

УДК 620.194.3

В.І. Похмурський, І.М. Зінь, В.А. Винар, Л.М. Білий, О.П. Хлопик, Е.І. Личковський  
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України**ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КОРОЗІЙНО-МЕХАНІЧНОГО ЗНОШУВАННЯ  
АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ ЗА ПРИСУТНОСТІ ФОСФАТУ**

*Досліджено вплив фосфату на трибокорозію сплаву Д16Т в середовищі синтетичного кислого дощу. Встановлено, що модифікований цинк фосфат підвищує опір алюмінієвого сплаву корозійно-механічному зношуванню, що підтверджується зменшенням його струму поляризації, коефіцієнту тертя в парі з керамічним контртілом і розмірів доріжки зношування. Осадження фосфатної плівки пришвидшується в районі доріжки зношування внаслідок механічного активування поверхні алюмінієвого сплаву та її анодної поляризації в місці руйнування оксидної плівки.*

Ключові слова: *алюмінієвий сплав, трибокорозія, фосфат, потенціал корозії, струм поляризації, коефіцієнт тертя, мікрорентгеноспектальний аналіз*

Постановка проблеми. Алюмінієві сплави широко використовуються в різних галузях промисловості завдяки їх низькій питомій вазі та високій міцності [1]. Однак, вони схильні до місцевої корозії, зумовленої присутністю в їх структурі інтерметалічної фази [1,2]. У багатьох випадках під час експлуатації вироби з алюмінієвих сплавів піддаються сумісній дії корозії та механічного зношування [3]. За таких умов оксидна плівка на поверхні алюмінієвого сплаву руйнується під впливом механічного чинника і метал пришвидшено кородує. У роботі [4] роблять висновок про синергізм цих двох процесів. Таке явище руйнування металу відоме як трибокорозія. Вона може спричинити значні економічні втрати внаслідок передчасного виходу з ладу технологічного обладнання та конструкцій з алюмінієвих сплавів.

Аналіз останніх досліджень. У науковій літературі відносно мало даних стосовно впливу інгібіторів на трибокорозію алюмінієвих сплавів. Встановлено [5], що присутність стронцію хромату в слабкокислому корозивному розчині сприяє формуванню на алюмінієвому сплаві Д16Т пасивної плівки з гідратованих оксидів Cr (III) та Al (III), яка сповільнює електрохімічну корозію під час зношування металу в середовищі, переважно контролюючи анодну реакцію. Однак додавання цього інгібітора до робочого середовища в загальному пришвидшує руйнування сплаву в умовах його корозійного зношування керамічним контртілом внаслідок недостатньої зносотривкості сформованої хроматної плівки [5]. Дослідженнями трибокорозії алюмінієвого сплаву 6082 в контакт з нержавіючою сталлю в 0,01 М розчині NaCl виявлено [6], що додавання в середовище натрію молібдату зменшує коефіцієнт тертя цієї пари. Цей ефект пояснюють адсорбцією на окисленій поверхні  $\text{MoO}_4^{2-}$  з корозивного розчину та утворенням плівки на основі  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Автори роботи [7] на підставі власних і літературних даних роблять висновок, що сформована на алюмінії анодна оксидна плівка деградує у водних розчинах, а її діелектричні та механічні властивості погіршуються. Це можна пояснити перетворенням аморфного оксиду алюмінію в гідратований оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Наявність у водному розчині навіть невеликої концентрації іонів  $\text{PO}_4^{3-}$  істотно зменшує швидкість гідратації оксиду алюмінію внаслідок утворення на його поверхні нерозчинних фосфатних сполук [7,8]. Оскільки координаційна взаємодія фосфатних іонів з  $\text{Al}^{3+}$  є сильнішою, то вони будуть переважати над  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$  та іншими лігандами. Автори статті [9] встановили, що обробка напиленого плазмового покриття на основі оксиду алюмінію розчином  $\text{Al}(\text{OH})_3 - \text{H}_3\text{PO}_4$  підвищує його зносотривкість та антикорозійні властивості. Отже, фосфатні сполуки можуть бути перспективними для захисту алюмінієвих сплавів від трибокорозії.

Мета роботи - вивчення впливу цинку фосфату на корозійно-механічне зношування алюмінієвого сплаву.

Методи випробувань. Випробування корозійного зношування алюмінієвого сплаву Д16Т

[10] здійснювали на спеціально сконструйованій установці, що забезпечувала зворотно-поступальний рух зразка відносно індентора – керамічної кульки  $\varnothing$  9 мм (рис. 1). Установка складається з рами, рухомого столика та кріплення індентора. Столик приводиться в рух електричним мотором через червячну передачу. Плоский зразок сплаву притискали до столика корозійною коміркою через гумове ущільнення за допомогою гвинтів. Пару тертя навантажували тягарцем розміщеним на вершині кріплення індентора. Датчики напружень були встановлені на кріпленні індентора та записували момент сили тертя. Коефіцієнт тертя керамічної кульки по алюмінієвому сплаві обчислювали, використовуючи значення цього моменту сили. Загальне навантаження на кульку становило 1 Н, швидкість ковзання індентора – 1,6 мм/с, довжина доріжки зношування – 24 мм. Плоскі зразки (50x40x5 мм) сплаву Д16Т шліфували наждачним папером дисперсністю 800 та 1500, і полірували алмазними пастами АСН 60/40, АСН 28/20, АСН 14/10. Перед кожним випробуванням на тертя керамічна кулька та зразки сплаву Д16Т очищували в ультразвуковій ванні з ацетоном, а потім сушили на повітрі.

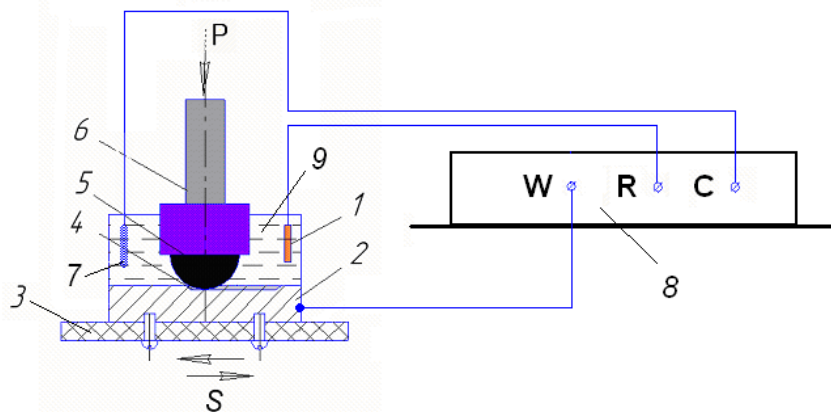


Рис. 1. Схема випробувань алюмінієвого сплаву на корозійне зношування: 1 – електрод порівняння насичений Ag/AgCl; 2 – плоский зразок; 3 – столик зі зворотно-поступальним рухом; 4 – зона контакту; 5 – керамічна кулька  $\varnothing$  9 мм; 6 – кріплення індентора з датчиками напружень; 7 – платиновий допоміжний електрод; 8 – потенціостат ІРС-ProM; 9 – синтетичний кислий дощ; P – навантаження; S – напрям руху столика.

Дослідження проводили в синтетичному кислому дощі [11] без інгібітора (табл. 1) та з додаванням 0,6 г/л модифікованого фосфату цинку Actirox 106 (Nubiola Pigmentos, S.L., Spain). Інгібований фосфатом розчин настоювали з перемішуванням протягом 24 годин, а потім фільтрували, щоби усунути нерозчинну фракцію. Потенціали корозії та поляризаційні залежності алюмінієвого сплаву в корозивних розчинах записували за допомогою потенціостату ІРС-ProM, насиченого Ag/AgCl електрода порівняння та допоміжного платинового електрода.

Таблиця 1.

Склад синтетичного кислого дощу [11]

Синтетичний кислий дощ	Компоненти	Концентрація, мг/л
(рН було приведено до 4.5 додаванням $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%)	3.185
	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4.620
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	3.195
	$\text{HNO}_3$ (70%)	1.575
	$\text{NaNO}_3$	2.125
	$\text{NaCl}$	8.483

Доріжки корозійного зношування на зразках алюмінієвому сплаві Д16Т спостерігали на сканівному електронному мікроскопі Carl Zeiss EVO-40XVP обладнаному приставкою для рентгенівського мікроаналізу INCA Energy 350 від Oxford Instruments.

Розподіл шорсткості поверхні зразків алюмінієвого сплаву після корозійного зношування вивчали профілографом-профілометром Калібр-С-265. Перед вимірюваннями зразки промивали

етиловим спиртом.

Експериментальні результати та їх обговорення. В неінгібованому розчині на початку випробувань потенціал корозії ненавантаженого зразка алюмінієвого сплаву знаходився на рівні – 400 мВ, а у фосфатвмісному – досягнув значення біля – 625 мВ (рис. 2). Цю різницю потенціалів імовірно можна пояснити збільшенням катодного контролю електрохімічної корозії в інгібованому розчині. Зростання рН середовища внаслідок додавання фосфату також може спричинити зменшення потенціалу вільної корозії сплаву [2].

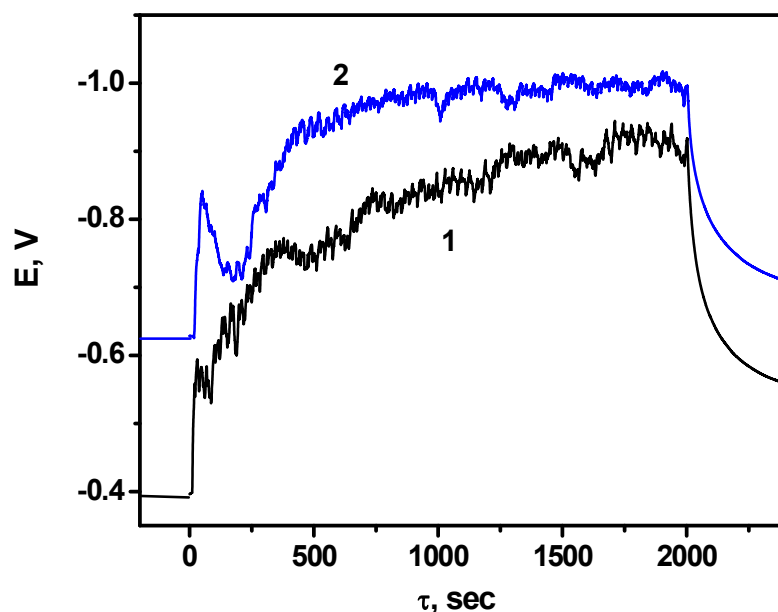


Рис. 2. Часові залежності потенціалу корозії алюмінієвого сплаву Д16Т під час випробування на трибокорозію в синтетичному кислому дощі: 1 – неінгібованому; 2 – інгібованому фосфатом.

Потенціали корозії алюмінієвого сплаву в обидвох розчинах після його механічної активації керамічною кулькою набули більш негативних значень, характерних для непасивного стану. Різке зменшення потенціалу відповідає зростій активності поверхні металу внаслідок руйнування оксидної плівки. Цей негативний зсув потенціалу сплаву Д16Т протягом трибокорозійних випробувань становив 200 - 250 мВ для фосфатвмісного розчину та 200 – 375 мВ для контрольного неінгібованого розчину. На основі порівняння потенціалів корозії можна припустити, що у фосфатному середовищі електрохімічна активність зразка алюмінієвого сплаву дещо менша, ніж у неінгібованому.

Струм потенціостатичної поляризації алюмінієвого сплаву при потенціалі вільної корозії ( $E_{\text{пол}} = E_{\text{кор}}$ ) прямо пропорційно залежить від площі електрохімічно активних ділянок металу зі зруйнованою пасивною плівкою [12]. За відсутності корозійно-механічного зношування він рівний нулю, а під час навантаження визначається степінню руйнування пасивної оксидної плівки на зразку алюмінієвого сплаву. Вимірювання виявили (рис. 3), що в синтетичному кислому дощі струм поляризації металу швидко зростає після трибокорозійного навантаження в анодний бік від 0 до приблизно 0.0015 мкА і далі повільно досягає діапазону 0.0075 – 0.0100 мкА. Додавання модифікованого фосфату цинку до кислого дощу зменшує струм поляризації сплаву в 3 – 3,5 рази, що вказує на сповільнення іонізації металу під час трибокорозії внаслідок утворення на поверхні сплаву фосфатної плівки.

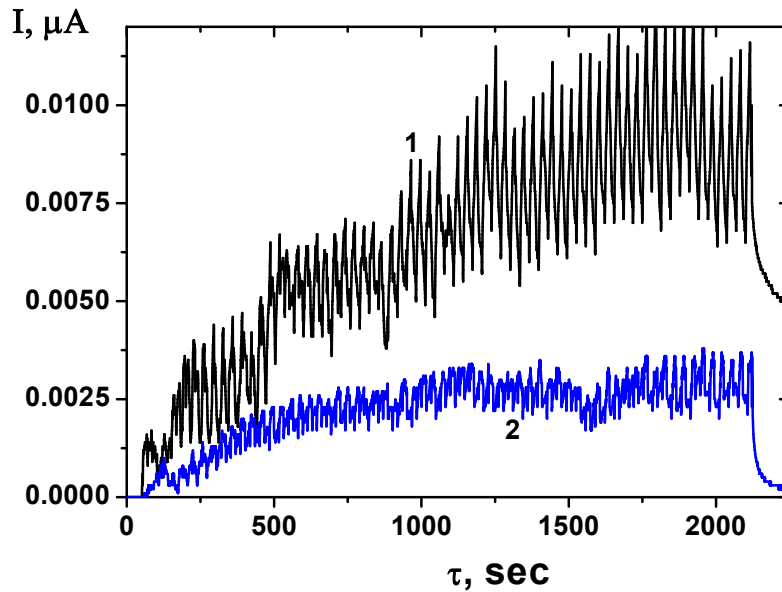


Рис. 3. Зміна струму поляризації алюмінієвого сплаву під час його корозійного зношування в синтетичному кислому дощі: 1 – неінгібованому; 2 – інгібованому фосфатом.

Порівняння усереднених коефіцієнтів тертя пари „сплав Д16Т/керамічна кулька” в контрольному та інгібованому розчинах кислого дощу показує (рис. 4), що фосфатна плівка має кращі антифрикційні властивості, ніж оксидна. Відповідно зношування поверхні алюмінієвого сплаву у фосфатвмісному корозивному середовищі може бути значно меншим. Аналіз поверхні зраків на сканівному електронному мікроскопі після їх корозійного зношування підтверджує позитивний ефект фосфату цинку (рис. 5). Можна бачити, що ширина доріжки зношування зменшується в 1.5 рази в інгібованому розчині у порівнянні з неінгібованим.

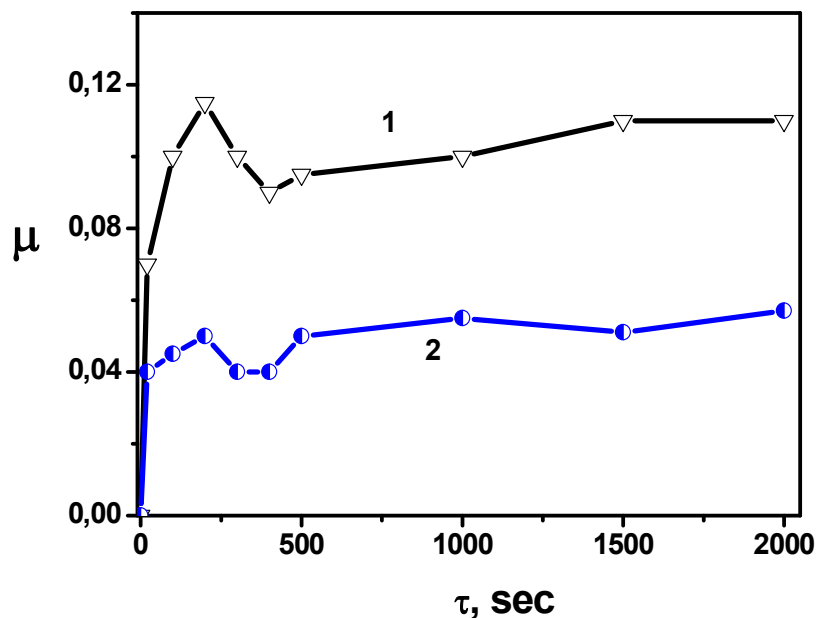


Рис. 4. Залежність усередненого коефіцієнта тертя пари „керамічна кулька – алюмінієвий сплав” від дистанції ковзання: 1 – в неінгібованому корозивному середовищі; 2 – в інгібованому фосфатом цинку.

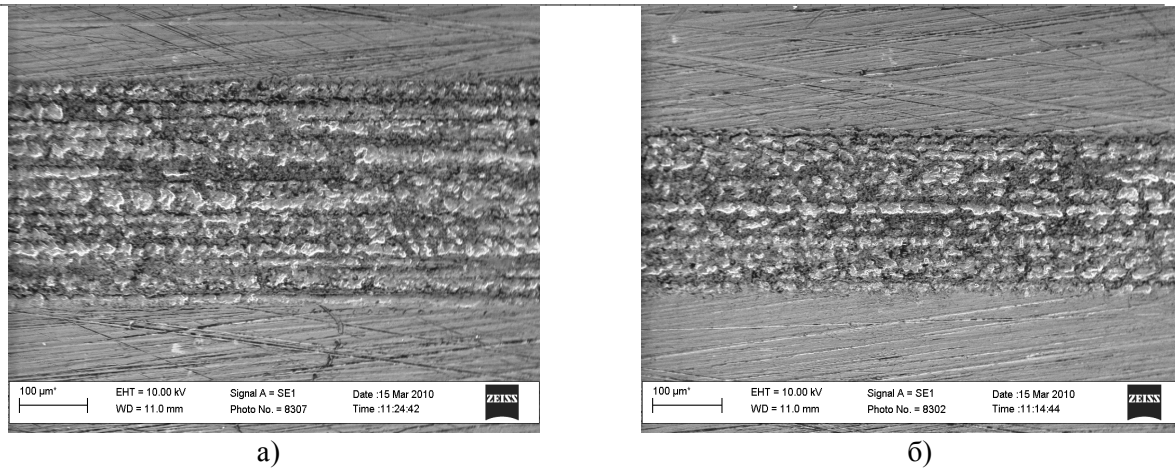


Рис. 5. Електронномікроскопічне зображення поверхні алюмінієвого сплаву після корозійного зношування в: а – неінгібованому кислому дощі; б – у фосфатвмісному середовищі.

Дані вимірювання профілю доріжки зношування алюмінієвого сплаву у корозивних середовищах корелюють з результатами електронномікроскопічних досліджень (рис. 6). Поверхня доріжки зношування сплаву Д16Т в неінгібованому кислому дощі є шорсткішою, а її ширина та глибина – більшими, ніж у випадку корозійного зношування зразків у фосфатному розчині. Після випробування в інгібованому розчині переріз доріжки зношування на зразку алюмінієвого сплаву менший, ніж у кислому дощі.

В процесі корозійного зношування керамічна кулька знімає захисний оксидний шар з поверхні алюмінієвого сплаву, оголюючи алюмінієву матрицю (твердий розчин міді в алюмінії) та інтерметалічні включення. В результаті різко зростає швидкість корозії сплаву в місці пошкодження оксидної плівки. Під час механічного руйнування оксидної плівки зростання струмів катодної та анодної поляризації алюмінієвого сплаву може досягати кількох порядків [5]. Найімовірніше, що процеси корозії відбуваються по всій площі активованої поверхні трека, а не тільки в околі інтерметалічних частинок, як це буває в звичайних умовах без механічного навантаження зразка. Поверхня треку в основному відіграє роль аноду, а решта поверхні зразка – катоду. Агломерати продуктів корозії  $Al(H_2O)_3(OH)_3$  формуються на межі катодних та анодних ділянок і поширюються на всю доріжку зношування. Вони набувають гелеподібної структури внаслідок включення гідроксильних груп  $OH^-$  та утворення водневих зв'язків [13].

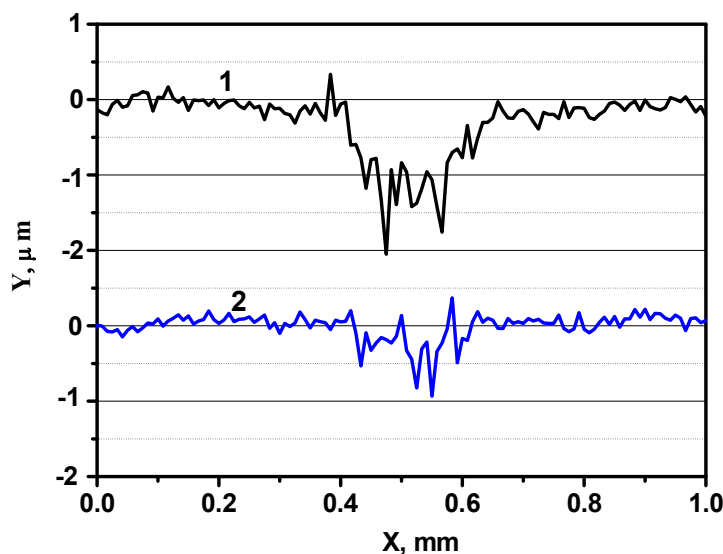


Рис. 6. Профілограми поверхні алюмінієвого сплаву одержані перпендикулярно до доріжки зношування після випробувань на трибокорузію в кислому дощі (1) та фосфатному розчині (2).

Механізм трибокорозійного руйнування алюмінієвого сплаву схематично представлено на рис. 7. Механічне усунення оксидної плівки з поверхні сплаву створює умови для прямого контакту ювенільної поверхні металу з електролітичним середовищем та полегшує іонізацію алюмінію. Трьохвалентні іони алюмінію легко гідролізуються і показник рН локального об'єму корозивного розчину в районі доріжки зношування зменшується [13,14].

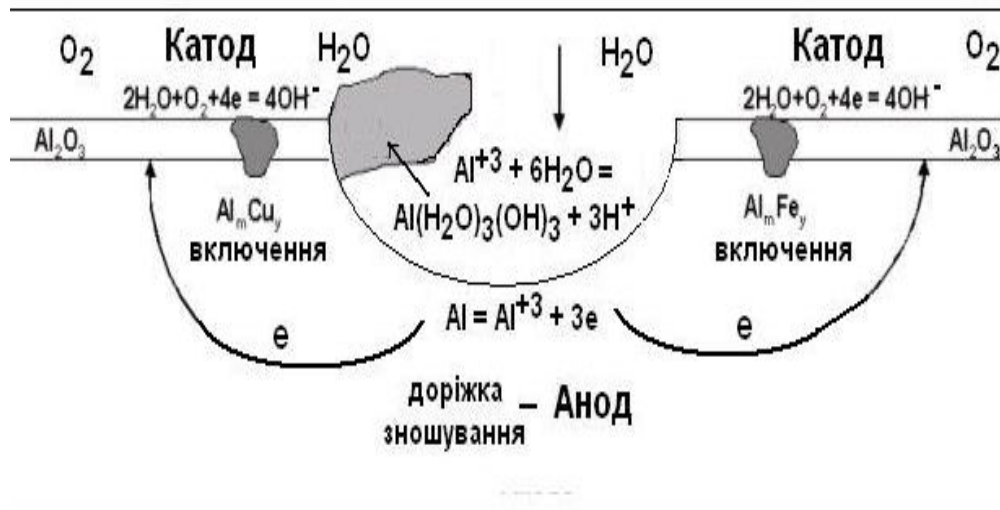


Рис. 7. Схема трибокорозійного руйнування поверхні алюмінієвого сплаву в середовищі кислого дощу.

За таких умов розчинність фосфату цинку суттєво зростає та в розчині стає більше іонів  $Zn^{2+}$  та  $PO_4^{3-}$ , які взаємодіють з поверхнею металу. В результаті на доріжці зношування формується захисна конверсійна плівка, що підтверджується даними електронномікроскопічного (рис. 5) та мікрорентгеноспектрального аналізу (табл. 2 і 3).

Згідно даних [15] у такому випадку можливе змагальне утворення алюмінію та цинку фосфатів. Атомна концентрація фосфору на ділянці треку є в 7 разів більшою, ніж поза ним. Подібний ефект пришвидшення фосфатування поверхні металу шляхом її механічної обробки чи активації описано у роботі Нарянана [16]. Проте тут слід також згадати про можливість електрохімічного пришвидшення фосфатування поверхні зношування. В літературі відомий метод пришвидшення фосфатування вуглецевої сталі шляхом її анодної поляризації за рахунок утворення гальванопари з благороднішим металом [16, 17].

Таблиця 2.

Дані мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні сплаву Д16Т після корозійного зношування у фосфатвмісному розчині. Площа зразка в районі доріжки зношування.

Елемент	Концентрація, ваг. %	Концентрація, атомних %
О К	39.54	53.58
Al К	55.31	44.44
Р К	0.69	0.49
Cu L	1.94	0.66
Zn L	2.52	0.83
У сумі	100.00	100.00

Таблиця 3.

Дані мікрорентгеноспектрального аналізу поверхні сплаву Д16Т після корозійного зношування у фосфатвмісному розчині. Площа зразка поза доріжкою зношування.

Елемент	Концентрація, ваг. %	Концентрація, атомних %
O K	7.01	11.58
Al K	87.96	86.29
P K	0.08	0.07
Cu L	4.43	1.85
Zn L	0.51	0.21
У сумі	100.00	100.00

У нашому випадку різниця потенціалів між анодною (доріжка зношування) та катодною (переважно не зруйнована поверхня) ділянками зразка алюмінієвого сплаву, який перебуває в умовах трибокорозії досить значна і досягає 300 мВ. Тому можна говорити про пришвидшене формування фосфатної плівки на доріжці зношування алюмінієвого сплаву внаслідок синергічної дії двох факторів – механічного руйнування оксидної плівки та анодної поляризації металу. В обох випадках полегшується іонізація металу та створюються умови для зменшення рН та кращого розчинення фосфату цинку в районі контакту контртіла зі зразком. В результаті цього на поверхні тертя формується товстіша захисна фосфатна плівка, яка має хороші антифрикційні властивості та зменшує адгезивне зношування. Згідно даних [18], вона має добре зчеплення з металом внаслідок епітаксialного нарощування. Розвинена пористість фосфатної плівки полегшує відвід тепла від контактної пари. Таким чином, модифікований цинк фосфат може ефективно захищати алюмінієвий сплав Д16Т від трибокорозії в синтетичному кислому дощі.

#### Висновки.

Модифікований цинк фосфат підвищує опір алюмінієвого сплаву корозійно-механічному зношуванню в середовищі синтетичного кислого дощу, що підтверджується зменшенням його струму поляризації, коефіцієнту тертя в парі з керамічним контртілом і розмірів доріжки зношування. Осадження фосфатної плівки пришвидшується в районі доріжки зношування внаслідок поєднання двох процесів – механічного активування поверхні алюмінієвого сплаву та її анодної поляризації в місці руйнування оксидної плівки.

1. Синявский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
2. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum // *Corrosion Science*. – 1999. – 41. – P.1743-1767.
3. Corrosion wear behaviors of 2024Al in artificial rainwater and seawater at fretting contact / H.Ding, G.Zhou, Z.Dai, Y.Bu, T.Jiang // *Wear*. – 2009. – 267. – P. 292-298.
4. Methods of Measuring Wear-Corrosion Synergism / S.W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer // *Wear*. – 1995. – 181-183. – P.476-484.
5. Contradictory effect of chromate inhibitor on corrosive wear of aluminium alloy / V.I. Pokhmurskii, I.M. Zin, V.A.Vynar and L.M.Bily // *Corrosion Science*. – 2011. – 53. – P.904-908.
6. C.N.Panagopoulos, E.P.Georgiou, A.G.Gavras. Corrosion and wear of 6082 aluminum alloy // *Tribology International*. – 2009. – 42. – P. 886-889.
7. The hydration of barrier oxide films on aluminium and its inhibition by chromate and phosphate ions / H.Konno, S.K.Obayashi, H.Takahashi, M.Nagayama // *Corrosion Science*. – 1982. – 22. – P. 913-923.
8. Vermilyea D.A., Vedder W. Inhibition of the aluminum+water reaction // *Transactions of Faraday Society*. – 1970. – 66. – P. 2644-2654.
9. Wear and corrosion properties of plasma sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings sealed by aluminum phosphates / E.M.Leivo, M.S.Vippola, P.P.A.Sorsa, T.A.Mäntylä // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 1997. – 6(2). – P. 205-210.

- 10.ГОСТ 4784-97. Алюминий и сплавы алюминийевые деформируемые. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1997. – 23 с.
11. Effects of air pollution on historic buildings and monuments and the scientific basis for conservation: Environmental test box studies / S.J.Haneef, C.Dickinson, J.B.Johnson, G.E.Thompson, G.C.Wood // European Cultural Heritage Newsletter on Research. – 1988. – № 2. – P.13–21.
- 12.Винар В.А., Довгуник В.М., Студент М.М. Методичні особливості трибокорозійних досліджень // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2010. –46, №5. – С. 59-64.
- 13.De Wit J.H.W. Inorganic and Organic Coatings. In: Corrosion mechanism in theory and practice / Edited by P.Marcus and J.Oudar. – New York: Marcel Dekker, 1995. – P. 581- 628.
- 14.Seegmiller J.C., Bazito R.C., Buttry D.A. Visualization of cathode activity for Fe-rich and Cu-rich intermetallic particles via cathodic corrosion from dioxygen reduction at aluminum alloy 2024-T3 // Electrochemical and Solid-State Letters. – 2004. –7 (1). - B1-B4.
- 15.Formation of zinc phosphate coatings on AA6061 aluminum alloy / W.H.Kok, X.Sun, L.Shi, K.C.Wong, K.A.R.Mitchell // Journal of Materials Science. – 2001. – 36. – P. 3941-3946.
- 16.Sankara Narayanan T.S.N. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings - A Review // Reviews on Advanced Materilas Science. – 2005. – 9. – P.130-177
- 17.Zantout B., Gabe D.R. Electrochemical acceleration of phosphating processes // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 1983. – 61, №3. – P. 88-92.
- 18.Waterhousea R.B.. The formation, structure, and wear properties of certain non-metallic coatings on 1. metals // Wear. – 1965. – 8, №6 – P. 421- 447.



