

**Олена СЕВИДОВА, Ірина СТЕПАНОВА, Лариса ПУПАНЬ, Юрій ГУЦАЛЕНКО,
Катерина КАМЧАТНА-СТЕПАНОВА**

**ВПЛИВ ПЛАЗМОЕЛЕКТРОЛІТНИХ ПОКРИВІВ НА КОРОЗІЙНО-
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ У
ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ ПРОЦЕСІВ ШЛІФУВАННЯ**

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
вул. Кирпичова, 2, м. Харків 61002, Україна. E-mail: istepa0307@gmail.com*

**Elena SEVIDOVA, Irina STEPANOVA, Larisa PUPAN, Yuriy GUTSALENKO,
Kateryna KAMCHATNA-STEPANOVA**

**INFLUENCE OF PLASMA ELECTROLYTIC COATINGS ON
ELECTROCHEMICAL CORROSION PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS IN
TECHNOLOGICAL ENVIRONMENT OF GRINDING PROCESSES**

*National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
2 Kyrpychova St., Kharkov-61002, Ukraine. E-mail: istepa0307@gmail.com*

ABSTRACT

The corrosion protection properties of the plasma electrolytic oxidation coatings (PEO coatings) formed by the galvanostatic method in alkali-silicate electrolytes on aluminum alloys D16T and AK6 were investigated. The corrosion activity was evaluated by electrochemical method in model media – 5% sodium nitrate solution (NaNO_3) and 1.5% sodium carbonate solution (Na_2CO_3), and sodium triphosphate (Na_3PO_4).

It was established that PEO coatings with a thickness of 30...45 micrometers in 2...10 times reduce the electrochemical corrosion activity of both aluminum alloys in all the technological environments. The effectiveness of the substrate (base) protection depends on the grade of the structural alloy, the aggressiveness of the corrosion solution, and the composition of the electrolyte in which the coatings were formed. The best performance of the protective properties was obtained when forming the layers in a liquid glass solution with a concentration of 12 g/l.

KEY WORDS: plasma electrolytic coatings, electrochemical corrosion activity, corrosive environment.

ВСТУП

Покриви, що формують методом плазмоелектролітного оксидування (ПЕО), на сьогодні досить широко впроваджені в практику виробництва завдяки наявності у них комплексу унікальних властивостей – високих значень зносостійкості, корозійної стійкості та теплостійкості, а також каталітичної активності та діелектричної міцності [1, 2].

Водночас із тим, функціональні можливості ПЕО-покривів далеко не вичерпані і можуть бути розширені як за рахунок подальшого удосконалення самих методів ПЕО, так і визначенням нових об'єктів для раціонального використання тих чи інших властивостей ПЕО-шарів. Зокрема, в роботах [3, 4] показано, що такі покриви, нанесені на поверхню посадкових отворів алмазних кругів, успішно виконують електроізоляційну функцію в процесах електрофізикохімічного шліфування.

З огляду умов експлуатації шліфувальних кругів можна очікувати позитивний ефект від прояву ще однієї характеристики покривів, а саме, корозійно-захисних властивостей.

За технологічними умовами процесів механічної обробки металевих виробів (точіння, свердління, шліфування) в робочу зону зазвичай подають мастильно-охолоджувальну рідину (МОР) або електроліт – у випадку реалізації процесу алмазно-електролітичного шліфування (АЕШ).

В якості сучасних МОР використовують як багатокомпонентні водні композиції, що містять оливи, емульгатори, спирти, гліколи [5], так і однокомпонентні на основі кальцинованої соди, господарчого мила, тринатрійфосфату та інші. Зазвичай вихідні свіжоприготовані розчини МОР мають слабколужне середовище і є безпечними для сталевих інструментів та верстатів. Подальша експлуатація та зміна складу МОР з часом (розбавлення, поява інших хімічних сполук) призводить до росту його корозійної активності. Для запобігання або зменшення корозійних процесів в розчині МОР вводять антикорозійні присадки – інгібітори.

Актуальність захисту від корозійної активності МОР збільшується щодо корпусів шліфувальних кругів, які виготовлені з алюмінієвих сплавів і, на відміну від сталевих матеріалів, менш стійкі в лужних середовищах. Вірогідність перебігу корозії значно зростає в умовах, коли розчин подається в робочу зону під тиском, розігрівається до певної температури та відбивається від стінок захисного кожуха і разом з твердими частинками зносу з певною ударною силою падає на периферійну поверхню круга.

Аналогічно відбувається контакт розчинів електролітів з поверхнею корпусу круга в деяких схемах алмазно-електролітичного шліфування. І хоча розчини для АЕШ найчастіше базуються на основі нітратів лужних металів з нейтральним середовищем, вони лише спочатку є безпечними для алюмінієвих сплавів, але з часом їх корозивність може збільшуватись у зв'язку з дією комплексу чинників, що наведені вище.

Мета роботи – оцінити вплив плазмоелектролітних покривів на корозійно-електрохімічну активність алюмінієвих сплавів у технологічних середовищах процесів шліфування.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження проводили на зразках сплавів Д16Т (Cu – 3,8...4,5; Mg – 1,2...1,8; Mn – 0,3...0,9; Fe – 0,3; Si – 0,2; Al – решта) і АК6 (Si – 0,7...1,2; Cu – 1,8...2,6; Mn – 0,4...0,8; Fe – 0,7; Zn – 0,3; Al – решта), які зазвичай використовують для виготовлення корпусів шліфувальних кругів. ПЕО–покриви формували гальваностатичним методом в 3-х розчинах електролітів лужно-силікатної групи: I – 12 g/l PC (PC – технічний розчин натрієвого рідкого скла з густиною 1,4 g/l); II – 2 g/l КОН + 12 g/l PC; III – 12 g/l КОН + 6 g/l PC (надалі вони позначені як 0:12; 2:12 і 1:6 відповідно). Густина анодного струму складала 5 і 15 A/dm². Тривалість електролізу визначали, керуючись принципом перебігу однакової кількості електрики, яка складала 40 і 13,3 min відповідно. Товщина сформованих покривів в залежності від марки сплаву, складу електроліту знаходилась в межах 30...45 μm [3, 4].

В якості корозивних середовищ використовували модельні розчини технологічних рідин: 5%-ий натрію нітрат (NaNO₃, pH = 6,5) і 1,5%-і розчини натрію трифосфату (Na₃PO₄, pH = 11,2) і натрію карбонату (Na₂CO₃, pH = 8,6).

Оцінку корозійно-захисних властивостей проводили електрохімічним методом – шляхом порівняння значень потенціалів корозії E_{cor} та аналізу характеристик анодних поляризаційних кривих (АПК). Швидкість змін потенціалу складала 1mV/s, електрод порівняння – хлорид срібний.

Додатково на зразках з підкладки Д16Т за методикою контактного виділення міді оцінювали наскрізну пористість покривів. Візуальне дослідження поверхні проводили за допомогою мікроскопа *USB Supereyes B008*.

Поверхню вихідних (без покривів) зразків сплавів для досліджень готували за двома схемами. За однією схемою зразки промивали дистильованою водою та висушували, за іншою – попередньо обробляли шліфувальним папером, промивали і висушували. Зразки з покривами тільки промивали і висушували.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз значень потенціалів корозії (див. табл. 1) дозволяє зробити висновок, що в розчині електроліту NaNO₃ сплав АК6 потенційно більш активний, ніж сплав Д16Т. Про це свідчать від'ємніші значення потенціалів E_{cor} , як самого вихідного матеріалу, так і зразків з покривами на його основі.

Спільною тенденцією поведінки поверхні обох сплавів є їх схильність до пасивування після попередньої механічної обробки, яка проявляється позитивним зсувом потенціалів E_{cor} .

Слід зазначити, що на сплаві Д16Т це явище перебігає ефективніше – за 30 min витримки значення E_{cor} на ньому ушляхетнилось на 340 mV, а на АК6 – тільки на 150 mV.

Таблиця 1. Значення потенціалів корозії E_{cor} зразків з ПЕО-покривами в 5%-ому розчині NaNO_3
 Table 1. Values of the corrosion potentials E_{cor} of the samples with PEO coatings in 5% NaNO_3 solution

Електроліт для формування	Густина струму, A/dm^2	Значення потенціалу E_{cor} , V			
		АК6		Д16Т	
		Початкове	Через 30 min	Початкове	Через 30 min
Без покриву		-0,52	-0,50	-0,35	-0,36
	Механічне зачищення	-0,68	-0,53	-0,63	-0,29
0:12	5	-0,41	-0,30	-0,27	-0,29
	15	-0,41	-0,34	-0,38	-0,28
2:12	5	-0,50	-0,47	-0,49	-0,45
	15	-0,53	-0,51	-0,42	-0,33
1:6	5	-0,43	-0,35	-0,41	-0,29
	15	-0,43	-0,41	-0,43	-0,32

Для більшості зразків з ПЕО-покривами на обох сплавах впродовж витримки теж зберігалась тенденція зсуву значень E_{cor} в позитивну область з різним ступенем їх ушляхетнення (від 20 до 120 mV). Швидше за все, це теж може бути пов'язане з пасивуванням матеріалу основи в наскрізних порах покривів та ускладненням перебігу анодних реакцій.

На зразках із покривами на основі АК6 спостерігалась ще одна особливість – однозначна якісна залежність між усталеним значенням E_{cor} та густиною формувального струму. Зокрема, більшому значенню густини відповідав від'ємніший потенціал корозії. Враховуючи, що інтегральне значення E_{cor} зразка з діелектричними покривами, якими є ПЕО-шари, залежить від площі наскрізних пор, можна припустити, що зростання густини від 5 до 15 A/dm^2 сприяє збільшенню пористості покривів за умов приблизно однакової їх товщини.

Анодні поляризаційні залежності (рис.1) підтверджують висновки щодо підвищеної корозійної активності сплаву АК6 порівняно з Д16Т в нейтральному розчині NaNO_3 . Активація анодних процесів на обох вихідних сплавах починається безпосередньо від усталених значень потенціалів корозії, але на АК6 показник поляризованості ($\Delta E/\Delta j$) майже вдвічі менший, а характерне пасивування поверхні з точками перегину кривих в дослідженому діапазоні потенціалів не спостерігається.

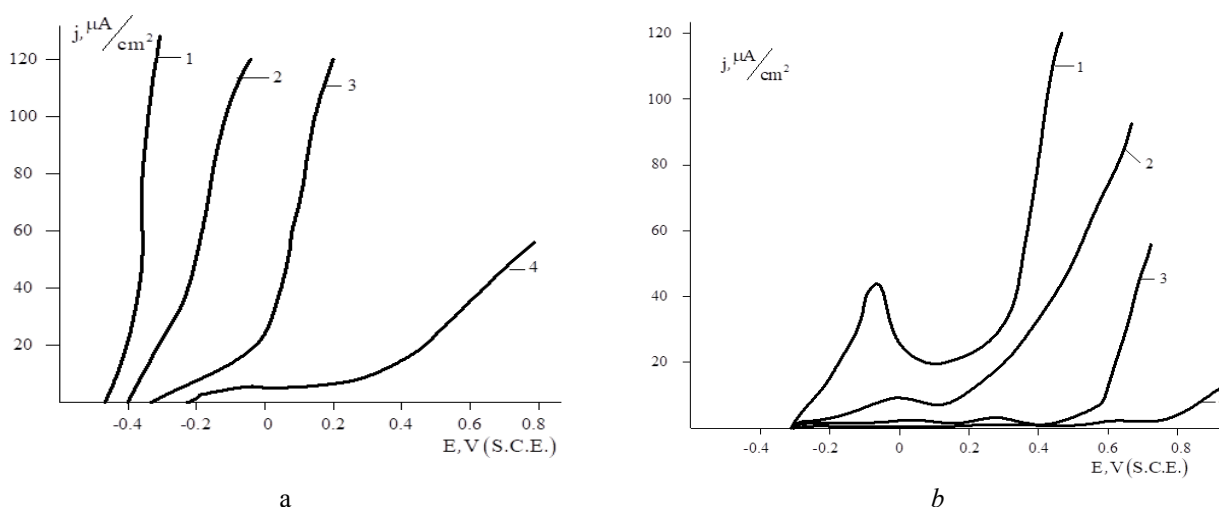


Рис. 1. Анодні поляризаційні криві в 5%-ому розчині NaNO_3 на сплавах АК6 (а) і Д16Т (б) з ПЕО-покривами, сформованими в електролітах: 1 – без покриву; 2 – 2 g/l KOH+12 g/l P.C.; 3 – 1 g/l KOH + 6 g/l P.C.; 4 – 12 g/l P.C.

Fig. 1. Anode polarization curves in 5% NaNO_3 solution on АК6 (a) and Д16Т (b) alloys with PEO coatings formed in electrolytes: 1 – without coating; 2 – 2 g/l KOH + 12 g/l LG; 3 – 1 g/l KOH + 6 g/l LG; 4 – 12 g/l LG.

Формування ПЕО-покривів на поверхні сплавів призводить до суттєвого зменшення анодних струмів (рис. 1, криві 2, 3, 4). Оскільки покриви є електрохімічно інертними, за поляризаційними залежностями можна якісно оцінювати загальну поверхню наскрізних пор. Очевидно, що найменшою наскрізною пористістю характеризуються ПЕО-шари, сформовані в розчині 0:12 (рис. 1, крива 4), найбільшою – сформовані в розчинах 2:12. Відповідно, якщо порівнювати корозійно-захисний ефект від покривів за струмами ділянок кривих, що відповідають пасивному стану, (рис. 1, *b*), то максимальне значення (приблизно в 10 разів) спостерігалось у покриві з електроліту 0:12, а мінімальне (приблизно в 2 рази) – з електроліту 2:12.

Наведені міркування корелюють з висновками щодо визначення наскрізної пористості хімічними методами. Аналіз результатів мікроскопічного дослідження поверхні ізоляційних покривів на сплаві Д16Т, сформованих в гальваностатичному режимі в різних електролітах за однаковою густиною струму – 5 A/dm^2 (рис. 2), дозволив зробити відповідні узагальнення. Зокрема, можна стверджувати, що найменшою регулярною відкритою і наскрізною пористістю характеризуються ПЕО-покриви, сформовані в розчині 0:12 (рис. 2, *a*). Осади контактної міді в них (за збільшенням 45) спостерігались тільки в кратерних дефектах, розміром $14...27 \mu\text{m}$, які, ймовірно, утворюються під час переходу мікродугового розряду в дуговий.

За ідентичного збільшення на покривах, сформованих в розчині 2:12, фіксується велика кількість системних відкритих пор розміром $2...4 \mu\text{m}$ і включень міді $1...2 \mu\text{m}$ (рис. 2, *b*). Порівняно з поверхнею покривів із розчину 0:12 осади міді на ній розташовані більш рівномірно

Відносно меншою (за кількістю і лінійним розміром) відкритою пористістю характеризуються оксидні шари, сформовані в розчині 1:6 (рис. 2, *c*). Включення міді, відповідно, теж менші приблизно $\sim 1 \mu\text{m}$.

Загалом, якщо оцінювати якість поверхні за кількістю осередків міді та їх розмірами, можна зробити висновок, що наскрізна пористість зростає в покривах за умов формування в ряду розчинів: $0:12 < 1:6 < 2:12$.

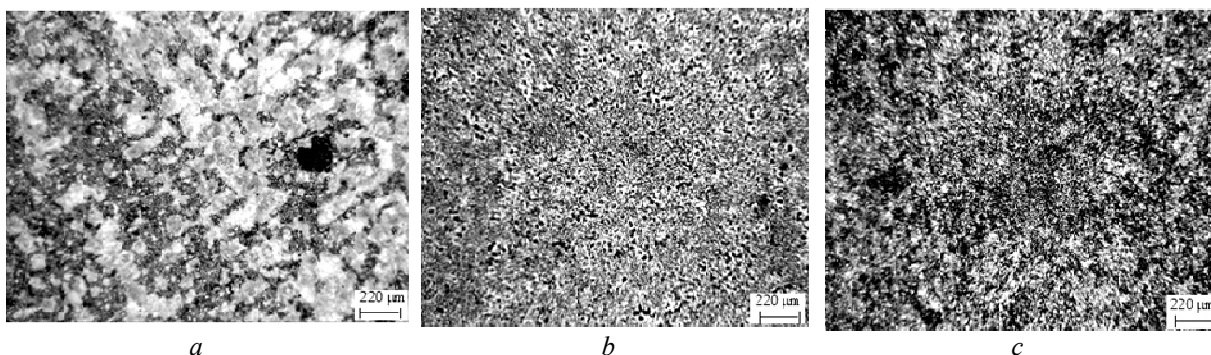


Рис. 2. Стан поверхні зразків з ПЕО-покривами на сплаві Д16Т, сформованими за $j=5 \text{ A/dm}^2$ в різних електролітах, після проведення наскрізної пористості: *a* – 12 g/l P.C.;

b – 2 g/l KOH+12 g/l P.C.; *c* – 1 g/l KOH + 6 g/l P.C.

Fig. 2. Surface condition of specimens with PEO coatings on D16T alloy formed at $j = 5 \text{ A/dm}^2$ in different electrolytes, after through porosity: *a* – 12 g/l LG; *b* – 2 g/l KOH + 12 g / 1 LG; *c* – 1 g/l KOH + 6 g/l LG.

Враховуючи висновок щодо меншої стійкості сплаву АК6 в електроліті NaNO_3 , корозійно-електрохімічні дослідження у розчинах МОР проводили за спрощеною схемою. Зокрема, АПК в слабколужному середовищі Na_2CO_3 знімали на зразках із АК6, а в більш лужному середовищі Na_3PO_4 – на зразках із основою Д16Т.

Аналіз АПК (рис. 3) дозволяє зробити висновки, що у відносно агресивному до амфотерного алюмінію лужному середовищі Na_3PO_4 захисний ефект ПЕО-покривів до підкладки Д16Т зберігається з тим же пріоритетом, що й у розчині NaNO_3 : $0:12 > 1:6 > 2:12$.

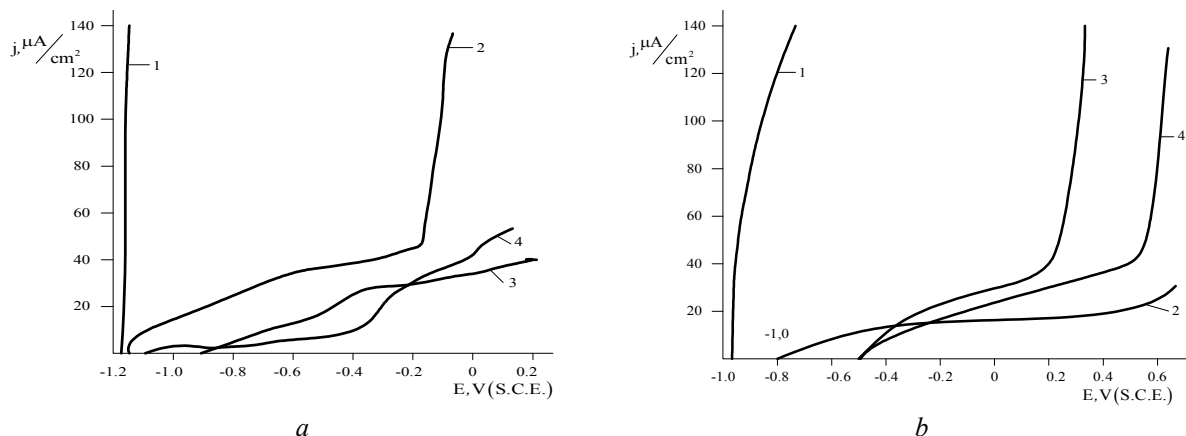


Рис. 3. Анодні поляризаційні криві в 1,5%-ому розчині Na_3PO_4 (a) та 1,5%-ому розчині Na_2CO_3 (b) на сплавах Д16Т (a) і АК6 (b) з ПЕО-покривами, сформованими в електролітах: 1 – без покриву; 2 – 2 g/l KOH+12 g/l P.C.; 3 – 1 g/l KOH + 6 g/l P.C.; 4 – 12 g/l P.C.

Fig. 3. Anode polarization curves in 1.5% Na_3PO_4 solution (a) and 1.5% Na_2CO_3 solution (b) on alloys D16T (a) and AK6 (b) with PEO coatings formed in electrolytes: 1 – without coating; 2 – 2 g/l KOH + 12 g/l LG; 3 – 1 g/l KOH + 6 g/l LG; 4 – 12 g/l LG.

Менш виразно цей ряд спостерігається в розчині Na_2CO_3 на зразках із сплаву АК6, хоча у початковий період, за умов зсуву потенціалу від E_{cor} приблизно на 400 mV, порядок захисту аналогічний. Подальше порушення порядку розміщення кривих може бути пов'язане з утворенням нерозчинних продуктів анодної реакції (корозії) і закриттям ними пор. Загалом ефективність захисту обох алюмінієвих сплавів в лужних середовищах МОР із ПЕО-покривами дещо вища, ніж в нейтральному розчині NaNO_3 .

ВИСНОВКИ

Встановлено, що плазмоелектролітні покриття товщиною 30...45 μm , сформовані гальваностатичним методом у лужно-силікатних електролітах на сплавах Д16Т і АК6, в 2...10 разів знижують їх корозійно-електрохімічну активність в усіх технологічних середовищах. Ефективність захисту основи залежить від марки конструкційного сплаву, агресивності корозивного розчину та складу електроліту, в якому формували покриття.

Найкращими захисними властивостями на обох сплавах в усіх розглянутих технологічних середовищах характеризуються покриття, сформовані в електроліті 0:12. Найнижчі показники захисту i , відповідно, найбільша наскрізна пористість зафіксовані для покриттів, сформованих в електроліті 2:12. У лужних середовищах МОР ефективність захисту алюмінієвих сплавів вища, ніж у нейтральному розчині NaNO_3 .

Результати досліджень дають підставу вважати, що ПЕО-покривають можуть бути ефективно застосовані для корозійного захисту алюмінієвих корпусів шліфувальних кругів у технологічних середовищах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Коррозионная стойкость сплава Д16 с оксидно-керамическими покрытиями, полученные методом микродугового оксидирования в силикатных электролитах / В. В. Хохлов, П. М. Жаринов, А. Г. Ракоч и др. // Коррозия: материалы и защита. – 2007. – №4. – С. 23-27.
2. Deng. H. Corrosion resistance in simulated DMFC environment of plasma coating prepared on aluminium alloy / H. Deng, Z. Ma, X. Zhang, Y. Zhang, L. Xiaowei // Surface and Coating Technology. – 2015. – Vol. 269. – P. 108 – 113
3. Yu. Gutsalenko, E. Sevidova, I. Stepanova. Evaluation of technological capability to form dielectric on AK6 alloy, using a method of microarc oxidation // Surface engineering and applied electrochemistry. – 2019. – Vol. 55, Issue 5. – P. 602 - 606.
4. Гуцаленко Ю.Г., Севидова О.К., Степанова І.І. Вплив режимів плазмоелектролітного оксидування на діелектричні властивості покриттів на сплаві Д16Т // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2019. – Т. 55, № 1. – С. 66 – 72.
5. Вплив екологічно безпечних інгібіторів на корозійну активність мастильно-охолоджувальної рідини / З.В. Слободян, З.М. Ільницький, Л.А. Маглатюк, Р.Б. Купович, І.В. Семенюк // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2018. – №4. – С. 48 - 51.