

А.С. ГНЕДЕНКОВ, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, Д.В. МАШТАЛЯР,
В.С. ЕГОРКИН, И.Е. ВЯЛЫЙ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Композиционные покрытия нового поколения с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов

Разработан новый способ формирования с использованием метода плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) композиционных покрытий с функцией «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов (на примере сплава МА8). Исследованы электрохимические свойства таких покрытий. Установлено влияние ингибитора коррозии, импрегнированного в поры поверхностного слоя, на защитные свойства покрытий в коррозионно-активной среде. Дополнительная защита была достигнута посредством контролируемого запечатывания полимером пор покрытий. Установлено, что обработка полимером ПЭО-слоя не снижает эффективность работы ингибитора. Сформированные защитные композиционные полимер- и ингибиторсодержащие покрытия снижают плотность тока коррозии магниевых сплавов в 3%-м растворе NaCl до трех порядков, предопределяя перспективу создания покрытий нового поколения, существенно расширяющих область применения электрохимически активных материалов.

Ключевые слова: магниевый сплав, плазменное электролитическое оксидирование, ингибитор коррозии, самозалечивание, защитные покрытия.

New generation composite coatings with the function of «active» corrosion protection of magnesium alloys. A.S. GNEDENKOV¹, S.L. SINEBRYUKHOV¹, D.V. MASHTALYAR^{1, 2}, V.S. EGORKIN¹, I.E. VYALIY¹, S.V. GNEDENKOV¹ (¹Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok; ²Far Eastern Federal University, Vladivostok).

A new method of the formation of composite coatings with the function of «active» corrosion protection of magnesium alloys was developed using plasma electrolytic oxidation method (PEO). The electrochemical properties of these protective coatings formed on MA8 magnesium alloy were studied. The effect of corrosion inhibitor impregnated into pores of the surface layer on the coating protective properties in a corrosive medium was established. Additional protection was achieved using controllable pore sealing by polymer. It was established that polymer treatment of the PEO-layer does not reduce the inhibitor efficiency. The formed protective composite polymer- and inhibitor-containing coatings decrease the corrosion current density of the magnesium alloy in a 3 % NaCl solution up to three orders of magnitude. This predetermines the prospects of new generation coatings formation that sufficiently expand the application field of electrochemically active materials.

Key words: magnesium alloy, plasma electrolytic oxidation, corrosion inhibitor, self-healing, protective coatings.

*ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ЕГОРКИН Владимир Сергеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, ВЯЛЫЙ Игорь Евгеньевич – младший научный сотрудник, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток); МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией, доцент (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Дальневосточный федеральный университет, Владивосток).

*E-mail: asg17@mail.com

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток» (проекты № 18-5-055, № 18-3-3-001, № 18-3-002). Рентгенофазовый анализ образцов проведен в рамках государственного заказа Института химии ДВО РАН (государственное задание № 0265-2019-0001).

Введение

Коррозия является серьезной проблемой для различных отраслей промышленности, где металлы и сплавы используются в качестве конструкционных и функциональных материалов. Это одна из основных причин энергетических и материальных затрат, возникающих в течение срока службы многих деталей и устройств в различных сферах промышленного использования [3, 4]. Чтобы снизить сумму ущерба от коррозионной деградации материалов, необходимо разработать технологии их антикоррозионной защиты, которые позволят не только повысить эксплуатационные характеристики обрабатываемого изделия (в том числе обеспечить стабильную работу в агрессивных средах: в морской воде, соляном тумане, при повышенной влажности и т.д.), но и расширить область практического применения функциональных и конструкционных материалов.

Одной из распространенных стратегий защиты металлических деталей от коррозии является применение защитных покрытий. Метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) занимает лидирующую позицию в этом направлении [2, 5, 11]. Слои, сформированные с помощью данного метода, обладают высокой химической стойкостью и снижают доступ среды к подложке защищаемого материала [8]. ПЭО-покрытие имеет развитую морфологическую структуру, а также большое количество пор различного размера в поверхностном слое, которые могут служить резервуаром для импрегнирования различных функциональных веществ, например ингибиторов коррозии или биоактивных, биоинертных соединений [6]. Установлено, что заполнение пористой части ПЭО-слоя полимерным материалом позволяет формировать композиционные полимерсодержащие покрытия с высокими антикоррозионными и антифрикционными свойствами [7]. Однако такие слои обеспечивают только «пассивную» защиту материала, и, в случае нарушения целостности, коррозионный процесс будет протекать под покрытием, постепенно разрушая подложку, что в конечном итоге приведет к деградации обработанного изделия. Избежать этого позволяют покрытия с функцией «активной» коррозионной защиты. При формировании дефекта на поверхности такого покрытия образуется дополнительный барьерный слой в области повреждения, препятствующий дальнейшему развитию коррозии. Такие антикоррозионные покрытия в мировой научной практике получили название «самозалечивающихся», или самовосстанавливающихся (self-healing coatings) [6, 13].

На основе анализа литературных данных можно выделить два основных механизма самовосстановления защитных слоев в случае протекания коррозионного процесса: а) за счет образования продуктов коррозии, которые блокируют доступ агрессивной среды к активным центрам образца, б) за счет образования защитных слоев в результате активации органических или неорганических ингибиторов коррозии, присутствующих в составе исходного покрытия и вступающих в химическую реакцию с компонентами окружающей среды [14].

Следует отметить, что поры ПЭО-покрытия отвечают требованиям, предъявляемым к резервуарам для импрегнирования в них ингибиторов коррозии, им свойственны: 1) химическая и механическая стабильность, 2) совместимость с матрицей покрытия, 3) достаточная емкость, 4) эффективное хранение ингибитора, 5) способность высвобождать ингибитор при возникновении коррозионного процесса [12].

В предыдущих наших работах [5, 6] было получено самозалечивающееся покрытие на сплаве магния МА8, сформированное в силикатно-фторидном электролите с использованием метода ПЭО. Было установлено повышение защитных свойств ПЭО-покрытия за счет внедрения в его состав ингибитора коррозии – 8-оксихинолина (8ОХ), а также предложен механизм самозалечивания.

Для повышения коррозионных характеристик полученного покрытия и снижения неконтролируемого преждевременного выхода ингибитора в данной работе предлагается дополнительная модификация поверхности – формирование полимерного слоя на содержащем ингибитор 8ОХ ПЭО-покрытии. Такой слой посредством запечатывания полимером

пор поверхностного слоя, содержащих ингибитор, будет способствовать повышению коррозионной стойкости, а также обеспечивать направленное действие ингибитора при повреждении покрытия и нарушении его целостности. Для проверки данной гипотезы необходимо установление влияния операций создания композиционного слоя, а именно импрегнирования ингибитора и последующего формирования полимерного слоя, на коррозионные свойства защищаемого материала.

Создание слоя, надежно защищающего материал от коррозионной деградации, с учетом уникальных функциональных свойств сплавов магния (высокие прочностные характеристики и низкий удельный вес [10]), может существенным образом продвинуть их использование в различных отраслях промышленности, от авиастроения и ракетостроения до медицины.

Экспериментальная часть

Сплав магния МА8 (масс. %: 1,5 до 2,5 Mn; 0,15 до 0,35 Ce; Mg – остальное) был использован в качестве подложки для формирования покрытий. После шлифовки образцы обезжиривали этиловым спиртом и высушивали на воздухе. Размер исследуемых образцов $20 \times 20 \times 1$ мм.

В данной работе было сформировано две группы образцов с ПЭО-покрытиями.

Первая получена оксидированием с использованием биполярного режима в силикатно-фторидном (СФ) электролите ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 15 г/л и NaF, 5 г/л), согласно методике, описанной в работах [1, 6]. Анодная составляющая обеспечивалась в потенциодинамическом режиме, при котором напряжение возрастало от 30 до 300 В со скоростью развертки 0,45 В/с. Катодная поддерживалась потенциостатически при 30 В. Длительность оксидирования составила 10 мин.

Вторая группа получена в электролите, содержащем глицерофосфат кальция, фторид натрия и силикат натрия (ГФ) ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_6\text{P}$) Ca_2 H_2O , 25 г/л; NaF, 5 г/л; Na_2SiO_3 , 8 г/л), с использованием импульсного биполярного режима ПЭО [9]. Анодная составляющая поддерживалась потенциостатически при 380 В, катодная – в гальванодинамическом режиме, при котором плотность тока изменялась от 11 до 6 А со скоростью развертки тока 0,045 А/с. Время оксидирования 110 с.

Частота поляризующего сигнала для данных режимов ПЭО составляла 100 Гц (длительность импульса 10 мс, без пауз). Соотношение длительности анодного и катодного импульсов было равно 1. Коэффициент заполнения 50 %. Среднеквадратичные значения напряжения фиксировались в процессе ПЭО. Температура электролита составляла 15 °С.

После промывания деионизированной водой и сушки на воздухе магниевые сплавы с ПЭО-покрытием на поверхности обрабатывали водным раствором 8-оксихинолина, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$, который готовили путем его растворения в дистиллированной воде при температуре 90 °С с добавлением гидроксида натрия NaOH согласно методике, представленной в работах [5, 6].

После импрегнации ингибитора коррозии в состав покрытия поры ПЭО-слоя запечатывали полимером. Было получено два типа полимерсодержащего покрытия. Первое сформировано с использованием 15 масс. % суспензии ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) (Fogim, Россия) в изопропанол. Полимер импрегнировали в поры базового ПЭО-покрытия методом окунания. Образцы выдерживали в суспензии 15 с, высушивали при комнатной температуре в течение 15 мин и подвергали 15-минутной термообработке при 270 °С. Затем образцы охлаждали до 25 °С. В данной работе использовали однократную (1х) и трехкратную обработку (3х). Второй тип покрытия получали также методом окунания с применением 6%-й суспензии поливинлиденфторида (ПВДФ) (MTI Corporation, США) в N-метил-2-пирролидоне ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$). Образцы выдерживали в растворе в течение 10 с, затем высушивали при 70 °С в течение 120 мин и охлаждали до 25 °С.

Исследуемые покрытия обозначены в работе как ПЭО + 8ОХ, ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1х, 3х), ПЭО + 8ОХ + ПВДФ. Для установления эффективности действия ингибитора коррозии были также получены образцы с покрытиями, не импрегнированными 8ОХ. Такие защитные слои обозначены как ПЭО, ПЭО + УПТФЭ (1х, 3х), ПЭО + ПВДФ.

Методами потенциодинамической поляризации (ПДП) и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) были изучены свойства образцов с использованием электрохимической системы 12558WB (Solartron Analytical, UK), состоящей из электрохимического интерфейса SI 1287 и анализатора частотного отклика FRA 1255B, подключенных к компьютеру. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке Model K0235 Flat Cell (PAR, USA). Электрохимические свойства образцов изучали в 3%-м растворе хлорида натрия. Площадь поверхности, находящаяся в контакте с раствором, составляла 1 см². Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод (н.к.э.). Для стабилизации электродного потенциала образцы выдерживали в растворе 15 мин. Скорость развертки потенциала при проведении потенциодинамической поляризации составила 1 мВ/с. Образцы поляризовали от потенциала $E = E_k - 300$ мВ до $E_k + 500$ мВ. Потенциал коррозии E_k , токи коррозии I_k и анодные и катодные тафелевские углы наклона поляризационной кривой, β_a и β_k соответственно, были рассчитаны с использованием метода Левенберга–Марквардта (в диапазоне потенциалов от $E_k + 100$ мВ до $E_k - 250$ мВ). Для записи импедансного спектра использовали возмущающий сигнал синусоидальной формы амплитудой 10 мВ в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц с логарифмической разверткой 7 точек на декаду. Измерения и обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программного обеспечения CorrWare/ZPlot и CorrView/ZView соответственно. Для обеспечения надежности и воспроизводимости полученных экспериментальных данных тестировали три образца каждого типа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре SmartLab (Rigaku, Япония) с использованием источника CuK_β излучения. Сканирование выполняли при 140 мА и 42 кВ в диапазоне 2θ от 4 до 85° со скоростью 0,01 °/с.

Результаты и обсуждение

С помощью электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации исследовали взаимное влияние ингибитора и полимера на защитные свойства покрытий, сформированных на сплаве магния МА8.

Анализ изменения коррозионных свойств, проведенный с помощью ЭИС, указывает на повышение значений модуля импеданса $|Z|$ во всем частотном диапазоне при импрегнации 8-оксихинолина в состав покрытия, сформированного на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите и обработанного впоследствии полимером (рис. 1, 2). Модуль импеданса на частоте 0,02 Гц увеличился в 3–8 раз в зависимости от вида полимерной обработки базового ПЭО-покрытия (табл. 1). Зависимость фазового угла θ от частоты указывает на изменение морфологии покрытия при обработке образцов ингибитором и полимером. Внешний вид импедансных спектров свидетельствует о наличии двух временных констант, отвечающих за внутренний беспористый слой и внешний пористый слой. В данной работе использовалась последовательно-параллельная эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), состоящая из двух R – CPE цепочек. Детальное описание ЭЭС представлено в работе [6]. Анализ расчета параметров эквивалентных электрических схем (табл. 1) указывает на существенное повышение коррозионных свойств композиционных покрытий при добавлении 8ОХ. Сопротивление внешнего (R_1) и внутреннего слоя (R_2) покрытия возрастает, в то время как емкость данных слоев (Q) уменьшается за счет увеличения их толщины при внедрении полимера и ингибитора. Общее сопротивление ($R_1 + R_2$) для исследуемых композиционных слоев с 8ОХ возрастает от 1,5 до 27 раз в зависимости от вида используемого полимера и кратности его обработки.

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для образцов из сплава магния МА8 с различными видами покрытий, сформированных на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите

Тип покрытия	CPE_1		R_{12} Ом · см ²	CPE_2		R_{22} Ом · см ²	$ Z _{f=0.1 \text{ Гц}}$ Ом · см ²
	Q_1 Ом ⁻¹ · см ⁻² · с ⁿ	n		Q_2 Ом ⁻¹ · см ⁻² · с ⁿ	n		
ПЭО + УПТФЭ (1х)	$2,3 \times 10^{-9}$	0,87	$1,2 \times 10^4$	$1,9 \times 10^{-8}$	0,67	$7,1 \times 10^6$	$7,6 \times 10^6$
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1х)	$1,2 \times 10^{-9}$	0,91	$1,4 \times 10^5$	$1,4 \times 10^{-8}$	0,48	$1,9 \times 10^8$	$5,8 \times 10^7$
ПЭО + УПТФЭ (3х)	$6,2 \times 10^{-10}$	0,92	$5,7 \times 10^5$	$5,9 \times 10^{-9}$	0,78	$2,0 \times 10^9$	$7,4 \times 10^8$
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (3х)	$1,5 \times 10^{-10}$	0,99	$7,0 \times 10^7$	$1,6 \times 10^{-10}$	0,50	$3,4 \times 10^9$	$3,4 \times 10^9$
ПЭО + ПВДФ	$1,1 \times 10^{-10}$	0,99	$4,1 \times 10^7$	$2,9 \times 10^{-9}$	0,45	$1,2 \times 10^9$	$4,8 \times 10^8$
ПЭО + 8ОХ + ПВДФ	$9,6 \times 10^{-11}$	0,98	$2,5 \times 10^8$	$5,0 \times 10^{-10}$	0,46	$1,3 \times 10^9$	$1,4 \times 10^9$

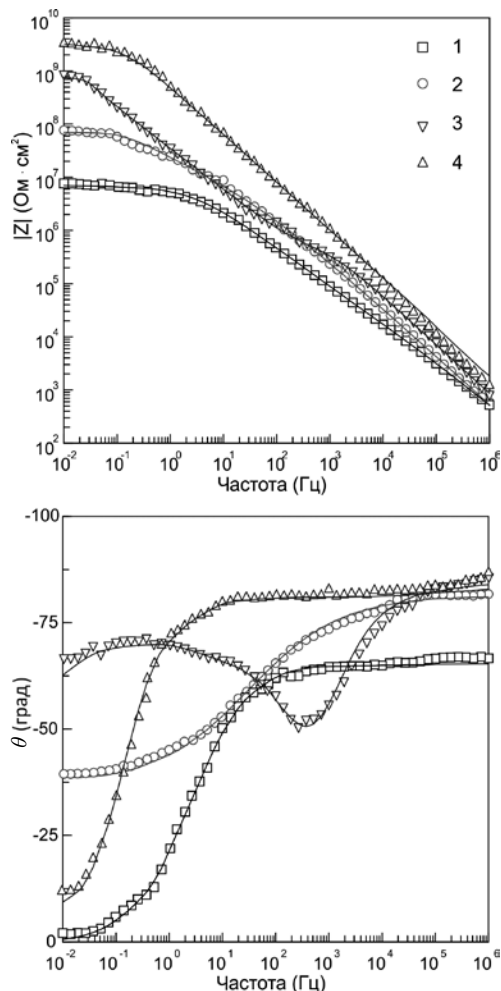


Рис. 1. Диаграммы Боде, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: 1 – однократная обработка УПТФЭ, 2 – импрегнирование 8ОХ + однократная обработка УПТФЭ, 3 – трехкратная обработка УПТФЭ, 4 – импрегнирование 8ОХ + трехкратная обработка УПТФЭ. Здесь и на рис. 2–5 символами обозначены экспериментальные данные, линией – расчетные кривые.

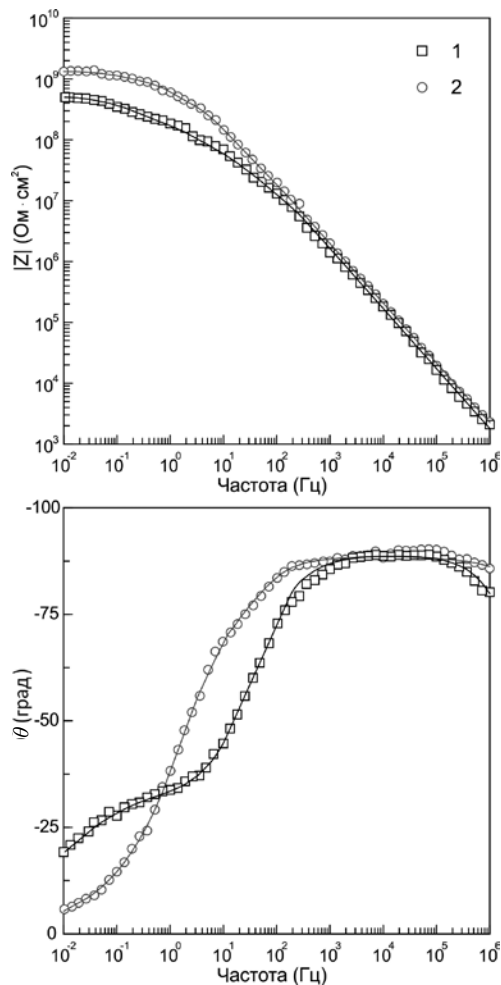


Рис. 2. Диаграммы Боде, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: 1 – обработка ПВДФ, 2 – импрегнирование 8ОХ + обработка ПВДФ

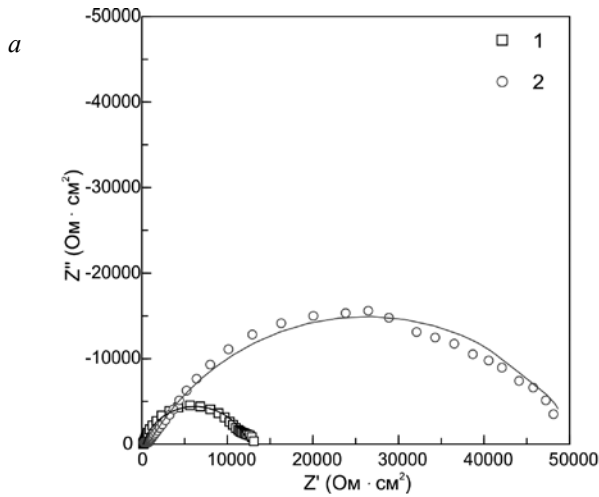


Рис. 3. Диаграммы Найквиста (а) и Боде (б), снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с ПЭО-покрытием, сформированным в ГФ-электролите: 1 – без 8ОХ, 2 – с 8ОХ

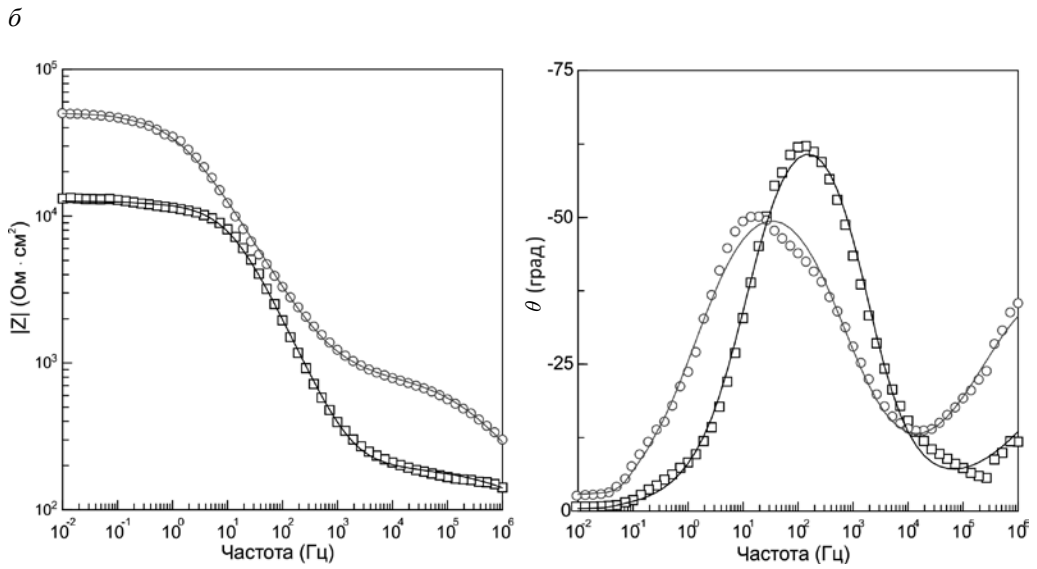


Таблица 2

Расчетные параметры элементов эквивалентной электрической схемы для образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите

Тип покрытия	CPE_1		R_1 , Ом · см ²	CPE_2		R_2 , Ом · см ²	$ Z _{f=0.1 \text{ Гц}}$ Ом · см ²
	Q_1 , Ом ⁻¹ · см ⁻² · с ⁿ	n		Q_2 , Ом ⁻¹ · см ⁻² · с ⁿ	n		
ПЭО	$1,8 \times 10^{-6}$	0,46	$2,0 \times 10^2$	$2,1 \times 10^{-6}$	0,84	$1,2 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$
ПЭО + 8ОХ	$3,6 \times 10^{-7}$	0,57	$8,0 \times 10^2$	$4,1 \times 10^{-6}$	0,68	$5,1 \times 10^4$	$4,7 \times 10^4$
ПЭО + УПТФЭ (1x)	$2,4 \times 10^{-8}$	0,75	$2,8 \times 10^3$	$3,2 \times 10^{-7}$	0,55	$1,2 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1x)	$1,6 \times 10^{-10}$	0,94	$9,7 \times 10^5$	$9,3 \times 10^{-9}$	0,44	$1,8 \times 10^7$	$1,7 \times 10^7$
ПЭО + УПТФЭ (3x)	$1,3 \times 10^{-8}$	0,71	$4,5 \times 10^5$	$8,6 \times 10^{-8}$	0,69	$1,3 \times 10^6$	$1,7 \times 10^6$
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (3x)	$1,5 \times 10^{-10}$	0,90	$2,9 \times 10^6$	$6,1 \times 10^{-10}$	0,77	$4,9 \times 10^9$	$3,3 \times 10^9$
ПЭО + ПВДФ	$7,6 \times 10^{-11}$	0,97	$1,8 \times 10^6$	$2,2 \times 10^{-9}$	0,53	$8,1 \times 10^8$	$5,5 \times 10^8$
ПЭО + 8ОХ + ПВДФ	$6,3 \times 10^{-11}$	0,98	$4,9 \times 10^8$	$3,3 \times 10^{-10}$	0,60	$5,5 \times 10^9$	$3,5 \times 10^9$

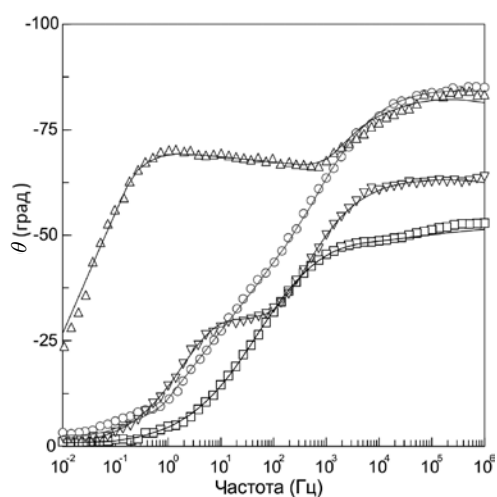
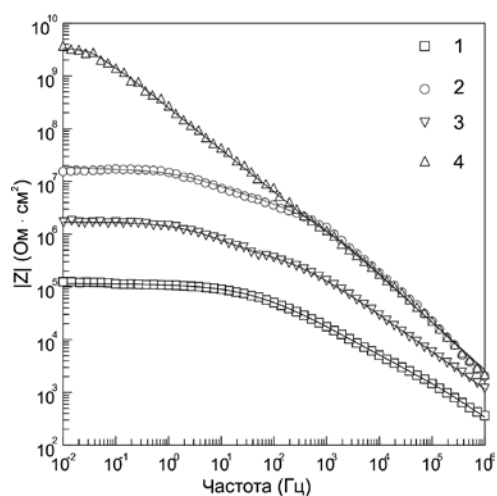


Рис. 4. Диаграммы Бode, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: 1 – однократная обработка УПТФЭ, 2 – импрегнирование 8ОХ + однократная обработка УПТФЭ, 3 – трехкратная обработка УПТФЭ, 4 – импрегнирование 8ОХ + трехкратная обработка УПТФЭ

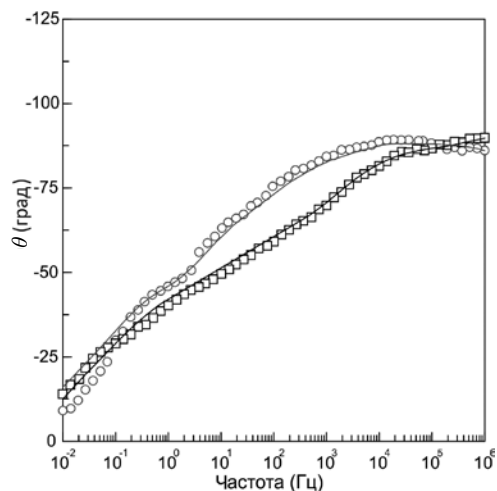
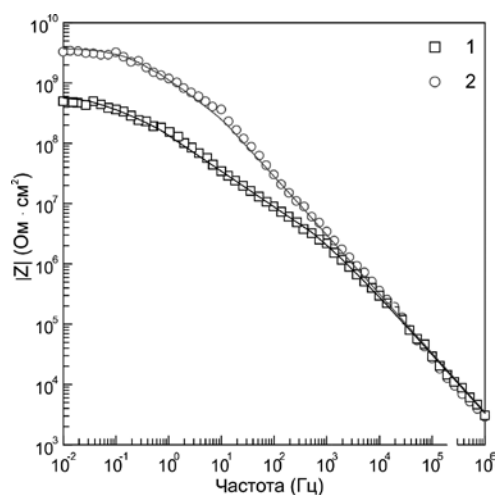


Рис. 5. Диаграммы Бode, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: 1 – обработка ПВДФ, 2 – импрегнирование 8ОХ + обработка ПВДФ

Импедансные спектры, записанные для системы покрытий, сформированных в ГФ-электролите (рис. 3–5), также указывают на положительное совместное действие ингибитора и полимера, повышающее защитные свойства антикоррозионных слоев. 8ОХ увеличивает коррозионную стойкость базового ПЭО-покрытия в 4 раза, при этом значение данного параметра для полимерсодержащих слоев возрастает от 6 до 1940 раз (табл. 2). Стоит отметить, что значение модуля импеданса $|Z|_{f \rightarrow 0 \text{ Hz}}$ для ГФ-покрытия с ингибитором и однократной обработкой УПТФЭ выше значения данного параметра для ГФ-покрытия без ингибитора с трехкратной обработкой УПТФЭ. Данный результат не был зафиксирован для соответствующих покрытий в СФ-системе, что обусловлено высокой пористостью (и, соответственно, более интенсивным внедрением в поры ингибитора) защитных слоев, сформированных в ГФ-электролите. Морфология данных ПЭО-слоев представлена в предыдущих работах [8, 9]. Учитывая, что поры поверхности являются контейнером для

ингибитора, концентрация ингибитора, импрегнированного в защитный слой, зависит от количества пор в покрытии.

Импедансные спектры, приведенные на рис. 3–5, были описаны с использованием ЭЭС, обозначенной выше. Результат моделирования данных спектров представлен в табл. 2. Изменение основных электрохимических параметров защитных слоев при добавлении ингибитора согласуется с тенденцией увеличения антикоррозионных свойств и эволюции морфологии покрытий, обозначенных для системы композиционных слоев, сформированных на базе СФ-электролита (табл. 1). Внедрение частиц 8ОХ в состав ПЭО-матрицы приводит к увеличению общего сопротивления внутреннего и внешнего слоев покрытий (R_1+R_2) от 4 до 2800 раз.

Результаты анализа кривых, полученных методом ПДП (рис. 6, 7), согласуются с импедансными измерениями. Поляризационные кривые образцов с 8ОХ находятся в зоне

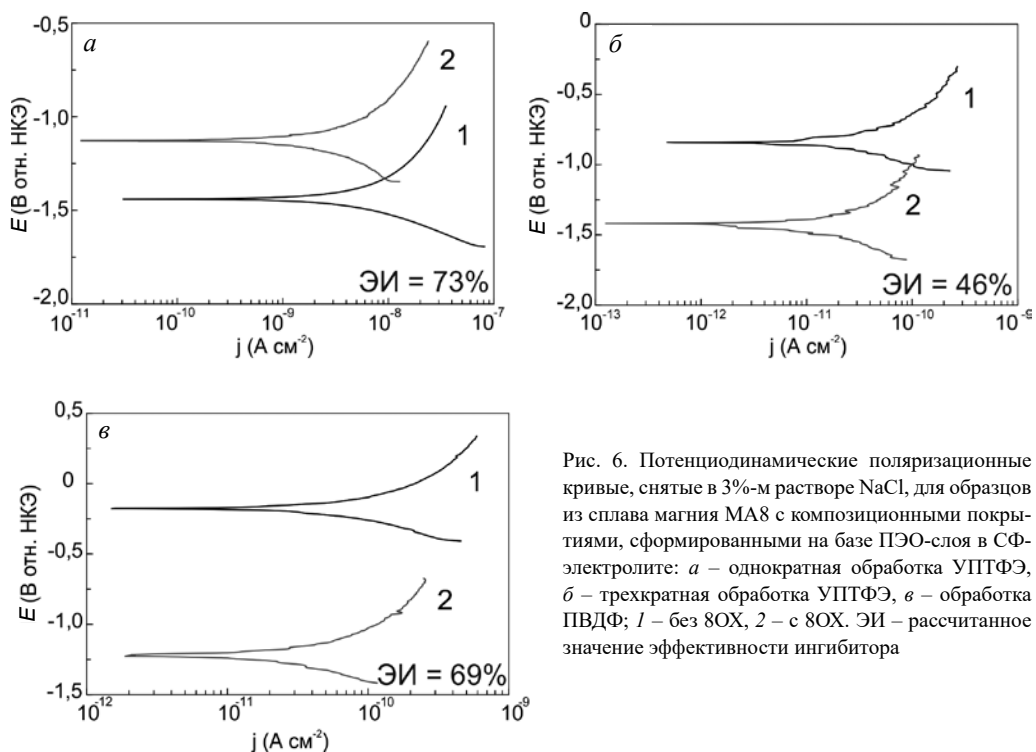


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите: а – однократная обработка УПТФЭ, б – трехкратная обработка УПТФЭ, в – обработка ПВДФ; 1 – без 8ОХ, 2 – с 8ОХ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

Таблица 3

Основные электрохимические параметры образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, полученными на базе ПЭО-слоя в СФ-электролите

Тип поверхности образца	E_k , В отн. н.к.э.	I_k , А/см ²	β_a , мВ/декада	$-\beta_k$, мВ/декада
ПЭО + УПТФЭ (1х)	-1,44	$5,9 \times 10^{-9}$	373	213
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1х)	-1,13	$1,6 \times 10^{-9}$	367	315
ПЭО + УПТФЭ (3х)	-0,83	$1,8 \times 10^{-11}$	253	206
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (3х)	-1,43	$9,7 \times 10^{-12}$	242	275
ПЭО + ПВДФ	-0,18	$5,2 \times 10^{-11}$	300	253
ПЭО + 8ОХ + ПВДФ	-1,12	$1,6 \times 10^{-11}$	242	235

Примечание. Данные получены с использованием метода потенциодинамической поляризации в 3%-м растворе NaCl.

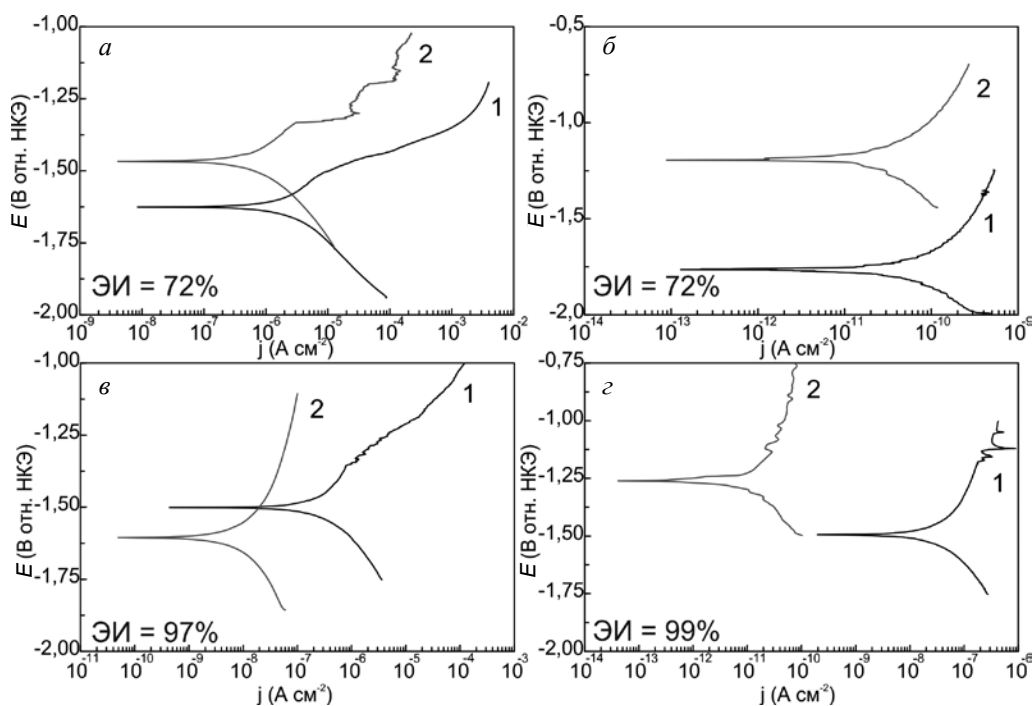


Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые, снятые в 3%-м растворе NaCl, для образцов из сплава магния МА8 с композиционными покрытиями, сформированными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите: *а* – базовое покрытие, *б* – обработка ПВДФ, *в* – однократная обработка УПТФЭ, *г* – трехкратная обработка УПТФЭ; 1 – без 8ОХ, 2 – с 8ОХ. ЭИ – рассчитанное значение эффективности ингибитора

более низких токов по сравнению с кривыми образцов без добавления ингибитора. Токи коррозии для покрытий, сформированных в СФ (табл. 3) и ГФ (табл. 4) электролитах, уменьшаются в 2–4 раза и в 4–4500 раз соответственно. Аналогично результатам электрохимической импедансной спектроскопии наиболее интенсивное влияние ингибитора наблюдается для покрытий, сформированных в ГФ-электролите, за счет большей емкостной способности пористого слоя.

Таблица 4

Основные электрохимические параметры образцов из сплава магния МА8 с покрытиями, полученными на базе ПЭО-слоя в ГФ-электролите

Тип поверхности образца	E_{k^*} , В отн. н.к.э.	I_{k^*} , А/см ²	β_a , мВ/декада	$-\beta_c$, мВ/декада
ПЭО	-1,62	$2,2 \times 10^{-6}$	182	166
ПЭО + 8ОХ	-1,47	$6,2 \times 10^{-7}$	182	166
ПЭО + УПТФЭ (1х)	-1,50	$3,3 \times 10^{-7}$	285	198
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (1х)	-1,61	$9,2 \times 10^{-9}$	280	254
ПЭО + УПТФЭ (3х)	-1,49	$4,2 \times 10^{-8}$	385	271
ПЭО + 8ОХ + УПТФЭ (3х)	-1,24	$9,2 \times 10^{-12}$	353	282
ПЭО + ПВДФ	-1,76	$5,3 \times 10^{-11}$	290	285
ПЭО + 8ОХ + ПВДФ	-1,19	$1,5 \times 10^{-11}$	242	320

Примечание. Данные получены с использованием метода потенциодинамической поляризации в 3%-м растворе NaCl.

Согласно анализу полученных экспериментальных данных, наилучшими защитными свойствами среди исследованных образцов обладают композиционные полимерсодержащие покрытия, сформированные методом ПЭО с последующим импрегнированием ингибитора и трехкратной обработкой УПТФЭ.

После потенциодинамической поляризации был проведен рентгенофазовый анализ образцов (рис. 8). В составе покрытий, полученных в СФ- и ГФ-электролитах и импрегнированных ингибитором коррозии, установлено образование 8-оксихинолината магния (MgQ_2), указывающего на взаимодействие ионов магния с 8ОХ, в результате чего происходит улучшение защитных свойств в сравнении с образцами без добавления 8ОХ. Остальные соединения (MgO , Mg_2SiO_4 , $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), представленные на РФА-диаграмме, отвечают за исходный состав ПЭО-покрытия.

Таким образом, установлено, что 8ОХ обеспечивает дополнительную коррозионную защиту магниевому сплаву МА8, обработанному методом ПЭО, формируя на его поверхности и в порах тонкий слой, который в последующем запечатывается полимерным материалом. При механическом повреждении такого композиционного слоя или естественной деградации покрытия и, соответственно, активации коррозионного процесса за счет контакта подложки материала с агрессивной средой происходит образование малорастворимого комплекса 8-оксихинолината магния (рис. 8). Это подтверждает результаты работ [5, 6]. Ингибирующий эффект основан на подавлении процесса растворения Mg в коррозионно-активных областях поверхности. Действие 8ОХ также связано с адсорбцией его молекул на поверхности материала, предотвращающей адсорбцию таких агрессивных ионов, как Cl^- и OH^- .

Для дополнительной оценки «активной» коррозионной защиты сплава была установлена эффективность действия ингибитора (ЭИ) согласно уравнению: $ЭИ = ((i_{corr0} - i_{corr}) / i_{corr0}) \cdot 100 \%$, где i_{corr0} и i_{corr} – плотность тока коррозии (A/cm^2), полученная из анализа поляризационных кривых, для соответствующей системы покрытий без ингибитора и с добавлением ингибитора соответственно. Значение ЭИ представлено на ПДП-диаграммах, оно составляет 46–99 % для различных покрытий. Максимальное значение ЭИ, равное 97 и 99 %, свойственно покрытиям, сформированным в ГФ-электролите, с однократной и трехкратной обработкой УПТФЭ соответственно. Полученные результаты показывают

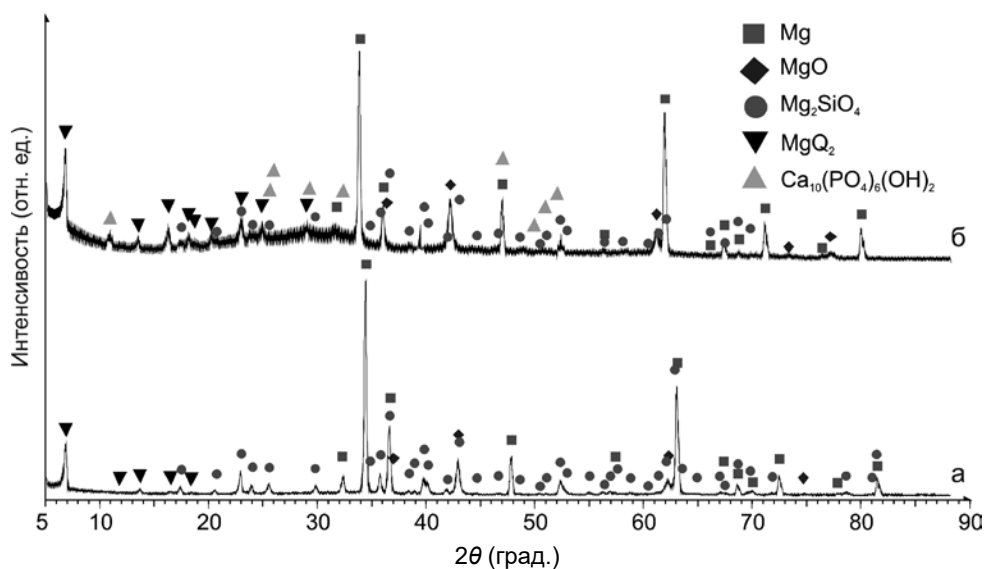


Рис. 8. Дифрактограмма образцов сплава магния МА8 с ингибиторсодержащим покрытием, полученным с использованием метода ПЭО в СФ (а) и ГФ (б) электролитах. Данные получены после проведения потенциодинамической поляризации образцов в 3%-м растворе NaCl

несущественное влияние кратности обработки полимером на эффективность действия ингибитора коррозии.

Сформированные полимерсодержащие покрытия с ингибитором обеспечивают следующий механизм «активной» коррозионной защиты сплава магния МА8 в момент повреждения покрытия, когда электролит достигает поверхности подложки и начинается процесс коррозии: 1 – в результате протекания катодной полуреакции происходит изменение локального рН (подщелачивание в катодной области за счет эмиссии OH^- ионов); 2 – эти изменения повышают растворимость 8ОХ, импрегнированного в пористой части ПЭО-слоя, что приводит к освобождению ингибитора из контейнера-поры; 3 – ингибитор диффундирует в активную область и образует защитную пленку; 4 – ингибирующий слой снижает коррозионную активность, при этом рН возвращается к нейтральным значениям (как до коррозионного процесса); 5 – растворимость непрореагировавшего ингибитора понижается, что говорит о его возможности в дальнейшем участвовать в создании защитного органического слоя при повторном повреждении покрытия.

Выводы

На основании экспериментальных результатов, полученных с использованием интегральных электрохимических методов ЭИС и ПДП, было установлено существенное повышение коррозионных свойств покрытий, сформированных на базе метода ПЭО в двух различных электролитах, с последующими импрегнацией ингибитора коррозии в состав защитного слоя и обработкой полимером. Присутствие 8ОХ обеспечивает существенное замедление коррозионных процессов в результате формирования тонкой адсорбционной защитной пленки на поверхности материала и импрегнирования ингибитора в поры ПЭО-слоя. Растворение частиц 8ОХ и выход ингибитора происходят в результате локального подщелачивания при протекании катодной полуреакции коррозии магниевого сплава.

Установлено, что дополнительная обработка покрытия полимером (УПТФЭ и ПВДФ) не только не снижает активность 8ОХ, но и приводит к образованию надежного барьера, предотвращающего быстрый самопроизвольный выход ингибитора, не связанный с коррозионным процессом. Эффективное действие ингибитора в составе таких покрытий может достигать 99 %.

В результате проведенных исследований разработан новый способ создания «активной» коррозионной защиты магниевых сплавов, предотвращающей разрушение материала даже в случае механического повреждения или естественной деградации композиционного слоя в агрессивной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Хрисанфова О.А., Егоркин В.С., Машталяр Д.В., Сидорова М.В., Гнеденков А.С., Волкова Е.Ф. Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования // Вестн. ДВО РАН. 2010. № 5. С. 35–46.
2. Arrabal R., Matykina E., Hashimoto T., Skeldon P., Thompson G.E. Characterization of AC PEO coatings on magnesium alloys // Surface and Coatings Technology. 2009. Vol. 203, N 16. P. 2207–2220.
3. Cost of Corrosion Estimate in United States. G2MT Laboratories. 2019. P. 20–21. – <https://www.g2mtlabs.com/corrosion/cost-of-corrosion/> (дата обращения: 21.10.2019).
4. Dauphin-Ducharme P., Mauzeroll J. Surface analytical methods applied to magnesium corrosion analytical chemistry // Amer. Chem. Soc. 2015. Vol. 87, N 15. P. 7499–7509.
5. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Localized corrosion of the Mg alloys with inhibitor-containing coatings: SVET and SIET studies // Corros. Sci. 2016. Vol. 102. P. 269–278.
6. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Protective properties of inhibitor-containing composite coatings on a Mg alloy // Corros. Sc. 2016. Vol. 102. P. 348–354.
7. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // Corros. Sci. 2016. Vol. 111. P. 175–185.

8. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Sidorova M.V., Gnedenkov A.S. Composite polymer-containing protective coatings on magnesium alloy MA8 // *Corros. Sci.* 2014. Vol. 85. P. 52–59.
9. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Egorkin V.S., Mashtalyar D.V., Vyaliy I.E., Nadaraia K.V., Imshinetskiy I.M., Nikitin A.I., Subbotin E.P., Gnedenkov A.S. Magnesium fabricated using additive technology: Specificity of corrosion and protection // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 808. P. 151629.
10. Kainer K.U. *Magnesium – Alloys and Technology*. DGM, 2003. 285 p.
11. Minaev A.N., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V. Functional plasma electrolytic oxidation coatings for offshore structures // *Proceedings of the International offshore and polar engineering conference*. 2014. P. 418–422.
12. Snihirova D., Lamaka S.V., Taryba M., Salak A.N., Kallip S., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S., Montemor M.F. Hydroxyapatite microparticles as feedback-active reservoirs of corrosion inhibitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2010. Vol. 2, N 11. P. 3011–3022.
13. Sun M., Yerokhin A., Bychkova M.Y., Shtansky D.V., Levashov E.A., Matthews A. Self-healing plasma electrolytic oxidation coatings doped with benzotriazole loaded halloysite nanotubes on AM50 magnesium alloy // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 753–769.
14. Taryba M., Lamaka S.V., Snihirova D., Ferreira M.G.S., Montemor M.F., Wijting W.K., Toews S., Grundmeier G. The combined use of scanning vibrating electrode technique and micro-potentiometry to assess the self-repair processes in defects on “smart” coatings applied to galvanized steel // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56, N 12. P. 4475–4488.