Михайло СТУДЕНТ, Володимир ПОСУВАЙЛО,
Галина ВЕСЕЛІВСЬКА, Ярина СІРАК, Юрій ДЗЬОБА

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ СПЛАВУ Д16Т У ВИХІДНОМУ СТАНІ, ЗА РІЗНОЇ ТЕРМООБРОБКИ ТА З ОКСИДОКЕРАМІЧНИМИ ПОКРИТТЯМИ

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: posuvaylo@ipm.lviv.ua

Mykhaylo STUDENT, Volodymyr POSUVAILO,
Halyna VESELIVSKA, Yaryna SIRAK, Yuriy DZIOBA

CORROSION RESISTANCE OF THE ALLOY D16T IN INITIAL STATE, AFTER DIFFERENT HEAT TREATMENT AND WITH OXIDE-CERAMIC COATINGS

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: posuvaylo@ipm.lviv.ua

ABSTRACT

The influence of annealing temperature on the properties of the alloy D16T with plasma electrolytic coatings (PEO) has been investigated. The dependencies between the change in the size of structural components D16T and corrosion resistance of the alloy with the PEO coatings in the environment of synthetic weak acid rain (pH 4.5) has been established. The annealing at 400°C temperature and especially 500°C that leads to a substantial increase corrosion currents and saturation compared to the starting material and annealing at temperatures of 200 °C was shown. This is due to the release and increase in the base metal phase θ-$CuAl_2$ which act as the cathode and impurities lead to increased pore size in the oxide-ceramic coating. The alloy D16T without oxide-ceramic coating has much higher corrosion currents than with PEO layers.

KEY WORDS: *D16 alloys, plasma electrolyte oxidation, ceramic coatings, corrosion properties, intermetallic inclusions.*

ВСТУП

Високоміцний алюмінієві сплав Д16 завдяки високій питомій міцності, малій густині широко застосовуються в автомобілебудуванні, приладобудуванні, авіаційній техніці. Однак, не зважаючи на високу питому міцність сплаву ($\sigma_в$ = 400…500 МПа, ρ = 2,7 г/см^3), його застосування обмежується низькою корозійною тривкістю. Для її підвищення використовують спеціальні засоби захисту від корозії, найбільш поширені серед яких є плакування та електрохімічне анодування.

В останні роки активно розвивається новий спосіб поверхневої обробки вентильних металів – плазмоелектролітне оксидування. Він полягає у формуванні високотемпературних оксидних фаз в електролітній плазмі внаслідок пробою первинної оксидної плівки, сформованої на вентильних металах при прикладанні до них катодних і анодних імпульсів напруги [1–3]. Внаслідок цього на поверхні алюмінієвих сплавів формуються оксидокерамічні покриття з високою мікротвердістю (14…20 ГПа) зносо- та корозійною тривкістю.

Алюмінієві сплави і, зокрема Д16Т, часто піддають різним видам термообробки для зміни властивостей і структури. Однією з них є відпал за різних температур. Оскільки вплив температури відпалу на властивості сплавів з плазмо ПЕО покриттями є вивчений недостатньо, метою даної роботи було встановлення залежності між зміною розмірів структурних складових сплаву Д16Т та корозійною тривкістю цього сплаву з ПЕО покриттями у середовищі синтетичного слабокислого дощу (pH 4,5).

МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ

Досліджували Д16Т (Cu – 3,8…4,5; Mg – 1,2...1,8; Mn – 0,4... 0,8; Al – решта) і у вихідному стані, і після відпалу за температур 200, 400, 500 та 550 °С з подальшим формуванням

ПЕО покриттів. Синтез оксидокерамічних покриттів здійснювали на установці ІМПЕЛОМ в електролітній плазмі в електроліті складу 3 г/л КОН + 2 г/л $nNa_2O\cdot mSiO_2$ решта – дистильована вода за методикою, описаною в [4]. Густина струму 20 А/дм^2, співвідношення між I_c/I_a=1, час синтезу – 50 хв. Зразки перед нанесенням покриттів шліфували до появи металічного блиску, після цього промивали у дистильованій воді та знежирювали етиловим спиртом. Після синтезу оксидокерамічних покриттів зразки промивали дистильованою водою та висушували.

Корозивним середовищем слугував слабокислий дощ з pH 4,5.

Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі з використанням вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Електрод порівняння – хлорид-срібний типу ЭВЛ-1М1. Швидкість зміни потенціалу складала 2 мВ/с. Поляризаційні криві використовували для визначення швидкості корозії та отримання інформації про характер корозійного процесу. Швидкість корозії визначали екстраполяцією лінійних ділянок поляризаційних кривих на потенціал корозії або за ділянками, що відповідали пасивному стану.

Для електрохімічних досліджень торцеву частину поверхні циліндричного зразка площею 2 см^2 виокремлювали нанесенням ізоляційного водостійкого лакового покриття.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Потенціодинамічні дослідження сплаву Д16Т з ПЕО покриттями і у вихідному стані, і після відпалу за температур 200, 400, 500 та 550 °С проведено у середовищі синтетичного слабокислого дощу за температури 20 °С (рис. 1).

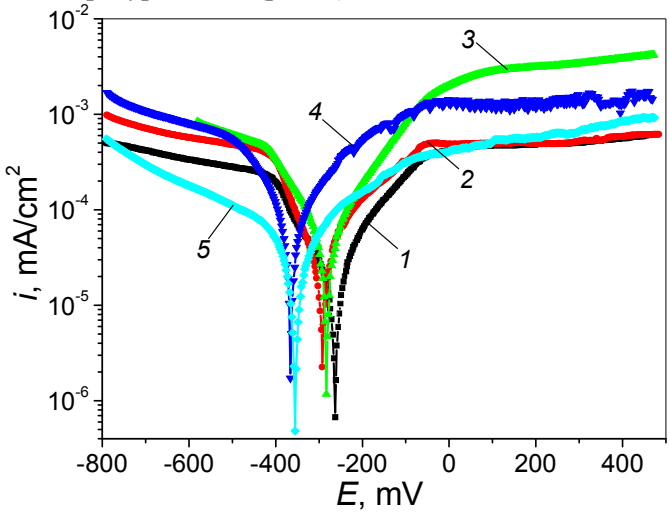

Рис. 1. Поляризаційні криві відпаленого за різних температур сплаву Д16 з ПЕО-покриттями у середовищі синтетичного слабокислого дощу: *1* – без відпалу; *2* – відпалене при 200 °С; *3* – відпалене при 400 °С; *4* – відпалене при 500 °С; *5* – відпалене при 550 °С.

Fig. 1. The electrochemical behavior of the annealed alloy at different temperatures D16 with PEO-coated in a synthetic environment slightly acidic rain: *1* – without annealing; *2* – annealed at 200°C; *3* – annealed at 400°C; *4* – annealed at 500°C; *5* – annealed at 550°C.

Нанесення оксидокерамічних покриттів призводить до зсуву потенціалів корозії на 800…1000 мВ у позитивну область порівняно з вихідним матеріалом для всіх зразків. Характер поляризаційних кривих свідчить про ідентичність процесів, що проходять на електроді у катодній області потенціалів за даних умов.

Аналіз анодних віток поляризаційних кривих у середовищі синтетичного слабокислого дощу (рис. 1) показує, що поступове зміщення потенціалу в анодну область від потенціалу корозії супроводжується суттєвим зростанням швидкості розчинення і через 100…150 мВ стабілізацією потенціалу. Анодні струми насичення для вихідного та відпалених зразків за 200 і 550°С майже однакові. Температури відпалу 500 °С та, особливо, 400 °С призводять до істотного зростання струмів корозії.

Проаналізувавши результати потенціодинамічних досліжень ПЕО покриття без відпалу та з відпалом 200 °С (рис. 1, криві *1, 2*), можна стверджувати, що процес електрохімічної коро-

зії протікає з незначною перевагою анодного контролю (ba ≥ bк). Після відпалу 400 та 500 °С (рис. 1, криві *3, 4*) – за змішаним катодно-анодним контролем (bк ≈ ba). Після відпалу при 550°С корозійний процес протікає за катодним контролем (bк > ba) (рис. 1, крива *5*), причому поступове зміщення потенціалу в анодну область від потенціалу корозії супроводжується досить повільним зростанням швидкості розчинення без присутності чітко вираженої області пасивності.

На рис. 2 у вигляді гістограми підсумовано результати корозійно-електрохімічних досліджень ПЕО-покриття на сплаві Д16Т за різної температури їх відпалу.

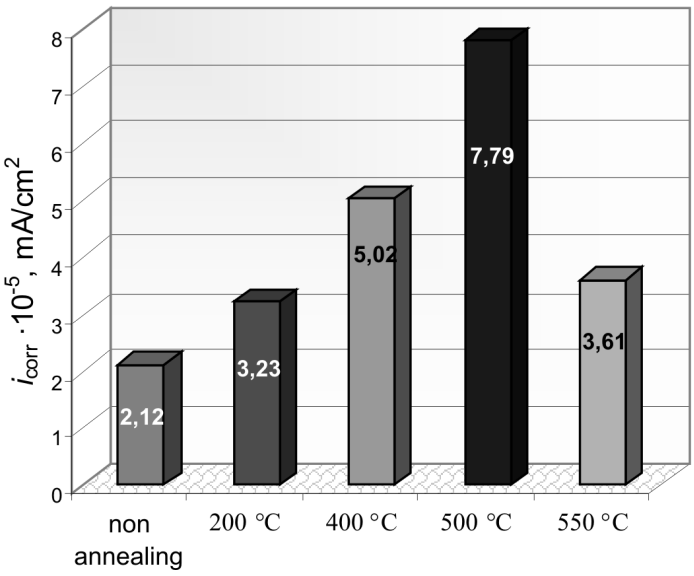

Рис. 2. Гістограма корозійної тривкості ПЕО-покриття у середовищі синтетичного кислого дощу, сформованого на сплаві Д16 після різних температур його відпалу.

Fig. 2. Histogram corrosion resistance PEO-coating in synthetic acid rain environment formed on the D16 alloy after annealing at different temperatures.

Встановлено, що значення струмів корозії зразків Д16Т з ПЕО покриттями на порядок менші проти вихідного сплаву. Оксидні покриття, сформовані на алюмінієвих сплавах методом ПЕО, є електрохімічно інертні [5]. У цьому випадку корозійному руйнуванню, внаслідок проникнення агресивного середовища через наскрізні пори оксидного покриття, піддається металева основа, тобто поверхня Д16Т. Зниження швидкості корозії таких систем зумовлено тим фактом, що загальна поруватість сформованих у плазмо-електролітичному режимі оксидів не перевищує 5 % і діаметр пор має малий розмір [6–8], що призводить до їх закриття продуктами корозії та зменшення доступу корозивного середовища до основного металу. Термічна обробка сплаву Д16Т (гартування + відпал за різних температур) визначає його структуру, від якої залежать не лише механічні властивості, але й фазовий склад, що активно впливає на корозійну тривкість.

Відомо, що для забезпечення максимальної міцності алюмінієві сплави, леговані міддю, гартують та проводять штучне або природне старіння, внаслідок якого крупні частинки $CuAl_2$ розчиняються, і сплав отримує однофазну структуру α-твердого розчину з концентрацією Cu в околі 4 %. Внаслідок швидкого гартування виділення інтерметалідів не встигає проходити і таким методом отримують пересичений твердий розчин міді в алюмінії. На етапі старіння, який відбувається за підвищених чи звичайних температур, в об'ємах пересиченого розчину міді формуються зони Гіньє-Престона, в яких концентрація Cu має проміжне значення між пересиченим розчином та інтерметалідом – $CuAl_2$. За гартування та відпалу сплаву Д16 при 200° С внаслідок дифузії у твердому розчині починають збільшуватись зони Гіньє-Престона внаслідок зростання концентрації міді та виділятись проміжна θ′-$CuAl_2$ фаза [9], яка за складом відповідає фазі θ-$CuAl_2$, однак має свою власну структуру.

Гартування та відпал за температури 400° С призводять вже до формування θ-$CuAl_2$, а збільшення температури відпалу до 500° С сприяє зростанню розмірів цих інтерметалідів. Підвищення температури відпалу до 550° С сприяє розчиненню θ-фази.

Відомо, що в ПЕО-шарі відбувається розчинення легуючих елементів підкладки і проникнення в нього хімічних елементів електроліту. В початкові моменти синтезу в ПЕО-шарі розчиняється мідь, оскільки її оксиди є напівпровідниками на відміну від оксиду алюмінію.

Аналізуючи результати випробувань (рис. 1, 2), слід зазначити, що структура сплавів має велике значення для оцінки їх корозійної тривкості. Так, сплави в загартованому і природно зістареному стані (без відпалу) не схильні до міжкристалітної корозії (МКК), оскільки така структура складається з зерен α-твердого розчину і частинок нерозчинних фаз, при цьому основні зміцнюючі фази переходять у твердий розчин. У результаті утвориться однорідна структура, а відповідно, зерна твердих розчинів мають близькі електродні потенціали, тому струми корозії мають низькі значення.

Зростання температури відпалу (200…500 °С) спричиняє неоднорідність (гетерогенність) структури за рахунок виділення та зростання розмірів інтерметалідних включень у сплаві. На його поверхні за наявності електроліту θ′-$CuAl_2$ та θ-$CuAl_2$ виконують роль катодних включень, що призводить до виникнення гальванопар корозії і розчинення анодних фаз. Якщо анодні фази розташовуються по границях зерен, то це призводить до інтенсивних електрохімічних процесів по межах зерен, тобто до міжкристалітної корозії. За температури відпалу 550 °С відбувається розчинення інтерметалідних складових, що відображається, перш за все, на струмах корозії, які знижуються удвічі порівняно із відпалом при 500 °С (рис. 2).

Аналіз корозійних параметрів, приведених на (рис. 1, 2) вказує, що найбільші розміри інтерметалідів формуються за температур відпалу 400 °С та 500 °С. Це проявляється у більших розмірах пор в оксидокерамічному покритті і, відповідно, в більших значеннях струмів корозії та анодних струмів насичення.

ВИСНОВКИ

Вивчено вплив температури відпалу на властивості сплаву Д16Т з ПЕО покриттями. Встановлено залежності між зміною розмірів структурних складових сплаву Д16Т та корозійною тривкістю цього сплаву з ПЕО покриттями у середовищі синтетичного слабокислого дощу (pH 4,5). Показано, що температури відпалу 500 °С та, особливо, 400 °С призводять до істотного зростання струмів корозії та насичення порівняно з вихідним матеріалом та відпалом за температур 200, 550 °С. Це зумовлено виділенням та зростанням в основному металі фаз θ-$CuAl_2$, які виконують роль катодних включень та призводять до зростання розмірів пор в оксидокерамічному покритті. Однак корозійна тривкість вихідного сплаву Д16Т без оксидокерамічного покриття залишається майже на порядок вищою.

ЛІТЕРАТУРА

1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанов И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. – Л.: Химия. – 1991. – 127 с.
2. Analysis of Phase Distribution for Ceramic Coatings Formed by Microarc Oxidation on Aluminum Alloy / Wenbin Xue, Zhiwei Deng, Yonchun Lai and Ruyi Chen. – 1998. – 81 (5). – P. 1365-1368.
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. Клапків М.Д. Визначення фізико-хімічних параметрів процесу синтезу в електролітній плазмі оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах. – автреф. дис. канд. техн. наук. – Львів, 1996. – 19 с.
5. Химическая энциклопедия. – В. 5. – Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988.
6. Пористість і корозія електролітичних плазмових покривів на магнієвих сплавах/ В. Діцель, М. Клапків, Г. Никифорчин, С.Бляверт // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2004. – № 5. – С. 13-17.
7. Curran J.A., Clyne T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium // Surface&CoatingsTechnology. – 2005. – 199. – P. 168-176.
8. Експрес-метод визначення дефектності поверхні оксидокерамічних покривів / І.Б. Івасенко, В.М. Посувайло, М. Д. Клапків, В.А. Винар, С.І. Остап'юк // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2009. – Т. 45, № 3. – С. 123-127.
9. 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, 2012 physical series «Nuclei, Particles, Fields», issue 1/53/ p. 90-94.