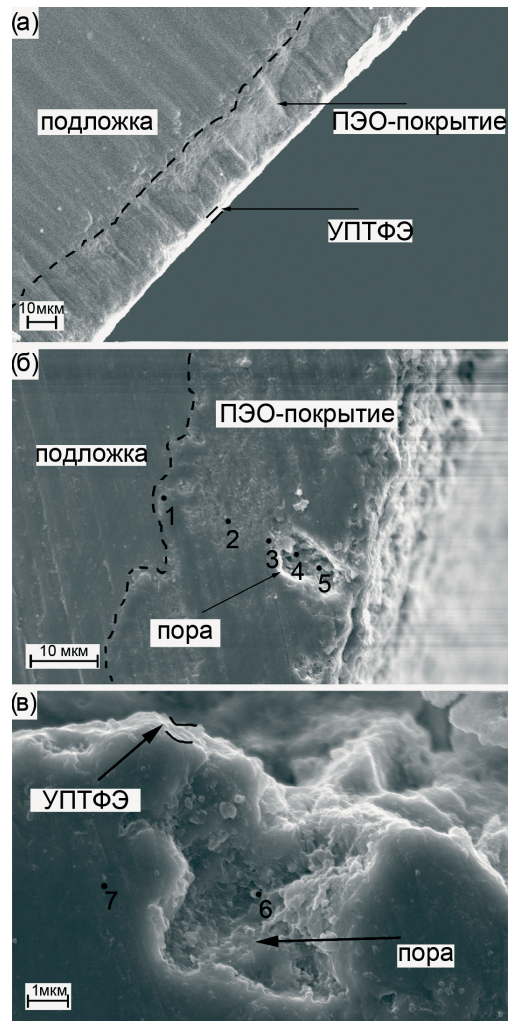


Рис. 2.48. СЭМ-изображения поперечных шлифов образцов из сплава МА8 с ПЭО-слоем после импрегнации пор УПТФЭ. Поперечные шлифы подготовлены: (а) – посредством травления аргоном (Ar<sup>\*</sup>), (б), (в) – механической шлифовкой и полировкой. Точки на рисунках (б) и (в) обозначают области определения элементного состава покрытия

TRB-S-DE (CSM Instruments, Швейцария). Скорость вращения была равна 10 мм/с, диаметр контртела (корундового шарика) – 10 мм. Испытания проходили по схеме «шарик–диск» в режиме сухого трения при комнатной температуре. Профиль трека износа защитных слоев определяли с использованием профилометра Surtronic 25 (Taylor Hobson Ltd, Великобритания).

Таблица 2.9

Распределение концентрации фтора по толщине композиционного покрытия на сплаве МА8

Исследуемая область покрытия	Точка	Концентрация фтора, ат. %
Внутренняя часть	1	12,7
	2	8,1
Средняя часть	3	6,3
	4	22,6
	5	35,8
Внутренняя часть поры	6	34,1
	7	0,0

Таблица 2.10

Основные параметры образцов, установленные по результатам трибологических испытаний (на момент истирания покрытия до сплава)

Тип поверхности образца	Нагрузка	Коэффициент трения	Количество оборотов	Время, мин	Расстояние, м	Износ, мм <sup>3</sup> /Н·м
Без покрытия (МА8)	5	0,52 ± 0,07	300	–	10,0	3,75 · 10 <sup>-3</sup>
ПЭО-слой	10	0,43 ± 0,06	300	15,5	9,4	1,69 · 10 <sup>-3</sup>
ПЭО-слой + УПТФЭ	10	0,13 ± 0,05	84 249	4 110	2648,5	7,18 · 10 <sup>-7</sup>

Данные трибологических испытаний свидетельствуют о значительном снижении износа композиционных слоев в сравнении с базовым ПЭО-покрытием.

С целью качественной оценки антикоррозионных свойств сформированных защитных слоев в условиях жесткого воздействия агрессивной хлоридсодержащей среды образцы из сплава МА8 без покрытия, с базовым ПЭО-покрытием и композиционным полимерсодержащим покрытием были подвергнуты контролируемому воздействию соляного тумана в течение 7 дней. Для этого использовали камеру соляного тумана S120 «Ascott Analytical» (UK) (рис. 2.49).

Тесты проводили согласно ГОСТ Р 52763-2007 (метод 215-1.1 – непрерывное воздействие соляного тумана), они дают возможность установить коррозионные свойства изучаемого материала на основании изменения внешнего вида при длительном воздействии коррозионной среды. Реализация испытаний заключалась в ускорении процесса коррозионной деградации материала посредством распыления в атмосфере испытательной камеры 5% раствора NaCl. В результате впрыскивания в камеру с помощью форсунки хлорида натрия образовывался соляной туман при 95 % влажности. В ходе эксперимента раствор хлорида натрия распыляли первые 15 мин каждого часа в течение 7 сут при температуре (27 ± 2) °С. Размер изучаемых образцов был равен 100 × 50 × 1 мм.

Полученные результаты подтвердили высокие защитные свойства композиционных покрытий.

После проведения эксперимента оценка поверхностного слоя образца без защитного покрытия показала интенсивный процесс растворения материала вследствие низких антикоррозионных свойств естественной оксидно-гидроксидной пленки на сплаве магния (рис. 2.50а). На образце с базовым ПЭО-слоем в результате коррозионного воздействия соляного тумана образовалось большое количество дефектных областей (рис. 2.50б). В результате длительной выдержки в испытательной камере агрессивная среда проникла до подложки через микропоры ПЭО-покрытия, что вызвало активацию процесса коррозии на границе раздела покрытие/сплав. На образцах же с композиционным слоем коррозионно-активные зоны отсутствовали благодаря заполнению пор покрытия ультрадисперсным политетрафторэтиленом (рис. 2.50в).

Следовательно, импрегнация базового ПЭО-слоя полимером позволяет сформировать надежный барьерный слой, защищающий материал от проникновения хлоридсодержащей среды и существенно замедляющий диффузию ионов металла в раствор, что обеспечивает высокие антикоррозионные свойства образцов в агрессивной среде.



Рис. 2.49. Камера соляного тумана S120 «Ascott Analytical» (UK)

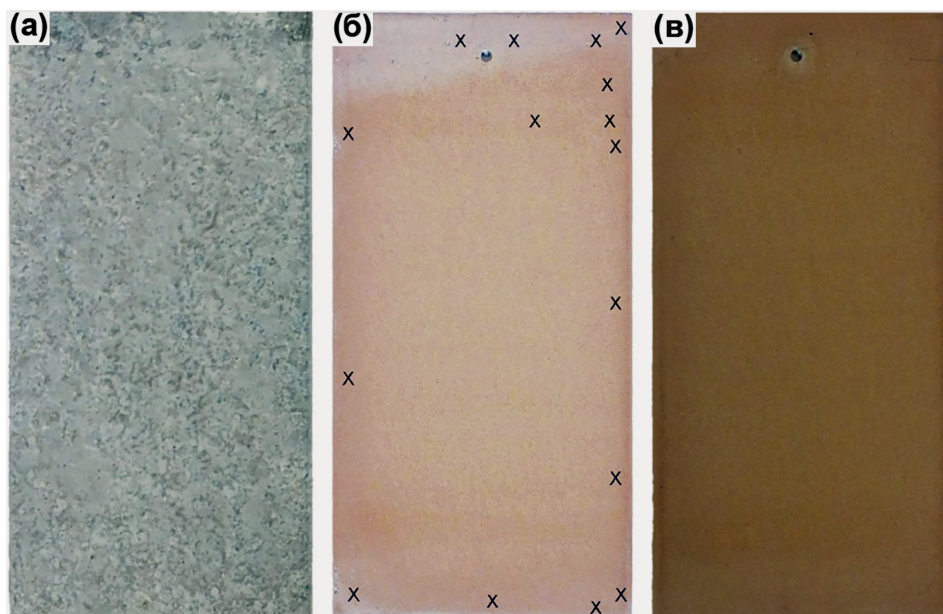


Рис. 2.50. Фотографии образцов из сплава МА8 после 7 сут выдержки в камере соляного тумана: (а) – без покрытия; (б) – с базовым ПЭО-покрытием; (в) – с композиционным полимерсодержащим покрытием. Символом «X» указаны области коррозионной деградации



Локальными сканирующими методами SVET и SIET была установлена низкая электрохимическая активность образца с композиционным покрытием в 0,05 М растворе NaCl в течение 30 ч выдержки (время соизмеримо с условием эксперимента в разделе 2.2.1). Значения плотности тока изменялись от 0,5 до  $-1$  мкА/см<sup>2</sup>, диапазон локальных значений pH был равен 7,1–7,3, что указывает на отсутствие процессов коррозии. Установлено, что УПТФЭ-обработка покрытий, полученных методом ПЭО, значительно повышает антикоррозионные и антифрикционные свойства поверхностного слоя сплавов магния. Это существенно уменьшает вероятность повреждения защитного покрытия вследствие коррозионного и механического воздействия при эксплуатации материала.

\*\*\*

Таким образом, в результате проведенных экспериментов и анализа полученных данных в представленной главе обобщены термодинамические основы процесса коррозии магния и его сплавов; взаимонезависимыми физико-химическими методами впервые установлена электрохимическая активность, коррозионное поведение на микроуровне и механизм развития коррозионной деградации сплавов, относящихся к системам: Mg–Mn–Ce (сплав МА8) и Mg–Zn–Zr–Y (сплав ВМД10); доказано влияние гетерогенности состава исследуемого сплава на его электрохимическое поведение; с использованием локальных электрохимических методов впервые досконально изучена структура границы раздела ПЭО-покрытие/сплав; установлены особенности процесса коррозии, которые не могут быть выявлены оптической микроскопией; показано снижение электрохимической активности материала в результате формирования защитных слоев.