

КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДОКЕРАМІЧНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ СИСТЕМ Al–Cu–Mg ТА Al–Mg

Л. М. БІЛИЙ, В. М. ПОСУВАЙЛО, В. Р. ІВАШКІВ,
І. В. КОВАЛЬЧУК

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

Методами електрохімічної імпедансної спектроскопії та потенціодинамічними оцінено корозійну тривкість оксидокерамічних покриттів, отриманих на сплавах систем Al–Cu–Mg та Al–Mg під час барботування озоном. Одержані результати порівняно з відомими для матеріалів, виготовлених за стандартною методикою. Ємність всіх оксидокерамічних покриттів через 90 days стабілізується і становить 1...4 pF/cm². Їх корозійна тривкість на сплаві Д16 вдвічі вища, ніж на сплаві АМг5. Усі покриття володіють поліпшеними захисними властивостями, а їх опір у 3%-му водному розчині натрію хлориду становить 1...4 GΩ·cm².

Ключові слова: *корозія, плазма-електролітне окисдування, оксиди алюмінію, оксидокерамічні покриття, рентгеноструктурний аналіз, сплав.*

The corrosion resistance of oxide ceramic coatings obtained on Al–Cu–Mg and Al–Mg alloys during ozone bubbling is estimated by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic methods. The results are compared with the data on corrosion resistance of materials manufactured by standard methods. The capacity of all obtained oxide ceramic coatings after 90 days is stabilized and is 1...4 pF/cm². Their corrosion resistance on the Д16 alloy is twice as high as for the АМг5 alloy. All developed coatings have almost the same protective properties, and their resistance in 3% aqueous sodium chloride solution is 1...4 GΩ·cm².

Keywords: *corrosion, plasma electrolyte oxidation, aluminum oxides, oxide ceramic coatings, X-ray analysis, alloy.*

Вступ. Алюмінієві сплави все частіше використовують у промисловості. Однак їх застосування обмежене через низьку корозійну тривкість, зумовлену інтерметалічними включеннями. Тому важливо розробити нові надійні покриття для їх захисту та зміцнення. Плазма-електролітне окисдування (ПЕО) – ефективний, порівняно новий вид поверхневого оброблення та зміцнення металевих виробів, яке часто використовують для формування оксидокерамічних покриттів. Проте можливості методу вивчені недостатньо.

Такі покриття мають високу мікротвердість, діелектричні властивості, зносо- та корозивну тривкість. Їх використовують в автомобіле- та приладобудуванні, а також у радіоелектроніці. Синтез, фазовий склад та властивості таких покриттів детально досліджені раніше [1–3], однак, сам процес досить енергозатратний. Оптимальна густина струму для синтезу таких покриттів становить 20...25 A/dm² за досить низької швидкості утворення (2 μm/min) [4].

Описано моделі синтезу [5–7], які ґрунтуються на уявленні, що під час ПЕО в іскрових каналах відбуваються не лише реакції окиснення алюмінію та всіх легувальних елементів, які присутні у вихідному сплаві. Також визначено вихід оксиду алюмінію Al₂O₃ внаслідок як прямої реакції взаємодії, так і його можливе утворення через проміжні сполуки AlO; Al₂O; Al₂O₂; AlO₂ [8].

Встановлено [9], що у внутрішніх ділянках оксидокерамічного покриття є надлишок алюмінію. Одним з методів збільшити швидкість росту покриття – підвищити кількість кисню в розрядному каналі введенням в електроліт перекису водню – H_2O_2 [10].

Цікаві дослідження впливу H_2O_2 на фазовий склад, корозійну тривкість, поруватість та зносотривкість [11, 12]. Недолік цього електроліту – достатньо швидке виснаження. Збільшити вміст кисню в електроліті можна і барботуванням повітрям, збагаченим озоном O_3 , який у 15 разів швидше розчиняється у воді проти кисню і є сильним окисником. Такі електроліти мають підвищену роботоздатність. На швидкість формування покриттів впливає також рідке скло – Na_2SiO_3 . Аніони SiO_3^{2-} , втілюючись у покриття, послаблюють розтравлювальний вплив лугу на основу [13].

Сьогодні найчастіше застосовують електроліти, які містять 2...8 г/л водного розчину гідроксиду калію (КОН): 2...60 г/л рідкого скла. Хімічний склад електроліту визначає якість покриття під час ПЕО та забезпечує його функціональні характеристики, суттєво впливаючи на склад і структуру. Відомо, що оксидокерамічні покриття мають поліпшені фізико-механічні та експлуатаційні властивості, однак, пористі. Тому необхідно додатково вивчити їх корозійну тривкість.

Нижче оцінено вплив озону на корозійні властивості покриттів систем Al-Cu-Mg та Al-Mg у 3%-му водному розчині NaCl та в цьому ж розчині, насиченому сірководнем.

Матеріали та методи досліджень. Оксидокерамічні покриття синтезували на зразках $20 \times 15 \times 3$ mm з алюмінієвих сплавів Д16 (94,7% Al; 3,8...4,9 Cu; 1,2...1,8 Mg; 0,3...0,9% Mn) та АМг5 (94,7% Al; 5,6...6,8 Mg; 0,5...0,8 Mn; 0,02...0,05 Ti; 0,0002...0,0005% Be). Їх заздалегідь полірували, промивали в дистильованій воді та етиловому спирті. Покриття формували методом почергового прикладання анодних і катодних імпульсів. Густина анодного струму $J_a = 10 \text{ A/dm}^2$, катодного $J_c = 10 \text{ A/dm}^2$. Тривалість синтезу 60 min. Електролітами були водні розчини двох типів: ЕЛ-1: 1 – 3 г/л КОН + 2 г/л Na_2SiO_3 ; ЕЛ-2: 2 – 3 г/л КОН + 6 г/л $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{O}_3$. Фазовий склад покриттів визначали на дифрактометрі ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання) за допомогою пакета програм FullProf. Товщину покриттів вимірювали приладом СНУ TG-5.

Поляризаційні криві знімали потенціостатом ПИ-2МК-10А у триелектродній комірці за температури 25°C , швидкості розгортки 1 mV/s , застосовуючи допоміжний графітовий та хлоридсрібний електроди порівняння. Корозивне середовище – 3%-ий водний розчин NaCl , природно аерований або насичений сірководнем. За поляризаційними кривими, екстраполюючи їх лінійні ділянки або плато, визначали швидкість корозії на початкових стадіях. Насичені сірководневі розчини готували, пропускаючи сірководень крізь робочий розчин 2 h.

Захисні властивості покриттів вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії за частот змінного струму 0,1; 0,2; 1; 10; 50 і 100 kHz, який має значно менший руйнівний вплив на електрохімічну систему метал–покриття, ніж постійний; дає можливість ефективно міряти опір і ємність за високих (порядку 100 Hz... 100 kHz) частот. Опір і ємність покриттів вимірювали за кімнатної температури в спеціально виготовленій електрохімічній комірці на автоматичному мості змінного струму Р-5083. Робочими поверхнями (електродами) були ділянки покриття розміром $0,65 \text{ cm}^2$, які залежали від розмірів циліндричних комірок, допоміжним електродом слугувала платинова спіраль.

Результати та їх обговорення. Оксидокерамічні покриття одержували на сплавах АМг5 та Д16 за стандартною методикою та під час барботування озоном (табл. 1, де t – тривалість синтезу покриття; L – товщина покриття; P – пористість). Виявили, що зі збільшенням концентрації рідкого скла та після продування електроліту озоном товщина покриттів зростає майже вдвічі.

Таблиця 1. Склад і товщини оксидокерамічних покриттів

Сплав	Електроліт	t , min	J_c/J_a , A/dm ²	L , μm	P , %
Д16	ЕЛ-2: 3 g/l KOH + 2 g/l Na ₂ SiO ₃	60	10/10	58...67	2,9
Д16	ЕЛ-1: 3 g/l KOH + 6 g/l Na ₂ SiO ₃ + O ₃	60	10/10	122...145	6,0
АМг5	ЕЛ-2: 3 g/l KOH + 2 g/l Na ₂ SiO ₃	60	10/10	70...85	2,3
АМг5	ЕЛ-1: 3 g/l KOH + 6 g/l Na ₂ SiO ₃ + O ₃	60	10/10	108...140	5,5

Таблиця 2. Фазовий склад покриттів на сплавах АМг5 та Д16

АМг5		Д16	
склад	вміст, mass%	склад	вміст, mass%
γ-Al ₂ O ₃	42,00	α-Al ₂ O ₃	17,48
Al	56,31	γ-Al ₂ O ₃	73,29
Mg	1,69	Al	9,23

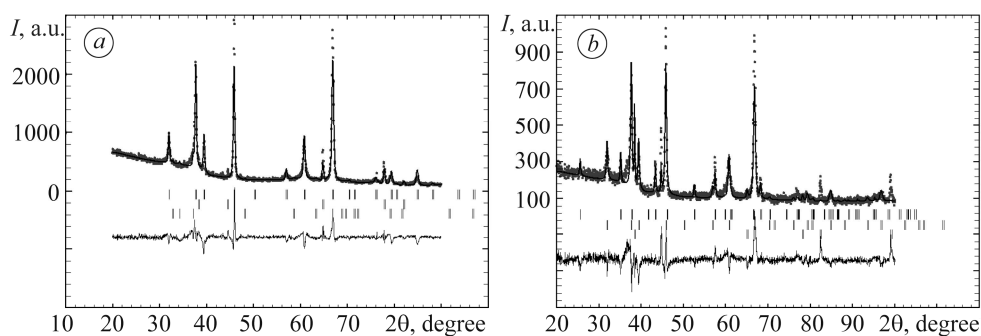


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми оксидокерамічного покриття, отриманого на сплавах АМг5 (а) та Д16 (б), сформованого в електроліті ЕЛ-1.

Fig. 1. X-ray diffraction of oxide ceramic coatings obtained on the АМг5 (a) and Д16 (b) alloys formed in EL-1 electrolyte.

Методом рентгеноструктурного фазового аналізу встановили фазовий склад покриттів (табл. 2). Одержані (рис. 1) рентгенівські дифрактограми покриття, отриманого на сплавах АМг5 та Д16 в електроліті 3 g/l KOH + 6 g/l Na₂SiO₃ під час продування озono-повітряною сумішшю з розрахунку 5 mg озону на 1 l/min.

Виявили (рис. 2), що на катодних кривих сплавів, знятих у 3%-му NaCl, плато відповідає кисневій деполяризації. Швидкість анодних процесів тут суттєво вища, ніж катодних, тому швидкість корозії для сплавів АМг5 та Д16 залежить від швидкості катодних процесів і становить $4,6 \cdot 10^{-3}$ та $4,0 \cdot 10^{-3}$ mA/cm² відповідно. За насичення 3%-го розчину NaCl сірководнем вона зростає у 2,6 та 3 рази. Це закономірно, оскільки за цих умов рН середовища зменшується від 7 до 4 [14], що пришвидшує анодний процес. Киснева деполяризація (рис. 2a, b, криві 1) змінюється на водневу (рис. 2c, d; криві 2, 3) через зростання вмісту (йонів H⁺), що інтенсифікує швидкість катодних процесів.

Швидкість корозії зразків з ПЕО покриттями уповільнюється внаслідок зменшення площі контакту сплаву зі середовищем, що пов'язано з їх діелектричними властивостями та наскрізною пористістю. Потенціали корозії зразків без покриттів та з покриттями практично однакові, що підтверджує однакову природу корозійних процесів (табл. 3). Отже, корозійні втрати матеріалу зразків з покриттями приблизно на два порядки менші, ніж без них, а корозія відбувається у порак.

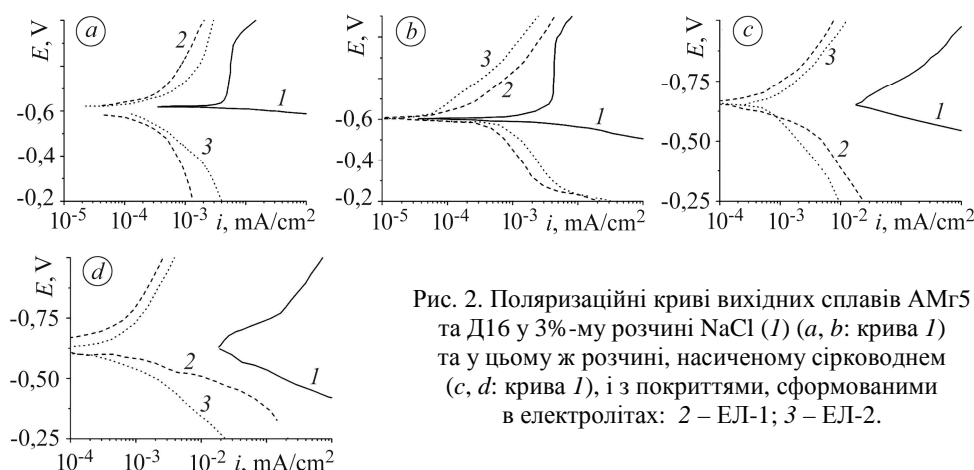


Рис. 2. Поляризаційні криві вихідних сплавів АМг5 та Д16 у 3%-му розчині NaCl (1) (a, b: крива 1) та у цьому ж розчині, насиченому сірководнем (c, d: крива 1), і з покриттями, сформованими в електролітах: 2 – ЕЛ-1; 3 – ЕЛ-2.

Fig. 2. Polarization curves of as-received AMg5 and D16 alloys in 3% NaCl solution without coating (a, b: curve 1) and in 3% NaCl saturated with hydrogen sulfide without coating (c, d: curve 1) and with coatings formed in electrolytes: 2 – EL-1; 3 – EL-2.

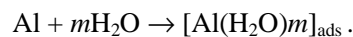
Таблиця 3. Потенціали та струми корозії вихідних сплавів АМг5 та Д16 та відповідних покриттів у 3%-му NaCl, насиченому сірководнем

Сплав	$E_{\text{corr}}, \text{V}$	$I \cdot 10^3, \text{mA/cm}^2$
АМг5 – вихідний	-0,620	4,571
АМг5, ЕЛ-1	-0,624	0,110
АМг5, ЕЛ-2	-0,622	0,126
Д16 – вихідний	-0,603	3,981
Д16, ЕЛ-1	-0,606	0,050
Д16, ЕЛ-2	-0,604	0,030
АМг5, H ₂ S(sat)	-0,653	12,023
АМг5, ЕЛ-1+H ₂ S(sat)	-0,655	0,229
АМг5, ЕЛ-2+H ₂ S(sat)	-0,652	0,457
Д16, H ₂ S(sat)	-0,623	12,023
Д16, ЕЛ-1+H ₂ S(sat)	-0,624	0,163
Д16, ЕЛ-2+H ₂ S(sat)	-0,625	0,188

ється захист обох сплавів від корозії. Через незначну площу пор ($0,5 \dots 1,5 \cdot 10^2 \mu\text{m}^2$) продукти корозії закривають доступ середовища до основи сплавів, поліпшуючи так їх захисні властивості. Необхідно зауважити, що ємність суцільного бездефектного захисного покриття в середовищі корелює зі ступенем поглинання ним водного середовища та його деструкцією.

Високі захисні характеристики запропонованих оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах ($F = 1 \text{ kHz}$) підтверджують порівняння залежностей ємності від часу витримування в 3%-му розчині NaCl (рис. 3b, d). Найнижчу ємність мають покриття, синтезовані в електроліті ЕЛ-1 після тривалої витримки (~150 days), що вказує на їх незначну деградацію та добре корелює з їх підвищеною поруватістю. Через певний час ємність всіх оксидокерамічних покриттів стабілізується і знаходиться на рівні $1 \dots 4 \text{ pF/cm}^2$.

Імпедансні дослідження виявили, що опір зразків з покриттям зростає через 20 days витримки у 3%-му розчині NaCl і залишається незмінним 150 days (рис. 3a, c). Це пов'язано із закриттям наскрізних пор продуктами корозії за механізмом [15–17]:



Усі покриття мають практично однакові захисні властивості, а їх опір у 3%-му NaCl становить $1 \dots 4 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Дещо кращі параметри імпедансу має сплав Д16. За тривалої подальшої витримки покриттів спостерігають зворотний процес.

Зі зростанням опору захисні властивості покриттів поліпшуються та забезпечу-

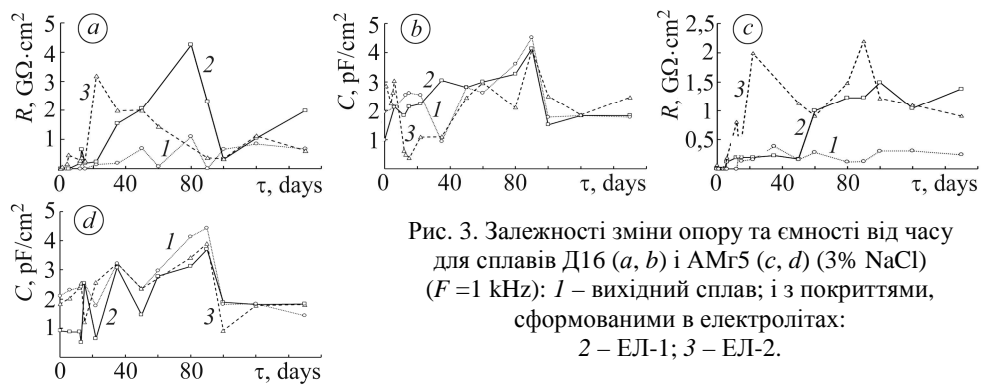


Рис. 3. Залежності зміни опору та ємності від часу для сплавів Д16 (a, b) і АМг5 (c, d) (3% NaCl) ($F = 1$ kHz): 1 – вихідний сплав; і з покриттями, сформованими в електролітах: 2 – ЕЛ-1; 3 – ЕЛ-2.

Fig. 3. Resistance and capacity changes versus time for Д16 (a, b) and АМг5 (c, d) alloys (3% NaCl) ($F = 1$ kHz): 1 – as-received alloy; and with coatings formed in electrolytes: 2 – EL-1; 3 – EL-2.

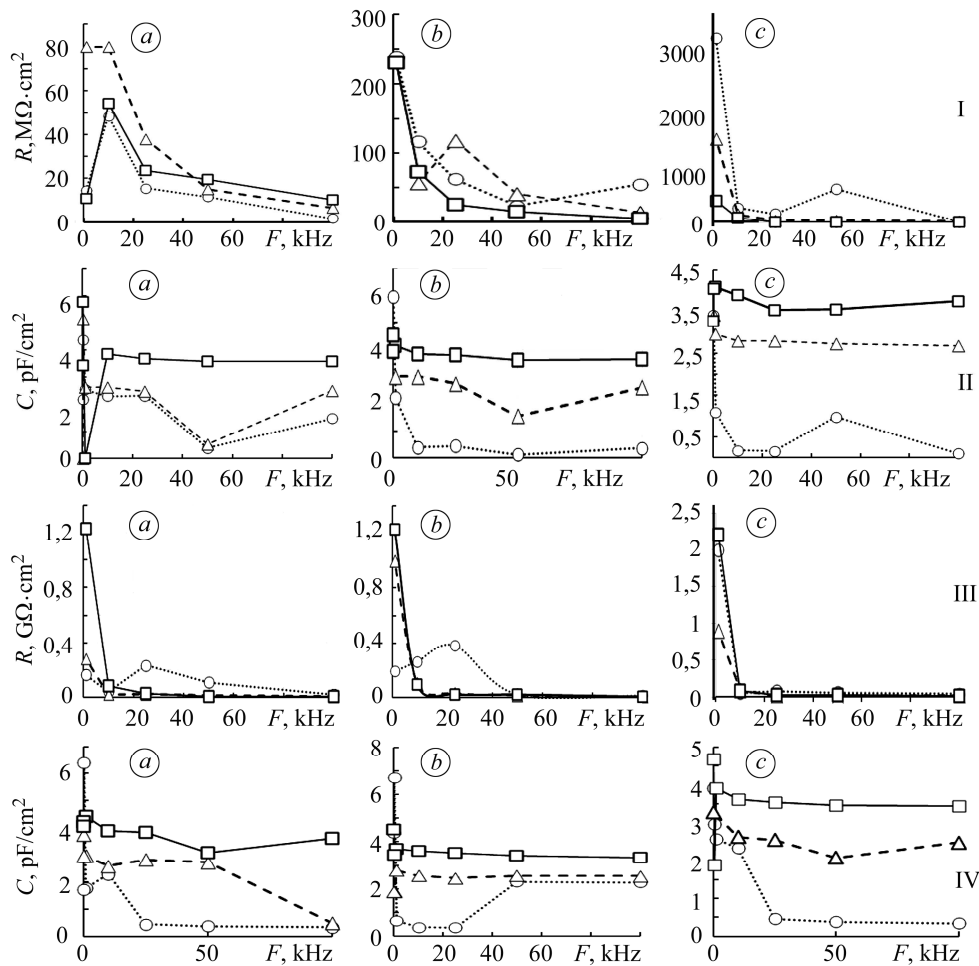


Рис. 4. Залежності впливу опору та ємності покриттів на сплавах Д16 (I, II) та АМг5 (III, IV) від частоти за витримки в 3%-му NaCl: ○ – 20 days; △ – 60; □ – 90 days, відповідно: a – вихідний сплав; b, c – покриття, сформовані в електролітах ЕЛ-1, ЕЛ-2, відповідно.

Fig. 4. Dependence of the resistance and capacity of coatings on Д16 (I, II) and АМг5 (III, IV) alloys on frequency under holding in 3% NaCl solution: ○ – 20 days; △ – 60; □ – 90 days, respectively: a – as-received alloy; b, c – coating formed in EL-1, EL-2 electrolytes, respectively.

Встановили, що ємність всіх покриттів після різного часу експозиції у 3%-му NaCl практично не залежить від частоти змінного струму. Очевидно, тут важливу роль відіграють їх бар'єрні властивості. Високі захисні характеристики для сплавів зафіксували після витримки 20; 60 і 90 days (рис. 4), що підтверджують прямолінійні залежності ємності від частоти змінного струму. Опір покриттів з ростом частоти змінного струму зменшується, що свідчить про їх поліпшені захисні властивості.

У всіх випадках (за витримки 20; 60 і 90 days) опір покриттів незначно змінюється з тривалістю експерименту (рис. 4), що корелює з постійним значенням ємності і свідчить про перспективність їх застосування в промисловості.

ВИСНОВКИ

Методом плазмо-електролітного оксидування синтезовано оксидокерамічні покриття на сплавах систем Al–Cu–Mg і Al–Mg в електролітах, які містять водний розчин гідроксиду калію, з додаванням рідкого скла під час активного барботування озоном. Досліджено корозійну тривкість покриттів у 3%-му розчині NaCl та в цьому ж розчині, насиченому сірководнем. Встановлено, що корозійна тривкість сплавів з покриттям на два порядки вища, а корозія відбувається у порах. Запропоновані покриття суттєво підвищують корозійну тривкість алюмінієвих сплавів. Результати імпедансних досліджень підтвердили, що їх опір зростає після витримання 20 days у корозивному середовищі і залишається суттєвим упродовж 150 days. Це пов'язано із закриттям пор продуктами корозії. Усі покриття володіють високим опором у 3%-му розчині NaCl. Водночас їх ємність стабілізується і знаходиться в межах $1...5 \text{ pF/cm}^2$, що характерно для високих захисних характеристик покриттів.

Крім того, виявлено, що ємність покриттів не залежить від частоти змінного струму за витримання 20; 60 і 90 days. Зафіксовано зменшення опору з ростом частоти змінного струму. Оксидокерамічні покриття, отримані в електроліті з озоном, мають дещо гірші захисні властивості через більшу поруватість.

1. *Плазменно-электролитическое* модифицирование поверхности металлов и сплавов: в 2-х т. / И. В. Суминов, П. М. Белкин, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людин, Б. Л. Крит, А. М. Борисов. – М.: Техносфера, 2011. – 2. – 512 с.
2. *Корозійна* тривкість плазмоелектролітних шарів на сплавах та покриттях системи Al–Cu–Mg за різної термообробки / М. М. Студент, В. М. Посувайло, Г. Г. Веселівська, Я. Я. Сірак, Р. А. Яцюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2017. – 53, № 6. – С. 42–47.
(*Corrosion resistance of plasma-electrolytic layers on alloys and coatings of the Al–Cu–Mg system for various modes of heat treatment / M. M. Student, V. M. Posuvailo, H. H. Veseliv's'ka, Ya. Ya. Sirak, R. A. Yatsyuk // Materials Science. – 2017. – 53, № 6. – P. 789–795.*)
3. *Фрикційна* поведінка залізовуглецевих 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, № 2. – 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. Dovhnyuk, V. M. Posuvailo, I. V. Koval'chuk, V. M. Hvozdet's'kyi // Materials Science. – 2017. – 53, № 2. – P. 359–367.*)
4. *Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions / L. O. Snizhko, A. L. Yerohin, A. Pilkington, N. L. Gurevina, D. O. Misnyankina, A. Leyland, A. Matthews // Electrochimica Acta. – 2004. – 49. – P. 2085–2095.*
5. *Кланкис М. Д.* Моделирование синтеза оксидокерамічних покриттів у розрядних каналах системи “метал–електроліт” // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – 35, № 2. – С. 111–114.
(*Klapkiv M. D.* Simulation of synthesis of oxide-ceramic coatings in discharge channels of a metal-electrolyte system // *Materials Science. – 1999. – 35, № 2. – P. 279–283.*)

6. *Hussein R. O., Nie X., and Northwood D. O.* An investigation of ceramic coating growth mechanisms in plasmaelectrolytic oxidation (PEO) processing // *Electrochimica Acta.* – 2013. – **112**. – P. 111–119.
7. *The properties of oxide-ceramic layers with Cu and Ni inclusions synthesizing by PEO method on top of the gas-spraying coatings on aluminium alloys / V. Hutsaylyuk, M. Student, V. Posuvailo, O. Student, Y. Sirak, V. Hvozdet's'kyi, P. Maruchak, H. Veselivska // Vacuum.* – 2020. – **179**. – P. 109–514.
8. *Термодинаміка взаємодії алюмінію, магнію та цирконію з компонентами електролітної плазми / М. Д. Клапків, О. С. Чучмарьов, П. Я. Сидор, В. Н. Посувайло // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2000. – **36**, № 1. – С. 56–64.
(*Thermodynamics of the interaction of aluminum, magnesium, and zirconium with components of an electrolytic plasma / M. D. Klapkiv, O. S. Chuchmarev, P. Ya. Sydor, V. M. Posuvailo // Materials Science.* – 2000. – **36**, № 1. – P. 66–79.)
9. *Виділення водню на аноді під час плазмового електролітичного оксидування алюмінію / Л. О. Снежко, О. Л. Єрохін, О. О. Калініченко, Д. О. Міснюк // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2016. – **52**, № 3. – С. 111–119.
(*Hydrogen release on the anode in the course of plasma electrolytic oxidation of aluminum / L. A. Snezhko, A. L. Erokhin, O. A. Kalinichenko, D. Misnyankin // Materials Science.* – 2016. – **52**, № 3. – P. 421–430.)
10. *Porosity segmentation and analysis of oxide ceramic coatings of D16T alloy / I. B. Ivasenko, V. M. Posuvailo, H. H. Veselivska, V. Vynar // IEEE 15th Int. Sci. and Techn. Conf. on Computer Sciences and Information Technologies. CSIT 2020. Proc.* – 2020. – **2**. – P. 50–53.
11. *The effect of electrolyte composition on the plasma electrolyte oxidation and phase composition of oxide ceramic coatings formed on 2024 aluminium alloy / V. M. Posuvailo, V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, M. M. Student, B. D. Vasylyv // Archives of Mat. Sci. and Eng.* – 2020. – **105**, № 2. – P. 49–55.
12. *Вплив режимів плазмо-електролітного оброблення алюмінієвого сплаву Д16Т на його корозійну тривкість у 3%-му розчині NaCl / М. М. Студент, Г. Г. Веселівська, О. С. Калахан, В. М. Гвоздецький, Х. Р. Задорожна, Я. Я. Сірак // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2020. – **56**, № 4. – С. 105–114.
13. *Черненко В. И., Снежко Л. А., Папанов И. И.* Получение покрытий анодно-искровым электролизом. – Л.: Химия, 1991. – 127 с.
14. *Блок Н. И.* Качественный химический анализ. – М.: ГХИ, 1952. – 666 с.
15. *Борисенкова Т. А., Калужина С. А.* Анодное поведение алюминия в нейтральных электролитах различного анионного состава // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2009. – **11**, № 2. – С. 106–109.
16. *Pokhmurskii V., Korniy S., Kopylets V.* The theoretical study of interaction of water chloride containing environment components with CuAl₂ intermetallic surface // *J. of Cluster Sci.* – 2010. – **21**, № 1. – P. 35–43.
17. *Вплив поруватості плазмо-електролітного покриття на корозивну тривкість сплаву Д16 / М. М. Студент, І. Б. Івасенко, В. М. Посувайло, Г. Г. Веселівська, А. Ю. Похмурський, Я. Я. Сірак, В. М. Юськів // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2018. – **54**, № 4. – С. 130–137.
(*Influence of the porosity of a plasma-electrolytic coating on the corrosion resistance of D16 alloy / M. M. Student, I. B. Ivasenko, V. M. Posuvailo, Y. Y. Sirak, V. M. Yus'kiv // Materials Science.* – 2019. – **54**, № 6. – P. 899–906.)

Одержано 17.02.2021