

УДК 537.53:539.196

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЕО-ПОКРИВІВ НА МАГНІЄВОМУ СПЛАВІ AZ31, ВИГОТОВЛЕНОМУ ЗА РІЗНИМИ ТЕХНОЛОГІЯМИ

Г. В. ПОХМУРСЬКА, М. Д. КЛАПКІВ, В. М. ПОСУВАЙЛО,
М. М. СТУДЕНТ, С. МЮКЛІХ, І. ОЗДЕМІР

¹ НУ "Львівська політехніка";

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

³ Університет ім. Кятіба Челебі, Туреччина;

⁴ Західнонаксонський університет прикладних наук Цвікау, Німеччина

Досліджено структуру та електрохімічні властивості сплаву AZ31, отриманого дво-валковою прокаткою, методами екструзування та тіксоформування, у вихідному стані та з оксидокерамічними покриттями, синтезованими в електролітній плазмі. Встановлено, що за різних технологій виготовлення в ньому формуються інтерметалідні включення $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ різних розміру та форми, найбільші з яких переходять в оксидокерамічний ПЕО-покрив та відіграють роль катодів під час корозії. Сплав, виготовлений методом тіксоформування, має найвищі електрохімічні характеристики у вихідному стані і з покриттями. Незалежно від способу отримання листів плазмоелектролітні оксидні покриття підвищують корозійну тривкість сплаву на 2–3 порядки.

Ключові слова: магнієвий сплав AZ31, плазмоелектролітне оксидування (ПЕО), корозійні властивості, оксидокерамічні покриття.

Магнієві сплави – перспективні матеріали в машинобудуванні. Заміна сталевих та алюмінієвих деталей на магнієві дасть змогу зменшити масу автомобілів на 124...227 kg, а отже, знизити на 15...30% споживання пального і викиди вуглекислого газу [1]. Донедавна їх використовували в малих кількостях, що зумовлено високою ціною та нестабільними механічними властивостями листів після пластичного деформування. Сучасні процеси лиття та гарячої обробки дають можливість зберегти стабільну температуру лиття і повторюваність механічних характеристик сплавів. Їх застосування в промисловості і, зокрема, в автомобілебудуванні, залежить від опору корозійному руйнуванню, оскільки магній є хімічно активним матеріалом, схильним під час контакту з іншими металами до анодного розчинення. Недоліком Mg–Al–Zn сплавів є мікророзсіпчастість, яка виникає під час виготовлення. У корозивних середовищах такі ділянки стають місцями локальних корозійних пошкоджень. Для найпоширеніших сплавів розроблено шкалу мікророзсіпчастості [2]. Магнієві сплави мають від'ємніший, ніж інші конструкційні метали, стандартний електродний потенціал, тому в корозивних середовищах суттєву негативну роль відіграє їх контакт з іншими металами. Неметалеві та інтерметалічні включення спричиняють гальванічний ефект [3, 4].

Через це необхідно підвищити корозійну тривкість цих сплавів в умовах експлуатації і розробити нові технології їх виготовлення та методи захисту. Для цього застосовують захисні покриття. Використання гальванічних та металізаційних покриттів тут обмежене, оскільки через виникнення пор чи пошкоджень вони стають катодами відносно основного металу, що спричиняє швидке руйнування

Контактна особа: Г. В. ПОХМУРСЬКА, e-mail: pokhmurska@lp.edu.ua

в корозивному середовищі. Тут придатні анодні покриття, які отримують з електролітів [5]. У жорстких умовах експлуатації використовують комбінований захист – анодні оксидні плівки з лакофарбовими покриттями [6]. Одним зі сучасних методів підвищення корозійної тривкості магнієвих сплавів є формування на їх поверхні оксидокерамічних покриттів у електролітній плазмі – ПЕО-процес.

Сплав AZ31 (0,15...0,5 mass.% Mn; 2,5...3,5 Al; 0,6...1,4 Zn; до 0,04 Ca; до 0,05 Cu; до 0,005 Fe; решта – Mg) має добру рідкотекучість, а також задовільні міцність та пластичність. Як правило, алюміній і цинк є основними легувальними елементами, які впливають на механічні, фізичні та хімічні його властивості, утворюючи інтерметалідні фази $Mg_{17}Al_{12}$ та $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ [7]. Марганець підвищує корозійну тривкість Mg–Al сплаву, блокуючи залізо та інші важкі метали, а також унеможливує формування шкідливих інтерметалідних сполук. Крім того, зменшує розмір зерна і поліпшує зварювання. Але досі вплив різних методів отримання магнієвих сплавів на їх корозійну поведінку та способи захисту досліджений недостатньо.

Нижче вивчено корозійні характеристики сплаву AZ31, виготовленого за різними технологіями, у вихідному стані та з оксидокерамічними покриттями в 3%-му розчині NaCl та водогінній воді.

Методи та матеріали. Використовували зразки, зроблені з листів сплаву AZ31: G1, G2 – листи товщиною 2,2 і 6,35 mm, одержані класичним методом прямого неперервного лиття з двовалковою прокаткою; G3 – двоміліметровий профіль, отриманий методом екструзії; G4 – лист завтовшки 6,35 mm, виготовлений методом тіксоформування (лиття рідкотвердого розплаву через фільтру у вузькому температурному діапазоні під тиском) [8]. Мікроструктуру зразків досліджували на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP.

Корозійну тривкість сплаву підвищували синтезом в електролітній плазмі оксидокерамічних покриттів (ПЕО-процес) [9]. Електролітом служив розчин 3 g/l KOH + 2 g/l $nNa_2O \cdot mSiO_2$ у дистильованій воді. Зразки заздалегідь шліфували до появи металевого блиску, після цього промивали в дистильованій воді та знежирювали етиловим спиртом. Оксидокерамічні покриття формували за густини анодного і катодного струмів 20 A/dm² упродовж 20 min. Після синтезу оксидокерамічних покриттів зразки промивали дистильованою водою та висушували. На всіх зразках товщина оксидокерамічних покриттів становила 20...60 μm.

Електрохімічні властивості сплавів досліджували за потенціодинамічного режиму на потенціостаті ПИ-50 1.1 за стандартною триелектродною схемою. Електрод порівняння – хлоридсрібний, допоміжний – платиновий. На робочому електроді виділена робоча область, а решта площі ізолювана епоксидним лаком. Площа робочої області $S = 100 \text{ mm}^2$. Корозивними середовищами служили 3%-ий розчин NaCl та водогінна вода з рН 6.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 зображена мікроструктура зразків сплаву AZ31, отриманих різними методами термомеханічної обробки. Білі включення – інтерметаліди $Mg_{17}Al_{12}$ та $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$ [4, 7], розмір та форма яких залежать від способів обробки. Наприклад, якщо в зразках G1, G3 їх максимальні розміри сягають 5...10 μm, в G2 – до 20 μm, то в G4 – це дрібні ниткоподібні включення менше 1 μm. Мінімальні розміри включень у зразках, отриманих методом тіксоформування.

Виявлено (рис. 2), що потенціал корозії вихідного сплаву в 3%-му розчині NaCl відрізняється неістотно. Для зразків G1, G3 та G2 він майже однаковий та становить –1,532; –1,535 та –1,541 V відповідно, а для сплаву G4 дорівнює –1,497 V. Струми корозії всіх зразків мало відрізняються і становлять 0,031 mA/cm²; 0,024; 0,024 та 0,019 mA/cm² відповідно.

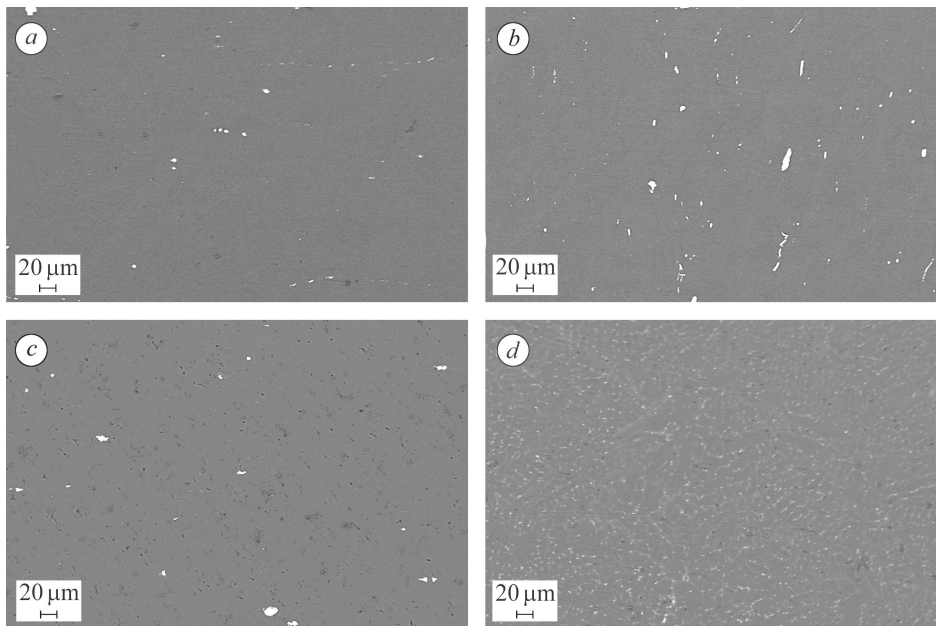


Рис. 1. Мікроструктури сплаву AZ31, отриманого за різними технологіями:
a–d – зразки G1, G2, G3 та G4 відповідно.

Fig. 1. Microstructure of AZ31 alloy, obtained by different techniques:
a–d – specimens G1, G2, G3 and G4, respectively.

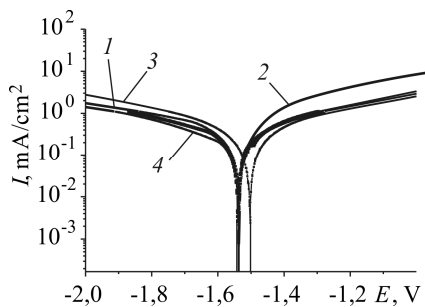


Рис. 2. Поляризаційні криві вихідного сплаву AZ31 у 3%-му водному розчині NaCl: 1–4 – зразки G1, G2, G3 та G4 відповідно.

Fig. 2. Polarization curves of AZ31 alloys in 3% NaCl water solution: 1–4 – specimens G1, G2, G3 and G4, respectively.

Після нанесення оксидокерамічних покриттів потенціали корозії сплаву зсуваються в позитивній бік майже на 0,2...0,3 V (рис. 3a). Зокрема, для зразка G1 $E_{\text{кор}} = -1,337$ V, для G2 – (-1,382), для G3 – (-1,268) та для G4 – (-1,231) V. Струми корозії всіх зразків на два порядки менші, ніж вихідних: для зразка G1 $I_{\text{кор}} = 1,056 \cdot 10^{-5}$ mA/cm², для G2 – $8,391 \cdot 10^{-6}$, для G3 – $3,663 \cdot 10^{-6}$ та для зразка G4 – $3,050 \cdot 10^{-6}$ mA/cm². Найменший струм корозії в магнієвому листі, отриманому методом тіксоформування.

На всіх анодних вітках поляризаційних кривих зразків з оксидокерамічними покриттями в діапазоні -1,3...-0,8 V присутні характерні ділянки пасивації та пітингоутворення (рис. 3a). Для зразків G3 і G4 вони розтягнуті на 0,2...0,15 V, а для G1 і G2 – лише на 0,05...0,07 V. Зразки G2 мають найменші струми корозії, але за анодної поляризації в них, як і в зразках G1, зафіксовано пробій оксидо-керамічної плівки, про що свідчить швидкий ріст струму.

У 3%-му водному розчині NaCl швидкість корозії зразків сплаву без покриття приблизно на три порядки вища, ніж з покриттями. За анодної поляризації тут характерний від'ємний диференц-ефект [10]. Зі збільшенням у розчині кількості іонів хлору, які локально руйнують фазові оксидні плівки під час протікання анодного

струму, цей ефект посилюється і збільшується швидкість корозії. Аналогічні результати корозії чистого магнію в хлоридних розчинах отримані раніше [11].

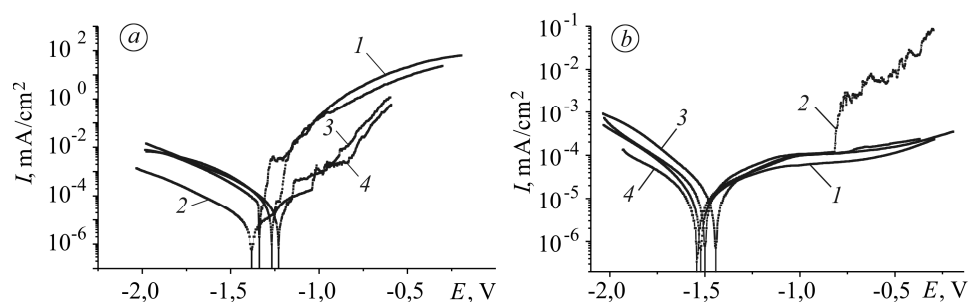


Рис. 3. Поляризаційні криві сплаву AZ31 з оксидокерамічними покриттями у 3%-му водному розчині NaCl (а) та водогінній воді (б): 1–4 – зразки G1, G2, G3 та G4 відповідно.

Fig. 3. Polarization curves of AZ31 alloys with oxide-ceramic coatings in 3% NaCl water solution (a) and tap water (b): 1–4 – specimens G1, G2, G3 and G4, respectively.

Для послаблення негативної дії іонів Cl^- та виявлення впливу структури сплаву на корозійну тривкість електрохімічно досліджували вихідні зразки та з оксидокерамічними покриттями в водогінній воді з рН 6. Потенціодинамічні криві мають майже однаковий характер. Потенціали корозії вихідних сплавів змінюються в межах від $-1,370$ до $-1,405$ V, а струми корозії мало відрізняються і становлять для зразків G1 $1,32 \cdot 10^{-3}$ mA/cm², G2 – $9,45 \cdot 10^{-4}$, G3 – $8,26 \cdot 10^{-4}$ та G4 – $1,02 \cdot 10^{-3}$ mA/cm².

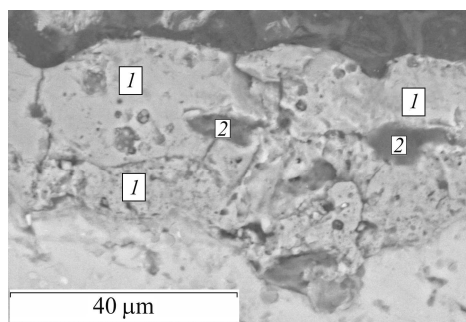
У водогінній воді потенціали $E_{соп}$ зразків з оксидокерамічними покриттями зсуваються у від'ємний бік порівняно з вихідними (рис. 3b) і становлять для зразків G1 ($-1,523$ V); G2 – ($-1,449$); G3 – ($-1,545$) та G4 – ($-1,442$) V, а струми корозії – відповідно $1,74 \cdot 10^{-5}$; $1,74 \cdot 10^{-5}$; $1,07 \cdot 10^{-5}$ та $1,68 \cdot 10^{-5}$ mA/cm², що на два порядки менше, ніж для вихідного матеріалу. На анодних вітках поляризаційних кривих всіх зразків виявлена широка пасивна ділянка. В області потенціалів $-0,8$ V оксидокерамічний покрив на зразках G2 руйнується, про що свідчить різке зростання струму корозії (рис. 3b). На інших він залишається суцільним і за поляризації до $-0,2$ V. Значення потенціалів та струмів корозії вихідних зразків та з покриттями зведені в таблиці.

Корозійні параметри оксидокерамічних покриттів

| Середовище | Вихідний зразок | З оксидокерамічним покритвом | | | |
|-------------------|-----------------|------------------------------|--------------------------------|----------|-----------------------|
| | | $E_{соп}$, V | $I_{соп}$, mA/cm ² | | |
| 3%-ий розчин NaCl | G1 | $-1,532$ | $0,031$ | $-1,337$ | $1,05 \cdot 10^{-5}$ |
| | G2 | $-1,541$ | $0,024$ | $-1,42$ | $4,451 \cdot 10^{-6}$ |
| | G3 | $-1,535$ | $0,024$ | $-1,268$ | $3,66 \cdot 10^{-6}$ |
| | G4 | $-1,497$ | $0,019$ | $-1,231$ | $3,05 \cdot 10^{-6}$ |
| Водогінна вода | G1 | $-1,393$ | $1,32 \cdot 10^{-3}$ | $-1,523$ | $1,74 \cdot 10^{-5}$ |
| | G2 | $-1,389$ | $9,45 \cdot 10^{-4}$ | $-1,449$ | $1,74 \cdot 10^{-5}$ |
| | G3 | $-1,404$ | $8,26 \cdot 10^{-4}$ | $-1,545$ | $1,07 \cdot 10^{-5}$ |
| | G4 | $-1,385$ | $1,02 \cdot 10^{-3}$ | $-1,442$ | $1,68 \cdot 10^{-5}$ |

Аналіз мікрофотографій поперечних шліфів свідчить, що розміри інтерметалідів $Mg_{17}Al_{12}$ та $Mg_{17}(Al, Zn)_{12}$, які формуються в зразках G2 під час виготовлен-

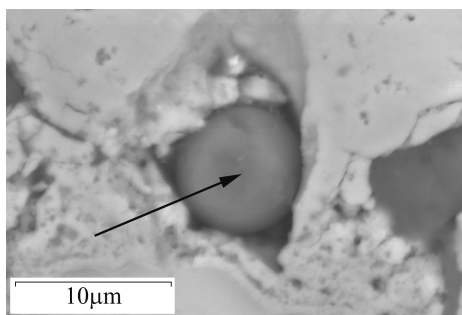
ня, більше 20 μm (див. рис. 1). У всіх зразках, незалежно від способу виготовлення, вміст цинку в основному металі 1,4 mass.%. В оксидокерамічному покритті на зразках G1, G3, G4 він розподілений рівномірно і його вміст становить приблизно 0,2 mass.% (рис. 4, точка 1), а в порах зростає до 1 mass.% (рис. 4, точка 2). Отже, стінки пор можуть слугувати катодами відносно основного металу.



| Елементи в точці 1 | mass.% | at.% |
|--------------------|--------|-------|
| O K | 45,93 | 57,10 |
| Mg K | 42,46 | 34,74 |
| Al K | 1,46 | 1,07 |
| Si K | 9,91 | 7,02 |
| K K | 0,0 | 0,0 |
| Zn L | 0,24 | 0,07 |
| Сума | 100,00 | |

| Елементи в точці 2 | mass.% | at.% |
|--------------------|--------|-------|
| O K | 37,08 | 48,04 |
| Mg K | 52,05 | 44,38 |
| Al K | 1,87 | 1,44 |
| Si K | 7,62 | 5,63 |
| K K | 0,39 | 0,21 |
| Zn L | 0,98 | 0,31 |
| Сума | 100,00 | |

Рис. 4. Структура та розподіл елементів в оксидокерамічному покритті (1) та порі (2).
Fig. 4. Structure and distribution of elements in oxide-ceramic coating (1) and in a pore (2).



| Елемент | mass.% | at.% |
|---------|--------|-------|
| O K | 66,77 | 81,00 |
| Mg K | 18,20 | 14,53 |
| Zn L | 15,03 | 4,46 |
| Сума | 100,00 | |

Рис. 5. Включення в оксидокерамічному покритті.
Fig. 5. Inclusion in oxide-ceramic coating.

Оксидокерамічні покриття на зразках G2 мають дещо іншу структуру. Тут інтерметаліди не розчиняються під дією розрядного каналу, а залишаються у вигляді кулькоподібних включень (рис. 5, вказано стрілкою) з Mg, Zn та O, причому вміст цинку досягає 15%. Вони виконують роль локальних катодів і за наявності корозивного середовища призводять до формування гальванопар та розчинення металу.

ВИСНОВКИ

Досліджено структуру та електрохімічні властивості сплаву AZ31, отриманого класичним способом двовалкової прокатки, методами екструдювання і тіксоформування, у вихідному стані і з оксидокерамічними покриттями, синтезованими в електролітній плазмі. Встановлено, що за різних технологій виготовлення в ньому формуються ін-

терметалідні включення $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ та $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$, розмір та форма яких залежать від способу отримання зразків. Зокрема, в зразках, виготовлених класичним

методом, їх максимальні розміри сягають 10...20 μm , а в одержаних методом тиксоформування – це дрібні ниткоподібні включення з діаметром менше 1 μm . Під час плазмоелектролітної обробки найбільші інтерметаліди переходять в оксидокерамічний покрив і відіграють роль катодів. Сплав AZ31, виготовлений методом тиксоформування, має високі електрохімічні характеристики як у вихідному стані, так і з покриттями. Незалежно від способу виготовлення листів оксидо-керамічні ПЕО-покриви підвищують корозійну тривкість сплаву на 2–3 порядки.

РЕЗЮМЕ. Исследована структура и электрохимические свойства сплава AZ31, полученного классическим способом двухвалковой прокатки, методами экструдирования и тиксоформирования, в исходном состоянии и с оксидокерамическими покрытиями, синтезированными в электролитной плазме. Установлено, что при различных технологиях изготовления в нем формируются интерметаллические включения $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ разных размеров и формы. Самые крупные из них переходят в оксидокерамическое ПЭО-покрытие и играют роль катодов в коррозионном процессе. Сплав, изготовленный методом тиксоформирования, имеет высокие электрохимические параметры как в исходном состоянии, так и с покрытиями. Независимо от способа изготовления оксидокерамические ПЭО-покрытия повышают его коррозионную стойкость на 2–3 порядка.

SUMMARY. To study the structure and electrochemical properties of AZ31 alloy obtained in the classical duo rolling casting, methods of extrusion and thixoforming in the initial state and with oxide-ceramic coatings synthesized in the plasma electrolyte. It was found that under various technologies of the alloy manufacture, the intermetallic inclusions $\text{Mg}_{17}(\text{Al}, \text{Zn})_{12}$ of different sizes and shapes are formed. The largest of them are moving in the oxide-PEO-coated and play a role of cathodes in the corrosion process. The AZ31 alloy, manufactured by thixoforming has high electrochemical properties both in the initial state and with the oxide-ceramic coatings. Regardless of the method for manufacturing of AZ31 alloy sheets the oxide-PEO coatings improve the corrosion resistance by 2–3 orders.

1. Karl U. Kainer Technology & Engineering. Protection for Magnesium // Magnesium Alloys and their Applications. – Wiley-VCH, 2006. – 294 p.
2. *Магниеые сплавы:* Справ. / М. Б. Альтман, М. Е. Дриц, М. А. Тимонова, М. В. Чухров. – М.: Металлургия, 1978. – Т. 1. – 232 с.
3. Kirbi C. Galvanic and crevice corrosion effect in magnox A180 alloy // *Corr. Sci.* – 1987. – **27**, № 6. – P. 567–583.
4. Comparison of corrosion behaviors of AZ31, AZ91, AM60 and ZK60 magnesium alloys / Cheng Ying-liang, Qin Ting-wei, Wang Hui-minh, Zhang Zhao // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2009. – **19**. – P. 517–524.
5. Тимонова М. А. Коррозия и защита магниевых сплавов. – М.: Машиностроение, 1964. – 284 с.
6. Гурьев И. И., Чухров М. В. Магниеые сплавы: Справ. – М.: Металлургия, 1978. – Т. 2. – 296 с.
7. Microstructural effects of AZ31 magnesium alloy on its tensile deformation and failure behaviors / Manuel Marya, Louis G. Hector, Ravi Verma, Wei Tong // *Mater. Sci. and Engng.* – 2006. – **A 418**. – P. 341–356.
8. Thixoforming of AA 2017 aluminum alloy composites / I. Ozdemir, S. Muecklich, Podlesak, B. Wielage // *J. of Mater. Proc. Technol.* – 2011. – **V211** (7). – P. 1260–1267.
9. Клапків М. Д. Визначення фізико-хімічних параметрів процесу синтезу в електролітній плазмі оксидокерамічних покриттів на алюмінієвих сплавах: Афтореф. дис. ... канд. техн. наук. – Львів, 1996. – 19 с.
10. Кабанов В. Н., Кокоулина Д. В. О механизме анодного растворения магния // *ДАН СССР.* – 1958. – **120**, № 3. – С. 558–561.
11. The corrosion of magnesium in aqueous solution containing chloride ions / R. Tunold, H. Holtan, M.-B. H. Berge et al. // *Corr. Sci.* – 1977. – **17**, № 4. – P. 353–365.

Одержано 04.08.2014