ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАЗМОЕЛЕКТРОЛІТНО ОКСИДОВАНИХ АЛЮМІНІЄВИХ ПОКРИТТІВ, НАПИЛЕНИХ НА МАГНІЄВОМУ СПЛАВІ МА5

Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА [1], *М. М. СТУДЕНТ* [1], *В. М. ПОСУВАЙЛО* [1], *Х. Р. ЗАДОРОЖНА* [1], *О. М. ЧУГАЙ* [2]

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

[2] *Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського "Харківський авіаційний інститут"*

Покриття на основі алюмінію напилювали на підкладку з магнієвого сплаву МА5 детонаційним та термовакуумним методами. Потенціодинамічними дослідженнями встановлено корозійну тривкість модифікованих поверхонь. Термовакуумне покриття непористе, але тонке (~ 50 μm). Під час синтезу керамічного покриття плазмоелектролітно оксидований (ПЕО) шар майже не взаємодіє з магнієвою основою. Встановлено, що корозійна тривкість детонаційного покриття вдвічі вища, ніж магнієвого сплаву МА5, але шар, синтезований на ПЕО покритті, нейтралізує цей ефект. Це пов'язано з його проростанням через напилене покриття (завтовшки ~200 μm) до основи та присутністю в ньому наскрізних пор, що з часом спричинить відшарування такого комбінованого покриття. Протилежну електрохімічну картину можна спостерігати на поверхні термовакуумного напиленого покриття без і з ПЕО шаром. Тут струми корозії менші в 25 разів і на 2 порядки відповідно. Така суттєва різниця в корозійній тривкості алюмінієвих покриттів зумовлена їх пористістю та дефектами структури через особливості технологічного процесу.

Ключові слова *магнієвий сплав МА5, детонаційне покриття, плазмоелектролітне оксидування, корозійні властивості, пористість.*

The aluminum-based coating was sprayed onto a substrate made of MA5 magnesium by detonation and thermal vacuum methods. Potentiodynamic polarization studies were carried out to evaluate corrosion resistance of the modified surfaces. Thermal vacuum coating is non-porous, but thin (~ 50 μm). In the process of synthesizing the oxide ceramic coating, the plasma-electrolyte oxidation (PEO) layer of the aluminum coating almost does not interact with the magnesium base. It was found that the corrosion resistance of the detonation coating was twice as high as that of the MA5 magnesium alloy, but the layer synthesized on the PEO coating neutralized this effect. This is due to the growth of the PEO layer through the sprayed coating (thickness ~ 200 μm) to the base and the presence of through pores in it, which over time causes the peeling of such a combined coating. The opposite electrochemical picture can be observed on the surface of the thermal vacuum sprayed coating without and with the presence of a PEO layer on it. Here, the corrosion currents are lower by 25 times and by 2 orders of magnitude, respectively. Such a significant difference in the corrosion resistance of aluminum coatings is caused by their porosity and defects in the structure, which is due to the peculiarities of the technological process.

Keywords: *MA5 magnesium alloys, detonation coating, plasma electrolytic oxidation, corrosion properties, porosity.*

Вступ. Для підвищення зносостійкості легких сплавів, а також протикорозійного захисту, використовують такі технологічні засоби: гальванічне осаджен-

Контактна особа: Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА, e-mail: fminanu1978@gmail.com

ня покриттів із хрому, нікелю, цинку, а також їхніх сплавів (композиційних покриттів на їх основі) [1, 2]; вакуумне конденсаційне осадження покриттів [3]; синтез поверхневих оксидних плівок; лазерне оплавлення поверхневих шарів та втілення в розплавлений шар дисперсних частинок боридів, карбідів та оксидів [4, 5]; газотермічні методи напилення покриттів [6–10], які широко застосовують для захисту та відновлення розмірів зношених деталей.

Плазмоелектролітне оксидування (ПЕО) порівняно новий вид поверхневої обробки та зміцнення металевих матеріалів, який дає змогу отримувати багатофункціональні керамоподібні покриття з унікальним комплексом властивостей, зокрема зносо-, корозійно-, теплотривкі, електроізоляційні та декоративні покриття [11–17].

За експлуатаційними властивостями оксидокерамічних шарів на алюмінієвих, магнієвих, титанових, цирконієвих і танталових сплавах суттєву перевагу мають покриття на основі Al_2O_3. Напилення покриттів з алюмінієвих сплавів на сплави магнію з подальшою ПЕО обробкою дає змогу одержувати оксидокерамічні покриття з властивостями як для ПЕО покриттів на сплавах алюмінію. Використання такого комплексного підходу дає змогу створювати оксидокерамічні покриття на інших сплавах без ПЕО обробки, наприклад, на сталях і чавунах. Проте важливою характеристикою, яка впливає на їх корозійну тривкість, є пористість, яка залежить від методу напилення. Адже через відкриті пори корозивне середовище може проникати до основи. При цьому виникають умови для підплівкової корозії і, як наслідок, може відшаровуватись покриття від основи.

Тому мета роботи – з'ясувати електрохімічну поведінку плазмоелектролітно оксидованих алюмінієвих покриттів на магнієвому сплаві МА5, одержаних різними методами, в 3%-му розчині NaCl.

Методика експерименту. Алюмінієві покриття на підкладці з магнієвого сплаву МА5 (wt%: 0,3 Mn, 7,8 Al, 0,4 Zn, решта Mg) одержували детонаційним напиленням і термовакуумним осадженням. Детонаційне напилення здійснювали на установці, яка входить до складу комплексу УДК-ІІ за таких умов: глибина завантаження порошку з алюмінієвого сплаву АМг3 (wt%: 0,7 Si, 3,6 Mg, 0,6 Mn, решта Al) у стовбурі – 1100 mm; дистанція напилення – 150 mm; частота пострілів – 10 s^{-1}; витрата порошку за одного пострілу – 0,2 g. Термовакуумно осаджені покриття з адгезією до основи 1,5...2 MPa, осаджували зі швидкістю 5...10 nm/s на установці ВУП-4 термічним випаровуванням у вакуумі (тиск у камері – $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ Pa) хімічно чистого алюмінію послідовно двома вольфрамовими випарниками, без нагрівання підкладки. Підкладку перед осадженням очищали в дистильованій воді та ізопропіловому спирті з подальшим сушінням теплим повітрям.

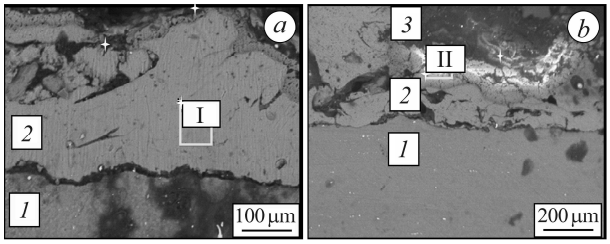
Електронномікроскопічні дослідження покриттів здійснювали у характеристичному випромінюванні BSD на сканівному електронному мікроскопі ZEISS EVO 40XVP зі системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy, а також оптичному мікроскопі ZEISS Stemi 2000-C. Фазовий аналіз виконано на рентгенівському дифрактометрі BRUKER D8 DISCOVER

Корозійні процеси на алюмінієвих покриттях та з ПЕО шаром на них досліджували в 3%-му розчині NaCl у потенціодинамічному режимі за триелектродною схемою з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б-М з відповідним програмним забезпеченням [15]. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1. Швидкість зміни потенціалу – 1 mV/s. Для електрохімічних досліджень робочу частину поверхні зразків виокремлювали циліндричними комірками площею 2 cm^2.

Результати досліджень. Структура і властивості алюмінієвих покриттів здебільшого залежать від способу їх нанесення. Так, структура вакуумних покриттів (термовакуумне осадження) подібна до структури відпаленого алюмінію,

а покриттів, утворених детонаційним напиленням порошку з алюмінієвого сплаву АМг3, обумовлена оксидами алюмінію. В останніх твердість вища.

Товщина одержаного детонаційного покриття становила 200 μm. Під час напилення з порошку випаровується частина магнію, тому його у покритті є значно менше, ніж у вихідному сплаві АМг3. На деяких ділянках напиленого покриття зафіксовано пори та тріщини (рис. 1*a*, *c*). Під час синтезу ПЕО шару він також має пори та тріщини, які повторюють мікротріщини, що вже існують у напиленому покритті (рис. 1*b*, *c*).



Content of elements	Spectrum (c)			
	I		II	
	wt%	at.%	wt%	at.%
O	4,17	6,83	40,45	52,28
Mg	1,36	1,46	24,70	21,01
Al	94,47	91,71	34,85	26,71
Total	100		100	

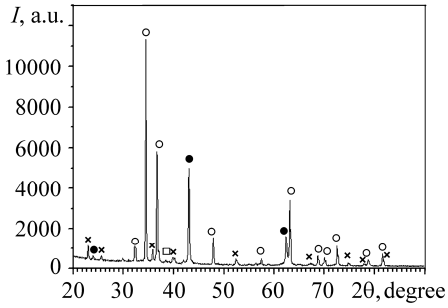
Рис. 1. Структура детонаційного покриття без (*a*) та з ПЕО шаром на ньому (*b*) та їх спектральний аналіз (*c*): *1* – основа; *2* – детонаційне покриття; *3* – ПЕО шар.

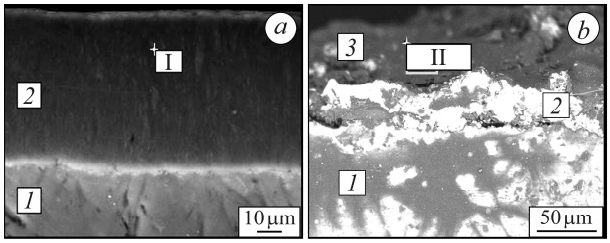
Fig. 1. Structure of the detonation coating without (*a*) and with the plasma electrolytic oxidation (PEO) layer on it (*b*) and their spectral analysis (*c*):
1 – base; *2* – detonation coating; *3* – plasma electrolytic oxidation (PEO) layer.

Фазовим аналізом плазмоелектролітно оксидованого детонаційного покриття виявлено (рис. 2), що синтезований оксидокерамічний шар містить дві оксидні фази – MgO та α-Al_2O_3.

Рис. 2. Фазовий аналіз ПЕО шару, синтезованого на детонаційному покритті, напиленому на сплав МА5:
○ – Mg; ● – MgO; □ – Al; × – α-Al_2O_3.

Fig. 2. Phase analysis of the PEO layer synthesized on the detonation coating sprayed on the MA5 alloy:
○ – Mg; ● – MgO; □ – Al; × – α-Al_2O_3.





Content of elements	Spectrum (c)			
	I		II	
	wt%	at.%	wt%	at.%
O	7,96	12,72	51,27	63,98
Mg	–	–	1,01	0,83
Al	92,04	87,28	47,72	35,19
Total	100		100	

Рис. 3. Структура термовакуумного покриття без (*a*) та з ПЕО шаром на ньому (*b*) та їх спектральний аналіз (*c*): *1* – основа; *2* – термовакуумне покриття; *3* – ПЕО шар.

Fig. 3. Structure of the thermal vacuum coating without (*a*) and with the PEO layer on it (*b*) and their spectral analysis (*c*): *1* – base; *2* – thermal vacuum coating; *3* – PEO layer.

Термовакуумне алюмінієве покриття безпористе, проте тонке (~ 50 μm) (рис. 3*a*, *c*). Під час ПЕО синтезоване оксидокерамічне покриття проростає крізь нього у магнієву основу, де також синтезується оксидна фаза. Спектральний аналіз підтвердив незначну кількість магнію у структурі ПЕО шару (рис. 3*b*, *c*).

Фазовим аналізом плазмоелектролітно оксидованого термодифузійного покриття виявлено (рис. 4), що синтезований оксидокерамічний шар містить дві оксидні фази – MgO та γ-Al_2O_3.

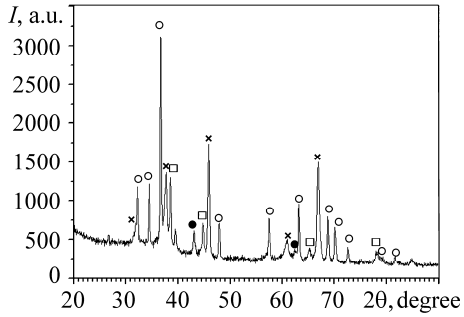


Рис. 4. Fig. 4.

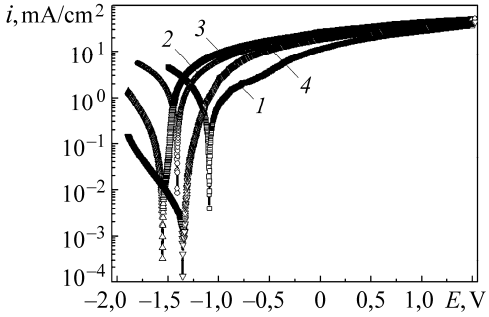


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 4. Фазовий аналіз ПЕО шару, синтезованого на термовакуумному покритті, напиленому на підкладку з магнієвого сплаву МА5: ○ – Mg; ● – MgO; □ – Al; × – γ-Al_2O_3.

Fig. 4. Phase analysis of the PEO layer synthesized on the thermal vacuum coating sprayed on the MA5 magnesium alloy substrate:○ – Mg; ● – MgO; □ – Al; × – γ-Al_2O_3.

Рис. 5. Електрохімічна поведінка ПЕО шарів (*2*, *4*) на алюмінієвих покриттях, нанесених детонаційним напиленням (*1*, *2*) та термовакуумним осадженням (*3*, *4*).

Fig. 5. Electrochemical behavior of the PEO layers (*2*, *4*) on aluminum coatings applied by detonation spraying (*1*, *2*) and thermal vacuum deposition (*3*, *4*).

Результати досліджень електрохімічної поведінки досліджених матеріалів наведено на рис. 5, а значення потенціалів (E_{corr}) і струмів (i_{corr}) корозії та коефіцієнтів Тафеля (b_c, b_a) – у таблиці.

Вплив технологічних умов одержання покриття на його корозійну тривкість у 3%-му розчині NaCl

Показники корозії	Метод нанесення			
	детонаційне напилення		термовакуумне осадження	
	покриття	ПЕО шар	покриття	ПЕО шар
E_{corr}, V	–1,093	–1,410	–1,518	–1,382
i_{corr}, $\times 10^{-3}$, mA/cm^2	259	454	16,8	2,69
b_c	0,176	0,196	0,136	0,251
b_a	0,222	0,199	0,042	0,085

Показники корозійної тривкості досліджуваних покриттів, окрім ПЕО детонаційного, вищі, ніж сплаву МА5 (E_{corr} = –1,584 V; i_{corr} = 420·10^{-3} mA/cm^2). Струми корозії зразків з детонаційно напиленим покриттям є вдвічі нижчими, ніж вихідного сплаву, проте синтез ПЕО шару на напиленому покритті нівелює цей ефект. Виявлено проростання ПЕО шару крізь напилене покриття до основи та

проникнення корозивного середовища через наскрізні пори у ньому, що з часом спричинить його відшарування.

Протилежну електрохімічну картину можна спостерігати на поверхні термовакуумно напиленого покриття без та з ПЕО шаром на ньому. Тут струми корозії є нижчими в 25 разів та на 2 порядки відповідно. Така суттєва різниця в корозійній тривкості алюмінієвих покриттів зумовлена їх поруватістю та дефектами структури, які спричинені технологічним процесом.

Визначальними властивостями детонаційно напилених покриттів є міцність зчеплення з підкладкою, поруватість, їх товщина та хімічний склад. Внаслідок перевищення адгезійної та когезійної міцності відбувається розтріскування або відділення шарів, що підтверджено металографічним аналізом поперечних шліфів (див. рис. 1*a*). Відповідно синтезований ПЕО шар на такому покритті недосконалий та не захищатиме основу від корозії (див. рис. 1*b*).

Форма поляризаційних кривих свідчить про ідентичність процесів, які відбуваються на електроді в катодній області потенціалів за даних умов.

Аналіз анодних віток потенціодинамічних поляризаційних кривих покриттів у хлоридвмісному середовищі (рис. 5) засвідчив, що всі покриття знаходяться в пасивному або пасивноподібному станах, а поступове зміщення потенціалу на 50 mV в анодну область значень від потенціалу корозії супроводжується суттєвим зростанням швидкості розчинення основи, з подальшим проявленням ділянки граничного анодного струму розчинення протяжністю до високих анодних потенціалів (1,5 V). Гранична густина струму є наслідком рівності швидкостей утворення плівки та її розчинення. Можлива причина появи граничного струму – це осади пухких твердих продуктів розчинення (гідроксидів металу), які гальмують процес [17].

Проаналізувавши результати потенціодинамічних досліджень вищезазначених покриттів та розрахувавши коефіцієнти рівняння Тафеля (див. таблицю), встановили, що поляризаційні криві ПЕО шару на детонаційно напиленому покритті характеризуються змішаним контролем ($b_c \approx b_a$), тобто корозійний струм контролюється однаково як швидкістю катодної, так і анодної реакцій, а без оксидокерамічного шару – анодним контролем ($b_a > b_c$), тобто корозійний струм більше контролюється швидкістю анодної реакції, що може свідчити про можливе формування плівки продуктів корозії на дні пор.

Поляризаційні криві термовакуумно напиленого покриття без та з ПЕО шаром характеризуються катодним контролем ($b_c > b_a$), тобто корозійний струм більше контролюється швидкістю катодної реакції, а саме, відновленням кисню.

З практичного погляду важливою є густина струму корозії (i_{corr}) і, згідно з рівняннями,

$$V_{\text{corr}} = \frac{A}{zF} i_{\text{corr}}, \qquad \upsilon_{\text{corr}} = \frac{V_{\text{corr}}}{\rho},$$

де V_{corr} – масовий показник швидкості корозії, g/(m^2 · year); υ_{corr} – швидкість корозії, mm/year; A – атомна маса анодного металу, g/mol (A_{Al} = 26,98 g/mol); z – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції анодного розчинення алюмінію за реакцією $\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3e^-$ (z = 3); F – число Фарадея (96485 C/mol = =26,8 A·h/mol); ρ – густина, g/cm^2 (ρ_{Al} = 4,54 g/cm^2).

Врахувавши результати досліджень корозійної поведінки плазмоелектролітно оксидованих алюмінієвих покриттів (див. таблицю), одержаних різними методами, можна допустити, що швидкість руйнування поверхневих шарів така: детонаційного покриття без та з ПЕО шаром відповідно 3 та 5 mm/year; термовакуумно осадженого покриття – 0,2 та 0,03 mm/year.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що корозійна тривкість детонаційного покриття є вдвічі вищою, ніж сплаву МА5, проте синтезований на ньому ПЕО шар нівелює цей ефект. Це зумовлено проростанням ПЕО шару крізь напилене покриття до основи та наскрізними порами у ньому, що з часом спричинить відшарування такого комбінованого покриття. Протилежну електрохімічну картину можна спостерігати на поверхні термовакуумного напиленого покриття без і з ПЕО шаром. Тут струми корозії менші в 25 разів і на 2 порядки відповідно. Така суттєва різниця в корозійній тривкості алюмінієвих покриттів зумовлена їх поруватістю та дефектами структури через особливості технологічного процесу.

1. *Лукомский Ю. Я., Горшков В. К.* Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. – Л.: Химия, 1985. – 184 с.
2. *Гурянов Г. В.* Электроосаждение износостойких композиций. – Кишинев: Штиинца, 1985. – 239 с.
3. *Локтев Д., Ямашкин Е.* Методы и оборудование для нанесения износостойких покрытий // Наноиндустрия. Промышленные нанотехнологии. – 2007. – № 4. – С. 18–24.
4. *Риссел Х., Руге И.* Ионная имплантация / Пер.: В. Климов, В. Пальянов. – М.: Наука, 1983. – 362 с.
5. *Corrosion* electrochemical behavior of 7075 aluminum alloy laser-modified with sic carbides in neutral aqueous solution / H. V. Pokhmurska, M. M. Student, H. H. Veselivska, V. M. Gvozdetskii, V. M. Yuskiv // Materials Science. – 2021. – **56**, № 5. – P. 622–628.
6. *Електродугові* відновні та захисні покриття / В. І. Похмурський, М. М. Студент, В. М. Довгуник, Г. В. Похмурська, І. Й. Сидорак. – Львів: Фіз.-мех. ін-т ім. Г. В. Карпенка НАН України, 2005. – 190 с.
7. *Methods* for increasing the corrosion resistance of coatings deposited under a flux layer from high-chromium powder wires / Y. M. Kuskov, V. A. Zhdanov, I. O. Ryabtsev, M. M. Student, H. H. Veselivska // Materials Science. – 2020. – **55**, № 5. – P. 710–715.
8. *Берг А. И., Гиливер И. М.* Антикоррозионная защита металла методом металлизации распылением. – М.: ЦБНТН, 1973. – 214 с.
9. *Corrosion* resistance of VC–FeCr and VC–FeCrCo coatings obtained by supersonic gas-flame spraying / M. M. Student, H. V. Pokhmurs'ka, K. R. Zadorozhna, V. M. Hvozdets'kyi, Y. Y. Sirak // Materials Science. – 2019. – **54**, № 4. – P. 535–541.
10. *Нанесення* покриття: Навч. пос. / В. М. Корж, В. Д. Кузнєцов, Ю. С. Борисов, К. А. Ющенко. – К.: Арістей, 2005. – 204 с.
11. *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.
12. *Богоявленська О. В., Ведь М. В., Ярошок Т. П.* Функціональні покриви на алюмінії та його сплавах // Вісник НТУ "ХПІ". – 2005. – № 15. – С. 43–46.
13. *Porosity* segmentation and analysis of oxide ceramic coatings of D16T alloy / I. Ivasenko, V. Posuvailo, H. Veselivska, V. Vynar // Int. Sci. and Techn. Conf. on Computer Sci. and Information Techn. – 2020. – **2**. – P. 50–53. – Article number: 9321900.
14. *Wear* behavior analysis of Al_2O_3 coatings manufactured by APS and HVOF spraying processes using powder and suspension feedstocks / M. Michalak, P. Sokołowski, M. Szala, M. Walczak, L. Łatka, F.-L. Toma, S. Björklund // Coatings. – 2021. – **11**, № 8. – P. 879.
15. *Influence* of the conditions of plasma-electrolytic treatment of D16T aluminum alloy on its corrosion resistance in 3% NaCl solution / M. M. Student, H. H. Veselivska, O. S. Kalakhan, V. M. Hvozdets'kyi, Kh. R. Zadorozhna, Ya. Ya. Sirak // Materials Science. – 2021. – **56**, № 4. – P. 550–559.
16. *Plasma-electrolytic* oxidation of magnesium and its alloys: mechanism, properties and applications / G. Barati Darband, M. Aliofkhazraei, P. Hamghalam, and N. Valizade // J. of Magnesium and Alloys. – 2017. – № 5. – P. 74–132.
17. *Атанасянц А. Г.* Анодное поведение металлов. – М.: Металлургия, 1981. – 151 с.

Одержано 24.10.2022