

УДК 539.621:621.82.09

Г.Г. Веселівська, канд. техн. наук, Я.Я. Сірак, асп., В.М. Гвоздецький, канд. техн. наук, Х.Р. Задорожна, асп., В.М. Посувайло, ст. наук. співр.*Фізико-механічний інститут ім.Г.В.Карпенка НАН України, м.Львів, Україна***С.І. Маркович, канд. техн. наук***Центральноукраїнський національний технічний університет, м. Кропивницький, Україна, E-mail: markob0@ukr.net*

Зносостійкість та корозійна тривкість ПЕО шарів на покритті зі сплаву Д16

В роботі представлено результати досліджень корозійної та зносотривкості електродугового покриття (ЕДП) Д16 на сталі із синтезованим на поверхні покриття оксидокерамічного шару із корунду методом плазмоелектролітного синтезу (ПЕО). Досліджено вплив температури відпалу електродугового покриття на його корозійну стійкість у середовищі синтетичного слабкого дощу. Показано, що корозійна тривкість електродугового покриття із оксидним поверхневим шаром зростає на порядок. Встановлено, що підвищення температури відпалу зразків із електродуговими покриттями призводить до збільшення розмірів інтерметалідних включень Al_2Cu у покритті, які діють як катодні включення і призводять до збільшення розмірів пор у оксидокерамічному шарі. Результатом таких змін є значне збільшення струмів корозії електродугового покриття, як із оксидокерамічним шаром так і без нього. Виявлено, що розмір інтерметалідних включень Al_2Cu в ЕДП суттєво впливає на зносостійкість ПЕО шару. Оптимальною температурою відпалу ЕДП перед синтезом оксидокерамічних шарів є 300...400 °С. За такої температури в електродуговому покритті утворюються інтерметаліди Al_2Cu розміром 1,5...4,0 мкм, що надають оксидокерамічному шару високу корозійну тривкість, твердість та зносостійкість.

температура відпалу, оксидокерамічні шари, інтерметаліди Al_2Cu , мікротвердість, корозія, знос, Д16

Г.Г. Веселивская, канд. техн. наук, Я.Я. Сирак, асп., В.М. Гвоздецкий, канд. техн. наук, Х.Р. Задорожна, асп., В.М. Посувайло, ст. научн. сотр.*Физико-механический институт им. Г.В. Карпенко НАН Украины, г. Львов, Украина***С.И. Маркович, канд. техн. наук***Центральноукраинский национальный технический университет, г. Кропивницкий, Украина*

Износостойкость и коррозионная стойкость ПЭО слоев на покрытии из сплава Д16

В работе представлены результаты исследований коррозионной износостойкости электродугового покрытия из проволоки Д16 на стали с синтезированным на поверхности покрытия оксидокерамического слоя из корунда методом плазмоэлектролитного синтеза (ПЭО). Исследовано влияние температуры отжига электродугового покрытия на его коррозионную стойкость в среде синтетического слабого дождя. Показано, что коррозионная стойкость электродугового покрытия с оксидным поверхностным слоем возрастает на порядок. Установлено, что повышение температуры отжига образцов с электродуговыми покрытиями приводит к увеличению размеров интерметаллидных включений Al_2Cu в покрытии, которые действуют как катодные включения и приводят к увеличению размеров пор в оксидокерамическом слое. Результатом таких изменений является значительное увеличение токов коррозии электродугового покрытия, как с оксидокерамическим слоем так и без него. Выведено, что размер интерметаллидных включений Al_2Cu в ЭДП существенно влияет на износостойкость ПЭО слоя. Оптимальной температурой отжига ЭДП перед синтезом оксидокерамических слоев является 300 ... 400 °С. При такой температуре в электродуговом покрытии образуются включения интерметаллида Al_2Cu размером 1,5 ... 4,0 мкм, предоставляющих оксидокерамическому слою высокую коррозионную стойкость, твердость и износостойкость.

температура отжига, оксидокерамические слои, интерметаллиды Al_2Cu , твердость, коррозия, износ, Д16

© Г.Г. Веселівська, Я.Я. Сірак, В.М. Гвоздецький, Х.Р. Задорожна, В.М. Посувайло, С.І. Маркович, 2017

Постановка проблеми. Для відновлення та захисту спрацьованих деталей із сталі часто застосовують електродугові покриття з алюмінієвого сплаву Д16, які забезпечують високу корозійну тривкість, проте володіють малою абразивною зносостійкістю. Плазмо-електролітна обробка (ПЕО) дозволяє сформувати на поверхні напиленого покриття з Д16 зносостійкий оксидокерамічний шар на основі корунду [1-6]. На структуру та властивості цього шару має суттєвий вплив розмір інтерметалідів Al_2Cu в напиленому покритті.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Мікроплазмове оксидування алюмінієвих сплавів є одним з новітніх методів поверхневої обробки [7-9]. У процесі даного методу обробки на поверхні утворюється захисне покриття з високотемпературних фаз оксиду алюмінію $\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$ товщиною від 50 до 400 мкм. Оксидне покриття, отримане методом мікроплазмового оксидування, володіє більш високими механічними та корозійними характеристиками, ніж стандартні методи хімічного анодування [10]. В даний час, даний метод обробки досить швидко розвивається, технічні рішення дозволяють проводити процес оксидування як цілком для деталей з алюмінієвих сплавів, так і локально - на окремих ділянках. Локальне мікроплазмове оксидування дозволяє обробляти різні ділянки деталей, такі як зварні шви на зварних конструкціях, геометричні характеристики яких не дозволяють виробляти оксидування цілком всієї конструкції [11, 12]. Одним з переваг даного процесу полягає у відсутності необхідності попередньої підготовки і зачистки металу, використання екологічно безпечних електролітів, високої корозійної стійкості та зносостійкості оксидних покриттів [13-15]. З причини недостатньої вивченості процесу мікроплазмового оксидування, на поточний момент не існує єдиної фізичної моделі процесу, технології отримання оксидної плівки. У більшості випадків процес вимагає значних енергетичних витрат з причини відсутності глибокого розуміння процесів, що відбуваються в розрядних плазмових каналах при синтезі оксидного шару.

Постановка завдання. Метою роботи є встановлення залежності між зміною розмірів структурних складових (інтерметалідів) електродугового покриття (ЕДП), зі сплаву Д16 та зносостійкістю, а також корозійною тривкістю цього покриття з оксидокерамічними шарами в середовищі синтетичного слабокислого дощу.

Виклад основного матеріалу. Об'єктом дослідження було ЕДП напилене з суцільного електродного дроту марки Д16 (3,8...4,9 % Cu, 1,2...1,8 % Mg, 0,3...0,9 % Mn, $\leq 0,5$ % Fe, $\leq 0,5$ % Si, $\leq 0,1$ % Ni, $\leq 0,3$ % Zn, $\leq 0,1$ % Ti, решта Al) з наступним синтезом оксидокерамічного шару. Збільшення розмірів інтерметалідних включень в ЕДП досягали відпалом за температур 200...600 °С.

Покриття напиляли з дистанції 200 мм на трубу зі сталі 20 діаметром 40 мм електродуговим металізатором ЭМ-17 за наступним режимом: напруга на дузі – 30...32 В, величина струму – 130...150 А, тиск повітря 0,6 МПа. Для якісного нанесення покриття поверхню металу попередньо активували, очищаючи її піскоструминним способом. Вихідна товщина покриття після напилення становила 1,5 мм, а після шліфування – 1 мм. Шорсткість поверхні – 32 ± 3 мкм.

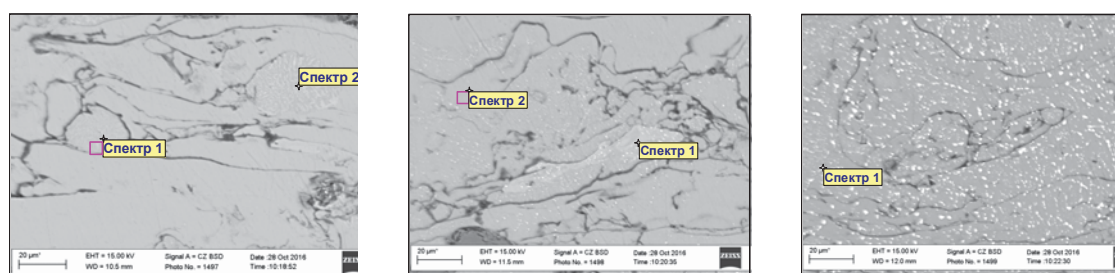
Синтез оксидокерамічних шарів проводили на установці ІМПЕЛІОМ в електролітній плазмі в електроліті складу 3g/l KOH + 2 g/l $nNa_2O \cdot mSiO_2$, решта дистильована вода. Густина струму 20А/дм², співвідношення між $I_c/I_a=1$, час синтезу – 50 хв.

Характеристики корозійних процесів на поверхні досліджували в потенціодинамічному режимі у середовищі слабокислого синтетичного дощу (рН 4,5), при його температурі 18...25 °С. Тривалість експозиції покриття у середовищі становила 40 діб.

Мікротвердість визначали по поверхні за допомогою мікротвердоміра ПМТ – 3.

Випробування при осциляційному терті (плоскої поверхні горизонтально розміщеного плоского зразка контртілом) на повітрі та в 3%-ій водній емульсії з емульсолу Hydroway проводили на установці WAZAU типу SVT. Контртілом слугувала сталева кулька (загартована сталь ШХ15, 822 HV0,3). Дослідження стану поверхні зразків після тертя проводили на профілографі-профілометрі “Калібр 202”.

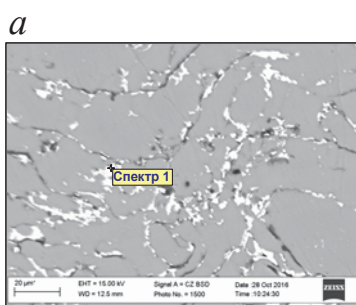
В процесі напilenня ЕДП з Д16 легувальні компоненти повністю, або частково розчиняються в алюмінії без виділення інтерметалідних фаз, зокрема залізовмісних, які завжди присутні у монолітному сплаві. Мікроструктура покриття зі сплаву Д16 після термообробки складається з твердого розчину міді в алюмінії та вторинних включень різних інтерметалідних сполук, таких як $CuAl_2$, Al_2CuMg , Mg_2Si , $(Mn,Fe)Al_6$, $AlSiMnFe$ (рис. 1).



Елемент	Спектр 1	Спектр 2
О К	–	1,76
Mg К	–	1,50
Al К	99,75	90,96
Mn К	–	0,57
Fe К	0,25	0,12
Cu К	–	5,21
	100,00	100,00

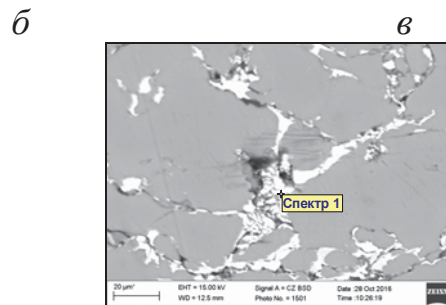
Елемент	Спектр 1	Спектр 2
О К	–	1,28
Mg К	2,48	1,03
Al К	83,42	93,28
Fe К	0,6	–
Cu К	12,90	4,41
	100,00	100,00

Елемент	Спектр 1
О К	1,09
Al К	60,87
Cu К	38,04
	100,00



Елемент	Спектр 1
О К	2,29
Mg К	1,4
Al К	43,51
Cu К	52,80
	100,00

а



Елемент	Спектр 1
О К	2,19
Mg К	0,46
Al К	41,68
Cu К	55,67
	100,00

б

Рисунок 1 – Мікрорентгеноспектральний аналіз характерних структурних складових відпаленого покриття Д16 за різних температур та їх хімічний склад: *а* – 200 °С; *б* – 300°С; *в* – 400 °С; *г* – 500 °С; *д* – 600 °С.

Після утворення первинних кристалів алюмінієвого твердого розчину, відбувається виділення фази Al_2Cu . Концентрації домішок заліза і кремнію знаходяться на досить низькому рівні, тому їх вплив на мікроструктуру практично відсутній.

Встановлено, що з ростом температури відпалу покриття в межах 200...600 °C збільшується кількість фази Al_2Cu і змінюється її морфологія. На основі металографічних досліджень було побудовано залежність зміни розміру інтерметалідних включень від температури відпалу (рис. 2). За температури 600 °C відбувається утворення евтектики та оплавлення покриття. В цьому випадку отримуємо максимальний розмір інтерметаліду Al_2Cu – 20 мкм.

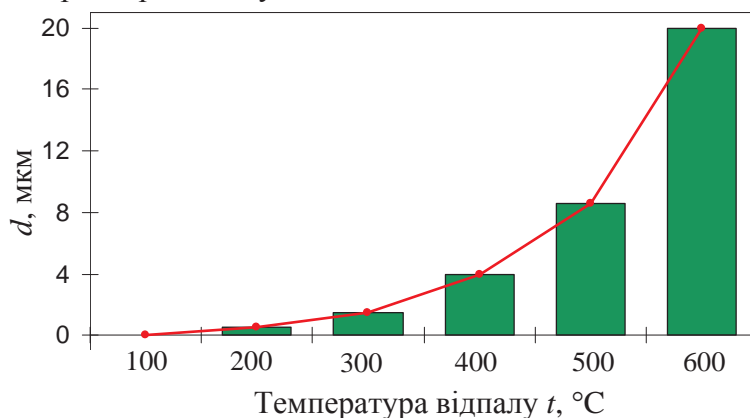


Рисунок 2 – Залежність розміру інтерметалідів Al_2Cu від температури відпалу

При проведенні довготривалих досліджень виявлено, що напилене покриття створює анодний захист основи (рис. 3). Встановлено, що зі зростанням площі катодних включень Al_2Cu та укрупненням їх розмірів у покритті зі сплаву Д16 швидкість корозії зростає.

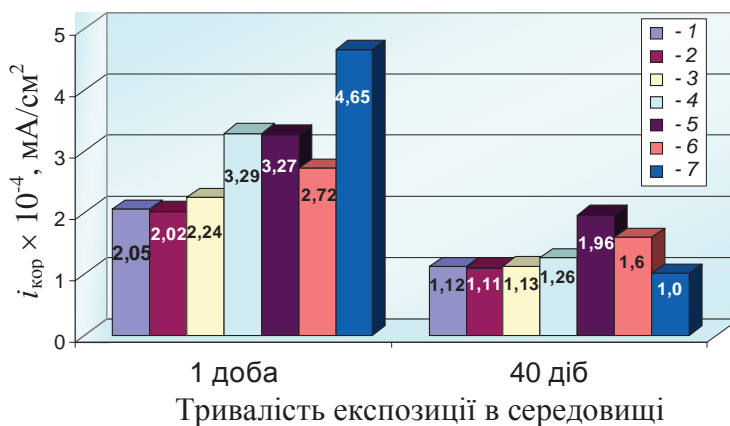


Рисунок 3 – Корозійна тривкість напиленого на основу покриття Д16 у середовищі кислого дощу:
1 – невідпалений; 2 – 200 °C; 3 – 300 °C; 4 – 400 °C; 5 – 500 °C;
6 – 550 °C; 7 – 600 °C.

Оксидокерамічні шари сформовані на товстому (400-500 мкм) ЕДП із сплаву Д16 мають типову структуру (рис. 4). Верхній пористий шар займає 20% товщини всього шару. Нижній шар практично безпоровий, проте у структурі шару спостерігаються поодинокі мікротріщини. На границі між оксидним шаром та ЕДП з

Д16Т формується мікро поруватий шар товщиною декілька мікрон. По всьому шару, особливо по границях зерен шару, зустрічаються виділення із збільшеним вмістом міді.

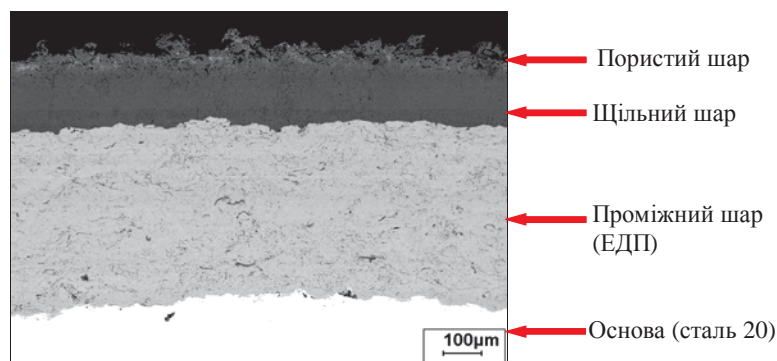


Рисунок 4 – Структура оксидного шару на ЕДП Д16

Встановлено, що значення струмів корозії зразків Д16 з ПЕО покриттями на порядок менші, порівняно з ЕДП. Оксидокерамічні шари є електрохімічно інертні [2-4]. В цьому випадку корозійному руйнуванню, внаслідок проникнення агресивного середовища через наскрізні пори оксидокерамічного шару та ЕДП, піддається металева основа, тобто сталь 20. Зниження швидкості корозії таких систем обумовлено тим фактом, що при плазово-електролітній обробці легувальні елементи (мідь) переходять із електродугового покриття в оксидокерамічний шар у вільному стані та розташовуються в порах керамічного шару, зменшуючи його поруватість, що приводить до зменшення доступу корозивного середовища до основи. Загальна поруватість таких шарів не перевищує 5 % [5, 6, 14].

Оксидокерамічні шари, створені на відпалених електродугових покриттях, мають неоднакову мікроструктуру і поруватість [15].

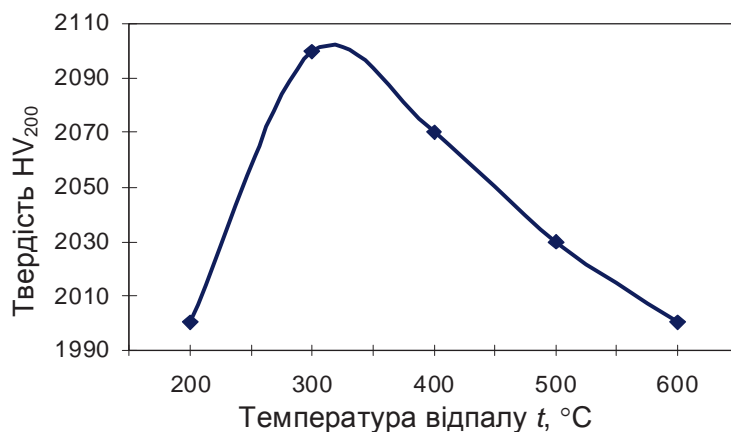


Рисунок 5 – Мікротвердість ПЕО шару залежно від температури відпалу електродугового покриття

Виявлено, що мікротвердість ПЕО шару, синтезованого на покритті Д16, є максимальною за температури відпалу 300 °C (рис. 5), що корелює з корозійною тривкістю (рис. 3) та зносостійкістю цих шарів як на повітрі, так і в середовищі 3%-ї водної емульсії з емульсолу (рис. 6).

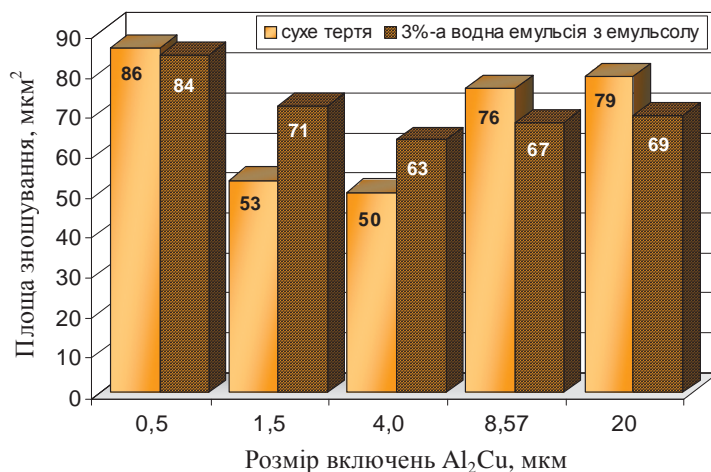


Рисунок 6 – Вплив розміру включень Al₂Cu в ЕДП на знос сталлюю кулькою в умовах осциляційного тертя ПЕО шару

За температури відпалу 300...400 °С (розмір Al₂Cu 1,5...4,0 мкм) зносотривкість ПЕО шару є найвищою, проте лише за сухого тертя. Температура відпалу при 200 °С (розмір Al₂Cu ~ 0,5 мкм) на 60 % погіршує показники зношування, можливо, через недостатню кількість інтерметалідних включень в ЕДП. Підвищення температури відпалу понад 400 °С спричиняє зміну морфології включень Al₂Cu, збільшення поруватості ПЕО шару і, як наслідок, зниження мікротвердості, зносостійкості як на повітрі так і в середовищі емульсолу.

Висновки:

1. Встановлено, що збільшення температури відпалу електродугового покриття призводить до збільшення розмірів інтерметалідних включень Al₂Cu, які діють як катодні включення і призводять до збільшення розмірів пор в оксиднокерамічному покритті. Результатом таких змін є значне збільшення корозійних струмів як електродугового покриття, так і оксиднокерамічного шару на ньому.

2. Виявлено, що розмір інтерметалідних включень Al₂Cu в ЕДП суттєво впливає на експлуатаційні характеристики ПЕО шару. Оптимальною температурою відпалу ЕДП перед осадженням оксиднокерамічних шарів є 300...400 °С. За такої температури утворюється інтерметаліди Al₂Cu розміром 1,5...4,0 мкм, що надають оксиднокерамічному шару високу корозійну тривкість, твердість та зносостійкість.

Список літератури

1. Plasma electrolytic oxidation of arc sprayed aluminium coatings. Pokhmurskii V., Nykyforchyn G., Student M., Klapkiv M., Pokhmurska H., Wielage B., Grund T., A. Wank. Proceedings of the 2007 International Thermal Spray Conference "Global Coating Solutions", May 14–16, 2007, Beijing, China. CD-Edition, published by ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 2007, p. 1029-1034.
2. Klapkiv M.D., Nykyforchyn H.M., Posuvailo V.M. Properties of synthesised oxide-ceramic coatings in electrolyte plasma on aluminium alloys // Surface and Coatings Technology. – 1998. – 100-101 (1998). – P. 219-225.
3. Химическая энциклопедия. – В. 5. – Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988.
4. Пористість і корозія електролітичних плазмових покривів на магнієвих сплавах [Тест] / В. Діцель, М. Клапків, Г. Никифорчин, С. Бляверт // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2004. – № 5. – С. 13-17.
5. Curran, J.A., Clyne T.W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium // Surface&Coatings Technology 199(2005) . – P. 168–176
6. Shatskyi, I.P., Ropyak L.Ya. and Makoviichuka M.V. Strength of Materials, 48, (2016) . – 276 p.

7. Похмурський В.В. Трибологічні властивості комбінованих метало-оксидокерамічних шарів на легких сплавах / Похмурський В.І., Студент М.М., Довгунік В.М., Клапків М.Д., Шмирко В.В., Киця А.Р., Базиляк Л.І. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – № 2. – С. 55 – 64.
8. Микродуговое Оксидирование (обзор). И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, А.М. Борисов, Б.Л. Крит/ [https:// books.google.com.ua/books ? isbn=5457375013](https://books.google.com.ua/books?isbn=5457375013)
9. Dehnavi, Vahid, "Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation" (2014). Electronic Thesis and Dissertation Repository. 2311.<http://ir.lib.uwo.ca/etd/2311>
10. Студент М.М. Оцінювання механічних властивостей комбінованих металооксидокерамічних шарів на алюмінієвих сплавах / Студент М.М., Шмирко В.В., Довгунік В.М., Клапків М.Д. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – № 2. – С. 116 – 121
11. Сулина Ольга Владимировна /Физические основы и способы формирования защитных покрытий на титановых деталях различной геометрии микродуговым оксидированием. //Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук 2013. 16с.
12. Шаталов В. К., Сулина О. В. Оснастка для МДО поверхностей крупно-габаритных конструкций // Научные технологии в приборостроении и машиностроении и развитие инновационной деятельности в вузе: Материалы Региональной научно-технической конференции. М., – 2012. Т. 1. – С. 15-18.
13. Тихоненко, В.В. Упрочняющие технологии формирования износостойких поверхностных слоев [Текст] / В.В. Тихоненко, А.М. Шкілько // Фізична інженерія поверхні. – 2011.– Т. 9, № 3. – С. 237-243
14. Експрес-метод визначення дефектності поверхні оксидокерамічних покривів [Тест] / 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.
15. Вплив мікроструктури на корозійні пошкодження поверхні ЕДП з дроту Al-Mn у вихідному стані та з плазмо-електролітними покриттями [Тест] / І.Б. Івасенко, В.М. Посувайло, М.М. Студент, Г.Г. Веселівська та ін. // Міжвузівський збірник "Наукові нотатки". – Луцьк, 2016. – Вип. 54. – С. 141-145

Halyna Veselivska, PhD tech. sci., Yaryna Sirak, post-graduate, Volodymyr Gvozdeckii, PhD tech. sci., Khrystyna Zadorozhna, post-graduate, Volodymyr Posuvailo, Sen. Research

Karpenko Physics-Mechanical Institute of NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

Sergiy Marcovych, PhD tech. sci.

Central Ukrainian National Technical University, Kropivnitskiy, Ukraine

Abrasion Resistance and Corrosion Resistance of PEO Layers on the D16 Coating

The paper presents the results of investigations of corrosion and mechanical durability of the D16 coating obtained by electro-arc metallization, with an oxide-ceramic layer. The influence of temperature of annealing of the coating on its corrosion resistance in the environment of synthetic weak acid rain is studied. It is shown that annealing temperature leads to an increase in the sizes of intermetallic inclusions Al_2Cu , which act as cathode inclusions and lead to an increase in the pore size in the oxide-ceramic layer. The result of such changes is a significant increase in the currents of corrosion as an electric arc coating, and oxide-ceramic layer on it. However, an electric arc coating without an oxide-ceramic layer has an order of magnitude higher corrosion currents.

It was found that the size of intermetallic inclusions Al_2Cu in electric arc coating (EAC) significantly affects the performance characteristics of PEO layer. The optimum temperature of annealing EAC before deposition of oxide-ceramic layers is 300...400 °C. At this temperature intermetallides Al_2Cu in the size of 1,5...4,0 microns are formed, giving the oxide-ceramic layer a high corrosion resistance, hardness and wear resistance.

annealing temperature, oxide-ceramic layers, intermetallides Al_2Cu hardness corrosion, wear, D16

Одержано 06.10.17