

УДК 620.197.3

Формирование защитных слоев на поверхности технически чистого магния в растворах натриевых солей олеиновой и смеси алкенилянтарных кислот

В.А. Лучкина,* Д.Б. Вершок и А.А. Чиркунов

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

**E-mail: masildik@mail.ru*

Аннотация

В настоящей работе исследована возможность повышения коррозионной стойкости технически чистого магния путем последовательной обработки в водных растворах 8 мМ олеата натрия и 8 мМ смеси натриевых солей алкенилянтарных кислот, входящих в состав антикоррозионной присадки КАП-25. Оценено влияние подготовки поверхности перед нанесением ингибиторов и последовательности их нанесения. Показано, что при послойной обработке наиболее эффективной защиты можно достичь в случае нанесения олеата натрия первым слоем, а увеличение толщины оксидно-гидроксидного подслоя оказывает неоднозначное влияние на эффективность исследованных покрытий и в большей степени повышает защитные свойства пленок индивидуальных соединений.

Ключевые слова: магний, ингибиторы коррозии, олеат натрия, алкенилянтарные кислоты, послойная обработка поверхности.

Поступила в редакцию 25.12.2024 г. После доработки 10.01.2025 г.; Принята к публикации 15.01.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-1-61-72](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-1-61-72)

Введение

Ввиду своей легкости и прочности магниевые сплавы широко используются в качестве конструкционных материалов в аэрокосмической отрасли, автомобилестроении, а также при производстве бытовой электроники. Известным их недостатком является низкая коррозионная стойкость. Повышения коррозионной стойкости этих материалов можно достичь различными способами, например, введением в состав сплавов легирующих компонентов, таких как литий [1] и редкоземельные элементы [2], или формированием на их поверхности различных типов покрытий – конверсионных [3], органических [4], МДО-покрытий [5].

Ингибиторы коррозии (ИК) являются одним из перспективных и универсальных средств противокоррозионной защиты металлов. Преимуществом ИК является возможность как самостоятельного применения путем введения в коррозионную среду или для формирования защитных пленок, так и совместно с другими средствами защиты. Для защиты от атмосферной коррозии на поверхности металлов и сплавов можно создать пленку органических ингибиторов: например, пассивирующие составы на водной основе ИФХАН-39 обеспечивают эффективную защиту черных и цветных металлов при временном и межоперационном хранении [6]. Тем не менее, применение такого варианта защиты для магния и его сплавов осложняется его высокой химической активностью. Наиболее эффективными ингибиторами коррозии магниевых сплавов уже долгое время остаются хроматы, однако, ввиду их высокой токсичности и опасности для окружающей среды. Поиск их замены экологически безопасными ИК остается актуальной задачей.

Среди исследованных нами индивидуальных соединений самые высокие защитные свойства по отношению к Мг90 проявлял олеат натрия (ОлН) [7].

Ранее было показано [7, 8], что композиции ОлН со смесью натриевых солей алкенилянтарных кислот (НАЯК), входящих в состав антикоррозионной присадки КАП-25, при соотношении 1:1 и 3:1 обеспечивали более продолжительную защиту во влажной атмосфере, чем индивидуальные компоненты. Для второй смеси карбоксилатов исследовано влияние предварительной подготовки поверхности и времени обработки в растворе на защитные свойства формируемых покрытий. В работе [9] показано, что увеличение толщины оксидной пленки и времени выдержки в растворе композиции 12 мМ ОлН с 4 мМ НАЯК приводили к увеличению времени до появления первых коррозионных поражений на Мг90 во влажной атмосфере.

В предыдущей работе [10] нами была исследована возможность повышения защитных свойств ОлН с помощью 8-гидроксихинолина. Показано преимущество послойного нанесения исследованных ИК над их смесевой композицией. Следует отметить, что усиления защитных свойств исследованных соединений можно достичь исключительно в случае нанесения карбоксилата первым слоем. В настоящей работе исследована возможность повышения эффективности защитного последовательного пленок олеата натрия при его послойной адсорбции со смесью натриевых солей алкенилянтарных кислот.

Методика эксперимента

Исследования проводили на образцах первичного магния марки Мг90 (ГОСТ 804-93), состав которого указан в таблице 1.

Для исследования защитного последовательного карбоксилатных пленок использовали 3 типа образцов и электродов Мг90:

1. С воздушно-образованной оксидно-гидроксидной пленкой (ВО) (толщина ≈ 3 нм).

2. С оксидно-гидроксидной пленкой, образованной в процессе щелочно-фосфатного обезжиривания (Фос) (толщина 13 ± 1 нм) [9, 10].

3. С оксидно-гидроксидной пленкой (Окс), химически образованной в 5 М NaOH (толщина 80 нм) [9].

Таблица 1. Химический состав Мг90 (в мас. %).

Элемент	Mg	Fe	Si	Ni	Cu	Al	Mn	Zn	Pb	Sn
Содержание, %	99.95	0.003	0.004	0.001	0.003	0.01	0.01	0.01	0.005	0.005

Пластины и электроды Мг90 с одним из вышеописанных типов оксидно-гидроксидного слоя обрабатывали в растворах ингибиторов. Пленку ИК формировали при комнатной температуре в течение 10 мин. После каждой операции нанесения ИК следовала 30-минутная сушка при $t = 65^\circ\text{C}$. Составы растворов для обработки поверхности образцов Мг90 представлены в таблице 2.

Таблица 2. Составы пассивирующих растворов и параметры обработки (// – послойная обработка).

№, п/п	Обработка	pH
1	8 мМ ОлН	8.6
2	8 мМ НАЯК	7.24
4	8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	8.6//7.24
5	8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН	7.24//8.6

Защитное действие сформированных пленок оценивали посредством снятия анодных поляризационных кривых, методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) и прямых коррозионных испытаний при периодической конденсации влаги. Во всех электрохимических исследованиях рабочим раствором служил боратный раствор pH 9.2 с добавлением 1 мМ NaCl и естественной аэрацией.

Анодные поляризационные кривые снимали в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами с помощью потенциостата IPC-Pro MF (Россия). Потенциалы (E) Мг90 измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, пересчитывали на стандартную водородную шкалу. Вспомогательный электрод – Pt. Обработанные образцы опускали в ячейку и сразу, т.е. с начального потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$), начинали анодную поляризацию.

Измерения СЭИ проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенным пространством с помощью электрохимического комплекса «Solartron Schlumberger» (United Kingdom), состоящий из потенциостата 1286 и анализатора частотного отклика FRA 1250. Спектры электрохимического импеданса получали в диапазоне частот ω от 60 кГц до 0.1 Гц при амплитуде переменного напряжения 10 мВ. Рабочий

и вспомогательный электроды располагали в электрохимической ячейке коаксиально. Площадь рабочего электрода составляла 0.72 см^2 . Вспомогательным электродом служила платиновая сетка площадью 20 см^2 . Потенциалы электрода измеряли относительно хлоридсеребряного электрода.

Электрод выдерживали в боратном буфере 15 мин при потенциале свободной коррозии. Установившееся в течение этого времени значение E фиксировали, включали ячейку и снимали спектр. Полученные результаты обрабатывали с помощью программы ZView.

Расчет параметров электрохимического импеданса Mg электрода с покрытием в рабочем растворе осуществляли, используя эквивалентную электрическую схему (ЭЭС) Мансфельда (Рисунок 1). Она включает: сопротивление объемного электролита между вспомогательным и рабочим электродами – R_s , сопротивление поверхностных слоев – оксидно-гидроксидных и адсорбционных – R_f , поляризационное сопротивление, характеризующее электрохимическую кинетику коррозионного процесса – R_t , элементы постоянной фазы, характеризующие емкость поверхностных слоев и/или адсорбционной пленки – Q_f , а также емкость двойного электрического слоя в дефектах пленки – Q_{dl} .

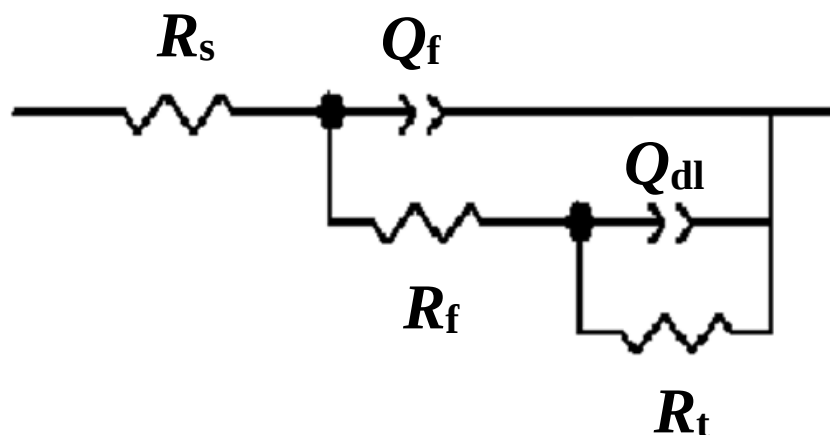


Рисунок 1. Эквивалентная электрическая схема.

Степень защиты магниевого электрода вычисляли по формуле:

$$Z = \frac{R^{\text{обр}} - R^{\text{фон}}}{R^{\text{обр}}} \cdot 100\%,$$

где $R^{\text{фон}}$ и $R^{\text{обр}}$ – общее сопротивление межфазного взаимодействия металл – электролит, включающее R_f и R_t , Mg электрода с оксидно-гидроксидным слоем, до и после модификации в растворах ИК, соответственно.

Результаты расчета ЭЭС, R и Z представлены в таблице 3.

Коррозионные испытания проводили при периодической конденсации влаги на прямоугольных образцах $20 \times 30 \times 5 \text{ мм}$. Подготовленные образцы подвешивали в

стеклянных ячейках над 40–50 мл дистиллированной воды при $t = 40–50^{\circ}\text{C}$. Ячейки с образцами помещали в сушильный шкаф, в котором в течение 8 ч поддерживалась $t = 40 \pm 2^{\circ}\text{C}$, затем нагрев отключали, обеспечивая, таким образом, конденсацию влаги на поверхности образцов. Образцы осматривали ежечасно, фиксируя время появления первых коррозионных поражений.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В [8] показано, что повышение температуры сушки до 65°C усиливает эффективность НАЯК и его смесей, в то время как на ОлН этот параметр не оказывает особого влияния. По этой причине при послойной модификации образцы сушили при повышенной температуре.

На рисунке 2 представлены анодные поляризационные кривые электродов Мг90 с различными вариантами обработки. Значения $E_{\text{кор}}$ электродов с пленками ИК во всех случаях близки друг другу, а в случае варианта подготовки «Фос» мало отличаются и от необработанного образца. В то же время на электродах «В.О.» $E_{\text{кор}}$ электродов с пленками ИК менее отрицательные чем $E_{\text{кор}}$ необработанного электрода, в то время как для «Окс» они, наоборот, смещены влево относительно контрольного образца. Это обусловлено, очевидно, частичным замещением карбоксилатами более толстого и плотного для варианта «Окс» оксидно-гидроксидного слоя. Обработка электродов в растворе НАЯК не обеспечивает защиты магния и даже наоборот способствует ускорению анодного растворения, что можно связать с растворимостью соединений магния с дикарбоксилатами, и, как следствие, с частичным или полным стравливанием оксидного слоя при невозможности формирования защитной пленки этой композицией. Пленка ОлН для всех вариантов обработки эффективно замедляет процесс анодного растворения Мг.

При послойной обработке 8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН для образцов с подготовкой «В.О.» и «Окс» на поляризационных кривых наблюдается выраженный протяженный участок, на котором ток практически не меняется с увеличением потенциала, что указывает на высокие барьерные свойства сформированной пленки и ограничение скорости локального растворения металла в ее дефектах. Изменение последовательности обработки, когда на первой стадии используется НАЯК, менее эффективно по вышеописанной причине. Вариант подготовки поверхности «Фос» оказался наименее предпочтительным (Рисунок 2б): ингибирование анодного растворения выражено в меньшей степени, а защитное действие пленок, полученных послойным методом, и пленок ОлН практически одинаково.

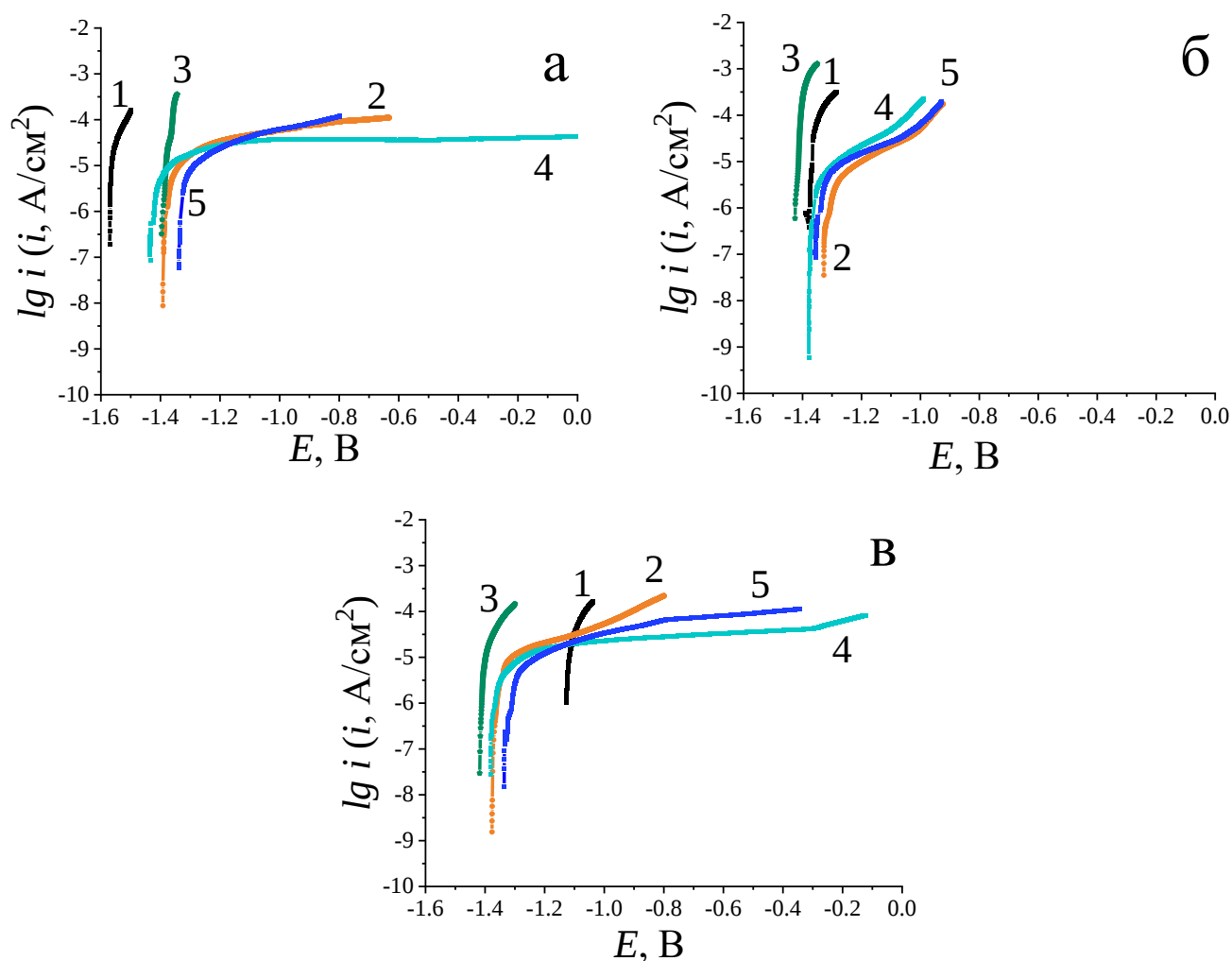


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые Mg90 с оксидно-гидроксидным слоем (а) В.О, (б) Фос, (в) Окс, в боратном буфере (pH 9.2)+1 мМ NaCl без (1) и после 10 мин пассивации в растворах ИК: 2 – 8 мМ ОлН; 3 – 8 мМ НАЯК; 4 – 8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК; 5 – 8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН.

На рисунке 3 представлены диаграммы Найквиста магниевых электродов после различной подготовки поверхности. Спектры СЭИ представляют собой вытянутые вдоль оси абсцисс полуокружности с центром ниже оси, которые хорошо описываются модифицированной эквивалентной схемой Мансфелда с двумя постоянными времени.

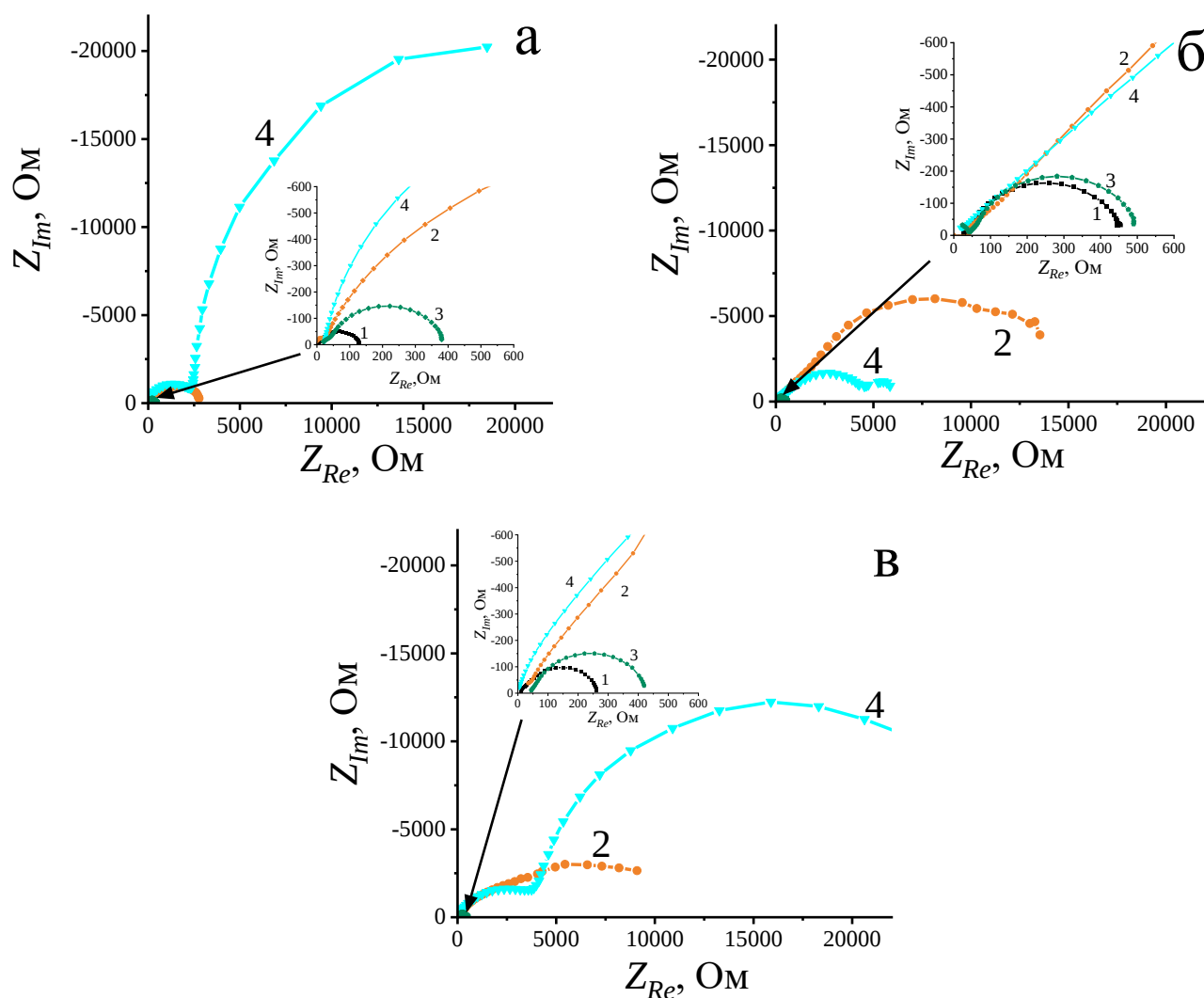


Рисунок 3. Диаграммы Найквиста Mg90 с оксидно-гидроксидным слоем (а) В.О, (б) Фос, (в) Окс, в боратном буфере (рН 9.2)+1 мМ NaCl без (1) и после 10 мин пассивации в растворах ИК : 2 – 8 мМ ОлН; 3 – 8 мМ НАЯК; 4 – 8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК.

Результаты СЭИ в целом подтверждают данные поляризационных измерений: коррозионная стойкость образцов с пленками, полученными послойной обработкой выше, чем у пленок ОлН или оксидных для образцов с вариантами предварительной подготовки «В.О.» или «Окс», в то время как подготовка «Фос» уступает в отношении последующего нанесения слоев ИК (Таблица 3).

Анализ рассчитанных величин экспоненциального множителя (Таблица 3) показал, что пленки индивидуальных ИК менее однородны на В.О. Mg90, чем двухслойное покрытие ОлН//НАЯК. Максимальная эффективность защиты такой обработки подтверждается как данными СЭИ ($Z = 99.72\%$), так и коррозионными данными, представленным в таблице 4.

Таблица 3. Рассчитанные номиналы электродов Mg90 в боратном буфере, содержащем 1 мМ NaCl с рН 9.2, без и с пленками.

ИК и параметры обработки	Q_f , $\mu S \cdot s^n/cm^2$	n_f	R_f , Ом·см ²	Q_{dl} , $\mu S \cdot s^n/cm^2$	n_{dl}	R_t , Ом·см ²	$R = R_f + R_t$, Ом·см ²	Z, %	Z _f , %
ВО									
отсутствует	3.21	0.89	16.21	50.83	0.85	112.14	128.35	–	–
8 мМ ОлН	11.94	0.71	3020.34	112.30	0.62	9.37	3029.71	95.76	95.76
8 мМ НАЯК	8.23	0.86	49.79	20.55	0.90	327.60	377.39	65.99	65.99
8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	2.47	0.90	2619.40	46.23	1.00	44016.00	46635.4	99.72	99.72
Фос									
отсутствует	5.57	0.65	35.26	38.54	0.81	436.24	471.50	72.78	–
8 мМ ОлН	30.00	0.64	296.40	33.34	0.64	15477.80	15774.20	99.19	97.01
8 мМ НАЯК	19.41	0.83	40.15	17.48	0.90	300.03	340.18	62.27	-38.60
8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	27.51	0.64	602.08	14.07	0.77	3246.12	3848.20	96.66	87.75
Окс									
отсутствует	2.72	0.95	45.513	41.23	0.85	207.87	253.38	49.34	–
8 мМ ОлН	90.2	0.65	6360.70	19.63	0.89	4863.91	11225.00	98.85	97.74
8 мМ НАЯК	11.19	0.84	39.90	15.00	0.85	355.60	395.50	67.55	35.93
8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	3.27	0.75	4560.00	28.5	0.94	26344.2	30904.00	99.58	99.18

Согласно данным прямых коррозионных испытаний пленка ОлН уступает в эффективности защиты послойной обработке. При этом важную роль играет

последовательность нанесения карбоксилатов. Если предварительно обезжиренный в щелочно-фосфатном растворе Мг90 обработать сначала в растворе НАЯК, а затем в ОлН, то время до появления коррозионных поражений существенно уменьшается и становится меньше такового для каждого индивидуального ИК (65.5 ч, Таблица 4).

Таблица 4. Результаты коррозионных испытаний образцов Мг90 в условиях 100% относительной влажности воздуха и периодической конденсации влаги с оксидно-гидроксидной пленкой без и после пассивации в растворах ИК.

№, п/п	ИК и параметры обработки	Время появления первых поражений τ, ч
ВО		
1	отсутствует	0.5–1.0
2	8 мМ ОлН	17.0–18.0
3	8 мМ НАЯК	3.0
4	8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	32.5
5	8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН	7.0
Фос		
6	отсутствует	23.0
7	8 мМ ОлН	45.5
8	8 мМ НАЯК	44.0
9	8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	65.5
10	8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН	26.0
Окс		
11	отсутствует	17.0–20.0
12	8 мМ ОлН	70.5
13	8 мМ НАЯК	66.0
14	8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК	68.5
15	8 мМ НАЯК//8 мМ ОлН	55.0

Согласно коррозионным данным эффективность защиты покрытий, сформированных методом послойной адсорбции на толстом $Mg(OH)_2$ («Окс») ниже, чем самого ОлН. При этом время до появления первых признаков коррозии на Мг90 с пленками 8 мМ ОлН, 8 мМ НАЯК и 8 мМ ОлН//8 мМ НАЯК было примерно одинаковым. Смена последовательности нанесения двух карбоксилатов приводила к ухудшению защитных свойств. Интересно отметить, что подготовка поверхности по методу «Фос», которая менее эффективно проявляла себя при электрохимических

испытаниях по сравнению с другими, обеспечивала высокие защитные свойства формируемых на ней пленок в коррозионных тестах. Это обусловлено большим количеством факторов, в первую очередь, различиями в условиях испытаний. Электрохимические измерения проводятся непосредственно в растворе, содержащем хлорид-ионы, оказывающие дополнительное коррозивное воздействие, но время их проведения сравнительно невелико. В этом случае значительную роль играет толщина пленки, а также растворимость в водном растворе включенных в нее компонентов, которая будет влиять на скорость перехода этих компонентов в раствор и темпы уменьшения толщины пленки. При длительных коррозионных испытаниях с периодической конденсацией влаги растворимость компонентов пленки может играть двоякую роль. С одной стороны, образуемая на поверхности пленка влаги обеспечивает постепенное смывание защитного слоя. С другой – смывание в этом случае может проходить достаточно медленно, а растворение в пленке влаги компонентов защитного слоя может способствовать их миграции к тем участкам поверхности, в которых начинаются коррозионные процессы и, как следствие, проявлению ингибирующего действия.

Выводы

1. Послойная адсорбция олеата натрия и смеси натриевых солей алкенилянтарных кислот из водных растворов на Mg90 обеспечивает продолжительную защиту металла во влажной атмосфере, при этом наблюдается важная роль определенной последовательности в нанесении ингибиторов и толщины оксидно-гидроксидного слоя: нанесение первым слоем олеата натрия обеспечивает наибольший защитный эффект.
2. Изменение предварительной подготовки, и как следствие, толщины и состава оксидной пленки оказывает неоднозначное влияние на защитные свойства слоев ингибиторов. В коррозионных тестах наблюдалась устойчивая тенденция усиления защитных свойств исследованных покрытий с ростом толщины оксида, в то время в результатах электрохимических испытаний общих закономерностей выявлено не было. Преимущество послойной обработки было наиболее выражено в случае воздушно-окисленной поверхности металла.

Информация о конфликте интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Финансирование

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (122011300078-1).

Список литературы

1. W. Xu, N. Birbilis, G. Sha, Y. Wang, J.E. Daniels, Y. Xiao and M. Ferry, A high-specific-strength and corrosion-resistant magnesium alloy, *Nature Mater*, 2015, **14**, 1229–1235. doi: [10.1038/nmat4435](https://doi.org/10.1038/nmat4435)
2. J. Xie, J. Zhang, Z. You, S. Liu, K. Guan, R. Wu, J. Wang and J. Feng, Towards developing Mg alloys with simultaneously improved strength and corrosion resistance via RE alloying, *J. Magnes. Alloys*, 2021, **9**, № 1, 41–56. doi: [10.1016/j.jma.2020.08.016](https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.08.016)
3. M.A. Hafeez, A. Farooq, A. Zang, A. Saleem and K.M. Deen, Phosphate chemical conversion coatings for magnesium alloys: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2020, **17**, 827–849. doi: [10.1007/s11998-020-00335-2](https://doi.org/10.1007/s11998-020-00335-2)
4. R.-G. Hu, S. Zhang, J.-F. Bu, C.-J. Lin and G. Song, Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings, *Progress in Organic Coatings*, 2012, **73**, 129–141. doi: [10.1016/j.porgcoat.2011.10.011](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.011)
5. Б.В. Владимиров, Б.Л. Крит, В.Б. Людин, Н.В. Морозова, А.Д. Российская, И.В. Суминов и А.В. Эпельфельд, Микродуговое оксидирование магниевых сплавов (обзор), *Электронная обработка материалов*, 2014, **50**, № 3, 1–38.
6. Ю.И. Кузнецов, Л.П. Подгорнова и С.В. Гаврилова, Экологически безопасные водные составы ИФХАН-39, *Коррозия: материалы, защита*, 2004, № 10, 24–28.
7. В.А. Лучкина, *Защита сплава Mg90 растворами органических ингибиторов коррозии*, автореф. дис... кан. хим. наук, Москва, 2021, 21 с.
8. В.А. Огородникова, Ю.И. Кузнецов и А.А. Чиркунов, Ингибирование коррозии сплава Mg90 композициями на основе олеата натрия. Ч. I. Соли высших алкенил- и арилкарбоксилатов, *Коррозия: материалы, защита*, 2020, **7**, 25–32. doi: [10.31044/1813-7016-2020-0-7-25-32](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2020-0-7-25-32)
9. V.A. Luchkina, Yu.I. Kuznetsov, D.B. Vershok, A.A. Chirkunov, N.A. Salavatov and O.V. Dement'eva, Corrosion inhibition of Mg90 alloy by mixtures based on sodium oleate. Influence of oxide film thickness, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, № 4, 1607–1629. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-26](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-26)
10. В.А. Лучкина, Д.Б. Вершок и А.А. Чиркунов, Модификация поверхности магния в растворах органических ингибиторов коррозии послойным методом, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, **1**, № 3, 37–50. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-3-37-50](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-3-37-50)

Formation of protective layers on the technically pure magnesium surface in solutions of sodium salts of oleic and mixed alkenylanthanoic acids

V.A. Luchkina,* D.B. Vershok and A.A. Chirkunov

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

*E-mail: masildik@mail.ru

Abstract

In the present work the possibility of increasing the corrosion resistance of technically pure magnesium by way of sequential treatment in aqueous solutions of 8 mM sodium oleate and 8 mM mixture of sodium salts of alkenyl succinic acids, which are part of the anticorrosion additive KAP-25, has been investigated. The influence of surface preparation before the application of inhibitors and the sequence of their application was evaluated. It is shown that in the case of layer-by-layer treatment the most effective protection can be achieved in the case of oleate application as the first layer, and the increase in the thickness of the oxide-hydroxide sublayer has an ambiguous effect on the efficiency of the studied coatings and to a greater extent increases the protective properties of films of individual compounds.

Keywords: *magnesium, corrosion inhibitors, sodium oleate, alkenyl succinic acids, layer-by-layer surface treatment.*