

КОРОЗИЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА У НЕЙТРАЛЬНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ ЛАЗЕРНО МОДИФІКОВАНОГО КАРБІДАМИ SiC АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ 7075

Г. В. ПОХМУРСЬКА¹, М. М. СТУДЕНТ², Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА²,
Х. Р. ЗАДОРЖНА², В. М. ГВОЗДЕЦЬКИЙ², В. М. ЮСЬКІВ¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено вплив структури поверхневих шарів алюмінієвого сплаву, одержаних лазерним модифікуванням часточками SiC, на їх корозійно-електрохімічну поведінку в нейтральних водних середовищах. Для лазерного модифікування поверхні сплаву 7075 застосовано порошок SiC дисперсністю 80 μm, твердістю 2600 HV і температурою плавлення 2760°C. Порошок SiC вдували у поверхневий шар зразків, оплавлених лазером струменем аргону. Для збільшення глибини проникнення твердих часточок у поверхневі шари сплаву підкладку підігрівали до 100 та 250°C безпосередньо перед лазерним модифікуванням. Металографічним аналізом прокородованої поверхні встановлено, що на відміну від немодифікованого сплаву, в якому під впливом корозивного середовища розчиняються ділянки, збагачені MgZn₂ (гальванопара Al/MgZn₂), модифікування сплаву частинками SiC гальмує цей процес, уповільнюючи корозію, а розмір та глибина локальних дефектів суттєво зменшуються. Після модифікації очевидно виникає інша гальванопара Al/Al₄SiC₄ і корозійне руйнування відбувається локалізовано з утворенням пітингів у місцях, де є включення Al₄SiC₄. Потенціодинамічними дослідженнями встановлено, що підігрів підкладки до 250°C менш ефективний, ніж до 100°C, внаслідок більшого об'ємного вмісту включень Al₄SiC₄, які є причиною корозійного руйнування модифікованого шару. Виявлено, що незважаючи на те, що модифікований шар гетерогенний, його корозійна тривкість зростає в 2–6 разів залежно від середовища.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, лазерно модифіковані шари, карбід кремнію, корозійна тривкість.

The influence of the structure of the aluminum alloy surface layers formed by laser modification with silicon carbides on their corrosion-electrochemical properties in neutral aqueous media was established. The modification-reinforcement of the alloy surfaces was carried out both at room temperature and under heating the specimens to 100 or 250°C. The surface was strengthened by the laser melting of the alloy surface layers with the introduction of SiC disperse powders. For laser surface reinforcement of the 7075 alloy, a SiC powder of 80 μm dispersion, hardness of 2600 HV and a melting point of 2760°C was used. By metallographic analysis of the corroded surface, it was found that, unlike the unmodified alloy, in which under the corrosive medium influence, sections enriched with MgZn₂ (Al/MgZn₂ galvanic couple) were dissolved, the modification of 7075 alloy with SiC particles inhibited their dissolution, reducing corrosion, and the size and the depth of local defects significantly decreased. After the modification, another Al/Al₄SiC₄ galvanic pair obviously appeared and localized corrosion proceeded through the formation of pitings in places where Al₄SiC₄ inclusions were present. By potentiodynamic studies, it was found that heating the substrate to 250°C was less efficient than to 100°C. It was revealed

that, although the modified layer was heterogeneous, its corrosion resistance increased by 2–6 times depending on the medium.

Keywords: *aluminium alloy, laser modified layers, silicon carbide, corrosion resistance.*

Вступ. Відомо, що біля 30% усіх виплавлених за рік металів витрачають на відновлення втрат, спричинених корозією та зношуванням [1, 2]. Висока питома міцність, технологічність та відносна дешевизна сприяють широкому застосуванню алюмінієвих сплавів. Проте низькі трибологічні властивості та зносотривкість дещо стримують їх використання. Тому останнім часом багато уваги приділяють створенню різноманітних методів їх поверхневого зміцнення [3–7]. Новою перспективною технологією для поліпшення трибологічних властивостей цих сплавів є лазерне поверхнєве модифікування твердими частинками. Особливий інтерес викликають карбіди SiC як зміцнювальна фаза в таких композиційних матеріалах [8–11]. Оскільки така обробка спричиняє структурну гетерогенність поверхні, необхідно з'ясувати її вплив на корозійну тривкість алюмінієвого сплаву з модифікованим поверхневим шаром у нейтральних водних середовищах.

Матеріали та методика випроб. Поверхню алюмінієвого сплаву 7075 модифікували за допомогою діодного лазера неперервної дії з робочими параметрами: максимальна потужність 2200 W; довжина хвилі 1,06 μm ; діаметр плями 3 mm; захисна атмосфера – аргон; швидкість сканування 1...1,5 m/min.

Лазерне модифікування – це створення покриттів шляхом вдування у розплавлену лазерним променем і захищену інертним газом ванну металу порошків карбідів SiC дисперсністю 80 μm , твердістю 2600 HV і температурою плавлення 2760°C. Оплавляли поверхню як невідігрітого зразка, так і підігрітого до 100 та 250°C.

Корозійно-електрохімічні властивості покриттів оцінено у водогінній воді та 3%-му розчині NaCl за температури $20 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Швидкість зміни потенціалу 2 mV/s. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод – покриття на сплаві 7075, електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, допоміжний – платиновий. Поляризаційні криві використовували для визначення швидкості корозії та отримання інформації про характер корозійного процесу [12]. Густина струму корозії визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії. Для електрохімічних досліджень робочу частину поверхні зразка виокремлювали циліндричними комірками площею 2 cm^2 .

Результати та їх обговорення. Металографічним аналізом встановили, що модифікування поверхні сплаву, попередньо підігрітого до 250°C, забезпечує проникнення зерен карбіду SiC на глибину 1,4...1,5 mm (рис. 1c), що значно перевищує глибину модифікованого шару, одержаного на сплаві без попереднього підігріву (рис. 1a). У першому випадку кількість зерен карбіду SiC у переплавленому шарі є суттєво вищою, а їх розподіл рівномірнішим. Попередній підігрів сплаву зменшує градієнт температури розплавленого металу і забезпечує повільнішу швидкість кристалізації, а також інтенсифікує активну взаємодію карбідів SiC із розплавом алюмінію і сприяє утворенню карбідів: Al_4C_3 та Al_4SiC_4 . Часточки Al_4C_3 утворювалися у вигляді вусів, а часточки Al_4SiC_4 мають глобулярну морфологію. У верхній зоні модифікованого шару (де температура вища) формуються глобулярні часточки Al_4SiC_4 , згідно з реакцією $4\text{SiC} + 4\text{Al} = \text{Al}_4\text{SiC}_4 + 3\text{Si}$. У нижній – голкоподібні часточки Al_4C_3 , згідно з рівнянням реакції $3\text{SiC} + 4\text{Al} = \text{Al}_4\text{C}_3 + 3\text{Si}$ (рис. 2) [13].

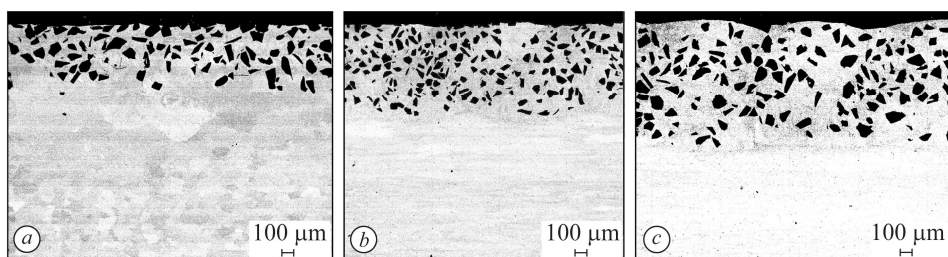


Рис. 1. Вплив температури підкладки зі сплаву 7075 на товщину лазерно модифікованого шару: *a* – без підігріву; *b* – 100°C; *c* – 250°C.

Fig. 1. The effect of temperature of the 7075 alloy substrate on the thickness of the laser-modified layer: *a* – without heating; *b* – 100°C; *c* – 250°C.

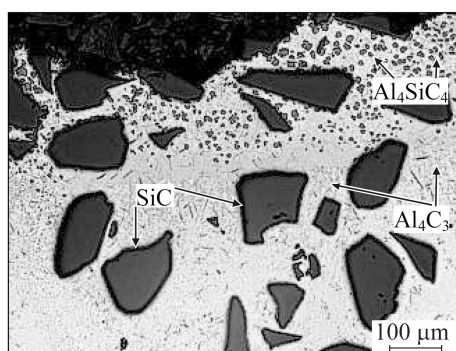


Рис. 2. Мікроструктура лазерно модифікованого карбідами SiC алюмінієвого сплаву 7075.

Fig. 2. Microstructure of the 7075 aluminium alloy laser-modified with SiC carbides.

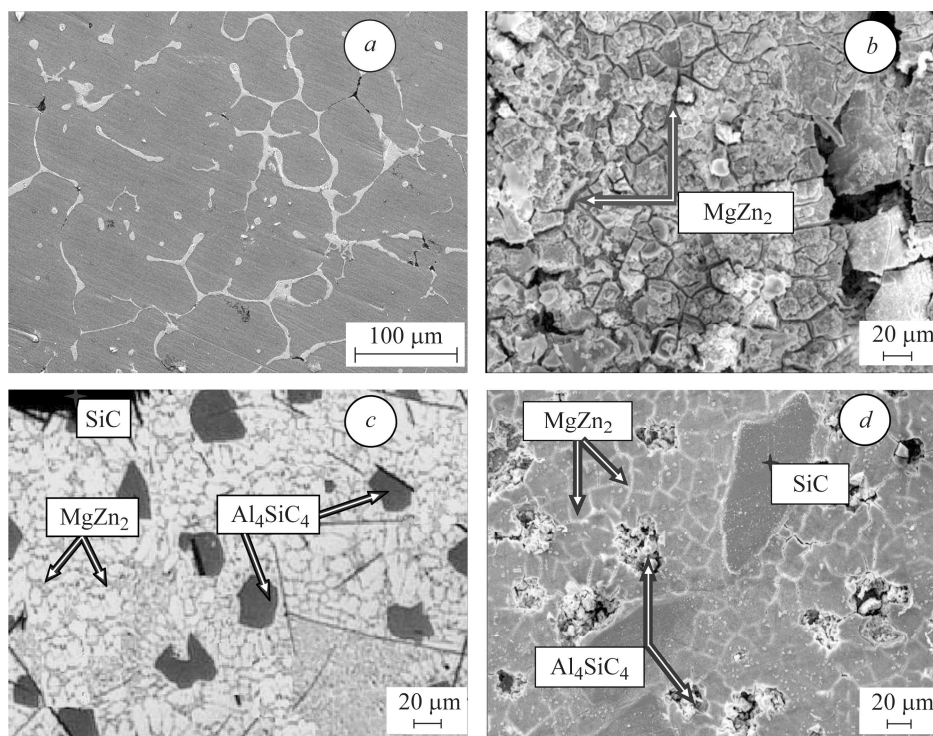


Рис. 3. Поверхня немодифікованого (*a, b*) та лазерно модифікованого карбідами SiC (*c, d*) сплаву 7075 після корозійного впливу 3%-го розчину NaCl впродовж 192 h: *a, c* – вихідна; *b, d* – прокородована.

Fig. 3. Surface of unmodified (*a, b*) and laser-modified with SiC carbides (*c, d*) 7075 alloy after 192 h exposure in 3% NaCl solution: *a, c* – initial; *b, d* – corroded.

Металографічними дослідженнями прокородованих у 3%-му розчині NaCl поверхонь немодифікованого (рис. 3a, c) та лазерно модифікованого карбідами SiC (рис. 3b, d) алюмінієвого сплаву 7075 встановили, що найінтенсивніше агресивне середовище впливало на немодифікований сплав. На його поверхні чітко виявлено витравлені межі зерен та окремі зерна, що свідчить про переважаючу корозію в ділянках, збагачених MgZn₂ (гальванопара Al/MgZn₂) (рис. 3b). Ці результати узгоджуються з отриманими [14], де відзначено, що інтерметалідна частинка MgZn₂ є анодною відносно матриці.

Модифікування карбідами SiC поверхневого шару алюмінієвого сплаву спричиняє його гетерогенність (рис. 3c), тобто у поверхневих шарах є карбіди різного складу.

Потенціодинамічними дослідженнями модифікованих поверхонь у водогінній воді виявлено, що електрохімічні процеси на них суттєво не відрізняються. Різниця лише в їх швидкості (рис. 4a). Поляризаційні криві модифікованого та немодифікованого сплавів характеризуються змішаним контролем, тобто корозійний струм контролюється однаково швидкістю катодної та анодної реакцій.

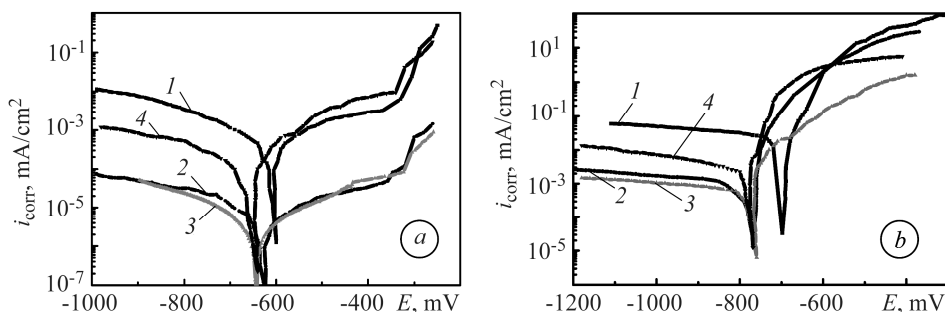


Рис. 4. Поляризаційні криві немодифікованого сплаву 7070 (1) та після лазерного модифікування карбідами SiC за різної температури підкладки після витримки 1 h у водогінній воді (a) та 3%-му розчині NaCl (b): 2 – без підігріву; 3 – 100°C; 4 – 250°C.

Fig. 4. Polarization curves of unmodified 7070 alloy (1) and after laser modification with SiC carbides at different substrate temperatures after 1 h exposure in tap water (a) and 3% NaCl solution (b): 2 – without heating; 3 – 100°C; 4 – 250°C.

Зі збільшенням агресивності середовища (введення йонів Cl⁻) модифіковані поверхні проявляють суттєво нижчі корозійні властивості, потенціал зміщується в бік від'ємніших значень, що свідчить про полегшення активації поверхні металу. У 3%-му розчині NaCl поляризаційні криві модифікованого та немодифікованого сплавів характеризуються катодним контролем, тобто корозійний струм більше контролюється швидкістю катодної реакції, а саме відновленням кисню, причому поступове зміщення потенціалу в область анодних значень від потенціалу корозії супроводжується досить повільним зростанням швидкості розчинення без чітко вираженої області пасивності (рис. 4b). Як і в попередньому випадку анодне розчинення модифікованого часточками SiC сплаву відбувається за нижчого струму.

Привертає увагу повторення форми катодних віток незалежно від середовища (рис. 4), що свідчить про ідентичність процесів, які відбуваються на електроді в цій області потенціалів за даних умов. Однак швидкості цих процесів різні.

Після 1 h експозиції зразків у середовищі густина струмів корозії сплаву 7075 з різним станом поверхні в 3%-му NaCl знаходиться в межах 3,3·10⁻²... 4,5·10⁻⁴ mA/cm² (рис. 4b), тоді як у водогінній воді інтенсивність корозії майже на 2 порядки нижча ($i_{corr} = 2,4 \cdot 10^{-4} \dots 2,8 \cdot 10^{-6}$ mA/cm²) (рис. 4a).

Під час випробування в активному (для алюмінію) хлоридовмісному середовищі можливий пробій пасивної плівки на поверхні сплаву або пітингоутворення. Це явище полягає в поступовому витісненні із адсорбційної або бар'єрної оксидної плівки кисню йонами хлору. В результаті захисна оксидна плівка на окремих ділянках може замінюватися розчинними сполуками металу з галогеном. Захисний шар частково руйнується внаслідок реакції: $\text{Me} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{MeCl}_2 + 2\text{e}^-$. Проте це не спричиняє загальну активацію поверхні, відбувається лише локальне анодне розчинення з утворенням пітингів. Зіставлення результатів зміни корозійної тривкості модифікованих шарів з їх структурно-фазовим складом показало, що простої відповідності між цими показниками немає. Однак, це не заперечує впливу структури на корозійно-електрохімічну поведінку одержаних шарів.

Встановлено, що аніонний склад середовища впливає на корозію лазерно модифікованого сплаву. Як бачимо (рис. 5), модифікування карбідами SiC поверхневих шарів алюмінієвого сплаву сприяє зростанню опору електрохімічній корозії.

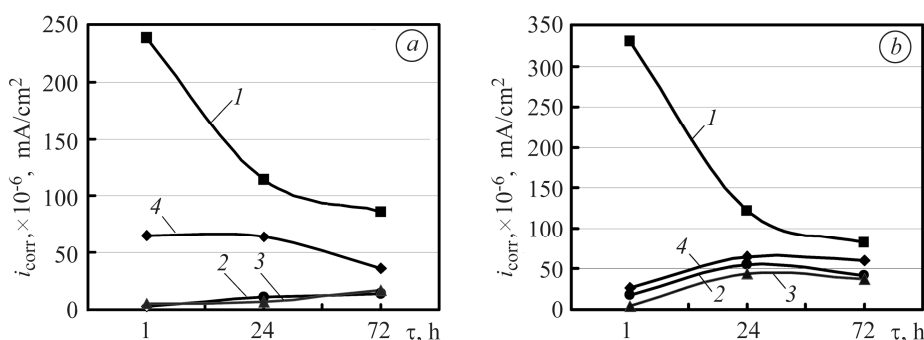


Рис. 5. Зміна густини струму корозії сплаву 7075 у вихідному стані (1) та після лазерного модифікування карбідами SiC (2–4) у водогінній воді (а) та 3%-му розчині NaCl (b): 2 – без підігріву; 3 – 100°C; 4 – 250°C.

Fig. 5. Change in corrosion current density of 7075 alloy in the initial state (1) and after laser modification with SiC carbides (2–4) in tap water (a) and 3% NaCl solution (b): 2 – without heating; 3 – 100°C; 4 – 250°C.

Виявлено, що для підвищення корозійної тривкості поверхнево модифікованого дисперсними карбідами SiC алюмінієвого сплаву доцільно заздалегідь підігрівати його до температури 100°C, що дає можливість збільшити глибину модифікованого шару з рівномірно розподіленими карбідами Si та Al, зменшити його електрохімічну гетерогенність та підвищити корозійну тривкість у водогінній воді та 3%-му розчині NaCl (рис. 6).

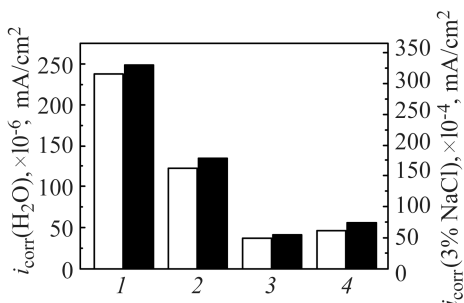


Рис. 6. Густина струму корозії після 72 h експозиції у водогінній воді (□) та 3%-му розчині NaCl (■) сплаву немодифікованого (1) і модифікованого карбідами SiC за різної температури підігріву підкладки: 2 – без підігріву; 3 – 100°C; 4 – 250°C.

У воді і в 3%-му розчині NaCl впродовж першої години контакту зразків із корозивним середовищем модифікування поверхні сплаву зменшує густину струмів корозії проти немодифікованого сплаву на один-два порядки, а далі, за експозиції зразків 72 h у корозивному середовищі ця різниця дещо нівелюється.

У початковий момент взаємодії модифікованого сплаву 7075 з водогінною водою густина струмів корозії менша у 4–50 разів, ніж немодифікованого. Зі збільшенням тривалості експозиції різниця у швидкості корозії зменшується. Вже через 72 h експозиції в середовищі 3%-го розчину NaCl швидкість корозії модифікованого сплаву незалежно від температури підігріву підкладки є вдвічі меншою, аніж немодифікованого. Густина струму корозії знаходиться в межах $1,8 \cdot 10^{-3} \dots 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$.

Металографічний аналіз прокородованої поверхні показав, що корозійне руйнування, зазвичай, починається від включень Al_4SiC_4 і з часом у цих місцях виникають пітинги. Аналогічний механізм корозії є під час взаємодії інших оплавлених лазером поверхонь сплавів із агресивними середовищами [14].

Потенціодинамічними дослідженнями встановили, що попередній підігрів підкладки до 250°C менш ефективний, аніж до 100°C , внаслідок більшого об'ємного вмісту включень Al_4SiC_4 у модифікованому шарі, які є причиною його корозійного руйнування.

Отже, незважаючи на те, що лазерно модифікована карбідами SiC поверхня алюмінієвого сплаву 7075 є гетерогенна, її корозійна тривкість в нейтральних корозивних середовищах зростає майже в 6 разів у водогінній воді та вдвічі в 3%-му розчині NaCl порівняно з немодифікованим сплавом.

ВИСНОВКИ

З'ясовано, що на відміну від немодифікованого сплаву 7075, в якому під впливом корозивного середовища (3%-го розчину NaCl) розчиняються ділянки, збагачені MgZn_2 (гальванопара Al/MgZn₂), поверхнево модифікування часточками SiC гальмує цей процес, уповільнюючи корозію, а розмір та глибина локальних дефектів суттєво зменшуються. Після модифікування, очевидно, виникає інша гальванопара Al/ Al_4SiC_4 і корозійне руйнування відбувається локалізовано з утворенням пітингів у місцях із включеннями Al_4SiC_4 . Виявили, що попередній підігрів підкладки до 100°C дає змогу підвищити у 2–6 разів корозійну тривкість алюмінієвого сплаву, поверхнево модифікованого дисперсними карбідами SiC, у водогінній воді та 3%-му розчині NaCl внаслідок збільшення глибини модифікованого шару з рівномірно розподіленими карбідами Si та Al і зменшення електрохімічної гетерогенності. Водночас підігрів підкладки до 250°C менш ефективний через зростання об'ємного вмісту включень Al_4SiC_4 , які спричиняють пітингоутворення.

1. *Нанесення покриття*: навч. пос. / В. М. Корж, В. Д. Кузнецов, Ю. С. Борисов, К. А. Ющенко. – К.: Арістей, 2005. – 204 с.
2. *Інженерія поверхні*: підр. / К. А. Ющенко, Ю. С. Борисов, В. Д. Кузнецов, В. М. Корж. – К.: Наук. думка, 2007. – 558 с.
3. *Похмурська Г. В., Студент М. М., Похмурський В. І.* Газотермічні покриття: навч. пос. – Львів: Простір-М, 2017. – 180 с.
4. *Effect of hydrogen on the wear resistance of steels upon contact with plasma electrolytic oxidation layers synthesized on aluminum alloys* / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Dovhuniyuk, V. Posuvailo, O. Student, P. Maruschak, and I. Koval'chuck // *Metals*. – 2019. – 9, № 3. – P. 2–14.
5. *Фрикційна поведінка залізобуглецевих сплавів у парі із ПЕО шарами, синтезованими на сплаві Д16Т* / М. М. Студент, В. М. Довгунік, В. М. Посувайло, І. В. Ковальчук, В. М. Гвоздецький // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. 2017. – 53, № 3. – С. 63–70.

- (Friction behavior of iron-carbon alloys in couples with plasma-electrolytic oxide-ceramic layers synthesized on D16T alloy // M. M. Student, V. M. Dovhunya, V. M. Posuvailo, I. V. Koval'chuk, and V. M. Hvozdet's'kyi / Materials Science. – 2017. – **53**, № 3. – P. 359–367.
6. Ropyak L. Ya., Shatskyi I. P., and Makoviichuk M. V. Analysis of interaction of thin coating with an abrasive using one-dimensional model // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2019. – **41**, № 5. – P. 647–654.
 7. Ropyak L. and Ostapovych V. Optimization of process parameters of chrome plating for providing quality indicators of reciprocating pumps parts // Eastern-European J. of Enterprise Technol. – 2016. – **2**, № 5. – P. 50–62.
 8. Hu C., Xin H., and Baker T. N. Formation of continuous surface Al–SiC_p metal matrix composite by overlapping laser tracks on AA6061 alloy // Mater. Sci. and Technol. – 1996. – **12**, № 3. – P. 227–232.
 9. Microstructure and interface characteristics of B₄C, SiC and Al₂O₃ reinforced Al matrix composites: a comparative study / K. M. Shorowordi, T. Laoui, A. S. M. A. Haseeb, J. P. Celis, and L. Froyen // J. of Mater. Processing Technol. – 2003. – **142**. – P. 738–743.
 10. Improvement in wear resistance of hyper-eutectic Al–Si cast alloy by laser surface remelting / S. Tomida, K. Nakata, S. Shibata, I. Zenkouji, and S. Saji // Surf. and Coatings Technol. – 2003. – **169–170**. – P. 468–471.
 11. Abboud J. H. and West D. R. F. Microstructure of titanium injected with SiC particles by laser processing // J. of Mater. Sci. Letters. – 1991. – **10** (19). – P. 1149–1152.
 12. Лабораторные работы по коррозии и защиты металлов / Н. Д. Томашов, Н. П. Жук, В. А. Титов, М. А. Веденева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.
 13. Stability and response to rolling of the interfaces in cast Al–SiC_p and Al–Mg alloy–SiC_p composites / R. Mitra, V. S. C. Rao, R. Maiti, and M. Chakraborty // Mater. Sci. and Engng: A. – 2004. – **379**, № 1–2. – P. 391–400.
 14. Birbilis N. and Buchheit R. G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion // J. Electrochem. Soc. – 2005. – **152** (4). – P. B140–B151.

Одержано 10.07.2020