

**Галина ВЕСЕЛІВСЬКА, Ірина ІВАСЕНКО,
Володимир ПОСУВАЙЛО, Ігор КОВАЛЬЧУК, Василь ВИНАР**

ВПЛИВ ПАРАМЕТРІВ ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНОГО ОКСИДУВАННЯ СПЛАВУ Д16Т НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ СИНТЕЗОВАНИХ ПОКРИВІВ

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

***Halyna VESELIVSKA, Iryna IVASENKO,
Volodymyr POSUVAILO, Ihor KOVAL'CHUCK, Vasyly VYNAR***

INFLUENCE OF PARAMETERS OF PLASMA-ELECTROLYTE OXIDATION OF D16T ALLOY ON CORROSION RESISTANCE OF SYNTHESIZED COATINGS

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

ABSTRACT

The influence of parameters of plasma electrolyte oxidation of D16T alloy on corrosion resistance of synthesized coatings was investigated. It was found that oxide ceramic coatings significantly reduce corrosion currents in comparison with the original alloy. The lowest corrosion currents are observed in coatings synthesized by the density ratios j_c/j_a 15/10, 10/10 A/dm². Analysis of the porosity of the coatings shows the change in the number of pores from the mode of formation. Although the oxide ceramic coatings formed by the ratio of current densities j_c/j_a - 10/15 A/dm² have the smallest number of pores, their average size is larger. This contributes to the penetration of the corrosive medium through the through pores to the base and as a result the dissolution of aluminium intensifies.

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

ВСТУП

Використання алюмінієвих сплавів у світі швидко зростає завдяки їх низькій густині, здатності зменшувати масу конструкцій та низькій ціні. Але вони мають певні недоліки – низьку корозійну та зносостійкість. Алюмінієвим сплавам, особливо системи Al – Cu, властива виразкова корозія, що переходить з часом в міжкристалітну. Відомо багато методів підвищення зносо- і корозійної тривкості легких сплавів – анодування, хроматування, фосфатування, окиснення, а також плазмоелектролітне оксидування (ПЕО) [1-6]. Метод (ПЕО) дозволяє сформувати на поверхні алюмінієвих сплавів корозійно- та зносотривкі покриття. Він є наступним етапом анодування і полягає у прикладанні анодної і катодної напруги високих параметрів (понад 120 V) до алюмінієвих сплавів занурених в електроліт. Внаслідок дії електричних імпульсів відбувається пробій первинної оксидної плівки, якою вкриті сплави, формується плазмовий згусток, в якому проходить дисоціація та іонізація електроліту і металу основи та ріст оксидокерамічного покриття. Сформовані ПЕО-покриття хімічно інертні по відношенню до більшості агресивних середовищ. Однак розрядні канали залишають в них пори, які можуть бути як оплавленими, так і доходити до металу основи. Внаслідок проникнення корозивних середовищ через наскрізні пори, корозійному руйнуванню піддається металева основа – алюмінієвий сплав, що особливо актуально для системи Al–Cu. Щоб уникнути проникнення активного корозивного середовища через наскрізні пори ПЕО покриття до поверхні самого алюмінієвого сплаву, необхідно отримати покриття з мінімальною пористістю. Раніше нами були проведені дослідження впливу корозійної стійкості

оксидокерамічних покриттів отриманих на сплаві Д16Т за густини анодного і катодного струмів $10/10 \text{ A/dm}^2$ та встановлено оптимальний час синтезу, який складає 1 h [7]. Покриття, отримані за даних умов мають найменшу поруватість та найвищу корозивну тривкість.

Тому метою даної роботи було дослідження впливу співвідношень густин катодних і анодних струмів на поруватість, корозійну тривкість та фазовий склад покриттів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для досягнення поставленої мети були проведені дослідження ПЕО-покриттів синтезованих на зразках з алюмінієвого сплаву Д16Т (94,7% Al, 3,8...4,9% Cu, 1,2...1,8% Mg, 0,3...0,9% Mn) в лужно-силікатному електроліті КОН (3 g/l), Na_2SiO_3 (2 g/l). Покриття синтезували на установці ІМПЕЛОМ виготовленій у ФМІ НАН України. Покриття формувались методом почергового прикладання анодних та катодних імпульсів на зразок з частотою 50 Hz. Тривалість окисування – 1 h, розмір зразків $20 \times 15 \times 3 \text{ mm}$. Перед синтезом зразки полірували з наступним промиванням в дистильованій воді та етиловому спирті. Регульованим технологічним параметром процесу було співвідношення катодної та анодної складових струму j_c/j_a , яке змінювалося в діапазоні 10/15, 10/10, 15/10 A/dm^2 .

Фазовий склад отриманих покриттів визначали на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 з використанням CuK_α випромінювання. Рентгенофазовий аналіз проводили багатопрофільним методом Рітвельда. Товщину покриттів визначали на поперечних шліфах, аналізуючи мікрофотографії отримані на скануючому електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP із системою рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350 при збільшенні $\times 500$, а також досліджували їх поруватість [8, 9]. Для оцінки впливу густин анодного та катодного струмів при формуванні оксидокерамічного покриття на сплаві Д16Т на його корозійно-електрохімічну поведінку в 3%-му водному розчині NaCl (6,4 рН) було проведено потенціодинамічні поляризаційні вимірювання зі швидкістю розгортки 1 mV/s. Час експозиції зразків із покриттями у корозивному середовищі становив 3 h та 24 h відповідно.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Методом рентгенівського аналізу встановлено вміст усіх присутніх фаз у синтезованих покриттях. Як приклад нами приведена дифрактограма оксидокерамічного покриття отриманого в електроліті складу $(3\text{KOH} + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3)$ за співвідношень густин струмів $j_c/j_a = 10/10 \text{ A/dm}^2$ (рис. 1).

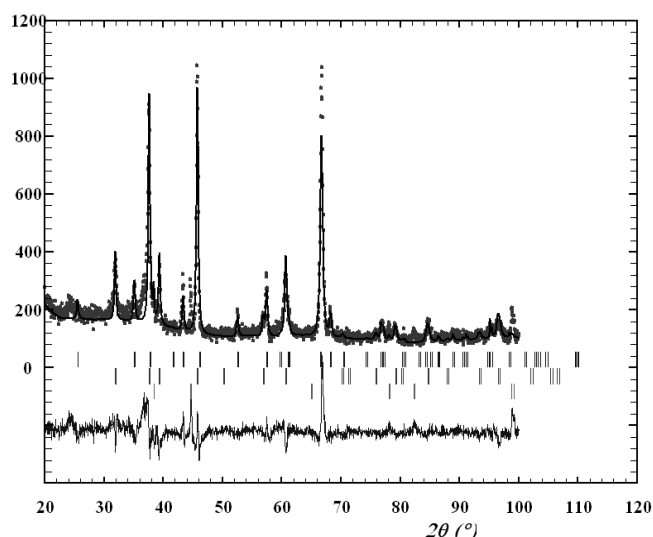


Рис.1. Дифрактограма оксидокерамічного покриття отриманого в електроліті $3\text{KOH} + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3$ за співвідношень густин струмів $j_c/j_a = 10/10 \text{ A/dm}^2$.

Fig.1. X-ray diffraction patterns of oxide ceramic coating: $3\text{KOH} + 2\text{Na}_2\text{SiO}_3$, $j_c/j_a = 10/10 \text{ A/dm}^2$.

Раніше встановлено, що основними фазами синтезованих покриттів, які отримані за всіма режимами, є оксиди алюмінію - $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($R\text{-}3\text{C}$) та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($Fd3m$) [10, 11]. Зменшення густини катодного струму по відношенню до анодного спричиняє формування оксидокерамічного покриття більшої товщини, що проявляється у зменшенні інтенсивності рефлексів Al на одержаних дифрактограмах. За співвідношень густин струмів j_c/j_a 15/10 та

10/10 A/dm² утворюються покриття товщиною 50 – 70 μm, а за співвідношення 10/15 A/dm² вона зростає до 90 – 100 μm.

Досліджуючи поруватість оксидокерамічних покриттів проаналізували по 10 мікрофотографій їх поверхні для кожного з режимів. Методом сегментації проведено аналіз зображень поверхні оксидокерамічних покриттів на сплаві та розрахунок параметрів дефектів (див. табл. 1), а саме:

- загальної кількості дефектів N ;
- загальної площі дефектів S_{def} ;
- густини об'єктів на одиницю площі поверхні N/S_{surf} ;
- відношення площі дефектів до площі поверхні S_{def}/S_{surf} ;
- площі дефектів мінімального S_{min} , середнього S_{avg} та максимального S_{max} .

Таблиця. 1. Параметри дефектів оксидокерамічних покриттів
Table. 1. Parameters of defects of oxidoceramic coatings

j_c/j_a , A/dm ²	15/10	10/10	10/15
N	5226	4780	4198
S_{def} , m ²	$8,553 \times 10^{-9}$	$8,07 \times 10^{-9}$	$8,919 \times 10^{-9}$
S_{surf} , m ²	$3,208 \times 10^{-7}$	$3,565 \times 10^{-7}$	$3,565 \times 10^{-7}$
N/S_{surf} , 1/m ²	$1,629 \times 10^{10}$	$1,341 \times 10^{10}$	$1,178 \times 10^{10}$
S_{def}/S_{surf}	0,02666	0,02264	0,02502
S_{min} , m ²	$5,165 \times 10^{-14}$	$5,165 \times 10^{-14}$	$5,165 \times 10^{-14}$
S_{max} , m ²	$3,203 \times 10^{-10}$	$0,905 \times 10^{-10}$	$0,7639 \times 10^{-10}$
S_{avg} , m ²	$1,637 \times 10^{-12}$	$1,688 \times 10^{-12}$	$2,124 \times 10^{-12}$

Встановлено, що максимальна кількість дефектів утворюється за співвідношень густин струмів $j_c/j_a = 15/10$ A/dm², а мінімальна – 10/15 A/dm². Хоча максимальна площа пори утворилась за $j_c/j_a = 10/10$ A/dm², проте найбільша середня площа пор – за густини 10/15 A/dm². Це опосередковано вказує на найбільші розміри дефектів в покриттях синтезованих за даного режиму. Потенціодинамічні дослідження оксидокерамічних покриттів, синтезованих за різного співвідношення j_c/j_a після часу експозиції 3 h у середовищі електроліту складу (3KOH + 2Na₂SiO₃), виявили нижчі струми корозії ПЕО покриттів (криві 1...3), аніж для вихідного сплаву Д16Т (крива 4) (рис. 2).

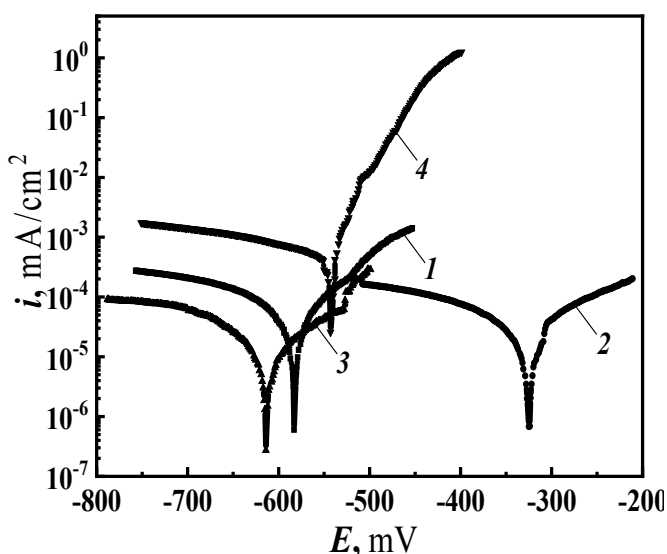


Рис. 2. Електрохімічна поведінка сплаву Д16Т у вихідному стані (4) та з ПЕО покритвом, синтезованими в електроліті складу (3KOH + 2Na₂SiO₃) за співвідношення j_c/j_a 10/10 (1), 15/10 (2), 10/15 (3), після 3 h їх експозиції в 3%-му розчині NaCl.
Fig. 2. Electrochemical behaviour of uncoated D16T alloy (4) and with PEO coatings synthesized in 3KOH + 2Na₂SiO₃ electrolytes for the j_c/j_a ratio 10/10 (1), 15/10 (2), 10/15 (3), after 3 h of exposure in 3% NaCl solution.

Форма кривих свідчить про ідентичність процесів, що проходять на електроді у катодній області потенціалів за даних умов. Зсув потенціалу покриттів, отриманих за густин струму 15/10, на 300 mV в область позитивніших значень вказує на малу кількість наскрізних пор.

Аналіз анодних віток потенціодинамічних поляризаційних кривих у середовищі 3%-го розчину NaCl засвідчив, що поступове зміщення потенціалу в анодну область значень від потенціалу корозії супроводжується початковим суттєвим зростанням швидкості розчинення (до -100 mV) з наступним її зменшенням, яке триває до досягнення величини потенціалу, за якого ця швидкість мінімальна і поверхня перебуває в пасивному стані.

Таблиця 2. Корозійна тривкість сплаву з ПЕО покриттями після 3 h експозиції в середовищі 3%-го розчину NaCl

Table 2. The corrosion resistance of the alloy with PEO coatings after 3 h exposure in 3% NaCl solution

	$j_c/j_a, \text{ A/dm}^2$	$E_{\text{соп}}, \text{ mV}$	$i_{\text{соп}}, \times 10^{-4}, \text{ mA/cm}^2$	b_c	b_a
Д16Т, основа	—	-553	5,44	0,311	0,040
Електроліт 3KOH + 2 Na ₂ SiO ₃	10/10	-564	0,618	0,250	0,072
	15/10	-328	0,357	0,219	0,157
	10/15	-587	1,74	0,207	0,099

Причому поступове зміщення потенціалу в анодну область значень від потенціалу корозії супроводжується досить повільним зростанням швидкості розчинення без присутності чітко вираженої області пасивності. Електрохімічна корозія (див. табл. 2) за усіх співвідношень j_c/j_a протікає за катодного контролю, тобто корозійний струм більше контролюється швидкістю катодної реакції, а саме відновленням кисню. Потенціодинамічні поляризаційні криві після 24 h витримки в 3% розчині NaCl приведені на рис. 3.

Проаналізувавши результати потенціодинамічних досліджень ПЕО покриттів (рис. 3) після 1 day їх експозиції в 3%-му розчині NaCl встановлено, що така витримка спричиняє зсув потенціалів в катодну область значень, а струми корозії зростають на порядок (див. табл. 3).

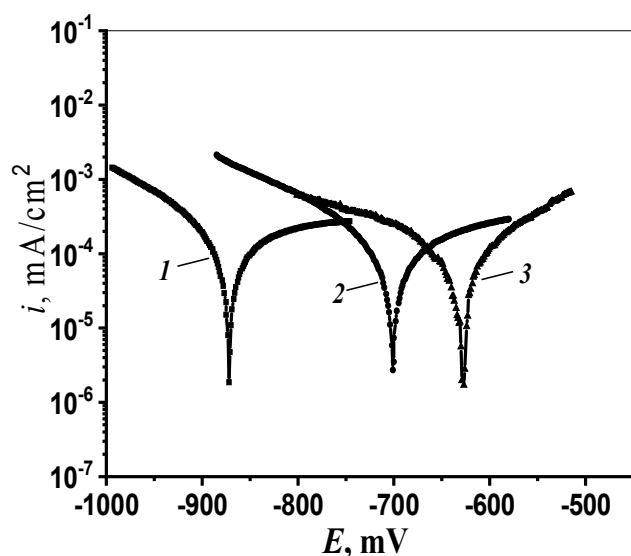


Рис. 3. Електрохімічна поведінка сплаву Д16Т з ПЕО покриттями, синтезованими в електроліті 3KOH + 2Na₂SiO₃ за співвідношення j_c/j_a 10/10 (1), 15/10 (2), 10/15 (3), після 1 day їх експозиції в 3%-му розчині NaCl.

Fig. 3. Electrochemical behavior of D16T alloy with PEO coatings synthesized in 3KOH + 2Na₂SiO₃ electrolytes for the j_c/j_a ratio 10/10 (1), 15/10 (2), 10/15 (3), after 1 day of exposure in 3% NaCl solution.

Слід зазначити, що найменші зміни відбуваються на зразках отриманих за густин струмів $j_c/j_a = 10/15 \text{ A/dm}^2$, які мають максимальну товщину. Електрохімічна корозія на них протікає за катодного контролю, в той час як для густин струмів $j_c/j_a = 15/10$ та $10/10$ – з перевагою анодного контролю ($b_a > b_c$), тобто інтенсивніше протікає анодний процес. У більшості випадків [1, 12] анодно-аніонну активацію пов'язують з локальним руйнуванням матеріалу на дні пори, яке зумовлене порушенням пасивного стану утвореної оксидної плівки в порак покриттів в результаті впливу аніонів активаторів Cl⁻.

Таблиця 3. Корозійна тривкість сплаву з ПЕО покриттями після 1 дау експозиції в середовищі 3%-го розчину NaCl

Table 3. The corrosion resistance of the alloy with PEO coatings after 1 day exposure in 3% NaCl solution

Електроліт	j_c/j_a , A/dm ²	E_{corr} , mV	i_{corr} , mA/cm ²	b_c	b_a
3KOH + 2 Na ₂ SiO ₃	10/10	-863	$1,56 \times 10^{-4}$	0,134	0,428
	15/10	-699	$1,12 \times 10^{-4}$	0,134	0,270
	10/15	-615	$1,02 \times 10^{-4}$	0,214	0,120

ВИСНОВКИ

На основі аналізу поруватості та потенціодинамічних досліджень оксидокерамічних покриттів, синтезованих за різного співвідношення j_c/j_a встановлено, що вони на порядок зменшують струми корозії, порівняно з вихідним матеріалом. Найкращі результати отримано за співвідношень $j_c/j_a = 10/10$ та $15/10$ A/dm². Довготривала дія корозивного середовища спричиняє збільшення кількості наскрізних пор та зростання струмів корозії. Для запобігання таких явищ слід проводити ущільнення отриманих покриттів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Corrosion and wear behavior of alumina coatings obtained by various methods / T. Lampke, D. Meyer, G. Alisch et. al. // *Materials Science*. – 2011. – Vol. 46, № 5. – P. 591–598.
2. Strategies for the replacement of chromic acid anodising for the structural bonding of aluminium alloys / G.W. Critchlow, K.A. Yendall, D. Bahrani et al. // *International Journal of Adhesion & Adhesives*. – 2006. – Vol. 26. – P. 419–453.
3. Abrasive wear corrosion properties and TEM analysis of Al₂O₃ coatings fabricated using plasma electrolysis / X. Nie, E.I. Meletis, J.C. Jiang et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2002. – Vol. 149. – P. 245–251.
4. Pokhmurs'kyi V.I., Veselivs'ka H.H., Mardarevych R.S. Specific Features of the Cavitation-Erosion Fracture of D16T Alloy with Galvanic Nickel and Ni-B Composite Coatings in Corrosive Media // *Materials Science*. – Vol. 52, Iss. 2, – P. 147–154.
5. Ropyak L., Ostapovych V. Optimization of process parameters of chrome plating for providing quality indicators of reciprocating pumps parts // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2016. – 2, Iss. 5. – P. 50-62.
6. Яворський В.Т., Кунтий О.І., Хома М.С. Електрохімічне нанесення металевих, конверсійних та композиційних покриттів // - Львів: Вид. Львівська Політехніка”, - 2000. – 215 с.
7. 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 et al. // *Materials Science*. – 2019. – Vol. 54, Iss. 6. – P. 899-906.
8. Express method for determining the presence of defects of the surface of oxide-ceramic coatings / I.B. Ivasenko, V.M. Posuvailo, M.D. Klavkiv et.al. // *Materials Science*. – 2009. – Vol. 45, Iss. 3. – P. 460-464.
9. Posuvailo V., Ivasenko I. Corrosion damage estimation of microstructure of electric arc coating of Al-Mn Alloy in the initial state and with PEO coatings // 2017 IEEE 1st Ukraine Conference on Electrical and Computer Engineering, UKRCON 2017 – Proceedings 8100418. P. 1094-1098.
10. Villars P. Pearson's Handbook. Desk Edition // *Materials Park (OH)*. ASM International. – 1997. – Vol. 1, 2. – P. 2886.
11. Fargeot, D., Mercurio, D., Dauger. Structural characterization of alumina metastable phases in plasma sprayed deposits // *A. Material Chemistry and Physics*. – 1990. – Vol. 24. – P. 299 – 314.
12. Microarc oxidation of 2024 Al alloy using spraying polar and its influence on microstructure and corrosion behavior / Lei Wen, Yarning Wang, Ying Jin et al. // *Surf. Coat Technol.* – 2013. – Vol. 228. – P. 92–99.