



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 28/00 (2021.08); C25D 11/30 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021103730, 15.02.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.02.2021

Дата регистрации:
19.10.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.02.2021

(45) Опубликовано: 19.10.2021 Бюл. № 29

Адрес для переписки:

119071, Москва, Ленинский пр-кт, 31, корп. 4,
ИФХЭ РАН

(72) Автор(ы):

Герасимов Михаил Владимирович (RU),
Жуликов Владимир Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: CN 104141138 A, 12.11.2014. CN
101161866 B, 02.03.2011. CN 101092694 B,
23.06.2010. RU 2713763 C1, 07.02.2020.

(54) Покрытие для защиты магния и его сплавов от коррозии и способ его получения

(57) Реферат:

Изобретение относится к области гальванотехники и может быть использовано для защиты изделий из магния и его сплавов от коррозии в машиностроении, авиастроении, текстильной и полиграфической промышленности. Изобретение может быть использовано как самостоятельное покрытие, так и как подслоя под лакокрасочные и другие покрытия. Покрытие получено методом микродугового оксидирования (МДО) общей толщиной не более 15 мкм, при этом сквозные поры МДО покрытия компактно заполнены сплавом кобальт-фосфор с помощью химико-

каталитического осаждения. Способ включает МДО поверхности магния или его сплава с получением тонкого оксидного покрытия толщиной не более 10 мкм и заполнение сквозных пор МДО покрытия сплавом кобальт-фосфор с помощью химико-каталитического осаждения. Техническим результатом является повышение коррозионной стойкости изделий из магния и его сплавов при уменьшении времени нанесения МДО покрытия, а также экономия цветных металлов за счет замещения никельсодержащей части покрытия МДО покрытием. 2 н. и 4 з.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2 757 642 C1

RU 2 757 642 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C23C 28/00 (2021.08); C25D 11/30 (2021.08)

(21)(22) Application: **2021103730, 15.02.2021**

(24) Effective date for property rights:
15.02.2021

Registration date:
19.10.2021

Priority:

(22) Date of filing: **15.02.2021**

(45) Date of publication: **19.10.2021 Bull. № 29**

Mail address:

**119071, Moskva, Leninskij pr-kt, 31, korp. 4,
IFKHE RAN**

(72) Inventor(s):

**Gerasimov Mikhail Vladimirovich (RU),
Zhulikov Vladimir Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut fizicheskoy khimii
i elektrokhemii im. A.N. Frumkina Rossijskoj
akademii nauk (IFKHE RAN) (RU)**

(54) **COATING FOR THE PROTECTION OF MAGNESIUM AND ITS ALLOYS FROM CORROSION AND A METHOD FOR ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

FIELD: electroplating.

SUBSTANCE: invention relates to the field of electroplating and can be used to protect products made of magnesium and its alloys from corrosion in mechanical engineering, aircraft construction, textile and printing industries. The invention can be used both as an independent coating and as a sublayer for paint and varnish and other coatings. The coating was obtained by the method for microarc oxidation (MAO) with a total thickness of no more than 15 μm, while the through pores of the MAO coating are compactly filled with a cobalt-phosphorus alloy using chemical-

catalytic deposition. The method includes MAO of the surface of magnesium or its alloy with obtaining a thin oxide coating with a thickness of not more than 10 μm and filling the through pores of the MAO coating with a cobalt-phosphorus alloy using chemical-catalytic deposition.

EFFECT: increasing the corrosion resistance of items made of magnesium and its alloys with a decrease in the time of application of MAO coating, as well as saving non-ferrous metals due to the replacement of the nickel-containing part of the coating with MAO coating.

6 cl, 1 dwg

Изобретение относится к области коррозии и посвящено защите от коррозии магния и его сплавов. Изобретение может быть использовано в машиностроении, авиастроении, текстильной и полиграфической промышленности. Покрытие может быть нанесено на втулки, валы, инжекторы, поршни цилиндров, детали в бытовых приборах, спортивные изделия, например, велосипеды и т.д.

Изобретение может быть использовано как самостоятельное покрытие, так и как подслоя под лакокрасочные и другие покрытия.

Известно, что магний и его сплавы являются конструкционными материалами с высокой удельной прочностью и широко используются в ряде областей промышленности и техники [1].

Из-за высокой прочности и малой плотности широкое применение в авиастроении сплавы магния получили еще в середине прошлого века. Однако низкая коррозионная стойкость магния и его сплавов существенным образом ограничивает его применение. Так магний растворяется с высокой скоростью в нейтральных водных растворах с выделением водорода [2]. То есть магний является сильно электроотрицательным металлом. При этом, например, для железа коррозия с водородной деполяризацией свойственна в сильно кислых средах, а в нейтральной среде железо корродирует с кислородной деполяризацией со скоростями на несколько порядков меньше, чем магний.

Как отмечено выше, магний стоит в ряду электроотрицательности химических элементов по Полингу слева (на восьмом месте), потенциал реакции $Mg \rightarrow Mg + 2e$ равен -2,38 В. Поэтому магний является анодом для большинства металлов и, следовательно, не может быть защищён электрохимически. То есть все возможные покрытия будут являться либо катодами по отношению к магнию, то есть ускорять растворение магния в случае попадания влаги в поры покрытия, либо нейтральными изолирующими покрытиями, то есть защищать магний от коррозии механически. В случае обработки поверхности магния методом микродугового оксидирования (МДО) полученные покрытия являются оксидными, то есть электронейтральными по отношению к магнию и защищают его механически. Магний является “вентильным” металлом и, следовательно, подвержен МДО обработке напрямую, без дополнительных ухищрений, например, алитирования или создания обмазок.

Известны разные способы защиты металлов и сплавов при помощи МДО от коррозии. Например, в работе [3] получен патент на способ обработки методом МДО в режиме постоянного тока в комбинированном электролите, содержащем 80-120 г/л силиката натрия, 2-10 г/л хромата натрия и 2-10 г/л гидроксида натрия, продолжительностью 10-90 мин при плотности тока 5-25 А/дм² и напряжении 120-500 В. Установлено, что введение хромата натрия в электролит для МДО увеличивает коррозионную стойкость изделий.

Известна МДО обработка магния и его сплавов с целью повышения их эксплуатационных свойств в том числе и коррозионных [4,5]. Общим с изобретением является использование метода МДО для повышения коррозионной стойкости магния и его сплавов. Однако, используемая МДО обработка в прототипах не позволяет получить беспористое покрытие, так особенностью МДО покрытий является сквозная пористость от нескольких процентов и выше. Это обусловлено технологией получения всех МДО-покрытий.

Известны покрытия, полученные микродуговым оксидированием (МДО), поры которых закрыты полимерными материалами [6]. Как известно, МДО покрытия являются сильно пористыми. Поры есть как объёмные, так и сквозные. С точки зрения коррозии опасными являются сквозные поры, проникающие до основного металла. В

них и будет протекать коррозия основного металла, магния. Закрытие сквозных пор полимерными материалами не может дать гарантию стопроцентной защиты от коррозии, так как с течением времени влага будет проникать под полимер, несмотря на способ обработки или пропитки МДО покрытия полимером.

5 Наиболее близким к изобретению является способ нанесения беспористого композиционного покрытия [7]. В патенте приведены примеры для алюминия, титана и их сплавов. Однако в формуле изобретения уже присутствует в качестве основы слово “металл”. Для магния примеров нет, так как гальваническим способом нанести никель на магний проблематично из-за высокой скорости растворения магния, что показано
10 на примерах ниже. Также авторами предложены достаточно толстые покрытия (20-60 мкм), а гальванический никель имеет сквозную пористость, что может приводить к коррозии основы и отслаиванию покрытия. Также гальванический никель обладает меньшей микротвердостью, по сравнению со сплавом никель-фосфор, полученным химико-каталитическим осаждением. Нами предложены более тонкие покрытия, общей
15 толщиной не более 15 мкм при более высоких коррозионных характеристиках и микротвердости. Химический никель обладает меньшей сквозной пористостью по сравнению с гальваническим при прочих равных условиях, а учитывая его нанесение через сквозные поры, нами получено беспористое покрытие малой толщины. Для гальванического никеля требуются более высокие толщины.

20 Гальваническое нанесение никелевых покрытий большой площади требует применения источников тока высокой мощности, а также предполагает неравномерность покрытия и невозможность его нанесения в “закрытые” зоны, например, длинные внутренние полости. С другой стороны, МДО покрытия уже существенно повышают микротвердость, а повышать её гальваническим никелем уже нет необходимости. Также
25 алюминий и титан имеют более высокую коррозионную стойкость в широком диапазоне сред, чем никель, и повышать их коррозионную стойкость никелем нет необходимости.

Предлагаемое техническое решение исключает необходимость использования источника тока, а процесс идет на изделиях любой сложности, везде, куда проникает электролит. При этом покрытия получаются равномерные по всей толщине и можно
30 очень точно контролировать скорость его роста во времени.

Техническим результатом заявленного изобретения является повышение коррозионной стойкости магния и его сплавов при уменьшении времени нанесения МДО покрытия, а также снижение стоимости покрытия как за счет его малой общей
35 толщины и экономии цветного металла-никеля, так и за счет замещения никель содержащей части покрытия МДО покрытием.

Технический результат достигается тем, что покрытие для защиты изделий из магния и его сплавов от коррозии, полученное методом микродугового оксидирования (МДО) общей толщиной не более 15 мкм, имеет сквозные поры МДО покрытия компактно
40 заполнены сплавом кобальт- фосфор с помощью химико-каталитического осаждения.

При этом вся поверхность МДО покрытия заполнена сплошным слоем сплава кобальт-фосфор или сквозные поры МДО покрытия с помощью химико-каталитического осаждения заполнены сплавом кобальт-фосфор заподлицо, а верхний
слой состоит из сплава никель-фосфор.

Технический результат достигается также тем, что способ включает МДО
45 поверхности магния или его сплава с получением тонкого оксидного покрытия толщиной не более 10 мкм и заполнение сквозных пор МДО покрытия сплавом кобальт-фосфор с помощью химико-каталитического осаждения.

Причем после того, как заполняют сквозные поры сплавом кобальт-фосфор с

помощью химико-каталитического осаждения, продолжают процесс и покрывают всю поверхность оксидного МДО покрытия сплошным слоем сплава кобальт-фосфор общей толщиной до 15 мкм или сквозные поры МДО покрытия заполняют сплавом кобальт-фосфор заподлицо, а верхний слой состоит из сплава никель-фосфор.

5 Основы сплавов были выбраны как металлы коррозионно-стойкие в морской атмосфере, нейтральных, щелочных средах и ряде кислот.

Небольшая толщина покрытия позволяет быстро и экономно с точки зрения затрат электроэнергии нанести МДО покрытие. Известно, что МДО обработка является высокоэнергозатратным покрытием. Плотности тока при обработке деталей могут достигать десятков ампер на дм^2 , а напряжение до и более 500В.

10 Способ получения покрытия для защиты магния и его сплавов от коррозии заключается в том, что сначала магний или его сплавы обрабатывают способом МДО и получают на поверхности пористое (сквозные поры) оксидное непроводящее покрытие, а затем металл с МДО покрытием переносят в раствор для химико-каталитического нанесения сплавов никеля или кобальта и получают композиционное покрытие, представляющее из себя оксидное покрытие на магнии или его сплавах, сквозные поры которого заполнены сплавами никель - фосфор (NiP) или кобальт- фосфор (CoP), полученными способом химико-каталитического осаждения.

20 Сущность изобретения и последовательность операций поясняется дальнейшим описанием и фиг. 1, на которой показано:

Фиг. 1а - поверхность магния, покрытая тонким оксидным покрытием с помощью микродугового оксидирования.

Фиг. 1б - сквозные поры оксидного покрытия, заполненные сплавами никель - фосфор или кобальт-фосфор с помощью химико-каталитического осаждения.

25 Фиг. 1в - поверхность оксидного микродугового покрытия с нанесенным сплошным слоем сплавов никель-фосфор или кобальт-фосфор.

30 Сначала поверхность магния покрывают тонким оксидным покрытием толщиной не более 10 мкм с помощью микродугового оксидирования (Фиг. 1а). Затем заполняют сквозные поры сплавами никель-фосфор или кобальт-фосфор с помощью химико-каталитического осаждения (Фиг. 1б). Возможна остановка формирования композиционного покрытия на этом этапе. Это можно визуальнo наблюдать, так как покрытие никель-фосфор является более темным по отношению к светлoму микродуговому покрытию. Никель-фосфор (кобальт-фосфор) проявляется в виде темных точек на светлой поверхности.

35 Для улучшения защитных свойств покрытия продолжают процесс и покрывают всю поверхность оксидного микродугового покрытия сплошным слоем химико-каталитических сплавов никель - фосфор (NiP) или кобальт - фосфор (CoP) (Фиг. 1в).

40 Возможно попеременное нанесение покрытия сначала в одном составе для химико-каталитического осаждения, а затем в другом для особо важных деталей с целью гарантированного исключения сквозной пористости.

В этом случае не происходит морфологического наследования поверхности и последующий слой покрытия перекрывает сквозные поры предыдущего слоя, если таковые остались.

45 Ниже на конкретном примере приведена последовательность операций, необходимых для достижения поставленной цели:

1) МДО покрытие на магнии получают в силикатно-щелочном электролите состава 2 г/л NaOH, 8 г/л $\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 2 г/л $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при напряжении 400-500В в течение 5-10 минут (Фиг. 1а).

2) Образец промывают в дистиллированной воде и высушивают на воздухе.

3) Никель - фосфор (NiP) или кобальт- фосфор (CoP) наносят на магний химико-каталитическим способом в растворе состава: никель сернокислый - 25 г/л, натрия гипофосфит - 25 г/л, натрия уксуснокислый-15 г/л, кислота аминуксусная -15 г/л в течение 10-40 минут при температуре 96°C (Фиг. 1, б, в).

4) Возможно попеременное нанесение покрытия сначала в одном составе для химико-каталитического осаждения и получения части покрытия в виде сплава никель-фосфор, а затем в другом составе, например, для получения внешней части покрытия в виде кобальт-фосфор. Последовательность слоев может быть любой.

10 Это может иметь значение для особо важных деталей с целью гарантированного исключения сквозной пористости. В этом случае не происходит морфологического наследования предыдущей поверхности последующей поверхностью внешней части покрытия и последующий слой покрытия перекрывает сквозные поры предыдущего слоя, если таковые остались.

15 5) Промывают образец в дистиллированной воде.

Пример 1.

Сплав никель-фосфор был нанесён на сплав магния МЛ10 с МДО покрытием, полученным микродуговым оксидированием, химико-каталитическим способом в растворе состава:

20	NiSO ₄ ·7H ₂ O	25 г/л,
	NaH ₂ PO ₂	25 г/л
	Натрий уксуснокислый	15 г/л
	Кислота аминуксусная	15 г/л
	Время осаждения	20 мин.
25	Температура	96°C
	Общая толщина покрытия	10 мкм

Химико-каталитическое осаждение происходит везде, где есть металл, то есть начинается в сквозных порах покрытия и заполняет все поры от основы (магния) до вершины (наружной поверхности МДО покрытия) компактным образом.

30 Металлическая часть предлагаемого покрытия представляет из себя соединение Ni-P, обладающее более высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью по сравнению, например, с чистым гальваническим никелем.

Испытания образцов с предложенным покрытием показало стопроцентную защиту сплава магния МЛ-5 от коррозии в камере повышенной влажности.

35 Пример 2.

Был использован сплав AZ91D для нанесения МДО покрытия. Композиционное покрытие, включающее сплав кобальт-фосфор, было получено химико-каталитическим осаждением в растворе:

40	CoSO ₄ ·7H ₂ O	23 г/л
	NaH ₂ PO ₂	21 г/л
	Сегнетова соль	99 г/л
	(NH ₄) ₂ SO ₄	70 г/л
	Температура	90°C
	Время нанесения	40 мин.
45	Общая толщина покрытия	15 мкм.

В покрытии никель заменён на кобальт. Магнитные свойства Co-P покрытия могут быть использованы в специальных звукозаписывающих устройствах, радиотехнической аппаратуре, дисках памяти.

МДО покрытие может быть обработано в растворе с полимерным материалом, а также окислено для повышения коррозионной стойкости.

Предлагаемое покрытие может быть декорировано лакокрасочным или полимерным покрытием.

5 Пример 3.

Был использован сплав МЛ10 с МДО покрытием в качестве основы. Композиционное покрытие, включающее сплав никель-фосфор, было получено химико-каталитическим осаждением в растворе состава:

10	NiSO ₄ ·7H ₂ O	50 г/л
	NaH ₂ PO ₂	15 г/л
	NH ₄ Cl	45 г/л
	Натрий лимоннокислый	45 г/л
	Температура	80°C
	Время нанесения	30 мин
15	Общая толщина покрытия	12 мкм

Итог: Получено композиционное покрытие.

Пример 4

Был использован сплав МЛ10 с МДО покрытием в качестве основы. Нанесение никеля гальваническим способом невозможно, так как происходит сильное растворение магния в электролите никелирования состава:

	NiCl ₂ ·6H ₂ O	200 г/л
	H ₃ BO ₃	38 г/л
	Температура	55°C
25	катодная плотность тока	2,5-10 А/дм ²

Итог: композиционное покрытие получить не удалось.

Пример 5.

Был использован сплав AZ91D с МДО покрытием в качестве основы.

30 Была проведена попытка осадить гальваническим способом покрытие из электролита состава:

	NiSO ₄ ·7H ₂ O	300 г/л
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	45 г/л
	H ₃ BO ₃	38 г/л
35	температура	55°C
	Катодная плотность тока	2,5-10 А/дм ²

Итог: композиционное покрытие получить не удалось.

Литература

1. Эйдензон М.А. Магний. / Эйдензон М.А. - М.: Metallurgia, 1969. - 352 с.
- 40 2. Романов В.В. Коррозия магния. / Романов В.В. - М.Изд-во АН СССР, 1961. - 68 с.
3. Казанцев И.А., Кривенко А.О., Розен А.Е. Способ получения покрытий // Патент России №2238352, 2004, Бюл. №29.
4. Козлов И.А. Плазменное электролитическое оксидирование магниевых сплавов /
- 45 Козлов И.А., Виноградов С.С., Тарасова К.Г. и др. // Авиационные материалы и технологии, 2019, - № 1, с. 23-36. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-23-36.
5. Владимиров Б.В. Микродуговое оксидирование магниевых сплавов / Владимиров Б.В., Крит Б.Л., Людин В.Б. и др. // Электронная обработка материалов, 2014, - т. 50,

№3, с. 1-38.

6. Гнеденков С.В. Электрохимические свойства ПЭО-покрытий на алюминиевом сплаве, обработанных раствором гидрофобного агента / Гнеденков С.В., Егоркин В.С., Синябрюхов С.Л. и др. // Цветные металлы, 2015, - №8, - с. 55-60.

5 7. Орыщенко А.С., Марков М.А., Красиков А.В. Способ получения беспористого композиционного покрытия. // Патент России № 2713763, 2019, Бюл. №4.

(57) Формула изобретения

1. Покрытие для защиты изделий из магния и его сплавов от коррозии, полученное
10 методом микродугового оксидирования (МДО) общей толщиной не более 15 мкм, отличающееся тем, что сквозные поры МДО покрытия компактно заполнены сплавом кобальт-фосфор с помощью химико-каталитического осаждения.

2. Покрытие по п. 1, отличающееся тем, что вся поверхность МДО покрытия
заполнена сплошным слоем сплава кобальт-фосфор.

15 3. Покрытие по п. 2, отличающееся тем, что сквозные поры МДО покрытия с помощью химико-каталитического осаждения заполнены сплавом кобальт-фосфор заподлицо, а верхний слой состоит из сплава никель-фосфор.

4. Способ получения покрытия для защиты изделий из магния и его сплавов от
20 коррозии, включающий МДО поверхности магния или его сплава с получением тонкого оксидного покрытия толщиной не более 10 мкм и заполнение сквозных пор МДО покрытия сплавом кобальт-фосфор с помощью химико-каталитического осаждения.

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что после того, как заполняют сквозные поры
25 сплавом кобальт-фосфор с помощью химико-каталитического осаждения, продолжают процесс и покрывают всю поверхность оксидного МДО покрытия сплошным слоем сплава кобальт-фосфор общей толщиной до 15 мкм.

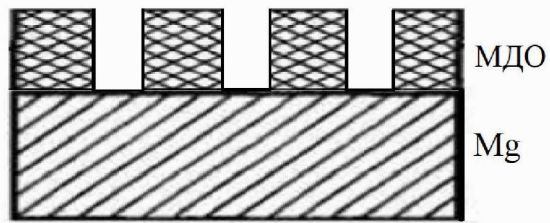
6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что сквозные поры МДО покрытия заполняют
сплавом кобальт-фосфор заподлицо, а верхний слой состоит из сплава никель-фосфор.

30

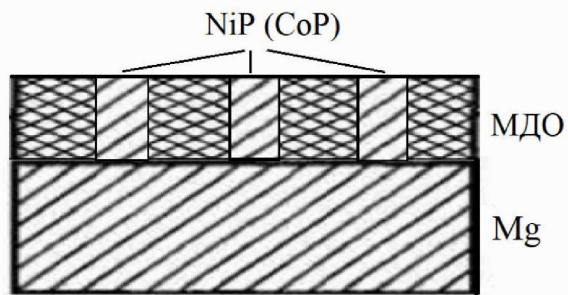
35

40

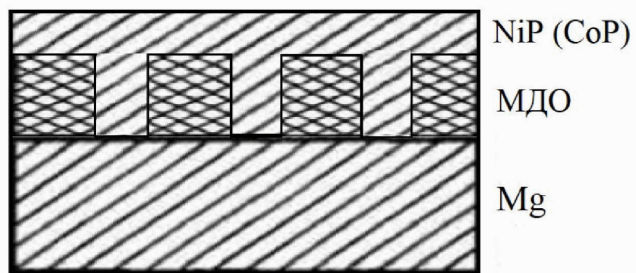
45



Фиг.1 а



Фиг.1 б



Фиг.1 в