

**Володимир ПОСУВАЙЛО, Ірина ІВАСЕНКО,
Галина ВЕСЕЛІВСЬКА, Ярина СІРАК, Юрій КОВАЛЬ¹, Юрій ДЗЬОБА**

ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПЛАЗМОЕЛЕКТРОЛІТНОГО ПОКРИТТЯ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ СПЛАВУ Д16Т

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
Наукова 5, м. Львів, 79060. E-mail: posuvaylo@ipm.lviv.ua
¹ДП “ОС “УКРСЕПРОТРУБОІЗОЛ”
вул. Наукова 5а, м. Львів, 79060*

**Volodymyr POSUVAILO, Iryna IVASENKO,
Halyna VESELIVSKA, Yaryna SIRAK, Yuriy KOVAL¹, Yuriy DZIOBA**

INFLUENCE OF PLASMA ELECTROLYTIC COATING THICKNESS ON THE CORROSION RESISTANCE OF D16T ALLOY

*Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: posuvaylo@ipm.lviv.ua
¹SE “CB “UKRSEPROTRUBOIZOL”
5a, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine*

ABSTRACT

The effect of coating thickness on corrosion resistance and porosity of oxide-ceramic coatings on the D16T alloy was investigated. The coatings were synthesized in an alkaline solution during 10, 60 and 120 min at a current density of 10 A/dm². On the surface of the alloy were formed coatings with a thickness of ~8 ... 12 μm, ~50 ... 70 μm and ~80 ... 120 μm respectively. Corrosive durability of the coatings was investigated in the environment of weak acid rain and 3% aqueous solution NaCl. Correlation between porosity and corrosion durability of coatings is established. Oxide ceramic coatings synthesized on the D16T alloy for 60 min have the least porosity to the highest corrosion resistance.

KEY WORDS: *D16T alloys, plasma electrolyte oxidation, coatings, corrosion properties, thickness.*

ВСТУП

Алюмінієві сплави завдяки малій густині, високій питомій міцності широко застосовують в автомобіле-, приладобудуванні, авіаційній техніці. Найчастіше використовують сплави системи Al–Cu. Однак, незважаючи їх на високу питому міцність ($\sigma_b = 400 \dots 500$ МПа, $\rho = 2,7$ г/см³), застосування їх обмежується внаслідок низької корозійної тривкості, яка зумовлена наявністю у них інтерметалідних включень [1]. Для її підвищення використовують спеціальні засоби захисту від корозії. Найпоширенішими є плакування та електрохімічне анодування.

Одним із нових методів поверхневої обробки вентильних металів є плазмоелектролітне оксидування (ПЕО), яке активно застосовують для формування на їх поверхні зносо- та корозійнотривких покриттів. ПЕО полягає у формуванні високотемпературних оксидних фаз в електролітній плазмі внаслідок пробою первинної оксидної плівки, сформованої на вентильних металах під час прикладання до них катодних та анодних імпульсів напруги [2–4]. Внаслідок цього на поверхні алюмінієвих сплавів формуються оксидокерамічні покриття із високою мікротвердістю (14...20 GPa) зносо- і корозійною тривкістю.

Однак синтез оксидокерамічних покриттів є досить енергозатратним. Основні дослідження були спрямовані на вибір режимів синтезу, в основному для формування зносотривких покриттів, а вже після цього досліджували їх корозійну тривкість, не враховуючи енергозатрати на формування покриття. Оптимальна густина струму синтезу оксидокерамічних покриттів у

електролітній плазмі на основі досліджень [2] становить 20...30 A/dm². Хоча формування розрядних каналів відбувається і за густини струму 10 A/dm² та нижчих.

Метою даної роботи було дослідження впливу товщини оксидокерамічних покриттів за густини струму 10 A/dm², а відповідно і затрат електроенергії, на корозійну тривкість сплаву Д16Т у середовищах слабокислого дощу та 3%-му водному розчину NaCl.

МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ

Досліджували Д16Т (Cu – 3,8...4,5; Mg – 1,2...1,8; Fe – 0,5; Mn – 0,4... 0,8; Al – решта) з подальшим формуванням ПЕО покриттів. Синтезували оксидокерамічні покриття на установці ІМПЕЛОМ в електролітній плазмі в електроліті такого складу: 3g/l KOH + 2 g/l nNa₂O· mSiO₂, решта – дистильована вода за методикою описаною в праці [2]. Густина струму 10 A/dm², співвідношення між $I_c/I_a = 1$, час синтезу покриття № 1 – 10 min (товщина ~ 8...12 μm), № 2 – 60 min (товщина ~ 50...70 μm) та № 3 – 120 min (товщина ~ 80...120 μm). Зразки перед нанесенням покриттів шліфували до появи металічного блиску, після цього промивали в дистильованій воді та знежирювали етиловим спиртом. Після синтезу цих покриттів зразки промивали дистильованою водою та висушували.

Корозивними середовищами слугували 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) та 3%-ий водний розчин NaCl (pH = 6,4).

Корозійні процеси досліджували у потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1. Швидкість зміни потенціалу складала 1 mV/s. Поляризаційні криві використовували для визначення швидкості корозії та отримання інформації про характер корозії. Швидкість корозії визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії або за ділянками, що відповідали пасивному стану.

Для електрохімічних досліджень робочу частину поверхні зразка виокремлювали циліндричними комірками площею 2 cm².

Корозійні пошкодження поверхні на зразках після витримки в дощових розчинах, вивчали на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP із системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350. Морфологію поверхні зразків аналізували за методикою, викладеною у працях [5, 6] та апробованою в [7, 8].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Поляризація оксидокерамічних покриттів № 2 та № 3 у середовищі слабокислого дощу призводить до зсуву їх потенціалів корозії ($E_{\text{кор}}$) на 300 mV в область позитивніших значень порівняно з вихідним матеріалом (рис. 1 а). У середовищі 3%-го розчину NaCl спостерігається протилежна поведінка, проте зміщення в область негативніших потенціалів відбувається лише на 70 mV (рис. 1 б). Значення $E_{\text{кор}}$ основи та покриття № 1 перебувають в одних межах незалежно від середовища (рис. 1). Форма кривих свідчить про ідентичність процесів, що протікають на електроді у катодній області потенціалів за даних умов.

Аналіз анодних віток потенціодинамічних поляризаційних кривих (рис. 1) показує, що поступове зміщення потенціалу в анодну область від потенціалу корозії супроводжується суттєвим зростанням швидкості розчинення основи. Анодні струми насичення для покриттів № 2 та № 3 майже однакові.

Проаналізувавши результати потенціодинамічних досліджень ПЕО покриттів різної товщини, встановили, що електрохімічна корозія у слабокислому дощі протікає із незначною перевагою анодного контролю ($b_a \geq b_c$) (рис. 1 а, табл. 1), водночас у 3%-му розчині NaCl (рис. 1 б) – з катодним контролем ($b_c > b_a$), причому поступове зміщення потенціалу в анодну область значень від потенціалу корозії супроводжується досить повільним зростанням швидкості розчинення без чітко вираженої пасивної області.

Встановлено, що значення струмів корозії зразків Д16Т з ПЕО покриттями № 2 та № 3 у середовищі 3%-го NaCl на порядок менші порівняно з вихідним сплавом та покриттям № 1.

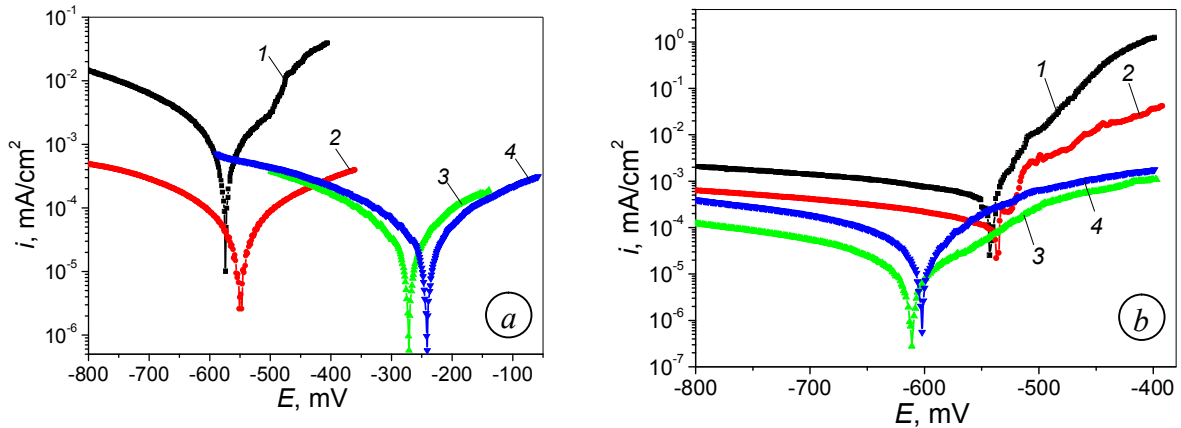


Рис. 1. Потенціодинамічні поляризаційні криві сплаву Д16 з ПЕО-покриттями різної товщини у середовищі слабокислого дощу (а) та 3%-му розчині NaCl (b): 1 – основа; 2 – покриття № 1; 3 – покриття № 2; 4 – покриття № 3.

Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves of D16 alloy with PEO-coatings of different thicknesses in the medium of weak acid rain (a) and 3% NaCl solution (b): 1 – the base without coating; 2 – coatings № 1; 3 – coatings №2; 4 – coatings № 3.

Таблиця 1. Корозійна тривкість сплаву з ПЕО покриттями в слабокисломому середовищі та 3%-му розчині NaCl
Table 1. The corrosion resistance of the alloy with PEO coatings in a weakly acid medium and 3% NaCl solution

Показники корозії	Середовище							
	Основа Д16Т	слабокислий дощ			3%-ий розчин NaCl			Основа Д16Т
		ПЕО покриття різної товщини, μm			ПЕО покриття різної товщини, μm			
		~8...12	~50...70	~80...120	~8...12	~50...70	~80...120	
E_{corr} , mV	-563	-557	-282	-253	-553	-585	-584	-601
$i_{\text{corr}} \times 10^{-5}$, mA/cm ²	7,69	4,95	4,52	3,31	54,4	19,7	1,49	5,53
b_c	0,138	0,165	0,239	0,155	0,311	0,318	0,209	0,187
b_a	0,103	0,191	0,280	0,181	0,040	0,076	0,065	0,093

Дослідження корозійної тривкості алюмінієвого сплаву Д16Т у вихідному стані та з оксидокермічними покриттями, сформованими після 10, 60 та 120 min синтезу показали, що сплави з покриттями, синтезованими протягом 60 min мають найнижчі струми корозії як в середовищі слабокислого дощу, так і в 3%-му розчині NaCl. На сплаві після 10 min синтезу формується покриття товщиною 7...12 μm , після 60 min 50...70 μm , а після 120 min товщина покриття зростає до 80...120 μm .

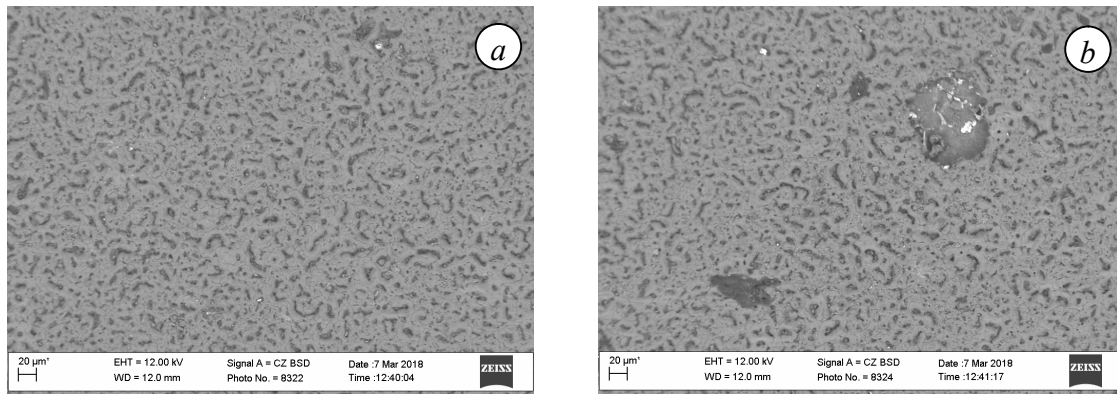


Рис. 2. Поверхня оксидокермічного покриття, синтезованого на сплаві Д16Т (№ 1) протягом 10 хв у вихідному стані (а) та після витримки у середовищі слабокислого дощу протягом 21 доби (b).

Fig. 2. The surface of the oxide ceramic coating synthesized on alloys D16T (№ 1) for 10 min. In the initial state (a) and after exposure in a medium of slightly acidic rain during 21 days (b).

За допомогою методу сегментації аналізували зображення поверхні оксидокерамічних покриттів на сплаві Д16Т, які отримали після 10 (рис. 2), 60 (рис. 3) та 120 min (рис. 4) синтезу, та розрахували параметри дефектів (табл. 2), а саме: загальну кількість дефектів N ; загальну площу дефектів S_{def} ; густину об'єктів на одиницю площі поверхні N/S_{pov} ; відношення площі дефектів до площі поверхні S_{def}/S_{pov} ; площі дефектів мінімального S_{min} ; максимального S_{max} . Зразки № 2 мають майже у 2 рази меншу кількість дефектів та їх густину проти зразків № 1 та № 3. Хоча інші параметри майже однакові.

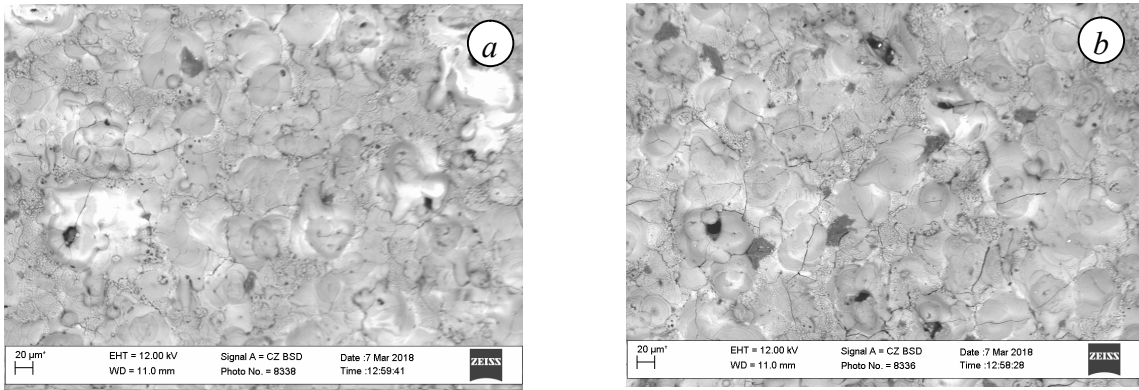


Рис. 3. Поверхня оксидокерамічного покриття, синтезованого на сплаві Д16Т (№ 2) протягом 60 хв у вихідному стані (а) та після витримки у середовищі слабокислого дощу протягом 21 доби (b).

Fig. 3. The surface of the oxide ceramic coating synthesized on alloys D16T (№2) for 60 min. In the initial state (a) and after exposure in a medium of slightly acidic rain during 21 days (b).

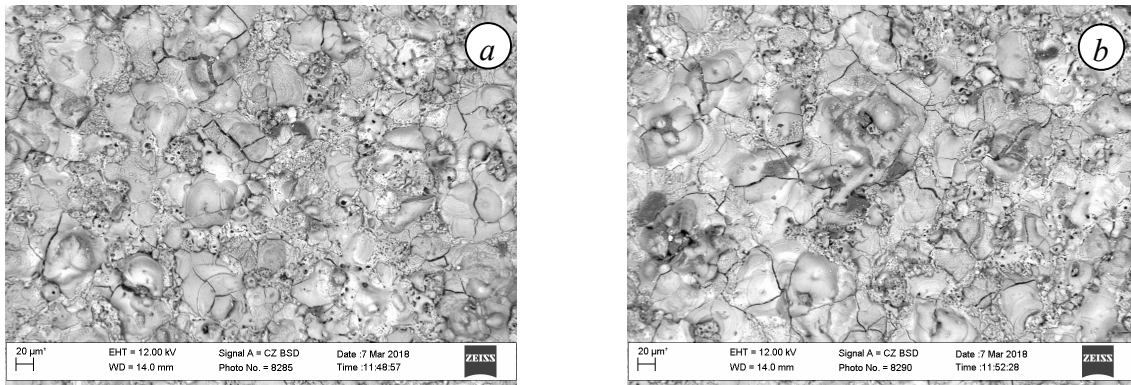


Рис. 4. Поверхня оксидокерамічного покриття, синтезованого на сплаві Д16Т (№ 3) протягом 120 хв у вихідному стані (а) та після витримки у середовищі слабокислого дощу протягом 21 доби (b).

Fig. 4. The surface of the oxide ceramic coating synthesized on alloys D16T (№3) for 120 min. In the initial state (a) and after exposure in a medium of slightly acidic rain during 21 days (b).

У першому випадку структура пор (рис. 2) суттєво відрізняється від двох останніх. Дефекти мають подовгасту форму і на дні видно білі включення – інтерметаліди (катодні включення).

Протягом перших 10 min синтезу на поверхні зразків реалізуються мікроіскрові розряди. Вони характеризуються великою кількістю, малим часом існування іскор та температурою електронів у плазмі 8000...10000 К [9]. Зростання часу синтезу до 60 min призводить до переходу мікроіскрового розряду в іскровий. Кількість розрядів зменшується порівняно з початком, так само зменшується і температура електронів плазми до 6000...8000 К, однак зростає час їх існування (рис. 3). Після 100 min. синтезу потужність розрядів істотно зростає, іскровий режим переходить у мікродуговий. Він характеризується зменшенням кількості розрядів, збільшенням їх часу існування, зростанням їх розмірів та зменшенням температури електронів плазми до 6000...5000 К. Внаслідок цього формуються пори більшого діаметру. Крім цього, на поверхні оксидокераміки формуються тріщини (рис. 4).

Таблиця 2. Параметри дефектів покриття
Table 2. Parameters of defects coating

Параметри	N	S_{def}, m^2	$N/S_{пов}, 1/m^2$	$S_{def}/S_{пов}$	S_{min}, m^2	S_{max}, m^2
№ 1 10 min	9811	5,999E-8	5,757E9	0,03521	3,086E-13	1,088E-9
№ 2 60 min	4439	7,367E-8	2,605E9	0,04323	1,235E-12	1,434E-9
№ 3 120 min	8054	6,731E-8	4,726E9	0,0395	1,235E-12	1,494E-10

Кількість дефектів покриттів добре корелює із корозійною тривкістю покриттів. Покриття № 2 має найменшу кількість дефектів і, відповідно, найвищу корозійну тривкість у середовищі слабокислого дощу та 3%-му розчині NaCl.

ВИСНОВКИ

Досліджено корозійну тривкість і розраховано параметри дефектів оксидокерамічних покриттів різної товщини, одержаних на сплаві Д16Т методом плазмоелектролітного оксидування.

Встановлено, що оксидокерамічні покриття товщиною ~ 50...70 μm мають найвищу корозійну тривкість і найменшу кількість та густину дефектів порівняно з покриттями № 1 (10 min, товщина ~ 8...12 μm) та № 3 (120 min, товщина ~ 80...120 μm). Це дозволить зменшити енергозатрати на формування корозійнотривких покриттів у два рази.

ЛІТЕРАТУРА

1. Influence of heat treatment on kinetics of senescence of the natural microcomposite of Al-CuAl₂ / V.Ye. Semenenko, A.A. Kasilov, T.A. Kovalenko. // Journal of Kharkiv University, 1991, physical series «Nuclei, Particles, Fields». – 2012, Iss. 1 (53). – P. 90–94.
2. Клапків М.Д. Визначення фізико-хімічних параметрів процесу синтезу в електролітній плазмі оксидо-керамічних покриттів на алюмінієвих сплавах. – автреф. дис. канд. техн. наук. – Львів, 1996. – 19 с.
3. Plasma electrolysis for surface engineering / A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey // Surface and Coatings Technology. – 1999. – 122. – P. 73–93.
4. Abrasive wear/corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis / X.Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang, A. Leyland, A.L. Yerokhin, A. Matthews // Surface and Coatings Technology. – 2002. – 149. – P. 245–251.
5. Івасенко І.Б. Боцян В.В., Воробель Р.А. Виділення контурів субзерен на зображеннях сталі 2,25Cr–1Mo з використанням методу водорозділу викидів // Відбір і обробка інформації. – 2012. – Вип. 36 (112). – С. 98–102.
6. Івасенко І. Б., Посувайло В. М., Клапків М. Д. Сегментація пор на зображеннях оксидокерамічних покриттів // Відбір і обробка інформації. – 2013. – Вип. 38. – С. 108–111.
7. Експрес-метод визначення дефектності поверхні оксидокерамічних покриттів / І.Б. Івасенко, В.М. Посувайло, М.Д. Клапків, В.А. Винар, С. І. Остап'юк // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2009. – 45, № 3. – С. 123–127.
8. Вплив мікроструктури на корозійні пошкодження поверхні ЕДП з дроту Al-Mn у вихідному стані та з плазмоелектролітними покриттями / І.Б. Івасенко, В.М. Посувайло, М.М. Студент, Г.Г. Веселівська та ін. // Міжвузівський збірник "Наукові нотатки". – Луцьк, 2016. – Вип. № 54. – С. 141–145.
9. Клапків М.Д., Никифорчин Г.М., Посувайло В.М. Спектральний аналіз електролітної плазми в умовах синтезу оксиду алюмінію // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1994. – № 3. – С. 70–81.