

УДК 620.193:620.194:1620.197

КОРОЗИЙНА ТРИВКІСТЬ ПЛАЗМОЕЛЕКТРОЛІТНИХ ШАРІВ НА СПЛАВАХ ТА ПОКРИВАХ СИСТЕМИ Al–Cu–Mg ЗА РІЗНОЇ ТЕРМООБРОБКИ

М. М. СТУДЕНТ¹, В. М. ПОСУВАЙЛО¹, Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА¹,
Я. Я. СІРАК¹, Р. А. ЯЦЮК²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Національний університет "Львівська політехніка"

Досліджено вплив мікроструктури сплаву Al–Cu–Mg, розпиленого електродуговим методом, у початковому стані і з оксидокерамічними покриттями, на його корозійну тривкість у синтетичному слабкокислому середовищі. Показано, що підвищення температури відпалу електродугового покриття призводить до зростання розмірів інтерметалічних включень Al₂Cu, які діють як катодні включення і збільшують розміри пор в оксидокерамічному покритті. Результатом таких змін є суттєве підвищення корозійних струмів як електродугового покриття, так і оксидокерамічного шару на ньому. Виявлено, що електродугове покриття без оксидокерамічного шару має на порядок вищі корозійні струми.

Ключові слова: електродугове покриття, алюміній, плазмоелектролітне оксидування, корозійна тривкість.

Електродугове напилення покриттів є одним з найпродуктивніших і найдешевших методів поверхневого захисту деталей, у тому числі з легких сплавів. Але такі покриття не завжди забезпечують надійний захист поверхні металовиробів від зношування та, через високу пористість, від впливу корозивного середовища. Тому пошук шляхів підвищення зносо- та корозійної тривкості таких покриттів є актуальним технічним завданням. Проте слід зазначити, що якість алюмінієвих покриттів суттєво залежить від способу їх утворення та хімічного складу. Лише після термообробки виробів захисна дія напилених покриттів суттєво поліпшується завдяки їх структурним змінам. Проте зв'язок між змінами структури в покриттях з алюмінієвих сплавів та показниками корозії мало вивчений та недостатньо висвітлений у літературі.

У Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка НАН України активно виконуються роботи з підвищення корозійної та корозійно-ерозійної тривкості конструкцій шляхом напилення електродуговим методом шарів з алюмінієвих дротів різного складу з подальшим плазмоелектролітним оксидуванням (ПЕО).

Багатофункціональність ПЕО-покриттів сприяє їх використанню в найрізноманітніших галузях промисловості. Проте можливості методу досліджені ще далеко не повністю. Структуру і склад оксидних шарів, окрім природи оброблюваного металу та інших менш значущих внутрішніх чинників, визначають зовнішні умови їх формування і, насамперед, склад електроліту, компоненти якого можуть входити в покриття структурно, а також параметри режиму обробки, які впливають на термічні, часові та інші характеристики мікророзрядів. Тому мета роботи – дослідити вплив термообробки (відпал) напиленого електродуговим методом сплаву Al–Cu–Mg у вихідному стані та з оксидокерамічними покриттями на мікроструктуру та корозійну тривкість таких покриттів у середовищі слабкокислої дощу.

Контактна особа: М. М. СТУДЕНТ, e-mail: student-m-m@ipm.lviv.ua

Матеріали та методи досліджень. Досліджували електродуговий покрив (ЕДП), напилений з суцільного електродного дроту марки Al–Cu–Mg (3,8...4,5% Cu; 1,2...1,8% Mg; решта – Al) з подальшим синтезом в електролітній плазмі на його поверхні оксидокерамічних шарів.

Покриви наносили на трубу зі сталі 20 діаметром 40 mm. Для якісного нанесення металевого шару з алюмінієвого сплаву поверхню труби попередньо активували, очищаючи її піскоструминним способом. Шорсткість поверхні – $32 \pm 3 \mu\text{m}$.

Мікроструктуру ЕДП змінювали відпалом за температур 200...600°C. Синтезували оксидокерамічні покриття на установці ІМПЕЛОМ в електролітній плазмі складу 3 g/l KOH + 2 g/l $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ (решта – дистильована вода) за раніше описаною методикою [1]. Густина струму 20 A/dm², співвідношення між $I_c/I_a = 1$, час синтезу – 50 min. Зразки перед нанесенням покриттів шліфували до появи металічного блиску, після цього промивали в дистильованій воді та знежирювали етиловим спиртом. Після синтезу оксидокерамічних покриттів, зразки промивали дистильованою водою та висушували.

Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1. Швидкість зміни потенціалу 2 mV/s. Поляризаційні криві використовували для визначення швидкості корозії та отримання інформації про характер корозійного процесу. Швидкість корозії встановлювали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії. Для електрохімічних досліджень робочу частину поверхні зразка викремлювали циліндричними комірками площею 2 cm².

Корозивним середовищем слугував слабокислий дощ складу: 3,18 mg/l H₂SO₄ + 4,62 mg/l (NH₄)₂SO₄ + 3,20 mg/l Na₂SO₄ + 1,58 mg/l HNO₃ + 2,13 mg/l NaNO₃ + 8,48 mg/l NaCl (pH 4,5), у якому зразки витримували впродовж 40 days. Температура середовища становила 18...25°C.

Результати та їх обговорення. Під час наплення легувальні компоненти повністю або частково розчиняються в алюмінії без виділення інтерметалічних фаз, зокрема залізовмісних, які завжди присутні у монолітному сплаві Al–Cu–Mg. Мікроструктура покриття зі сплаву Al–Cu–Mg після термообробки складається з твердого розчину міді в алюмінії та вторинних включень різних інтерметалічних сполук таких, як CuAl₂, Al₂CuMg, Mg₂Si, (Mn, Fe)Al₆, AlSiMnFe, що підтверджено мікрорентгеноспектральним аналізом (див. таблицю, рис. 1).

Хімічний склад структурних компонентів відпаленого за різних температур покриття (рис. 1)

Елемент	Температура відпалу, °C						
	200		300		400	500	600
	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 1	Спектр 1	Спектр 1
O K	–	1,76	–	1,28	1,09	2,29	2,19
Mg K	–	1,50	2,48	1,03	–	1,4	0,46
Al K	99,75	90,96	75,62	93,28	60,87	43,51	41,68
Mn K	–	0,57	–	–	–	–	–
Fe K	0,25	0,12	–	–	–	–	–
Cu K	–	5,21	2,90	4,41	38,04	52,80	55,67
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Після утворення первинних кристалів алюмінієвого твердого розчину відбувається виділення фази Al_2Cu . Концентрації домішок заліза і кремнію знаходяться на досить низькому рівні, тому на мікроструктуру вони практично не впливають.

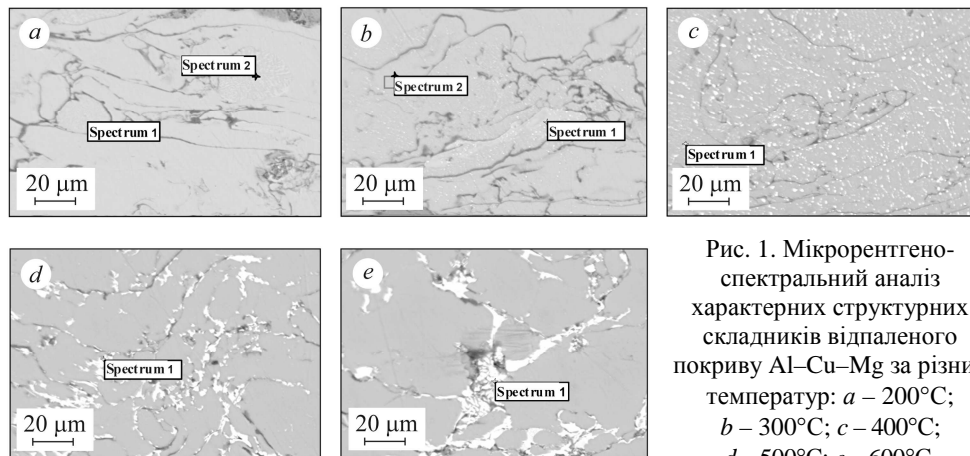


Рис. 1. Мікрорентгено-спектральний аналіз характерних структурних складників відпаленого покриття Al–Cu–Mg за різних температур: *a* – 200°C; *b* – 300°C; *c* – 400°C; *d* – 500°C; *e* – 600°C.

Fig. 1. Micro-X-ray spectral analysis of the characteristic structural components of the annealed Al–Cu–Mg coating at various temperatures: *a* – 200°C; *b* – 300°C; *c* – 400°C; *d* – 500°C; *e* – 600°C.

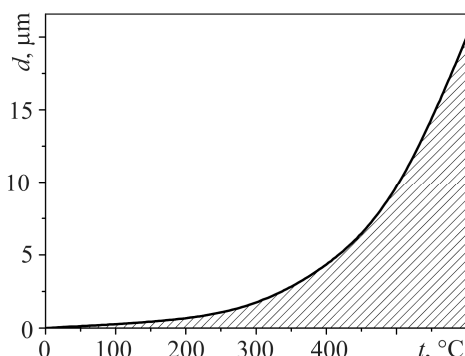


Рис. 2. Залежність розміру інтерметалідів Al_2Cu від температури відпалу.

Fig. 2. The dependence of Al_2Cu intermetallics size on annealing temperature.

Слід зазначити, що з ростом температури відпалу покриття в межах 200... 600°C збільшується кількість фази Al_2Cu і змінюється її морфологія. На основі металографічних досліджень побудували залежність розміру інтерметалічних включень від температури відпалу (рис. 2).

Відкрита поруватість ЕДП є важливим чинником, який впливає на корозійну поведінку як ЕДП, так і матеріалу основи. Корозивне середовище завдяки цьому проникає крізь пори до основи та створює умови для підпливкової корозії. Продукти корозії накопичуються на межі розділу ЕДП–основа та спричиняють відшарування покриття.

Підвищення температури відпалу (200...600°C) спричиняє гетерогенність

структури внаслідок зростання розмірів інтерметалічних включень сплаву (рис. 1, 2). На його поверхні, за наявності електроліту, починає працювати безліч мікрогальванічних пар, що призводить до корозії і руйнування анодних фаз.

У початковий момент взаємодії відпалених ЕДП із середовищем (3 h) корозійна тривкість є нижчою, ніж після довготривалої витримки у ньому (рис. 3, 4), проте характер корозійних процесів не змінювався.

Виявлено, що зі збільшенням експозиції відпаленого за різних температур ЕДП (рис. 3) струми корозії знижуються вдвічі, причому найбільше зниження спостерігали для покриття відпаленого при 600°C.

Під час довготривалих досліджень (рис. 4) встановили, що впродовж 40 days стаціонарний потенціал покриттів, відпалених за різних температур, не досягає потенціалу сталі 20, який у слабкокислом дощі становить -540 mV, тобто напилений покриття забезпечує його зсув у від'ємний бік та створює катодний захист основи.

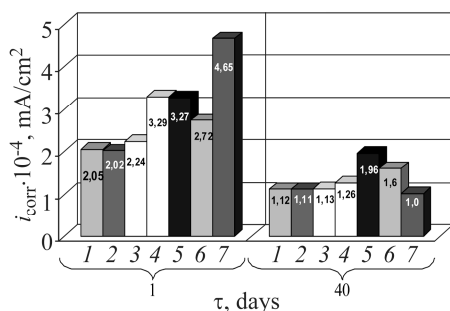


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Корозійна тривкість напиленого на основу покриття Al-Cu-Mg у середовищі слабкокислого дощу: 1 – без відпалу; 2 – відпал при 200°C; 3 – 300°C; 4 – 400°C; 5 – 500°C; 6 – 550°C; 7 – 600°C.

Fig. 3. Corrosion resistance of sprayed coating on the substrate Al-Cu-Mg in the environment of acid rain: 1 – without annealing; 2 – annealing at 200°C; 3 – 300°C; 4 – 400°C; 5 – 500°C; 6 – 550°C; 7 – 600°C.

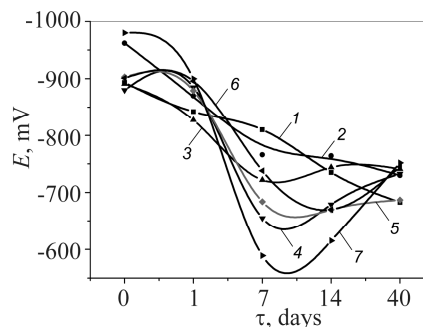


Рис. 4. Fig. 4.

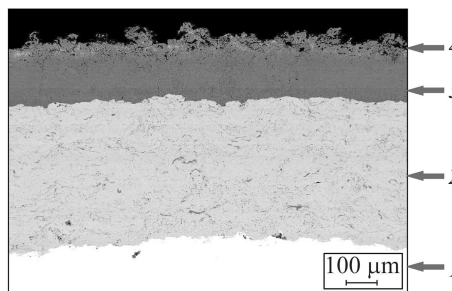
Рис. 4. Залежність потенціалу корозії (E) напиленого на основу електродугового покриття Al-Cu-Mg від тривалості його експозиції (τ) в корозивному середовищі: 1 – без відпалу; 2 – відпал при 200°C; 3 – 300°C; 4 – 400°C; 5 – 500°C; 6 – 550°C; 7 – 600°C.

Fig. 4. Dependence of the corrosion potential (E) of sprayed on Al-Cu-Mg base coating using the electric arc on the duration of its exposure in corrosive environment: 1 – without annealing; 2 – annealing at 200°C; 3 – 300°C; 4 – 400°C; 5 – 500°C; 6 – 550°C; 7 – 600°C.

Оксидокерамічні шари, сформовані на товстому (400...500 μm) ЕДП зі сплаву Al-Cu-Mg на сталевій підкладці, мають типову структуру (рис. 5).

Рис. 5. Структура оксидного шару на ЕДП Al-Cu-Mg: 1 – основа (сталь 20); 2 – проміжний шар (ЕДП); 3 – щільний шар; 4 – пористий шар.

Fig. 5. The structure of the oxide layer on Al-Cu-Mg electric-arc coating (EAC): 1 – basis (20 steel); 2 – the intermediate layer (EAC); 3 – compact layer; 4 – porous layer.



Очевидно, що під час ПЕО електроліт проникає у покриття, акумулюється в його порах і оксидокерамічний шар утворюється ніби зсередини [2].

Проаналізувавши результати потенціодинамічних досліджень ПЕО-покриття без та з відпалом 200°C (рис. 6, криві 1, 2), встановили, що електрохімічна корозія протікає з незначною перевагою анодного контролю ($b_a \geq b_c$); після відпалу при 400 та 500°C (рис. 6, криві 3, 4) – за змішаним контролем ($b_c \approx b_a$), а при 600°C – з катодним контролем ($b_c > b_a$) (рис. 6, крива 5), причому поступове зміщення потенціалу в анодну область значень супроводжується досить повільним зростанням швидкості розчинення без чітко вираженої області пасивності.

На рис. 7 у вигляді гістограми підсумовано результати корозійно-електрохімічних досліджень ПЕО-покриву на ЕДП Al–Cu–Mg за різних температур відпалу.

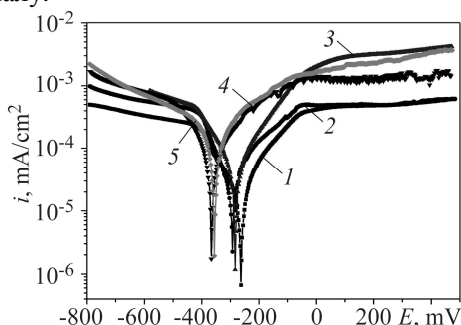


Рис. 6. Електрохімічна поведінка відпаленого за різних температур ЕДП зі сплаву Al–Cu–Mg з ПЕО-покривами у середовищі синтетичного слабкокислого дощу: 1 – без відпалу; 2 – відпал при 200°C; 3 – 400°C; 4 – 500°C; 5 – 600°C.

Fig. 6. Electrochemical behavior of annealed at different temperatures EAC Al–Cu–Mg with oxide-ceramic coating in synthetic environment of slightly acidic rain: 1 – without annealing; 2 – annealing at 200°C; 3 – 400°C; 4 – 500°C; 5 – 600°C.

Встановлено, що значення струмів корозії зразків ЕДП з ПЕО шарами на порядок менші порівняно з вихідним сплавом. Оксидокерамічні шари є електрохімічно інертні [3–5]. В цьому випадку корозійному руйнуванню внаслідок проникнення агресивного середовища через наскрізні пори оксидокерамічного шару та ЕДП піддається металева основа, тобто сталь 20. Зниження швидкості корозії таких систем обумовлено тим, що загальна поруватість сформованих в плазмо-електролітичному режимі оксидокерамічних шарів не перевищує 5% і діаметр пор малий [5–8], що призводить до їх закриття продуктами корозії та зменшення доступу корозивного середовища до основи.

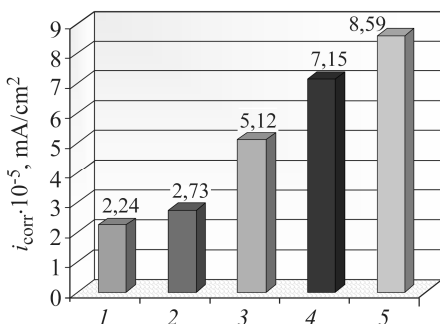


Рис. 7. Гістограма корозійної тривкості ПЕО-покриву, сформованого на ЕДП Al–Cu–Mg в середовищі синтетичного слабкокислого дощу за різних температур відпалу: 1 – без відпалу; 2 – відпал при 200°C; 3 – 400°C; 4 – 500°C; 5 – 600°C.

Fig. 7. Histogram of corrosion resistance of oxide-ceramic coating formed on EAC Al–Cu–Mg in a synthetic acid rain at different temperatures of annealing: 1 – without annealing; 2 – annealing at 200°C; 3 – 400°C; 4 – 500°C; 5 – 600°C.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив температури відпалу на корозійну поведінку електродугового покриву Al–Cu–Mg як у вихідному стані, так і з ПЕО-покривами. Встановлено залежності між зміною розмірів структурних складників покриву Al–Cu–Mg та корозійною тривкістю ПЕО шарів у середовищі синтетичного слабкокислого дощу (рН 4,5). Показано, що зростання температури відпалу ЕДП призводить до збільшення розмірів інтерметалічних включень Al₂Cu, які виконують роль катодних включень та спричиняють зростання розмірів пор в оксидокерамічному покриві. Результатом таких змін є істотне зростання струмів корозії як ЕДП, так і оксидокерамічного шару на ньому, хоча ЕДП без оксидокерамічного шару має на порядок вищі струми корозії.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние микроструктуры сплава Al–Cu–Mg, распыленного методом электрической дуги в начальном состоянии и с оксидно-керамическими покрытиями, на его коррозионную стойкость в синтетической слабокислой среде. Показано, что увеличение температур отжига электродугового покрытия приводит к увеличению размеров интерметаллических включений Al_2Cu , действующих как катодные включения и приводящих к увеличению размеров пор в оксидно-керамическом покрытии. Результатом таких изменений является значительное увеличение коррозионных токов как электродугового покрытия, так и оксидно-керамического слоя на нем. Выявлено, что электродуговое покрытие без оксидно-керамического слоя имеет на порядок более высокие коррозионные токи.

SUMMARY. The influence of microstructure of the Al–Cu–Mg alloy sprayed by an electric-arc method in the initial state and with oxide-ceramic coatings on its corrosion resistance in a synthetic weakly acid rain environment had been investigated. It was shown that the increase of annealing temperature of electric-arc coating leads to the increase of the intermetallic Al_2Cu inclusions dimensions, which act as cathode inclusions and lead to the increase of pore sizes in the oxide-ceramic coating. The result of such changes is a significant increase in the corrosion currents both of the electric-arc coating and the oxide-ceramic layer on it. Note that electric arc coating without oxide-ceramic layer has an order of magnitude higher corrosion current.

1. *Gibbs energy calculation of electrolytic plasma channel with inclusions of copper and copper oxide with Al-base / V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, M. M. Student, H. V. Pokhmurska, Y. Y. Sirak // Mater. Sci. and Eng. – 2017. – 181. – P. 157–168.*
2. *Klapkiv M. D., Nykyforchyn H. M., and Posuvailo V. M. Properties of synthesised oxide-ceramic coatings in electrolyte plasma on aluminium alloys // Surf. and Coat. Techn. – 1998. – 100–101. – P. 219–225.*
3. *Химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 623 с.*
4. *Пористість і корозія електролітичних плазмових покриттів на магнієвих сплавах / В. Діцель, М. Клапків, Г. Никифорчин, С. Бляверт // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – 40, № 5. – С. 13–17.*
(*Porosity and corrosion properties of electrolyte plasma coatings on magnesium alloys / W. Dietzel, M. Klapkiv, H. Nykyforchyn, V. Posuvailo and C. Blawert // Materials Science. – 2004. – 40, № 5. – P. 585–590.*)
5. *Curran J. A. and Clyne T. W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium // Surface and Coatings Technology. – 2005. – 199. – P. 168–176.*
6. *Shatskyi I. P., Ropyak L. Ya., and Makoviichuka M. V. Strength of Materials. – 2016. – 48. – 276 p.*
7. *Експрес-метод визначення дефектності поверхні оксидокерамічних покриттів / І. Б. Іващенко, В. М. Посувайло, М. Д. Клапків, В. А. Винар, С. І. Остап'юк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – 45, № 3. – С. 123–127.*
(*Express method for determining the presence of defects of the surface of oxide-ceramic coatings / I. B. Ivasenko, V. M. Posuvailo, M. D. Klapkiv, V. A. Vynar, S. I. Ostap'yuk // Materials Science. – 2009. – 45, № 3. – P. 460–464.*)
8. *Оцінювання механічних властивостей комбінованих металооксидокерамічних шарів на алюмінієвих сплавах / М. М. Студент, В. В. Шмирко, М. Д. Клапків, І. М. Лясота, Л. Н. Добровольська // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – 50, № 2. – С. 116–121.*
(*Evaluation of the mechanical properties of combined metal-oxide-ceramic layers on aluminum alloys / M. M. Student, V. V. Shmyrko, M. D. Klapkiv, I. M. Lyasota, L. N. Dobrovol'ska // Materials Science. – 2014. – 50, № 2. – P. 290 – 295.*)

Одержано 13.06.2017