

Влияние подготовки поверхности на коррозионно-защитные свойства оксидных слоев, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом микродугового оксидирования

Ж. И. Беспалова, И. А. Пятерко*, В. В. Демьян

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова,
г. Новочеркасск, Ростовская область, 346428, Россия,
*e-mail: pyaterko.irina@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.07.2022

После доработки 22.11.2022

Принята к публикации 25.11.2022

Исследовано влияние предварительной пропитки субстрата из магниевом сплава МА8 перед началом процесса микродугового оксидирования в водных растворах нитрата церия (III) и глицерина на коррозионно-защитные свойства оксидно-керамических покрытий, формируемых из силикатно-щелочного электролита, содержащего фторид-ионы. Для оценки коррозионной стойкости покрытий были использованы потенциодинамические поляризационные кривые. Электрохимические параметры, вычисленные на основании потенциодинамических поляризационных кривых, показывают, что при наличии оксидно-керамического покрытия на поверхности магниевом сплава МА8 значительно уменьшается плотность тока коррозии и увеличивается поляризационное сопротивление. Установлено, что предварительная пропитка субстрата из магниевом сплава МА8 в водных растворах нитрата церия (III) и глицерина влияет на механизм возникающих коррозионных разрушений.

Ключевые слова: микродуговое оксидирование, потенциодинамические поляризационные кривые, потенциал коррозии, плотность тока коррозии, поляризационное сопротивление, коррозионно-защитные свойства, магниевый сплав, элементный состав, морфология

УДК 66.087:669-034.721

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.6.19>

ВВЕДЕНИЕ

Магний и его сплавы представляют большой интерес как конструкционный материал в сфере электросвязи, автомобильной, космической, авиационной, оборонной и других отраслях промышленности, обладающий малой плотностью и высокими механическими свойствами [1–3]. Именно поэтому они с успехом могли бы составить конкуренцию стали и сплавам алюминия в автомобильной, аэрокосмической и оборонной промышленности. Однако низкая коррозионная стойкость магниевых сплавов ограничивает их широкое применение, особенно в тех случаях, когда требуются высокие коррозионно-защитные свойства и износостойкость. Эту проблему можно решить только с помощью новейших технологий защиты от коррозии. К их числу относится технология микродугового оксидирования (МДО) как наиболее перспективный и современный метод электрохимической модификации поверхности. Использование метода МДО позволяет получать на поверхности вентильных металлов и их сплавов керамико-подобные оксидные слои с разнооб-

разным составом, структурой и свойствами, то есть различного функционального назначения, обладающие высокой адгезией к субстрату [4–8].

В данной работе представлены результаты исследований о влиянии подготовки поверхности субстрата из магниевом сплава МА8 путем его предварительной пропитки в водных растворах нитрата церия (III) и глицерина на коррозионно-защитные свойства оксидно-керамических покрытий, формируемых методом МДО из силикатно-щелочного электролита, содержащего фторид-ионы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Процесс микродугового оксидирования проводили на установке, которая состояла из технологического источника тока, работающего в биполярном режиме, и гальванической ванны из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения, выполняющей роль противоэлектрода. Технологический источник тока представлял собой реверсивный тиристорный преобразователь, управляемый с помощью специальной программы компьютером. Он обеспечивал подачу на оксидируемый

образец регулируемых по амплитуде и длительности анодно-катодных пачек импульсов. Перемешивание электролита осуществляли с помощью механической мешалки пропеллерного типа, а его температуру поддерживали на уровне 30 ± 3 °С, регулируя скорость подачи воды в контур рубашки водяного охлаждения.

При получении покрытий использовали асимметричный импульсный ток с длительностью анодных пачек импульсов 50 мс и катодных пачек 40 мс, с паузами между ними 10 мс, при постоянной суммарной плотности анодного и катодного токов $16,0 \text{ А}\cdot\text{дм}^{-2}$. Коэффициент заполнения составлял 70%. Формирование покрытий осуществляли в гальваностатическом анодно-катодном (А-К) режиме на плоских образцах из магниевых сплава размером $30 \times 30 \times 1$ мм в течение 20 мин. Химический состав магниевых сплавов МА8 (масс.%): Mn 1,3–2,2; Ce 0,15–0,30; Zn 0,3; Al 0,1; Cu 0,05; Fe 0,05; Ni 0,007; Be 0,002, остальное Mg. На протяжении всего процесса электрохимические параметры поддерживали постоянными. Перед процессом МДО все образцы были очищены от защитного слоя с поверхности магниевых сплавов в 10%-м водном растворе гидроксида натрия при температуре 70–80 °С в течение 10–15 мин и тщательно промыты технической и дистиллированной водой. После этого образцы субстрата пропитывали в течение 20 мин в водных растворах 3%-го нитрата церия (III) или 2%-го глицерина с последующей сушкой в потоке горячего воздуха. По мнению авторов [9], такая пропитка может привести к блокированию коррозионно-активных участков магниевых сплавов и к облегчению его пассивации. Последнее позволит уменьшить время до зажигания микродуговых разрядов, снизить напряжение и плотность тока процесса и, следовательно, получить более плотные, однородные по толщине и обладающие высокой коррозионно-защитной способностью покрытия.

При формировании оксидно-керамических покрытий за основу был выбран силикатно-щелочной электролит, что обусловлено его дешевизной и экологичностью [10–12]. Концентрация компонентов базового электролита, установленная в результате комплексного планирования эксперимента на этапе предварительных исследований, составляла ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): NaOH – 3,0–5,0; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 20,0–25,0; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 4,0–5,0; 1,4-бутандиол – 3,0–5,0. Для приготовления растворов использовали коммерческие реактивы марки «х.ч.» и дистиллированную воду. В составе раствора базового электролита 1,4-бутандиол выполнял

роль сурфактанта, что позволило исключить такое явление как эрозия металлического субстрата, которая иногда наблюдалась по краям покрытий. Это объясняется тем, что адсорбция 1,4-бутандиола на поверхности субстрата вызывает торможение катодного процесса, то есть повышает перенапряжение выделения водорода:



Последнее приводит к интенсификации микродуговых разрядов, предотвращает процесс эрозии и улучшает морфологию покрытий.

Фторидные соединения в составе раствора базового электролита обуславливают образование в поверхностных слоях фторида магния, обладающего антикоррозионными свойствами, что повышает коррозионную стойкость покрытий [8, 12–15]. Кроме того, в присутствии ионов фтора (F^-) магниевый сплав может быть быстро пассивирован, что позволяет избежать избыточного анодного растворения субстрата из магниевых сплавов, который на начальном этапе микродугового окисления обладает высокой химической активностью. В качестве соединений, содержащих фторид-ионы, в состав базового электролита вводили фторид аммония (NH_4F), фторид натрия (NaF), фторид калия (KF) и гексафторсиликат натрия $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$. Введение в состав раствора базового электролита различных фторидных соединений позволяло выявить влияние на процесс формирования оксидно-керамических покрытий не только фторид-ионов, но и сопутствующих им катионов.

Элементный состав и морфологию оксидных слоев с поверхности покрытий исследовали с помощью рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Vega-Tescan с вольфрамовым катодом и аналитической опцией энергодисперсионного спектрометра, программное обеспечение предоставлено INCA Energy. Фазовый состав покрытий анализировали с применением порошкового рентгеновского дифрактометра ARL Xtra (2007), съемку проводили на излучении $\text{CuK}\alpha_1$ (длина волны $1,5406 \text{ \AA}$) и на излучении $\text{CuK}\alpha_2$ (длина волны $1,5444 \text{ \AA}$) со скоростью $5 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Расшифровку рентгенограмм осуществляли с использованием базы данных PDF-2 и комплексного пакета полнопрофильных программ PWC 2.3. Толщину покрытий измеряли с применением вихретокового толщиномера ТМ-4. Адгезию покрытий оценивали в соответствии с ГОСТ 9.318 – 2013 путем отрыва самоприклеивающейся ленты от покрытия после перекрестной насечки, прорезающей его с шагом 2 мм. Термическую стабильность покрытий оценивали по числу циклов в

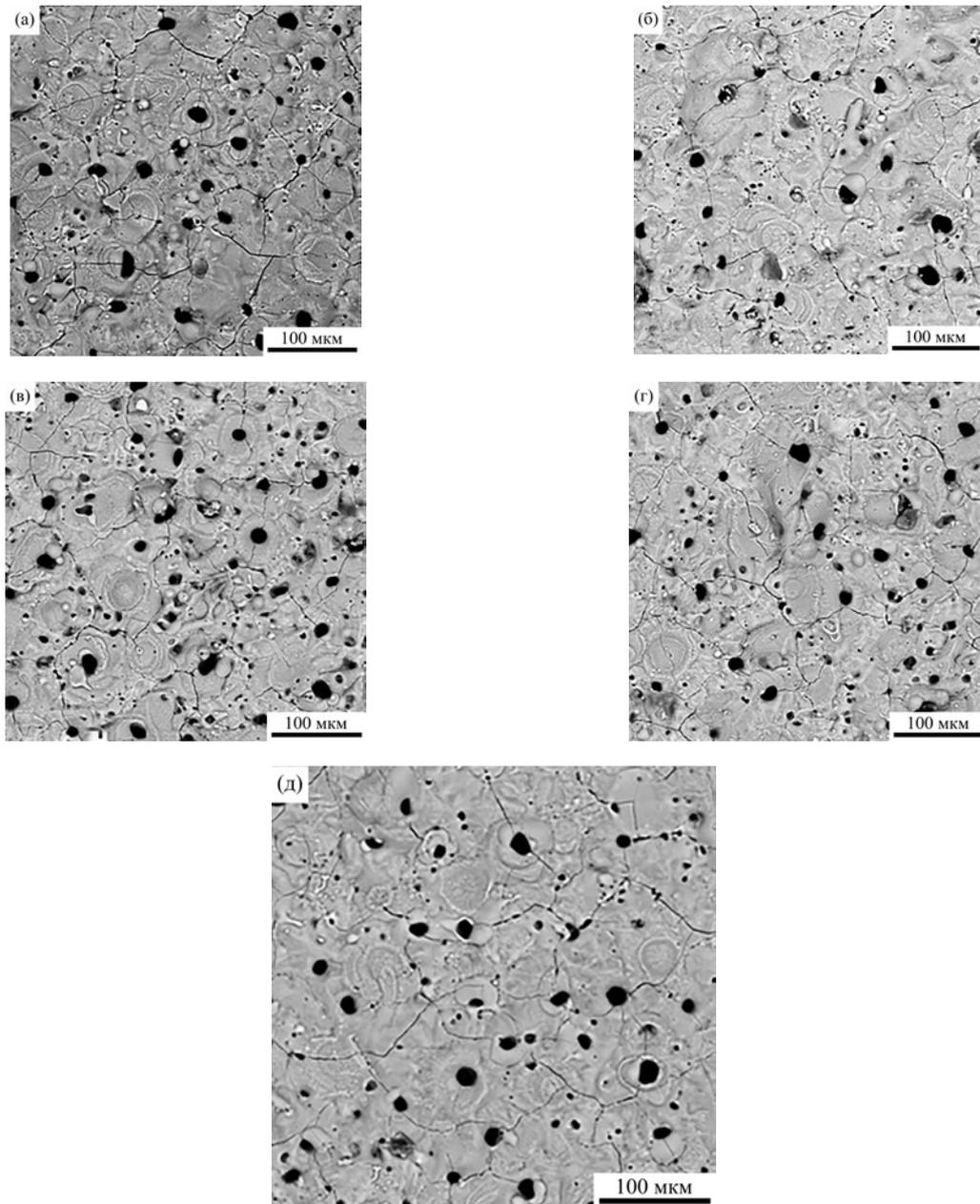


Рис. 1. СЭМ-изображение в отраженных электронах микроstructures оксидно-керамических покрытий, полученных в А-К режиме из базового электролита (а), и содержание в его составе, $4,0 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$: NH_4F (б), NaF (в), KF (г) и $0,4 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ (д).

условиях термоциклических нагрузок, которые покрытия выдерживали без разрушения. Жаростойкость (высокотемпературное окисление) определяли по привесу образцов с покрытием после их выдержки при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в муфельной печи в течение часа.

Коррозионную стойкость магниевого сплава с оксидно-керамическими покрытиями и без них оценивали с помощью потенциодинамических поляризационных кривых со скоростью развертки $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ в водном растворе 3,5%-го NaCl , значение pH которого доводили до 7,0 с помощью 0,01 М раствора NaOH . Потенциодинамические поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата Р-20Х8 в цепи трехэлектродной электрохимической ячейки с платиновым противэлектродом и

насыщенным хлорсеребряным электродом сравнения. Перед поляризацией электрод выдерживали в электролите до стабилизации равновесного потенциала (не менее 15–20 мин). Потенциалы коррозии, плотности тока коррозии и анодные и катодные постоянные уравнения Тафеля определяли из потенциодинамических поляризационных кривых для расчета поляризационного сопротивления. Поляризационное сопротивление (R_p) вычисляли по уравнению Штерна–Гири на основе приблизительно линейного поведения поляризации [16]:

$$R_p = \frac{\beta_a \times \beta_k}{2,303 j_{\text{корр}} (\beta_a + \beta_k)},$$

где R_p – поляризационное сопротивление, $\text{Ом}\cdot\text{см}^2$; β_a и β_k – тафелевские наклоны соответ-

Таблица 1. Данные рентгеноспектрального микроанализа с поверхности оксидно-керамических покрытий

Фторидные соединения, содержащиеся в составе раствора базового электролита с концентрацией 4,0 г·л ⁻¹	Толщина покрытий, h, мкм	Среднее содержание элементов, вес. %							
		O	F	Na	Mg	Si	K	Mn	N
Базовый электролит	32,0	43,3	–	5,7	30,9	19,5	–	0,6	–
Фторид аммония	45,6	43,9	1,5	4,6	31,0	16,9	–	0,4	1,7
Фторид натрия	41,0	41,3	2,4	3,0	39,6	13,2	–	0,5	–
Фторид калия	53,0	36,7	3,8	5,5	36,0	15,1	2,4	0,5	–
Гексафторсиликат натрия, 0,4 г·л ⁻¹	38,0	44,2	0,3	3,7	30,2	20,8	–	0,9	–

ственно анодной и катодной кривых; $j_{корр}$ – плотность тока коррозии, А·см⁻².

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности оксидно-керамических покрытий, полученных методом МДО на магниевом сплаве из раствора базового электролита как содержащего, так и не содержащего в своем составе фторидные соединения, характеризуется «блинчатой» структурой (рис. 1). Это свидетельствует о том, что формирование покрытий происходит главным образом по механизму экзотермического окисления металлического субстрата. Центр каждого «блинчика» – это канал разряда, окруженный кольцом из быстро охлажденного оксида магния [17]. Оксид магния вытекает из канала разряда и быстро затвердевает, оставляя отчетливо видимые границы каждого «блинчика». Диаметр каналов разряда, как видно на рис. 1, явно больше в том случае, когда в составе базового электролита отсутствуют фторидные соединения. Плотность каналов разряда неравномерная. Наибольшая пористость характерна для покрытий, полученных из раствора базового электролита и при содержании в его составе фторида натрия (рис. 1а,в). По данным рентгеноспектрального микроанализа, средняя пористость покрытий составляет около 5,0%. На поверхности оксидно-керамических покрытий (рис. 1) имеются трещины. Они образуются из-за термического напряжения, возникающего в результате быстрого затвердевания продуктов окисления под действием электролита, выполняющего роль охлаждающего агента [18].

Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что в поверхностном слое покрытий обнаружены сигналы от элементов (O, Mg, Si, F, Na, K, Mn и N). Источником слабых сигналов марганца (Mn) является субстрат, а натрия (Na), калия (K), фтора (F) и азота (N) – электролит.

Более сильные сигналы характеризуют включение в покрытие таких элементов, как кислород и кремний, входящих в состав электролита, а магния (Mg) – из субстрата (табл. 1). Все это позволяет сделать вывод о том, что компоненты электролита и субстрата принимают активное участие в реакциях микродугового окисления с образованием оксидно-керамических покрытий. Выбор концентрации гексафторсиликата натрия $Na_2[SiF_6]$ в составе базового электролита обусловлен его плохой растворимостью в водных растворах. По влиянию на процесс МДО и формирование оксидно-керамических покрытий из всех исследованных фторидных соединений, введенных в состав раствора базового электролита, наиболее эффективным оказался фторид калия. Кроме того, данные табл. 1 также свидетельствуют о влиянии катионов, сопутствующих фторид-ионам, на процесс формирования оксидно-керамических покрытий на поверхности магниевом сплава, которое можно объяснить их реакцией, протекающей в катодный импульс. Внедрению предшествует выделение водорода [19]. Однако в присутствии ионов K^+ до выделения водорода внедряется только их половина, а остальные ионы калия внедряются уже в области выделения водорода [20]. Поэтому наличие ионов K^+ в растворе электролита в большей степени поддерживает стабильность его рН. Внедрение зависит от размеров внедряющихся ионов. Оно облегчается с уменьшением ионного радиуса щелочного металла. Наименьшая скорость внедрения присуща иону калия, так как у него самый большой ионный радиус. Вследствие этого больше образуется оксидов основного металла, что и приводит к значительному увеличению толщины покрытий. Следует отметить, что внедрение обрывается на начальной стадии разряда ионов щелочного металла, а в анодный импульс образующиеся при этом соединения разлагаются.

Введение в состав базового электролита гексафторсиликата натрия $Na_2[SiF_6]$ увеличивает

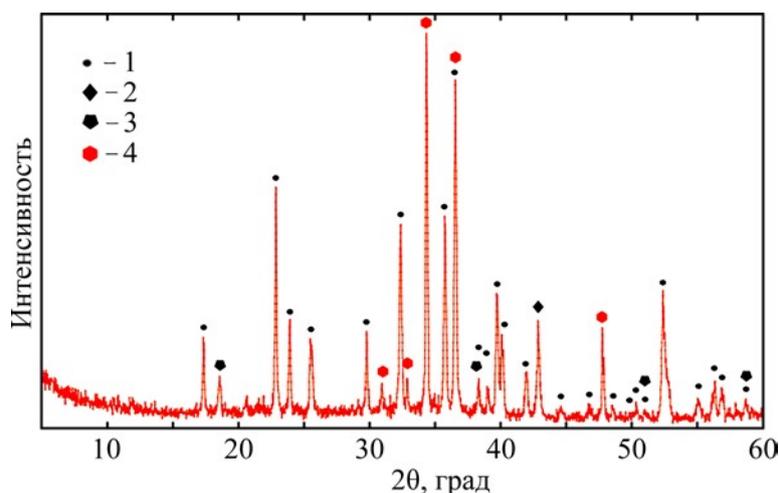


Рис. 2. Рентгенограмма поверхности из магниевого сплава, покрытого оксидно-керамическим покрытием, полученным в режиме А-К из базового электролита. Основными фазами покрытий являются: 1 – Mg_2SiO_4 ; 2 – MgO ; 3 – $Mg(OH)_2$; 4 – субстрат МА8.

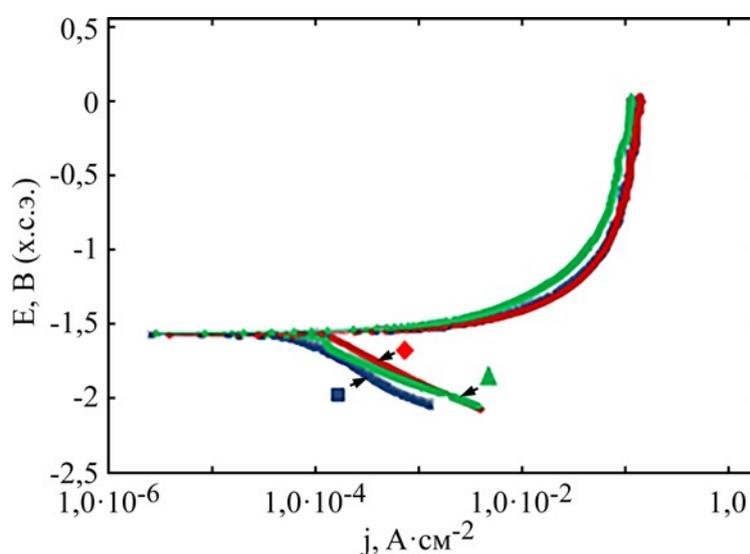


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3,5%-м растворе хлорида натрия, на магневом сплаве МА8 (■) и пропитанном соответственно в растворах глицерина (♦) и нитрата церия (III) (▲)

Таблица 2. Результаты исследования образцов из магниевого сплава МА8 в растворе 3,5%-го хлорида натрия методом потенциодинамических поляризационных кривых

Исследуемые образцы	$E_{корр}$, В	$j_{корр}$, $A \cdot cm^{-2}$	R_p , $Om \cdot cm^2$
Магний сплав МА8	-1,567	$6,98 \times 10^{-6}$	$4,96 \times 10^2$
Магний сплав МА8, пропитанный в растворе глицерина	-1,569	$4,37 \times 10^{-6}$	$4,54 \times 10^2$
Магний сплав МА8, пропитанный в растворе нитрата церия (III)	-1,553	$4,96 \times 10^{-6}$	$4,79 \times 10^2$

содержание в покрытиях кремния, что должно обеспечить повышение их износостойкости.

Основными фазами полученных оксидно-керамических покрытий, согласно данным рентгенофазового анализа, являются Mg_2SiO_4 (форстерит), MgO (периклаз), $Mg(OH)_2$ (брусит) и магний Mg (рис. 2).

Интенсивность пиков, которые относятся к субстрату из магниевого сплава, является достаточно высокой. Последнее свидетельствует о том, что рентгеновские лучи легко проникают через оксидно-керамическое покрытие из-за его пористой структуры, что согласуется с результатами СЭМ-анализа. С увеличением толщины

покрытий интенсивность пиков, соответствующих субстрату, уменьшается, а интенсивность пиков, которые соответствуют фазам Mg_2SiO_4 , MgO , $Mg(OH)_2$, становится сильнее. Ни на одной из полученных рентгенограмм не было отмечено никаких следов кристаллической фазы MgF_2 . Это может быть следствием либо относительно низкого содержания в покрытиях этого химически стабильного элемента, либо нахождения его в рентгеноаморфном состоянии.

Первоначально оксидное покрытие на поверхности магниевого субстрата образуется в результате анодной реакции:

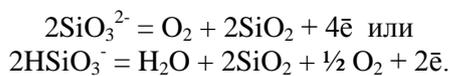
Таблица 3. Параметры потенциодинамической поляризации в растворах NaCl с концентрацией 3,5% магниевое сплава МА8 с нанесенными на его поверхность оксидно-керамическими покрытиями

Исследуемые образцы, полученные в растворах:	$E_{корр}$, В	$j_{корр}$, А·см ⁻²	$R_{п}$, Ом·см ²
базового электролита	-1,639	$2,37 \times 10^{-12}$	$1,95 \times 10^9$
базового электролита, содержащего фторид натрия, г·л ⁻¹ : 1,0	-1,568	$9,55 \times 10^{-13}$	$5,67 \times 10^9$
базового электролита, содержащего фторид натрия, г·л ⁻¹ : 5,0	-1,653	$7,69 \times 10^{-9}$	$1,07 \times 10^6$
базового электролита, содержащего фторид аммония, г·л ⁻¹ : 4,0	-1,579	$7,87 \times 10^{-10}$	$6,34 \times 10^6$
базового электролита, содержащего гексафторсиликат натрия, г·л ⁻¹ : 0,4	-1,610	$3,23 \times 10^{-12}$	$1,47 \times 10^9$
базового электролита, содержащего фторид калия, г·л ⁻¹ : 4,0	-1,615	$6,04 \times 10^{-11}$	$1,30 \times 10^8$
базового электролита, содержащего фторид калия, г·л ⁻¹ : 8,0	-1,557	$9,25 \times 10^{-10}$	$6,83 \times 10^6$
базового электролита, содержащего фторид калия, г·л ⁻¹ : 12,0	-1,565	$7,86 \times 10^{-9}$	$1,17 \times 10^6$
базового электролита, содержащего фторид калия, г·л ⁻¹ : 16,0	-1,568	$3,11 \times 10^{-8}$	$2,20 \times 10^5$



Однако в условиях пробоя магний из субстрата и кислород из электролита ионизируются, превращаясь в Mg^{2+} и O^{2-} [18]. И в этом случае образование оксида магния может происходить и в результате миграции ионов Mg^{2+} наружу от субстрата к каналам микроузла с одновременной миграцией ионов O^{2-} из электролита в каналы микроузла: $\text{Mg}^{2+} + \text{O}^{2-} = \text{MgO}$.

Образование фазы Mg_2SiO_4 можно рассматривать как результат реакций плазмохимического окисления, проходящих в разрядных каналах между субстратом и электролитом, где оксиды магния (MgO) и кремния (SiO_2) присутствуют в расплавленном состоянии. Под охлаждающим воздействием электролита происходит высокотемпературное фазовое взаимодействие между SiO_2 и избытком MgO , в результате которого образуется смесь Mg_2SiO_4 и Mg . Образование SiO_2 может происходить и на аноде по реакции:



Затем расплавленные MgO и SiO_2 в процессе МДО взаимодействуют по реакции:



Оксид магния при высокой температуре взаимодействует с парами воды, что и приводит к образованию фазы брусита.

Коррозионно-защитные свойства оксидно-керамических покрытий являются одними из наиболее важных эксплуатационных свойств. Эти свойства в основном обусловлены такими факторами, как шероховатость поверхности покрытий, их фазовый состав, толщина и пори-

стость. На воздухе магний и его сплавы всегда образуют тонкую оксидную поверхностную пленку. Однако этот естественный внешний слой не является плотным, потому что соответствующий ему коэффициент Пиллинга–Бедвордса меньше единицы. Это указывает на то, что магний и его сплавы сильно подвержены коррозии. С целью защиты от коррозии магниевое сплава и были сформированы на его поверхности методом МДО оксидно-керамические покрытия. Коррозионную стойкость магниевое сплава, обеспечиваемую оксидно-керамическими покрытиями и без них, оценивали с помощью потенциодинамических поляризационных кривых в коррозионной среде. Для характеристики защитного действия исследуемых покрытий использовали следующие электрохимические параметры, вычисленные на основании этих кривых: плотность тока коррозии ($j_{корр}$), потенциал коррозии ($E_{корр}$) и поляризационное сопротивление ($R_{п}$).

Потенциодинамические поляризационные кривые и электрохимические параметры, вычисленные на основании этих кривых, в том случае когда поверхность магниевое сплава перед началом процесса МДО была пропитана 3%-м водным раствором нитрата церия (III) и 2%-м раствором глицерина, приведены на рис. 3 и в табл. 2.

Результаты исследования методом потенциодинамических поляризационных кривых оксидно-керамических покрытий, полученных на поверхности магниевое сплава, пропитанного перед началом процесса МДО в водном растворе нитрата церия (III), из базового электролита и из базового электролита, содержащего различные

Таблица 4. Параметры потенциодинамической поляризации в растворах NaCl с концентрацией 3,5% магниевое сплава МА8 с нанесенными на его поверхность оксидно-керамическими покрытиями

Исследуемые образцы, полученные в растворах:	$E_{корр}$, В	$j_{корр}$, А·см ⁻²	R_p , Ом·см ²
базового электролита	-1,556	$2,83 \times 10^{-11}$	$3,00 \times 10^8$
базового электролита, содержащего фторид натрия, г·л ⁻¹ : 1,0	-1,568	$7,26 \times 10^{-10}$	$1,08 \times 10^7$
базового электролита, содержащего фторид натрия, г·л ⁻¹ : 5,0	-1,523	$1,23 \times 10^{-9}$	$9,60 \times 10^6$
базового электролита, содержащего фторид аммония, г·л ⁻¹ : 4,0	-1,534	$2,96 \times 10^{-9}$	$3,82 \times 10^6$
базового электролита, содержащего гексафторсиликат натрия, г·л ⁻¹ : 0,4	-1,537	$2,73 \times 10^{-10}$	$3,98 \times 10^7$
базового электролита, содержащего фторид калия, г·л ⁻¹ : 4,0	-1,649	$5,90 \times 10^{-9}$	$3,29 \times 10^6$
базового электролита, содержащего фторид калия, г·л ⁻¹ : 8,0	-1,549	$9,27 \times 10^{-9}$	$1,38 \times 10^6$
базового электролита, содержащего фторид калия, г·л ⁻¹ : 12,0	-1,493	$2,80 \times 10^{-10}$	$3,54 \times 10^7$
базового электролита, содержащего фторид калия, г·л ⁻¹ : 16,0	-1,573	$4,30 \times 10^{-9}$	$3,38 \times 10^6$

фторидные соединения, в растворе хлорида натрия приведены в (табл. 3).

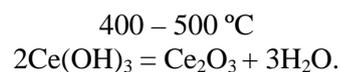
Анализ полученных результатов показывает, что наличие оксидно-керамического покрытия на поверхности магниевое сплава, пропитанного предварительно в водном растворе нитрата церия (III), приводит к увеличению перенапряжения выделения водорода (катодная кривая смещается в сторону более отрицательных потенциалов), следовательно, процесс коррозии протекает с водородной деполяризацией, которая в щелочной среде представлена реакцией (1).

Реакция водородной деполяризации очень сильно зависит от электрохимической гетерогенности сплава, то есть когда катодная реакция локализуется на тех его структурных составляющих, на которых водород выделяется с большим перенапряжением. Вероятно, пропитка поверхности образцов из магниевое сплава 3%-м водным раствором нитрата церия (III) увеличивает его электрохимическую гетерогенность. Подтверждением этому является увеличение в поверхностном слое магниевое сплава после пропитки содержания церия, как показал рентгеноспектральный микро-анализ. Процесс коррозии с водородной деполяризацией свидетельствует о том, что в этом случае оксидно-керамическое покрытие является эффективным замедлителем коррозии и указывает на большие затруднения при протекании анодного процесса. Поверхность магниевое сплава находится в пассивном состоянии.

Плотность тока коррозии ($j_{корр}$) и поляризационное сопротивление (R_p) – это важные параметры для оценки антикоррозионных

свойств покрытий. Чем ниже величина $j_{корр}$ и чем больше поляризационное сопротивление, тем выше коррозионная стойкость субстрата. Плотность тока коррозии образцов с покрытиями многократно ниже, а поляризационное сопротивление гораздо выше (см. табл. 3), чем у магниевое субстрата (см. табл. 2). Следовательно, полученные покрытия обладают высокими коррозионно-защитными свойствами.

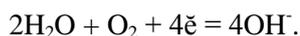
Влияние предварительной пропитки субстрата из магниевое сплава перед началом процесса МДО водным раствором нитрата церия (III) на его коррозионно-защитные свойства при формировании оксидно-керамических покрытий можно объяснить следующим образом. После пропитки образцов из магниевое сплава и их сушки на его поверхности находится соль церия и при погружении образцов в водный раствор электролита последнее может привести к образованию в поверхностном слое гидроксидов церия (III) $Ce(OH)_3$ или $CeO(OH)$. При пробое диэлектрика гидроксиды церия разлагаются с образованием оксида церия (III):



Оксиды церия (III) Ce_2O_3 , взаимодействуя с анионами O^{2-} , окисляются до оксида церия (IV). Формальным источником анионов O^{2-} может быть OH^- или O_2 .

Происходящие процессы приводят к формированию во внутренних слоях покрытий компактных слоев из оксидных соединений церия, что и вызывает повышение коррозионной стойкости субстрата.

Электрохимические параметры коррозии, вычисленные на основании потенциодинамических поляризационных кривых, в том случае когда перед началом процесса МДО поверхность образцов из магниевого сплава была пропитана в 2%-м водном растворе глицерина, представлены в табл. 4. Они свидетельствуют об увеличении перенапряжения выделения кислорода (анодная кривая смещается в сторону более положительных потенциалов). Процесс коррозии происходит с кислородной деполяризацией и на катоде протекает реакция:



Катодная реакция с кислородной деполяризацией характерна для коррозии металлов в нейтральных и щелочных средах. При этом роль деполяризатора выполняет кислород, поглощенный из электролита, то есть реакция протекает с участием кислорода и воды.

Особенностью реакции кислородной деполяризации является то, что ввиду малой растворимости кислорода в воде она протекает с диффузионными ограничениями [21].

Однако после того как потенциал разряда молекул кислорода становится равным потенциалу разряда ионов водорода, процесс коррозии будет протекать с водородной деполяризацией. Последнее и характерно для образцов с оксидно-керамическим покрытием, полученных из раствора базового электролита, содержащего в своем составе 4,0 и 16,0 г·л⁻¹ фторида калия (см. табл. 4).

Влияние предварительной пропитки субстрата из магниевого сплава перед началом процесса МДО водным раствором глицерина выражается, вероятно, в том, что продукты его окисления заполняют имеющиеся на поверхности поры. Это обеспечивает пассивацию поверхности субстрата и увеличивает его коррозионную стойкость при формировании методом МДО оксидно-керамических покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что оксидно-керамические покрытия, сформированные на поверхности магниевого сплава МА8 методом микродугового оксидирования, обеспечивают эффективные антикоррозионные свойства субстрата в растворах, содержащих хлорид-ионы Cl⁻. Однако процесс коррозионных разрушений имеет различные механизмы, определяемые предварительной подготовкой поверхности субстрата из магниевого сплава.

Формирование на поверхности магниевого сплава оксидно-керамических покрытий, полу-

ченных методом микродугового оксидирования, приводит к тому, что он обладает очень низким током коррозии и большим поляризационным сопротивлением по отношению к коррозии. Наиболее высокие антикоррозионные свойства субстрата проявил в том случае, когда оксидно-керамические покрытия были получены на поверхности образцов (см. табл. 3), предварительно пропитанных в 3%-м водном растворе нитрата церия (III) и при содержании в растворе базового электролита NaF (1,0 г·л⁻¹), Na₂[SiF₆] (0,4 г·л⁻¹) и KF (4,0 г·л⁻¹). В случае пропитки субстрата в 2%-м водном растворе глицерина (см. табл. 4) наиболее высокие коррозионно-защитные свойства показали образцы с оксидно-керамическим покрытием, полученным из раствора базового электролита, содержащего NaF (1,0 г·л⁻¹), Na₂[SiF₆] (0,4 г·л⁻¹) и KF (12,0 г·л⁻¹).

Результаты исследований подтверждают эффективность воздействия присутствия фторид-ионов в составе электролита и на протекание процесса МДО, и на свойства оксидно-керамических покрытий. Вероятно, одновременное нахождение в составе раствора базового электролита фторида калия, позволяющего избежать избыточного анодного растворения субстрата из магниевого сплава на начальном этапе микродугового оксидирования, и гексафторсилката натрия, присутствие которого активизирует участие кремния в формировании покрытий, позволит еще более повысить эффективность оксидно-керамических покрытий в предотвращении коррозионных разрушений магниевых сплавов.

Предварительная обработка субстрата из магниевого сплава МА8 в растворе нитрата церия (III) является предпочтительней. Так как она значительно облегчает образование диэлектрического слоя на поверхности магниевого сплава. Последнее позволяет получать оксидно-керамические покрытия с более высокой коррозионной стойкостью.

При оценке жаростойкости и термической стабильности было испытано 37 образцов с оксидно-керамическими покрытиями, полученными методом МДО из растворов базового электролита при различной подготовке поверхности субстрата и при введении в его состав различных концентраций соединений, содержащих фторид-ионы. На образцах не было выявлено высокотемпературное окисление, которое проявляется в виде образования темных оксидных пятен или точек. По существу, жаростойкость – это способность металлов сопротивляться коррозионному воздействию газов при высокой температуре, то есть характеризует

газовую коррозию, при которой происходит взаимодействие металлов с кислородом или парами воды. Следовательно, результаты испытаний на жаростойкость являются подтверждением высоких коррозионно-защитных свойств субстрата из магниевых сплавов МА8 при наличии на его поверхности оксидно-керамических покрытий. При исследовании на термическую стабильность было проведено 15 термоциклов, после которых испытания прекратили за отсутствием на поверхности покрытий трещин или его отслоения, что свидетельствует об их высокой термостабильности. Эти испытания подтверждают и высокую адгезию покрытий к субстрату. Таким образом, результаты исследований доказывают эффективность метода микродугового оксидирования как способа обеспечить высокую коррозионную стойкость магниевых сплавов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елкин, Ф.М., Актуальные проблемы металлургии, производства и применения магниевых сплавов, *Технология легких сплавов*, 2007, № 1, с. 5.
2. Yan, T., Tan, L., Xiong, D., Xiong, D., et al., Fluoride treatment and in vitro corrosion behavior of an AZ31B magnesium alloy, *Mater. Sci. Eng.: C*, 2010, vol. 30, p. 740.
3. Xin, Y., Huo, K., Tao, H., Tang, G., et al., Influence of aggressive ions on the degradation behavior of biomedical magnesium alloy in physiological environment, *Acta Biomater.*, 2008, vol. 4, p. 2008.
4. Apelfeld, A., Krit, B., Ludin, V., Morozova, N., et al., The characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on AZ41 magnesium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2017, vol. 322, p. 127.
5. Yerokhin, A.L., Nie, X., Leyland, F., Matthews, A., et al., Plasma electrolysis for engineering, *Surf. Coat. Technol.*, 1999, vol. 122, p. 73.
6. Xue, W.B., Features of film growth during plasma anodizing of Al 2024/SiC metal matrix composite, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 252, p. 6195.
7. Xue, W.B., Wang, C., Tian, H. and Lai, Y., Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al-Zn-Mg-Cu alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2007, vol. 201, p. 8695.
8. Liang, J., Guo, B., Tian, J., et al., Effect of potassium fluoride in electrolytic solution on the structure and properties of microarc oxidation coatings on magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, vol. 252, p. 345.
9. Li, J., Tian, Y., Gui, Z. and Huang, Z., Effects of rare earths on the microarc oxidation of an magnesium alloy, *Rare Metals*, 2008, vol. 27, no. 1, p. 50.
10. Ko, Y.G, Namgung, S. and Shin, D.H., Correlation between KOH concentration and surface properties of AZ91 magnesium alloy coated by plasma electrolytic oxidation, *Surf. Coat. Technol.*, 2010, vol. 205, p. 2525.
11. Durdu, S. and Usta, M., Characterization and mechanical properties of coatings on magnesium by micro arc oxidation, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, vol. 261, p. 774.
12. Demirci, E.E, Arslan, E., Ezirmik, K.V., Baran, O., et al., Investigation of wear, corrosion and tribocorrosion properties of AZ91 Mg alloy coated by micro arc oxidation process in the different electrolyte solutions, *Thin Solid Films*, 2013, vol. 528, p. 116.
13. Stojadinovic, S., Rastko, V., Jelena R. and Miljenko, P., Characterization of plasma electrolytic oxidation of magnesium alloy AZ31 in alkaline solution fluoride, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 273, p. 1.
14. Gulbrandsen, E., Taftø, J. and Olsen A., The passive behavior of Mg in alkaline fluoride solutions. Electrochemical and electron microscopical investigations, *Corros. Sci.*, 1993, vol. 34, p. 1423.
15. Liu, R., Weng, N., Xue, W., Hua, M., et al., Analyses of reinforcement phases during plasma electrolytic oxidation on magnesium matrix composites, *Surf. Coat. Technol.*, 2015, vol. 269, p. 212.
16. Stern, M. and Geary, A.L., Electrochemical polarization. I. Theoretical analysis of the shape of polarization curves, *J. Electrochem. Soc.*, 1957, vol. 104, p. 56.
17. Sundararajan, G. and Rama Krishna, L., Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings through the MAO coatings technology, *Surf. Coat. Technol.*, 2003, vol. 167, p. 269.
18. Guo, H.F., An, M.Z., Huo, H.B., Xu, S., et al., Microstructure characteristic of ceramic coatings fabricated on magnesium alloys by micro-arc oxidation in alkaline silicate solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, vol. 252, p. 7911.
19. Кукоз, Ф.И., Кудрявцев, Ю.Д., Макогон, Ю.О., Фесенко, Л.Н., Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей. I. Влияние природы щелочи и плотности тока, *Электрохимия*, 1971, № 7, с. 990.
20. Кудрявцев, Ю.Д., Макогон, Ю.О., Фесенко, Л.Н., Заглубоцкий, В.И., Поведение никеля при электролизе переменным током в растворах щелочей. Кулонометрические и потенциодинамические измерения, *Электрохимия*, 1976, № 6, с. 1362.
21. Шлугер, М.А., Ажогин, Ф.Ф., Ефимов, Е.А., *Коррозия и защита металлов*. М.: Металлургия, 1981, 214 с.

Summary

The article presents the findings on the effect of the substrate pre-impregnation in the cerium (III) nitrate and glycerin aqueous solutions on the corrosion-protective properties of the coatings generated on the magnesium alloy MA8 surface by microarc oxidation. The coatings were formed in the A-K mode from a silicate-alkaline base electrolyte solution containing compounds with fluoride ions. The corrosion resistance of the magnesium alloy ensured by oxide-ceramic coatings and without them was evaluated by the electrochemical corrosion parameters: corrosion potential, corrosion current density, and polarization resistance. The study has shown that the

coatings formed on the surface of the magnesium alloy MA8 provide effective anticorrosive properties of the substrate of MA8 in the solutions containing chloride ions. It was established that the preliminary impregnation of a substrate made of magnesium alloy MA8 in aqueous solutions of cerium (III) nitrate and glycerin affects the mechanism of the resulting corrosion damage.

Keywords: microarc oxidation, potentiodynamic polarization curves, corrosion potential, corrosion current density, polarization resistance, corrosion protection properties, magnesium alloy, elemental composition, morphology