

**І.Б. Івасенко¹, В.М. Посувайло¹, М.М. Студент¹,
Г.Г. Веселівська¹, Я.Я. Сірак¹, Ю.М. Коваль², Н.Ю. Імбірович³**
Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України
²ДП "ОС "УКРСЕПРОТРУБОІЗОЛ"

³Луцький національний технічний університет

ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРИ НА КОРОЗІЙНІ ПОШКОДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ЕДП З ДРОТУ Al-Mn У ВИХІДНОМУ СТАНІ ТА З ПЛАЗМО-ЕЛЕКТРОЛІТНИМИ ПОКРИТТЯМИ

Вплив мікроструктура електродугового покриття (ЕДП) з дроту Al-Mn у вихідному стані та з оксидокерамічними покриттями на корозійні пошкодження поверхні було встановлено. Мікроструктуру електродугового покриття змінювали температурою відпалу. Залежності між зміною розмірів структурних компонентів сплаву Al-Mn і корозійними пошкодженнями сплаву з покриттями ПЕО після витримки в середовищі синтетичного слабкогокислого дощу (рН 4,5) були досліджені. Показано, що температура відпалу 200° С, і особливо 550° С викликає істотне збільшення поверхневих дефектів у порівнянні з відпалом при температурі 400° С і 500°С. Це відбувається через відсутність позитивного впливу марганцю при відпалі 200° С та збільшення розмірів катодних включень при температурі відпалу 550° С. Великі розміри інтерметалідних включень призводять до формування оксидокерамічних покриттів з високою пористістю.

Ключові слова: Al-Mn сплав, плазмoeлектролітна обробка, оксидокерамічні покриття, електродугові покриття, інтерметалідні включення, корозійні пошкодження.

И.Б. Ивасенко, В.М. Посувайло, М.М. Студент, Г.Г. Веселівська, Я.Я. Сірак, Ю.М. Коваль, Н.Ю. Імбірович **ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НА КОРРОЗИОННЫЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЭДП ИЗ ПРОВОЛОКИ Al-Mn В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ И С ПЛАЗМОЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

Влияние микроструктура электродуговой покрытия (ЭДП) из проволоки Al-Mn в исходном состоянии и с оксидокерамическими покрытиями на коррозионные повреждения поверхности было установлено. Микроструктуру электродуговых покрытий меняли температурой отжига. Зависимости между изменением размеров структурных компонентов сплава Al-Mn и коррозионными повреждениями сплава с покрытиями ПЭО после выдержки в среде синтетического слабкогокислого дождя (рН 4,5) были исследованы. Показано, что температура отжига 200° С, и особенно 550° С вызывает существенное увеличение поверхностных дефектов по сравнению с отжигом при температуре 400° С и 500° С. Это происходит из-за отсутствия положительного влияния марганца при отжиге 200° С и увеличение размеров катодных включений при температуре отжига 550° С. Большие размеры интерметаллидных включений приводят к формированию оксидокерамических покрытий с высокой пористостью.

Ключевые слова: Al-Mn сплав, плазмoeлектролітична обробка, оксидокерамічні покриття, електродугові покриття, інтерметалідні включення, корозійні пошкодження.

I.B. Ivashenko, V.M. Posuvailo, M.M. Student, N.H. Veselivska, Ya.Ya. Sirak, Y.Y. Koval, N.Y. Imbirovich **INFLUENCE OF ELECTRIC ARC COATING Al-Mn ALLOY MICROSTRUCTURE ON THE SURFACE CORROSION DAMAGE IN THE INITIAL STATE AND WITH PEO COATINGS**

The effect of electric arc coating Al-Mn alloy microstructure on the surface corrosion damage after annealing at different temperatures and with synthesized PEO coatings has been investigated. The dependencies between the changes in the size of the structural components of the alloy Al-Mn and corrosion resistance of the alloy with the PEO coatings in the environment of synthetic weak acid rain (pH 4.5). It is shown that the annealing temperature is 200 °C, and especially 550 °C cause a substantial increase of surface defects in comparison to annealing at temperatures of 400 °C and 500 °C. This is due to the lack of a positive influence of manganese during annealing of 200 C, and increasing the size of the cathode inclusions at an annealing temperature of 550 °C. Its results in the formation PEO layers with high porosity..

Keywords: Al-Mn alloys, electric arc coating, microstructure, plasma electrolyte oxidation, , corrosion damages, intermetallic inclusions.

Алюмінієвий сплав Al-Mn широко використовується для конструкцій, що працюють за низьких навантажень. Для нього, як і для інших низьколегованих алюмінієвих сплавів, характерною є висока корозійна стійкість. Останнім часом у Фізико-механічному інституті ім. Г.В. Карпенка НАН України активно проводяться роботи по підвищенню корозійної та корозійно-ерозійної тривкості конструкцій шляхом напилення електродуговим методом шарів з алюмінієвих дротів різного складу з наступним плазмо-електролітним оксидуванням (ПЕО).

Багатофункціональність ПЕО-покриттів сприяє їх використанню в найрізноманітніших галузях промисловості. Проте можливості методу досліджені ще далеко не повністю. Структура і склад оксидних шарів, крім природи оброблюваного металу і інших менш значущих внутрішніх чинників, визначаються зовнішніми умовами їх формування і, насамперед, складом електроліту, компоненти якого можуть входити в покриття структурно, а також часом і параметрами режиму обробки, що визначають термічні, часові і інші характеристики мікророзрядів. Тому метою даної роботи було дослідження впливу мікроструктури на корозійні пошкодження напиленого електродуговим методом сплаву Al-Mn у вихідному стані та з оксидокерамічними покриттями у середовищі слабокислого дощу.

МЕТОДИ ТА МАТЕРІАЛИ

Досліджували зразки з напиленого дроту Al-Mn (Mn – 1,0... 1,5 %; Cu – 0,05... 0,2 %; Si – 0,6 %; Zn – 0,1 %; Fe до 0,7 %; Al – решта). Мікроструктуру ЕДП покриттів змінювали відпалом за температур 200, 400, 500 та 550 °С. Корозійні пошкодження аналізували як на відпалених зразках, так і на сформованих після термообробки оксидокерамічних покриттях, які синтезували на установці ІМПЕЛОМ в електролітній плазмі в електроліті складу 3 g/l KOH + 2 g/l nNa₂O· mSiO₂ решта дистильована вода за методикою описаною в [2]. Густина струму 20 А/дм², співвідношення між I_c/I_a = 1, час синтезу – 50 хв. Зразки перед нанесенням покриттів шліфували до появи металічного блиску, після цього промивали в дистильованій воді та знежирювали етиловим спиртом. Після синтезу оксидокерамічних покриттів, зразки промивали дистильованою водою та висушували.

Корозивним середовищем слугував слабокислий дощ складу: 3,18 мг/л H₂SO₄ + 4,62 мг/л (NH₄)₂SO₄ + 3,20 мг/л Na₂SO₄ + 1,58 мг/л HNO₃ + 2,13 мг/л NaNO₃ + 8,48 мг/л NaCl, pH = 4,5 у якому зразки витримували впродовж 30 діб.

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. Аналіз корозійних пошкоджень поверхні зразків проводили за методикою викладеною в роботах [3 – 5] та апробованою в [6, 7].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Відомо, що корозійна стійкість алюмінію забезпечується плівкою оксиду алюмінію, яка захищає його від впливу зовнішнього середовища. Домішки, які є в алюмінієвих сплавах, знижують його пластичність, корозійну стійкість, електро- та теплопровідність. Основними елементами в сплаві Al-Mn, які залишаються в сплаві під час виготовлення, є Fe та Si.

Залізо малорозчинне в алюмінії і спричиняє появу фази FeAl₃. Кремній є менш шкідливою домішкою в алюмінієвих сплавах. Він, як і залізо, зменшує пластичність, корозійну стійкість, електро- та теплопровідність, хоча і в меншій мірі ніж залізо. Розчинність кремнію в алюмінії сильно залежить від температури. За 550 °С вона становить 1,30 мас. %; 500 °С – 0,88 мас. %; 400 °С – 0,34 мас. %; 200 °С менше 0,01 мас. %. За вмісту кремнію до 0,4 % він знаходиться в твердому розчині.

Кремній в алюмінії разом з домішками заліза утворює сполуку FeSiAl₅ з розгалуженою, подібною до ієрогліфів структурою.

Для запобігання шкідливому впливу Fe та Si в сплави вводять марганець, який призводить до формування сполук (Fe, Mn)₃Si₂Al₁₅, Al₆(MnFe) та Al₁₀Mn₂Si і зміни фазових перетворень під час кристалізації та формуванні кристалів у формі багатогранників кулястої та кубічної форми, що призводить до підвищення пластичності сплавів. Марганець володіє досить високою розчинністю в алюмінії при температурі 658 °С (1,4 % Mn), хоча вона різко зменшується за зниження температури до 550-450 °С. Не дивлячись на змінну розчинність марганцю сплав Al-Mn термообробкою не зміцнюється. Нагрів до 640-650 °С та швидке охолодження дає змогу отримати пересичений твердий розчин марганцю в алюмінії, але він не приводить до істотного підвищення міцності. Крім цього твердий розчин розпадається при наступних нагрівах. Марганець має низьку швидкість дифузії в алюмінії. Окрім цього стандартний електродний потенціал заліза в слабокислих і нейтральних розчинах складає –0,44 В, марганцю –1,2 В, алюмінію –1,6 В. Тобто формування (Fe, Mn)₃Si₂Al₁₅ покращує ще й корозійну тривкість сплаву внаслідок зменшення впливу катодних включень [8, 9].

На рис.1...4 наведені фотографії поверхонь зразків після різного відпалу у вихідному стані та з оксидокерамічними покриттями. Чорні точки відповідають продуктам корозії, які утворились внаслідок анодного розчинення поверхні. Аналіз корозійних пошкоджень та дефектів поверхонь робили на основі запропонованих та апробованих в роботах [6, 7] сегментації поверхневих дефектів оксидокерамічних покриттів за допомогою модифікованого методу Оцу та експрес-методу визначення їх кількості і розмірів (табл. 1).

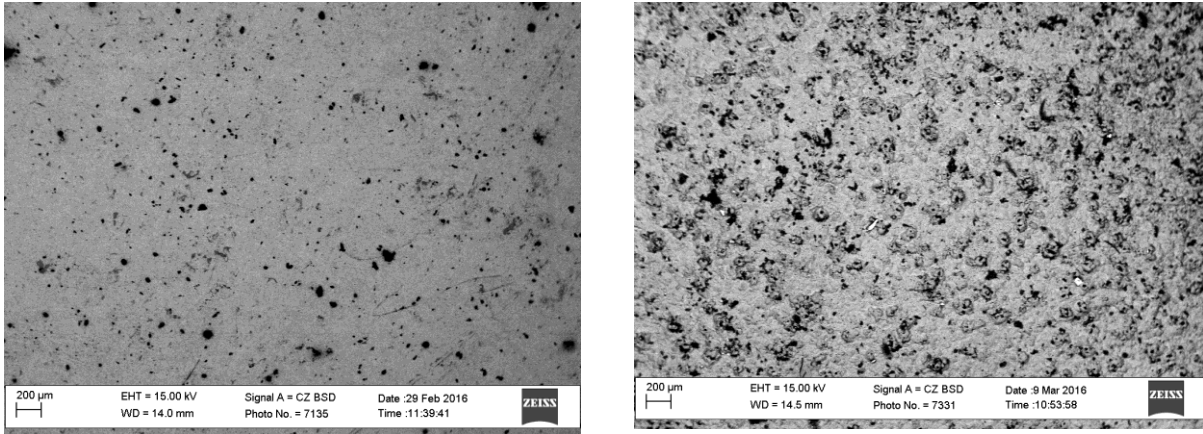


Рис. 1. Мікрофотографія поверхні ЕДП зі сплаву Al-Mn після відпалу за температури 200 °С (а) та з нанесеним на нього ПЕО покриттям (б) після витримки в розчині слабо кислого дощу протягом 30 діб.

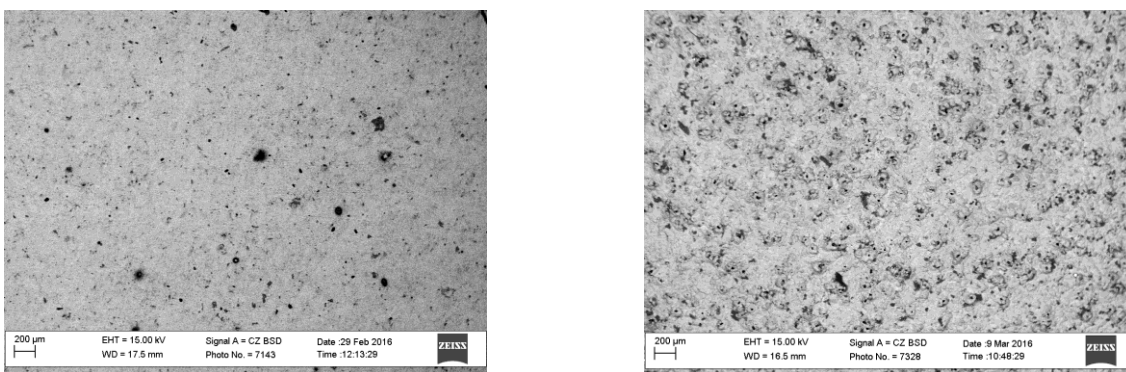


Рис.2. Мікрофотографія поверхні ЕДП зі сплаву Al-Mn після відпалу за температури 400 °С (а) та з нанесеним на нього ПЕО покриттям (б) після витримки в розчині слабо кислого дощу протягом 30 діб.

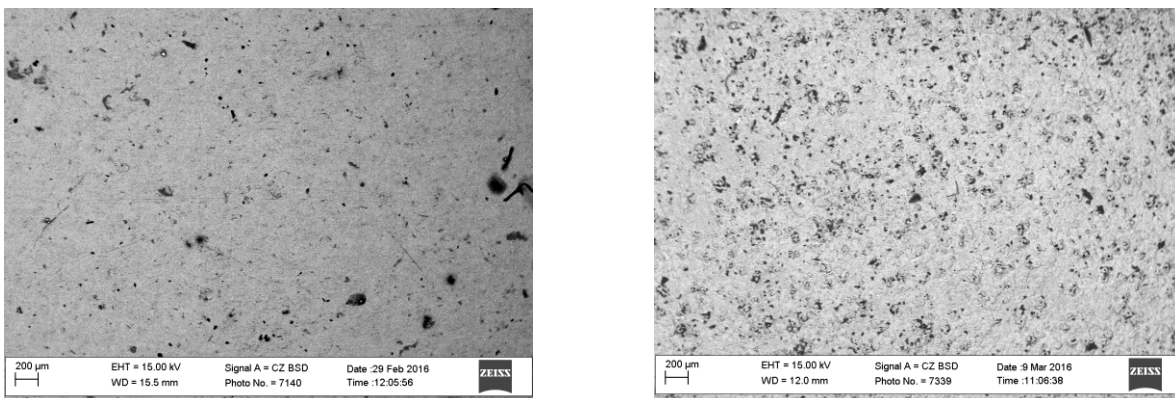


Рис.3. Мікрофотографія поверхні ЕДП зі сплаву Al-Mn після відпалу за температури 500 °С (а) та з нанесеним на нього ПЕО покриттям (б) після витримки в розчині слабо кислого дощу протягом 30 діб.

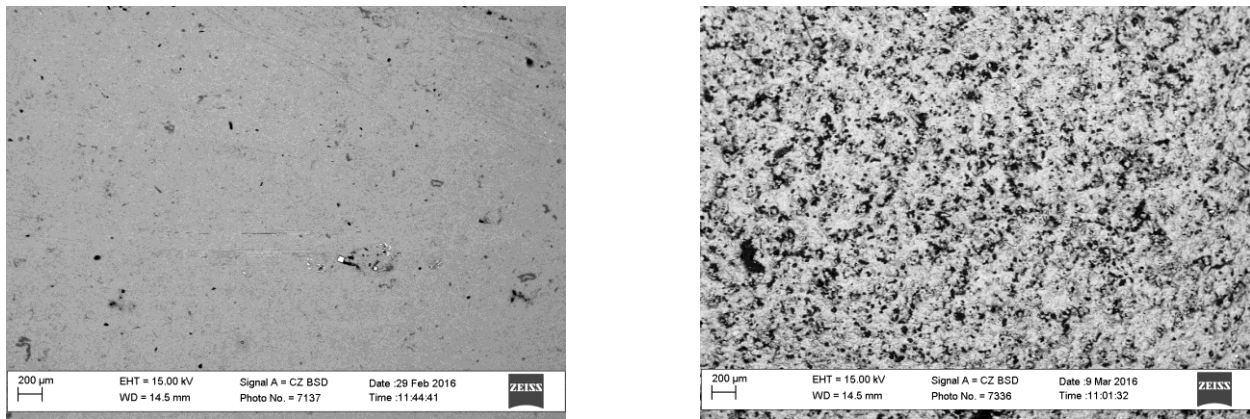


Рис. 4. Мікрофотографія поверхні ЕДП зі сплаву Al-Mn після відпалу за температури 550 °С (а) та з нанесеним на нього ПЕО покриттям (б) після витримки в розчині слабо кислого дощу протягом 30 діб.

Таблиця 1.

Результати сегментації поверхневих дефектів

	Стан поверхні							
	ЕДП Al-Mn	ЕДП Al-Mn ПЕО	ЕДП Al-Mn	ЕДП Al-Mn ПЕО	ЕДП Al-Mn	ЕДП Al-Mn ПЕО	ЕДП Al-Mn	ЕДП Al-Mn ПЕО
T_{ann} , °С	200	200	400	400	500	500	550	550
N	411	1460	599	1136	417	1226	276	2038
S_{incl} , m ²	$3,101 \cdot 10^{-9}$	$1,622 \cdot 10^{-8}$	$3,46 \cdot 10^{-9}$	$9,847 \cdot 10^{-9}$	$4,103 \cdot 10^{-9}$	$8,27 \cdot 10^{-9}$	$1,933 \cdot 10^{-9}$	$2,283 \cdot 10^{-8}$
S_{surf} , m ²	$2,118 \cdot 10^{-7}$	$2,118 \cdot 10^{-7}$	$2,118 \cdot 10^{-7}$	$2,118 \cdot 10^{-7}$	$2,118 \cdot 10^{-7}$	$2,118 \cdot 10^{-7}$	$2,118 \cdot 10^{-7}$	$2,118 \cdot 10^{-7}$
N/S_{surf} , 1/m ²	$1,941 \cdot 10^9$	$6,895 \cdot 10^9$	$2,829 \cdot 10^9$	$5,365 \cdot 10^9$	$1,969 \cdot 10^9$	$5,79 \cdot 10^9$	$1,303 \cdot 10^9$	$9,624 \cdot 10^9$
S_{incl}/S_{surf}	0,01465	0,0766	0,01634	0,0465	0,01938	0,03906	0,009129	0,1078
S_{min} , m ²	$3,086 \cdot 10^{-13}$	$3,086 \cdot 10^{-13}$	$3,086 \cdot 10^{-13}$	$3,086 \cdot 10^{-13}$	$3,086 \cdot 10^{-13}$	$3,086 \cdot 10^{-13}$	$3,086 \cdot 10^{-13}$	$3,086 \cdot 10^{-13}$
S_{max} , m ²	$1,253 \cdot 10^{-10}$	$2,207 \cdot 10^{-10}$	$1,858 \cdot 10^{-10}$	$1,645 \cdot 10^{-10}$	$3,707 \cdot 10^{-10}$	$1,139 \cdot 10^{-10}$	$1,367 \cdot 10^{-10}$	$5,083 \cdot 10^{-10}$
S_{av} , m ²	$7,546 \cdot 10^{-12}$	$1,111 \cdot 10^{-11}$	$5,776 \cdot 10^{-12}$	$8,669 \cdot 10^{-12}$	$9,839 \cdot 10^{-12}$	$6,746 \cdot 10^{-12}$	$7,004 \cdot 10^{-12}$	$1,12 \cdot 10^{-11}$

Примітка: N – загальна кількість дефектів;

S_{incl} – площа дефектів;

S_{surf} – площа аналізованої поверхні;

N/S_{surf} – густина пор;

S_{incl}/S_{surf} – співвідношення площі дефектів до загальної площі;

S_{min} – мінімальний розмір дефекту;

S_{max} – максимальний розмір дефекту;

S_{av} – та середній розмір дефекту.

Відомо [8, 9], що за температури відпуску 150 °С починається виділення з твердого розчину кремнію та заліза про що свідчить зростання кількості дефектів. З подальшим зростанням температури, кількість включень зменшується але їх розміри зростають.

Приведений поелементний аналіз включень поверхні ЕДП Al-Mn відпаленого за температури 400 °С та витриманого в розчині слабокислого дощу впродовж 30 діб (рис. 5) вказує, що на поверхні виникає гальванопара, де катодними включеннями слугують інтерметаліди AlSi, на поверхні яких відбувається відновлення водню, а в їх околі анодне розчинення алюмінію (рис. 5a.). Слід зазначити, що навколо включень FeMnAl анодне розчинення сплаву не відбувається (рис.5b). Це спричинене зменшенням різниці потенціалів включень та алюмінієвої матриці за співвідношення Mn : Fe = 4 : 1.



Рис. 5. Склад інтерметалідів ЕДП з дроту Al-Mn після відпалу за температури 400 °С.

Таблиця 2.

Хімічний склад інтерметалідів ЕДП після корозії

Спектр 1	Масовий, %	Атомний, %	Спектр 2	Масовий, %	Атомний, %
C	25,23	42,34	O	3,31	5,72
O	5,54	6,98	Al	87,70	89,78
Al	33,75	25,21	Mn	7,09	3,56
Si	35,47	25,46	Fe	1,90	0,94

Відпал за температур 400 та 500 °С призводить до зростання дифузії атомів Mn. Подальше підвищення температури відпалу до 550 °С спричиняє зменшення кількості інтерметалідів та зростання їх розмірів, що сприяє збільшенню кількості поверхневих дефектів в ПЕО покриттях (рис. 4b).

Оксидокерамічні покриття, сформовані на ЕДП Al-Mn після відпуску за різних температур, мають різну дефектність. Найбільша густина пор на одиницю площі утворюється після відпуску 200 °С ($6,895 \cdot 10^9$ 1/m²) та, особливо, 550 °С ($9,624 \cdot 10^9$ 1/m²). Середній розмір дефектів у сплавах за таких температур відпалу становить $\sim 7,0 \cdot 10^{-12}$ м².

Аналіз продуктів корозії сплавів з ПЕО покриттями вказує на присутність в них атомів заліза та марганцю, які виходять на поверхню з ЕДП через наскрізні пори великого діаметру, які виникають в місцях інтерметалідних включень внаслідок різних фізичних параметрів оксидів.

Висновки

Встановлено залежності між зміною розмірів структурних складових ЕДП Al-Mn, без та за наявності ПЕО покриттів, та їх корозійними пошкодженнями в середовищі синтетичного слабокислого дощу (рН 4,5). Виявлено, що температури відпалу 200 °С та, особливо, 550 °С спричиняє істотне зростання кількості поверхневих дефектів порівняно з відпалом за температур 400 °С та 500 °С. Це зумовлено відсутністю позитивного впливу марганцю на катодні включення за температури відпалу 200 °С та зростання розмірів інтерметалідів за 550 °С, що призводить, в свою чергу, до формування ПЕО шарів з підвищеною поруватістю.

Література

1. Черненко В.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом. Л.: Химия, 1991. – 128 с.
2. Клапків М. Д. Визначення фізико-хімічних параметрів процесу синтезу в електролітній плазмі оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах. – автореф. дис. канд. техн. наук. – Львів, 1996. – 19 с.
3. Івасенко І.Б., Боцянін 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.
4. Xu X., Xu S., Jin L., Song E. Characteristic analysis of Otsu threshold and its applications // Pattern Recognition Letters. – 2011. – 32. – P. 956-961
5. Otsu N. A threshold selection method from gray level histograms. IEEE Trans. Systems Man Cybernet. – 1979. – 9. – P. 62–66.
6. Сегментація пор на зображеннях оксидокерамічних покриттів / І. Б. Івасенко, В. М. Посувайло, М. Д. Клапків // 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. Пригунова А. Г., Петров С. С., Пригуров С. В. Механизм влияния хрома и марганца на фазовые превращения и морфологию железосодержащих фаз в силуминах // XI Международной научно-практической конференции «Литье. Металлургия. 2015». – 2015. – с. 196-198.
9. Пригунова А. Г. Повышение прочности и пластичности вторичных силуминов микродобавками // Металлофизика и новейшие технологии. – 1998. – Т.20. – №10. – С.43-49.

Стаття надійшла до редакції 25.04.2016.