

## РАЗРАБОТКА МЕТОДА АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

*Л.А. Пироженко, С.В. Сивцов*

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,  
г. Харьков, Украина*

Уточнены условия фотометрического метода определения магния с использованием реагента феназо в присутствии легирующих компонентов магниевых сплавов. Разработана экспрессная методика определения магния при коррозионных испытаниях магниевых сплавов в растворе 0,9% NaCl. Показана возможность контроля испытаний на общую коррозию сплавов магния в псевдофизиологических условиях путем отслеживания поступления магния в раствор.

Магний в чистом виде в промышленности применяется очень редко, так как основным его недостатком является пониженная коррозионная устойчивость в присутствии влаги. Сплавы магния, легированные другими металлами, наряду с легкостью, обладают высокой удельной прочностью и жесткостью. Хорошие литейные свойства, прекрасная обрабатываемость резанием, волочением, высокая способность поглощать вибрацию делают их особенно важными в авиационной и ракетной технике, судостроении и транспорте. Специальные сплавы на основе магния используют в ядерной технике в качестве материала тепловыделяющих урановых элементов, в медицине в качестве ортопедических материалов и в сосудистой хирургии [1-3].

С начала 20-го столетия магний изучался как растворимый материал для разнообразных ортопедических изделий, растворимых «in vivo». Легирование магния такими металлами, как алюминий, марганец, литий, РЗМ, улучшающими пластичность и устойчивость к коррозии, позволило увеличить срок их эксплуатации.

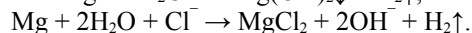
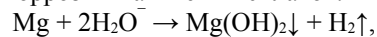
Все коррозионные испытания могут быть разделены на три основные группы:

1. Лабораторные, при которых все условия контролируются. Зачастую это ускоренные испытания в заведомо более жестких условиях, чем эксплуатационные.
2. Стендовые – это испытания близкие к естественным, в контролируемых условиях.
3. Эксплуатационные, которые проводятся в реальных условиях при менее строгом контроле.

Обычно, это длительные испытания с детальными исследованиями конечных результатов. Лабораторные коррозионные испытания применяют: а) при изучении химии и механизма коррозии; б) контрольных испытаний при разработке гомогенных коррозионно-стойких сплавов; в) для корректировки состава и технологии обработки при создании новых сплавов; г) для определения стойкости защитных покрытий в условиях коррозионных испытаний.

В некоторых случаях трудно подобрать условия испытаний, близких к эксплуатационным и, таким образом, получить прямые данные о пригодности

материала в условиях его эксплуатации. В частности, это касается поведения магниевых изделий, введенных в сосудистую или костную систему организма. Стендовые исследования растворения магниевых сплавов в псевдофизиологических условиях [3] обычно выполняются в динамическом и статическом режимах в растворе, имитирующем состав плазмы крови с добавкой буфера для поддержания pH в пределах значений 7,3...7,5. Было отмечено, что основной вклад в растворение магниевого стента вносит NaCl, так как ионы хлора являются активаторами коррозии магниевых сплавов.



Обычно коррозионное поведение металлов в растворах связано с возникновением малорастворимых твердых продуктов коррозии, а также с диффузией раствора к поверхности образца и растворимых соединений в окружающую среду через образовавшуюся защитную пленку. В случае магния в хлоридном растворе пассивные стабильные пленки ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ ) не образуются [4], более того никакие ранее сформированные защитные пленки специальной химической обработкой поверхности (фосфатирование, оксидирование, фторирование исходных материалов) оказываются не устойчивыми при контакте с ионами хлора (наблюдалось понижение скорости растворения только в течение первых дней испытаний). За возникновение твердых продуктов коррозии, адсорбированных поверхностью образцов, в основном ответственны компоненты легирования.

Для оценки коррозионных процессов наиболее часто используют значения изменений массы (г, мг, мкг), снятия покрова (мм, мкм), отнесенные к единице поверхности и времени ( $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$ ,  $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot \text{день}$ ,  $\text{мм}/\text{год}$  и т.п.) [8]. Эти величины не учитывают изменение скорости коррозии с течением времени и возможности появления локального питтингового поражения образца или возникновения расслаивающей коррозии. Для выяснения срока службы магниевых сплавов в стационарных и динамических условиях испытаний в растворе 1%NaCl с помощью точного взвешивания обычно фиксируется ежедневное изменение веса, отнесенное к единице поверхности, и строятся графики зависимости весовых потерь с

течением времени. При этом микроскопически отслеживается характер изменения поверхности образцов. После окончания эксперимента твердые продукты коррозии отслаивались обработкой образца в ультразвуке, так как рекомендованные методы [4,8] отслоения защитных пленок не гарантируют от частичного растворения поверхностного слоя непрородированного металла.

В связи с тем, что потеря веса образцов зависит от скорости перехода в раствор магниевой составляющей сплава, нами определялось изменение содержания магния в растворе в течение времени эксперимента. Фотометрические методы определения магния позволяют работать с малыми аликвотными объемами анализируемого раствора, обладают хорошей чувствительностью и экспрессностью. Появилась возможность сравнения традиционного весового метода контроля деградации магниевых сплавов, применяемых в медицине, и химико-аналитического метода оценки процесса растворения магниевых сплавов в физиологическом растворе (0,9%NaCl) в динамическом режиме испытаний.

Рассматривались различные методы определения магния. Наиболее удачным оказался фотометрический метод анализа. При выборе реагента для фотометрического определения магния учитывались требования по экспрессности методики, чувствительности, селективности, воспроизводимости результатов анализа, проверялось влияние на коррозию легирующих компонентов магниевых сплавов. Разработку экспрессного метода контроля хода деградации магниевых сплавов и посвящена данная работа.

### ВЫБОР МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В практике фотометрического определения Mg используются два типа реагентов [5]. Реагенты типа металлоиндикаторов образуют с ионами Mg при pH 9...11 яркоокрашенные комплексные соединения, которые разрушаются избытком щелочи. К ним относятся – эриохром черный Т, магнезон ХС, магон, арсеназо и др. Недостатком этих реагентов является недостаточная избирательность в присутствии посторонних ионов.

Вторая группа фотометрических реагентов способна образовывать окрашенные соединения адсорбционного типа. В сильной щелочной среде (pH>12) гидроокись магния, осаждаясь, способна адсорбировать ряд красителей с изменением окраски. Такие реагенты, как титановый желтый (ТЖ), магнезон II, бриллиантовый желтый, фенозо, отличаются высокой селективностью, но воспроизводимость полученных результатов сильно зависит от чистоты реагента, вида и концентрации защитного коллоида, температуры и т.д. Соответственно литературные данные достаточно противоречивы [5,6], и методика определения Mg нуждается в уточнении.

Изучение характера соединения магния с этими красителями [7] показало, что наиболее чувствительным реагентом на магний является ТЖ. Окрашенные соединения, образующиеся в щелочной среде, представляют собой растворы красителя в гидрате окиси Mg как в неводном растворителе. Чем

выше растворимость красителя, тем меньше Mg требуется для достижения определенного оптического эффекта. Молекулярное соотношение реагирующих компонентов составляет 1:4 для титанового желтого, 1:10 для фенозо, 1:50 для магнезона II.

Оптимальные условия для определения Mg с ТЖ: pH<sub>раствора</sub>>12, λ<sub>опт</sub>- 540 нм, τ развития окраски 10...15 мин, постоянство оптической плотности наблюдается до 30 мин.

Проверка этой методики показала, что несмотря на высокую чувствительность реакции по мере нарастания концентрации Mg в растворе необходимо увеличивать количество реагента: для концентрации 0...0,05 мг Mg/см<sup>3</sup> – 0,05% раствора ТЖ, для 0,05...0,15 мг Mg/см<sup>3</sup> - 15 см<sup>3</sup> раствора ТЖ (для соблюдения оптимальных условий). Кроме того, растворы комплекса чувствительны к свету - на прямом солнечном свете окраска раствора ослабляется, для полного развития окраски следует выдерживать растворы в темноте. Изменение окраски связано и с процессом старения Mg(OH)<sub>2</sub> и снижением ее адсорбционной способности. Наилучшими защитными свойствами обладает поливиниловый спирт. Раствор ТЖ также нуждается в защите от окисления, поэтому должен содержать гидросиламин или бисульфит натрия. Кроме того, оптическая плотность окрашенного соединения зависит от температуры, и поэтому растворы нуждаются в термостатировании. Для хорошей воспроизводимости результатов определения малых количеств Mg следует учитывать все эти факторы.

В дальнейшем мы пользовались реагентом фенозо (3-3'-динитро-4,4' бис-(4окиси-бензолазо) бифенил) [5].

В щелочной среде реагент образует с Mg абсорбционное соединение фиолетового цвета. Окраска раствора реагента в этих условиях оранжевая: λ<sub>R</sub> = 490 нм, λ<sub>MGR</sub> = 560 нм, ε<sub>R560</sub> = 13900, ε<sub>MGR560</sub> = 35400.

Фактически оптическая плотность измерялась при λ = 590 нм с оранжево-желтым светофильтром, где разница оптических плотностей оптимальна (рис. 1).

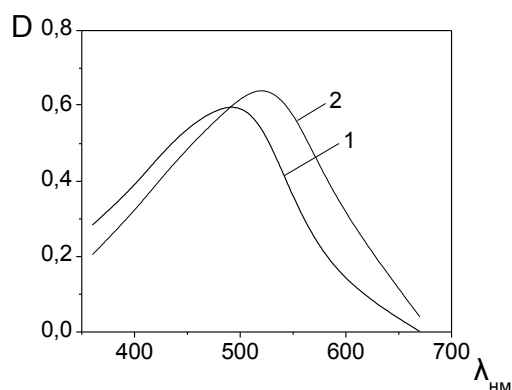


Рис. 1. Спектры поглощения фенозо (1) и комплексов Mg с фенозо (2): C<sub>NaOH</sub>=0,7 N; C<sub>R</sub>=2 · 10<sup>-5</sup> M; C<sub>Mg</sub>=10<sup>-3</sup> M; D<sub>опт</sub> = 590 нм

Развитие окраски происходит практически мгновенно. Стабильность оптической плотности

сохраняется свыше 60 мин в зависимости от применяемого защитного коллоида. Щелочные металлы, хлориды, фосфаты, ацетаты не мешают развитию окраски. Са в отличие от комплекса Mg с ТЖ не влияет до соотношения 1:100. Влияние Fe<sup>III</sup> устраняется введением аскорбиновой кислоты, Al и Ti - добавкой триэтаноломина. Наличие в растворе небольшого содержания ионов РЗМ при наличии защитного коллоида не сказывается на величине оптической плотности комплекса Mg-феназо. Проверка искусственной смеси при соотношении Mg:РЗМ=1:1 показала, что добавка 1 мл 10% раствора KNaTart достаточна для удержания РЗМ в растворе с высокой щелочностью.

Верхний предел концентрации Mg, при котором возможно определение без защитного коллоида составляет 0,00002 г в 50 см<sup>3</sup>. При определении больших количеств Mg добавляют защитный коллоид.

Была проведена проверка эффективности предлагаемых различными авторами диспергаторов: крахмала, желатины, поливинилового спирта. Раствор крахмала нестойк при хранении, и степень прозрачности его раствора зависит от качества продукта. Измерение оптической плотности раствора красителя (холостой опыт) с добавлением раствора желатины различных сортов по отношению к воде указало на загрязненность желатины магнием. Наиболее удобно использовать поливиниловый спирт, абсолютно чистый по отношению к магнию. Присутствие 5 см<sup>3</sup> 1% раствора поливинилового спирта в анализируемом объеме (50 см<sup>3</sup>) увеличило стабильность Mg-феназо до 3 ч. Для улучшения растворимости поливиниловый спирт предварительно замачивали в глицерине на 30 мин, затем растворяли в кипящей воде. Для приготовления 100 см<sup>3</sup> раствора использовали 5 см<sup>3</sup> глицерина. Увеличение соотношения глицерин-вода до 1:10 вызывает уменьшение оптической плотности комплекса Mg-феназо на 20% в течение 40 мин.

Из рис.2 следует, что температуры комплекса Mg-феназо достаточно хорошо подчиняются закону Бера. Проведенные исследования позволили разработать экспрессный метод определения содержания магния, перешедшего в раствор в результате коррозионных испытаний магниевых сплавов в 1% растворе NaCl в стационарных и динамических условиях.

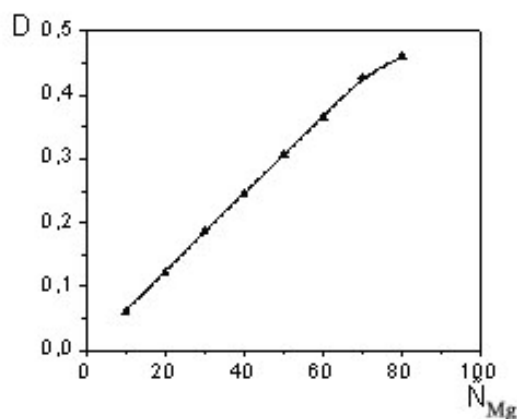


Рис. 2. Зависимость оптической плотности комплекса Mg с феназо от содержания Mg, ФЭК-60:  $\lambda=590$  нм,  $l=2$  см,  $v=50$  см<sup>3</sup>

### МЕТОДИКА АНАЛИЗА

Аликвотную часть раствора, содержащую от 10 до 60 мкг магния, переносили в мерную колбу объемом 50 см<sup>3</sup>, затем разбавляли дистиллированной водой до 30 см<sup>3</sup>. После добавления 5 см<sup>3</sup> 1% раствора поливинилового спирта растворы выдерживали в течение 5 мин. Добавляли 2 см<sup>3</sup> 0,0006% раствора феназо в 2% NaOH и 3 см<sup>3</sup> 20% NaOH. По истечении 5 мин объем раствора доводили до метки дистиллированной водой. Если анализируемый раствор содержал Al или Fe, их маскировали введением 2 см<sup>3</sup> раствора триэтаноломина (1:100). Оптическую плотность растворов измеряли на фотоколориметре ФЭК-60 при  $\lambda=590$  нм в 2 см кюветах по отношению к холостому раствору на основе 1% NaCl и содержащему все реагенты. Содержание Mg находили по калибровочному графику в диапазоне концентраций от 10 до 80 мкг Mg в 50 см<sup>3</sup> 1% раствора NaCl. Чувствительность метода ( $5 \cdot 10^{-6}$  г в 50 см<sup>3</sup>) позволяет определять 1,5 мг в 3 дм<sup>3</sup> циркулирующего раствора.

При испытаниях на общую коррозию в динамическом режиме образцы размерностью 10×10×1,2 мм помещали в установку для динамических испытаний с циркулирующим 1% раствором NaCl, pH которого поддерживался на уровне значений 6,8...7,2. Образцы ежедневно вынимали, контролировали равномерность коррозионного растравливания, изучая поверхность на микроскопе МБС-9, взвешивали и снова помещали в установку. Одновременно отбирали аликвотную часть раствора от 5 до 1 см<sup>3</sup> в зависимости от ожидаемой концентрации магния в растворе и проводили фотометрирование комплекса Mg с феназо. На основании полученных данных строили графики зависимости потерь масс образцов от времени и количества магния в растворе, соотнесенного к единице поверхности. Кривая поступления магния в раствор во время коррозионных испытаний хорошо совпадает с кривой зависимости изменения веса с течением времени и может служить характеристикой коррозионной деградации магниевых сплавов в 1% растворе NaCl (рис.3). В этом случае отпадает необходимость ежедневной выемки испытуемых образцов для взвешивания.

вания, не нарушается непрерывность процесса динамических коррозионных испытаний.

Для Mg-PЗМ-сплава при исходной навеске ~0,300 г потеря массы за 10 дней составила 0,0424 г. Количество Mg, зафиксированного в растворе, составило 0,0448 г. После обработки образцов в ультразвуке в последний день испытаний разность веса составляла 0,0462 г. Относительная погрешность определения коррозионных потерь химико-аналитическим методом составила 3%.

Разработанная методика определения Mg применима и для анализа осыпавшегося защитного слоя, который оставался после ультразвуковой обработки образцов. Наряду с редкоземельными компонентами осыпавшийся продукт содержал от 6 до 11% Mg в зависимости от исходного состава сплава.

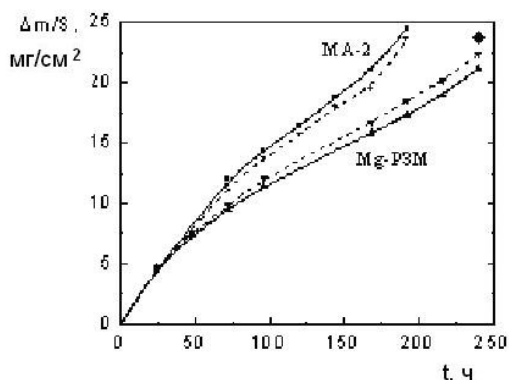


Рис. 3. Зависимость  $\Delta m/s$  от времени при динамических испытаниях на коррозию магниевых сплавов: — потеря веса с единицы поверхности; ---- концентрация магния, поступившего в раствор с единицы поверхности; ◆ - весовая потеря с единицы поверхности после обработки в ультразвуке

## ВЫВОДЫ

### РОЗРОБКА МЕТОДУ АНАЛІТИЧНОГО КОНТРОЛЮ КОРРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ МАГНІЄВИХ СПЛАВІВ

Л.А. Піроженко, С.В. Сівцов

Уточнені умови фотометричного методу визначення магнію з використанням реагенту фенозо в присутності легуючих компонентів магнієвих сплавів. Розроблена методика швидкісного визначення магнію при корозійних дослідженнях магнієвих сплавів в розчині 0,9% NaCl. Показана можливість контролю випробувань на загальну корозію магнієвих сплавів в псевдофізіологічних умовах шляхом відстеження кількості магнію, що перейшов в розчин з поверхні зразка.

### DEVELOPMENT OF ANALYTICAL CONTROL METHOD OF CORROSION STABILITY MAGNESIUM ALLOYS

L.A. Pirozhenko, S.V. Sivtsov

Conditions of a photometric method of definition of magnesium with use of a reagent fenazo at presence of alloying components magnesium alloys are specified. The express technique of definition of magnesium is developed at corrosion tests magnesium alloys in a solution of 0,9 % NaCl. The opportunity of the control of tests for the general corrosion of alloys of magnesium in pseudo-physiological conditions by tracking receipt of magnesium in a solution is shown.

Сравнение фотометрических методов анализа с использованием реагентов титановый желтый и фенозо показало преимущества второго реагента. Уточнены условия определения магния, обеспечивающие селективность, чувствительность и воспроизводимость результатов анализа. Разработана экспрессная методика определения магния при коррозионных испытаниях магниевых сплавов в 0,9% растворе NaCl.

Показана возможность контроля испытаний на общую коррозию сплавов магния в псевдофизиологических условиях путем отслеживания поступления магния в раствор.

## ЛІТЕРАТУРА

1. М.А. Эйдензон. *Магний*. М.: "Металлургия", 1969, с. 352.
2. Л.Л. Рохлин. *Магниеые сплавы, содержащие РЗМ*. М.: "Наука", 1980, с. 190.
3. Julie Levesgue, Dominique Dube, Michel Fiset, Diego Mantovani, Investigation of Corrosion Behavior of Magnesium AM60BF under Pseudo-Physiological Conditions // *Materials Science Forum*, 2003, 426-432
4. *Коррозия/Справочник* под ред. Л.Л. Шрейера. М.: "Металлургия", 1981, с.632.
5. В.Н. Тихонов *Аналитическая химия магния*. М.: "Наука", 1973, с. 239.
6. Э. Упор, М. Мохай, Д. Новак. *Фотометрические методы определения следов неорганических соединений*. М.: "Мир", 1985, с. 359.
7. А.К. Бабко, Н.В. Мутохина. Изучение адсорбционных окрашенных соединений магния, используемых в фотометрическом анализе // *ЖАХ*, 1962, т.ХVII, с.416.
8. *Методы контроля и исследования легких сплавов*: Справочник. Под ред. Ю.М.Вайнבלата. М.: «Металлургия», 1985, с. 510