

УДК 620.197

Влияние параметров оксидирования на защитные свойства молибдатных конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМгЗ

А.С. Коновалов и Ю.А. Кузенков

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский пр., д.31, корп. 4,
E-mail: osvpkz@outlook.com*

Аннотация

Наличие коррозионных агентов, таких как хлориды, в составе атмосферы или воды может приводить к активной питтинговой коррозии магнийсодержащих алюминиевых сплавов, к которым относится сплав АМгЗ. Одним из способов их защиты являются покрытия, полученные методом химического оксидирования в молибдатных составах. Для увеличения противокоррозионных свойств таких покрытий используется введение модифицирующих добавок в конвертирующий состав и последующее наполнение покрытий в растворе ингибитора коррозии. В настоящей работе были исследованы молибдатные покрытия, модифицированные комбинациями добавок: силикатом натрия и тетраборатом натрия, нитратом магния и карбонатом натрия. Было показано, что первая комбинация добавок позволяет получать более стабильные покрытия, с точки зрения защитных свойств, при изменении температуры конвертирующего состава, при вариации времени оксидирования и при многократном оксидировании в одном растворе.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, химическое оксидирование, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, молибдаты*

Поступила в редакцию 29.01.2026 г.; После доработки 07.02.2026 г.; Принята к публикации 15.02.2026 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2026-4-2-120-129](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2026-4-2-120-129)

Введение

Алюминиевые сплавы являются востребованными конструкционными материалами в различных отраслях промышленности. Например, сплавы системы Al-Mg используются в аэрокосмической отрасли, машиностроении и судостроении благодаря высокому соотношению прочности к весу и относительно хорошей коррозионной стойкости [1]. Однако наличие в их составе интерметаллидов Al_3Mg_2 и Mg_2Si может приводить к активной питтинговой коррозии, особенно в условиях хлоридсодержащей коррозионной среды [2, 3]. Поэтому алюминиевые сплавы нуждаются в дополнительной защите. Одним из

способов такой защиты является нанесение конверсионных покрытий методом химического оксидирования.

Долгое время для получения конверсионных покрытий методом химического оксидирования использовались составы на основе шестивалентного хрома. Сейчас их применение ограничено по экологическим причинам [4]. В качестве замены шестивалентного хрома рекомендовалось использовать аналогичные составы на основе трёхвалентного хрома. Однако исследования показали, что такие конверсионные покрытия в своём составе всё равно содержат некоторое количество шестивалентного хрома. В работе [5] было показано, что соединения шестивалентного хрома образуются в конверсионных покрытиях в результате воздействия коррозионной среды, содержащей хлориды или сульфаты. Это привело к более жёстким экологическим ограничениям к конечным продуктам. В частности, министерство обороны США с 2011 года запретила к использованию любые изделия, где содержание шестивалентного хрома превышает 0,1%_{масс} [6].

Ещё одной хорошо исследованной альтернативой хромату являются составы на основе церия. В ранних работах цериевые покрытия получали при длительной выдержке образцов алюминиевых сплавов в конвертирующем составе при нейтральном рН. Затем в конвертирующий составы начали добавлять различные модифицирующие добавки. Например, введение в раствор пероксида водорода и перхлората натрия способствовало сокращению времени оксидирования и увеличению защитных свойств покрытий [7, 8]. В [9] с помощью таких добавок были получены покрытия толщиной около 200 нм после 15 минут погружения в конвертирующий состав. Исследования с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали, что покрытия состояли из нанокристаллических соединений Ce^{4+} , предположительно гидроксида церия или гидратированного оксида церия, а последующая обработка покрытия в фосфатном растворе ведёт к преобразованию Ce^{4+} в Ce^{3+} . В [10] в конвертирующий состав добавляли пероксид водорода и борную кислоту и наносили покрытие в два слоя. При этом толщина покрытия возросла до 3–5 мкм, а само покрытие имело аморфную структуру из глобул различного размера. Полученные покрытия состояли из оксидов и гидроксидов Се. При этом первый слой состоял из соединений Ce^{4+} в Ce^{3+} , тогда как второй – только из соединений Ce^{4+} .

Молибдаты в качестве замены хроматам зачастую рассматриваются только в качестве ингибиторов коррозии или в качестве модифицирующей добавки, но редко используются как самостоятельная основа для получения конверсионных покрытий. Например, в [11] молибдаты исследовали в условиях кислотной коррозии алюминиевого сплава АА2024. Было показано, что ингибирующий эффект достигается за счёт адсорбции соединений молибдена на поверхности металла, а также образования нерастворимых продуктов коррозии. В [12] изучали коррозионное поведение сплава АА6063-Т5 в водном растворе 0,05 М NaCl. Было показано, что добавление в раствор 3 мМ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ приводит к снижению скорости коррозии сплава с эффективностью ингибирования около 90% через 4 часа после погружения в коррозионную среду и 70% через неделю после

погружения. Рентгеноспектральный микроанализ показал, что адсорбционная плёнка состоит из двух характерных областей: чёрной области, содержащей соединения Mo(V) и Mo(VI), которая окружена жёлтой областью, состоящей из соединений Mo(IV), Mo(V) и Mo(VI).

Ранее нами были исследованы ряд конвертирующих составов, где основой являлись различные соединения молибдена [13–15]. В данной работе было продолжено изучение конвертирующих составов на основе молибдата натрия с модифицирующими добавками и, в частности, было исследовано влияние некоторых параметров оксидирования на защитные свойства получаемых покрытий.

Методика эксперимента

Конверсионные покрытия получали на плоских образцах из алюминиевого сплава АМг3 (50×20 мм). Состав сплава приведён в таблице 1. Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжиривали этанолом, травили 1 мин в 10%-ном растворе NaOH ($t=65-67^{\circ}\text{C}$), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%-ном растворе HNO_3 , снова промывали водой и сушили. После предварительной обработки образцы погружали в конвертирующие растворы при $t=80^{\circ}\text{C}$ на 10 мин. Основой конвертирующих составов являлся молибдат натрия (Na_2MoO_4). Растворы доводили до pH 2,3 с помощью фосфорной кислоты (H_3PO_4). После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 часов.

Таблица 1. Содержание легирующих элементов (% масс) в сплаве АМг3 по ГОСТ 4784-97.

Fe	Si	Mn	Cu	Mg	Zn	Al
менее 0,5	0,5–0,8	0,3–0,6	менее 0,1	3,2–3,8	менее 0,2	основа

Наполнение (уплотнение) плёнки проводили при погружении образцов с покрытием в горячую дистиллированную воду ($98-100^{\circ}\text{C}$) в присутствии ингибитора коррозии (на основе карбоксилатов) в течение 15 мин.

В качестве сравнения использовали стандартные хроматные конверсионные покрытия, получаемые методом химического оксидирования из раствора следующего состава: 5,5 г/л NH_4F , 9 г/л CrO_3 , 7% H_3PO_4 . Параметры процесса: температура раствора 40°C , время оксидирования 10 мин.

Анодные поляризационные кривые на образцах с покрытиями (рабочая поверхность $0,5\text{ см}^2$) снимали в боратном буферном растворе (pH 7,4), содержащем $0,01\text{M NaCl}$ при $t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала коррозии после 20–30 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

Коррозионные испытания конверсионных покрытий по ГОСТ 9.913-90 в камере влажности Г-4 (15 сут.) проводили при следующих условиях – 8 ч образцы

находились в камере при 100% относительной влажности и $t=40^{\circ}\text{C}$, а последующие 16 ч при комнатной температуре в условиях конденсации влаги.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В предыдущей работе нами было показано, что наиболее эффективными модифицирующими добавками к базовому конвертирующему составу на основе молибдата натрия являются силикат натрия и нитрат магния, а также их комбинации с тетраборатом натрия и карбонатом натрия. Их положительные эффект роста противокоррозионных свойств получаемых покрытий, по-видимому, связан с увеличением доли соединений Mo(V) в их составе [16]. В связи с этим представляет интерес узнать, каким образом влияют параметры процесса оксидирования на свойства модифицированных покрытий.

Температура оксидирующего раствора – один из важных показателей экономичности процесса. Поэтому важно оценить возможность снижения температуры оксидирования и одновременно сохранить защитные свойства покрытий. Согласно данным поляризационных измерений ингибированных молибдатных покрытий, полученных в диапазоне температур $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$ в растворе с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, потенциал питтингообразования ($E_{\text{пт}}$) сдвигается в отрицательную сторону вместе с уменьшением температуры оксидирования: на 100 мВ для покрытий, полученных при 70°C , и на 200 мВ – при 60°C (Рисунок 1). Обратный эффект температура оксидирования оказывает на покрытия, полученные в растворе с добавлением силиката натрия и тетрабората натрия. В этом случае наблюдается смещение $E_{\text{пт}}$ в положительную сторону: на 120 мВ для покрытий, полученных при 70°C , и на 230 мВ – при 60°C . Таким образом, для ингибированного покрытия, полученного в молибдатном растворе с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия, наблюдается увеличение защитных свойств с понижением температуры оксидирования, чем оно противоположно покрытиям, полученным в растворе с добавлением нитрата магния и карбоната натрия.

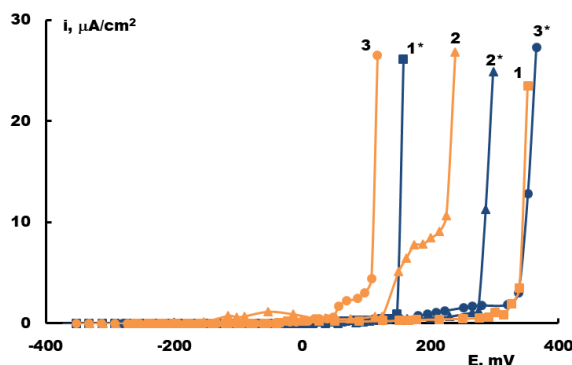


Рисунок 1. Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), с покрытиями, полученными в растворе на основе молибдата натрия с добавлением $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (*) при температуре оксидирования: 1 – 80°C , 2 – 70°C , 3 – 60°C . Все покрытия были наполнены в растворе ингибитора коррозии.

Данные коррозионных испытаний в камере влажности Г-4 подтверждают вышеприведенные результаты поляризационных измерений. При снижении температуры оксидирования, покрытия, полученные в растворе с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, резко теряют свои защитные свойства. Покрытия, полученные в растворе с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия, хоть и уступают им по защитным свойствам – первые коррозионные поражения появились на них после 6 суток испытаний, но при снижении температуры оксидирования защитный эффект для таких покрытий увеличивается в два раза – до 12 суток без видимых коррозионных поражений (Таблица 2).

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний покрытий, полученных в молибдатном растворе с модифицирующими добавками, на сплаве АМгЗ в камере влажности Г-4. В скобках указана температура оксидирования. Все покрытия были наполнены в растворе ингибитора коррозии.

Конверсионное покрытие	Время до появления первой коррозии, сут.
Исходное покрытие (80°C)	5
+Na ₂ SiO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇ (80°C)	6
+Mg(NO ₃) ₂ +Na ₂ CO ₃ (80°C)	12
+Mg(NO ₃) ₂ +Na ₂ CO ₃ (70°C)	6
+Na ₂ SiO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇ (70°C)	10
+Na ₂ SiO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇ (60°C)	12

Ещё один параметр оксидирования – время. Как видно из Рисунка 2б, покрытие, полученное в растворе на основе молибдата натрия с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия в течение 5 мин, обладает высокими токами в пассивной области. Увеличение времени оксидирования до 10 мин позволяет снизить их практически до нуля. Дальнейшее оксидирование (до 20 мин) не приводит к существенным изменениям в защитных и адсорбционных свойствах покрытия, и негативное влияние времени оксидирования, что может быть связано с саморастворением покрытия, наблюдается только при 30 мин оксидирования. Таким образом, покрытие, получаемое в растворе на основе молибдата натрия с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия, имеет стабильные защитные свойства при оксидировании в диапазоне 10–20 мин. И наоборот, покрытие, полученное в растворе на основе молибдата натрия с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, в большей степени зависит от времени оксидирования (Рисунок 2а). Для этого состава только покрытия, полученные за 10 мин оксидирования, имеют наибольшие защитные свойства, тогда как уменьшение или увеличение времени оксидирования негативно сказывается на свойствах покрытия.

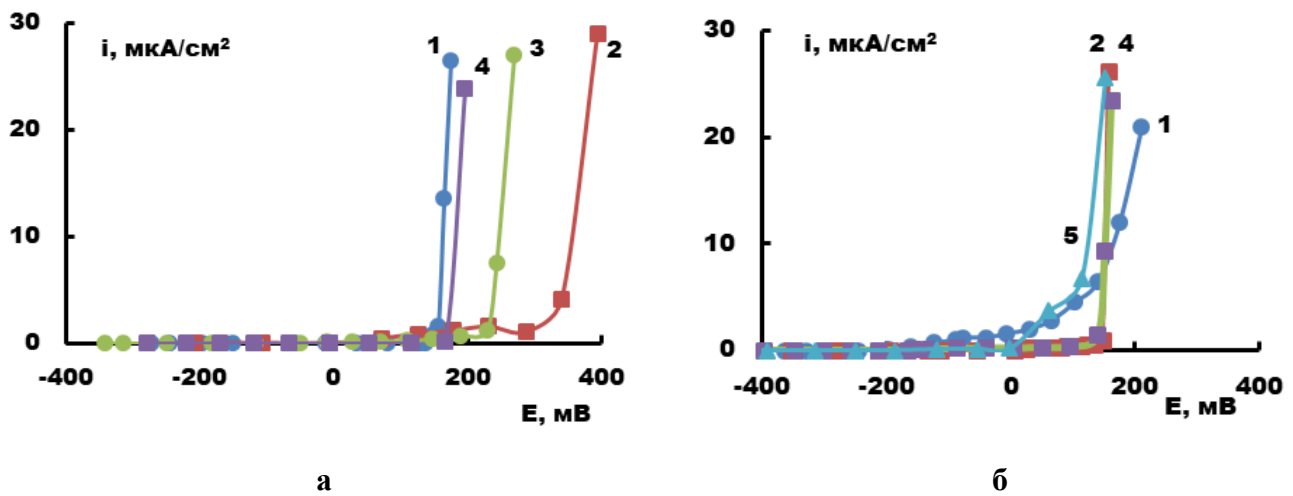


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), с покрытиями, полученными в растворе на основе молибдата натрия с добавлением $Mg(NO_3)_2 + Na_2CO_3$ (а) и $Na_2SiO_3 + Na_2B_4O_7$ (б) за время оксидирования: 1 – 5 мин, 2 – 10 мин, 3 – 15 мин, 4 – 20 мин, 5 – 30 мин. Все покрытия были наполнены в растворе ингибитора коррозии.

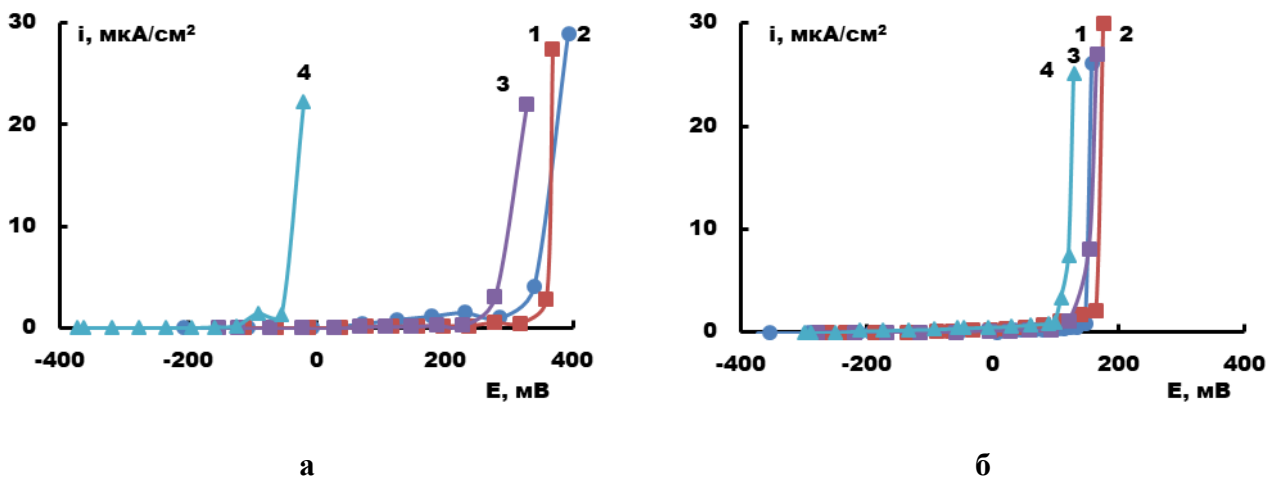


Рисунок 3. Анодные поляризационные кривые сплава АМгЗ в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4), с покрытиями, полученными в растворе на основе молибдата натрия с добавлением $Mg(NO_3)_2 + Na_2CO_3$ (а) и $Na_2SiO_3 + Na_2B_4O_7$ (б) при многократном оксидировании в одном растворе: 1 – 1-ое оксидирование, 2 – 2-ое оксидирование, 3 – 3-е оксидирование, 4 – 4-ое оксидирование. Все покрытия были наполнены в растворе ингибитора коррозии.

Многократное оксидирование в одном конвертирующем растворе позволяет выяснить его выработку – до какой «садки» покрытия сохраняют свои свойства и когда необходимо менять или корректировать раствор оксидирования. Из рисунка 3а видно, что покрытия, полученные в растворе на основе молибдата натрия с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, вновь демонстрируют нестабильность. Для них уже на третье оксидирование наблюдается смещение $E_{пт}$ в отрицательную сторону, а при четвёртом оксидировании покрытие теряет свою эффективность. Таким образом, в этом случае, по-видимому, модифицирующие

добавки, которые добавляются в конвертирующий состав в малых концентрациях, быстро вырабатываются. В случае, если в раствор на основе молибдата натрия добавить тетраборат натрия и силикат натрия, то получаемые покрытия более стабильны с точки зрения защитных свойств и эффективности адсорбции ингибитора коррозии – даже при четвёртом оксидировании $E_{пт}$ находится в той же области потенциалов, что и для покрытия, полученного при первом оксидировании (Рисунок 3б).

Выводы

1. Снижение температуры оксидирования с 80°C до 60°C положительно влияет на покрытия, полученные в молибдатном растворе с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия. Коррозионные испытания в камере влажности Г-4 показывают, что время до появления первых коррозионных поражений одинаково для этих покрытий, полученных в конвертирующем составе при 60°C, и для покрытий, полученных в растворе на основе молибдата натрия с добавлением нитрата магния и карбоната натрия при 80°C.
2. Аналогичным образом покрытия, полученные в растворе с добавлением тетрабората натрия и силиката натрия, показывают более стабильные защитные свойства при изменении времени оксидирования с 5 до 30 мин и при многократном использовании конвертирующего состава. Наоборот покрытия, полученные в растворе с добавлением нитрата магния и карбоната натрия, демонстрируют высокую противокоррозионную эффективность только при времени оксидирования 10 мин и не более 3 раз оксидирования в одном конвертирующем составе.

Финансирование

Работа выполнена в рамках Госзадания при финансовой поддержке Минобрнауки России.

Список литературы

1. *Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов*, Под ред. Д.Р. Дэвис. Москва. НП «Апрал», 2016, 333 с.
2. X. Li, D. Yang, J. Wang, Q. Zhang, H. Zhang, C. Guo and H. Nagaumi, Synergistic effects of Mo and Ag on strengthening and corrosion resistance in marine-grade Al-5Mg alloys, *Materials Letters*, 2025, 398, 138928. doi: [10.1016/j.matlet.2025.138928](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2025.138928)
3. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*, Тамбов: Изд. Першина Р.В., 2016, 555 с.

4. Commission Directive 2001/59/EC of 6 August 2001 Adapting to technical progress for the 28th time Council Directive 67/548/EEC on the approximation of laws, regulations and administrative provisions concerning the classification, packaging and labeling of hazardous substances relation to the EEA). *Official Journal L 225*, 21/08/2001, 0001–0333.
5. L. Li, D.Y. Kim and G.M. Swain, Transient Formation of Chromate in Trivalent Chromium Process (TCP) Coatings on AA2024 as Probed by Raman Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, **159**, no. 8, C326. doi: [10.1149/2.019208jes](https://doi.org/10.1149/2.019208jes)
6. Defense Federal Acquisition Regulation Supplement. Minimizing the use of materials containing hexavalent chromium (DFARS Case 2009-D004) *Federal Regist.*, 2011, 76, 25569–25576.
7. F.H. Scholes, C. Soste, A.E. Hughes, S.G. Hardin and P.R. Curtis, The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **253**, no. 4, 1770–1780. doi: [10.1016/j.apsusc.2006.03.010](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.03.010)
8. L. Selegård, T. Poot, P. Eriksson, J. Palisaitis, P.O.Å. Persson, Z. Hu and K. Uvdal, In-situ growth of cerium nanoparticles for chrome-free, corrosion resistant anodic coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 2021, **410**, 126958. doi: [10.1016/j.surfcoat.2021.126958](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126958)
9. B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe and W.G. Fahrenholtz, Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **176**, no. 3, 349–356. doi: [10.1016/S0257-8972\(03\)00742-4](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00742-4)
10. Y. Xingwen, C. Chunan, Y. Zhiming, Z. Derui and Y. Zhongda, Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12, *Corros. Sci.*, 2001, **43**, no. 7, 1283–1294. doi: [10.1016/S0010-938X\(00\)00141-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00141-4)
11. D. Kamil and K. Przemysław, The replacement of chromate by molybdate in phosphoric acid-based etch solutions for aluminium alloys, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, 2018, **53**, no. 3, 1–7. doi: [10.1080/1478422X.2018.1446582](https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1446582)
12. D.S. Kharitonov, I. Dobryden, B. Sefer, J. Ryl, A. Wrzesińska, I.V. Makarova, I. Bobowska, I.I. Kurilo and P.M. Claesson, Surface and corrosion properties of AA6063-T5 aluminum alloy in molybdate-containing sodium chloride solutions, *Corros. Sci.*, 2020, **171**, 108658. doi: [10.1016/j.corsci.2020.108658](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108658)
13. Yu.A. Kuzenkov, S.V. Oleinik, A.S. Zimina, L.P. Kazanskii, V.N. Ivonin and V.A. Karpov, Submicron free-chromate chemical conversion coatings on AMg3 aluminum alloy, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2017, **52**, no. 7, 1205–1210. doi: [10.1134/S2070205116070121](https://doi.org/10.1134/S2070205116070121)
14. Y.A. Kuzenkov, D.O. Chugunov, S.V. Oleynik and V.L. Voititsky, Protective chromate-free conversion coatings on AMg6 aluminum alloy with different types of surface treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 2, 541–552. doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-2-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-2-5)

15. А.С. Коновалов, Ю.А. Кузенков, О.Ю. Графов и С.Ю. Рыбаков, Ингибированные молибдатные и вольфраматные конверсионные покрытия для защиты алюминиевого сплава АМг3, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2022, **2**, no. 4, 80–92. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-80-92](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-80-92)
16. A.S. Konovalov, Yu.A. Kuzenkov and O.Y. Grafov, Investigation of modifying additives to increase the protective properties of molybdate conversion coatings for AMg3 aluminum alloy, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2026, **15**, no. 1, 170–179. doi: [10.17675/2305-6894-2026-15-1-27](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2026-15-1-27)

Influence of oxidation parameters on the protective properties of molybdenum conversion coatings on aluminum alloy AMg3

A.S. Konovalov and Yu.A. Kuzenkov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071, Moscow, Russia

E-mail: osvpkz@outlook.com

Abstract

The presence of corrosive agents, such as chlorides, in the atmosphere or water can lead to active pitting corrosion of magnesium-containing aluminum alloys, which include AMg3 alloy. One of the ways to protect them are coatings obtained by chemical oxidation in molybdenum compounds. To increase the anticorrosive properties of such coatings, the introduction of modifying additives into the converting composition and subsequent filling of coatings in a solution of a corrosion inhibitor is used. In this work, we studied the molybdenum coatings modified with combinations of additives: sodium silicate and sodium tetraborate, magnesium nitrate and sodium carbonate. It has been shown that the first combination of additives makes it possible to obtain more stable coatings in terms of protective properties when the temperature of the converting compound changes, the oxidation time varies, and multiple oxidation in a solution.

Keywords: *aluminum alloys, conversion coatings, chemical oxidation, pitting corrosion, corrosion inhibitors, molybdates, chromate-free technologies*