

К. т. н. **Н. С. Чернышов**¹, д. т. н. **Ю. А. Кузнецов**¹, к. т. н. **М. А. Марков**²,
к. т. н. **А. В. Красиков**², **А. Д. Быкова**² (✉)

¹ ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет имени Н. В. Парахина», г. Орёл, Россия

² НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

УДК 621.794.61.017:620.193.4

ИСПЫТАНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ ОКСИДНО-КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

Представлены результаты экспериментальных исследований коррозионной стойкости алюминия и его сплавов, модифицированных керамическими покрытиями на основе метода микродугового оксидирования, в некоторых агрессивных средах. Рассмотрен механизм разрушения покрытия. Даны рекомендации по увеличению коррозионной стойкости.

Ключевые слова: коррозионная стойкость, алюмооксидно-керамические покрытия, микродуговое оксидирование (МДО), алюминиевые сплавы, магнетронное распыление.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы обладают такими важными эксплуатационными свойствами, как высокая прочность в сочетании с малой плотностью, удовлетворительная коррозионная стойкость, высокая теплопроводность. Поэтому эти сплавы нашли широкое применение в машиностроении, в том числе для изготовления деталей современных легких двигателей, контактирующих с охлаждающими химически активными жидкостями. Применительно к деталям системы охлаждения двигателей из алюминиевых сплавов существует несколько стандартных способов борьбы с коррозией:

– снижение агрессивности среды путем введения в нее ингибиторов — замедлителей коррозионных процессов;

– защита поверхности материалом, не поддающимся коррозии.

Известно, что микродуговое оксидирование (МДО) алюминиевых сплавов приводит к формированию оксидно-керамических покрытий с высокими функциональными характеристиками. В частности, такие покрытия являются химически инертными и не проводят электрический ток [1–10]. Наиболее широкое применение в

промышленном МДО алюминиевых сплавов получил комбинированный силикатно-щелочной электролит типа $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{SiO}_3$. Однако вследствие физических особенностей МДО-процесса в покрытиях неизбежно формируется высокая открытая пористость [11, 12]. Поры могут быть сквозными, т. е. доходящими до основного металла подложки, или замкнутыми. Алюминиевые детали с модифицированной МДО поверхностью могут подвергаться коррозионному разрушению из-за проникновения агрессивной среды в сквозные поры оксидно-керамического покрытия [1, 5, 13, 14].

Цель настоящей работы — определение коррозионного воздействия некоторых агрессивных сред на алюминиевый сплав с пористым защитным керамическим покрытием, сформированным МДО в силикатно-щелочном электролите.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

МДО алюминиевых сплавов проводили на установке микродугового оксидирования ИПТ-1000. Установка состоит из источника питания и блока управления, электролитической ванны с системой крепления деталей и защитного ограждения. Электрическая часть установки включает силовой блок, блок управления и измерения параметров процесса. Для проведения МДО был выбран стандартный силикатно-щелочной электролит следующего состава: содержание гидроксида калия $C_{\text{KOH}} = 2$ г/л, силиката натрия



А. Д. Быкова
E-mail: bykova.ad@gmail.com

$C_{Na_2SiO_3} = 9$ г/л, остальное — вода. Процесс проводили в условиях постоянного анодного тока плотностью 20 А/дм², продолжительность процесса 2 ч, толщина защитных покрытий $90-100$ мкм.

Для коррозионных испытаний в среде «соляного» тумана выбран алюминиевый сплав АК9ч, который в настоящее время наиболее широко применяют для изготовления деталей системы охлаждения автомобильных двигателей. Испытания проводили в лабораторном автоклаве А-10 MINI согласно ГОСТ 9.308. Для проведения экспериментов использовали водные коррозионные растворы с разным содержанием NaCl (см. таблицу), а также с введением $0,5$ мас. % концентрированной уксусной кислоты CH_3COOH . Образцы для коррозионных испытаний изготавливали по схеме, показанной на рис. 1.

Перед экспериментом резьбовые отверстия в образцах зачищали и изолировали эпоксидным клеем ЭДП. Образцы обезжиривали ацетоном, изолировали лентой ФУМ при помощи синтетических нитей, размещали в приспособлении таким образом, чтобы они равномерно омывались средой и не контактировали между собой и с автоклавом, а затем помещали в автоклав. Для определения влияния коррозионных растворов на образцы их извлекали из автоклава 1 раз в сутки на протяжении всей продолжительности эксперимента 600 ч. Коррозионные поражения образцов исследовали при помощи микроскопа МИМ-6, линейные размеры контролировали при помощи рычажного микрометра МР-25 и вихретокового толщиномера ВТ-201.

Для коррозионных испытаний в щелочной среде был выбран алюминиевый сплав высокой чистоты А5 с содержанием алюминия не менее $99,5$ мас. %. Испытания образцов размерами $50 \times 20 \times 2$ мм проводили в 5 %-ном водном рас-

Условия проведения автоклавных исследований

Режим	Концентрация NaCl, %	Температура среды, °С
1	3	20
2	10	20
3	10	90
4	17	90

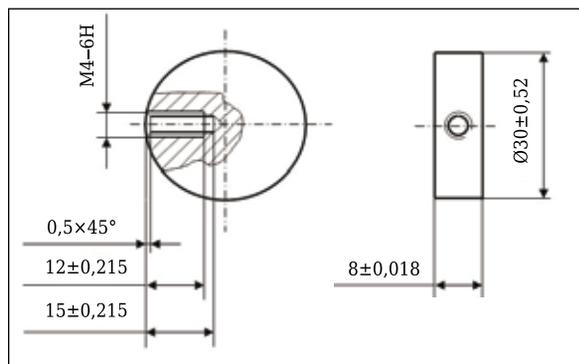


Рис. 1. Размер образцов для исследования коррозионной стойкости покрытий

творе NaOH. Магнетронное распыление осуществляли на установке «Магна ТМ5». Принцип метода заключается в катодном распылении мишени в плазме магнетронного разряда – диодного разряда в скрещенных полях.

Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), морфологию покрытий — методами сканирующей электронной микроскопии на исследовательском комплексе TESCAN Vega. Массу образцов измеряли на аналитических весах AND GH-252 с точностью измерения 10^{-4} г.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коррозионная стойкость в «соляном» тумане

Исследования в течение 600 ч по режиму № 1 показали, что поверхности образцов с покрытием со сквозной пористостью $3-4$ % до и после испытаний практически не различаются. В то же время на поверхности образцов без покрытия было отмечено начало коррозии (рис. 2).

В ходе испытаний, проведенных по режиму № 2, было установлено, что уже после 500 ч испытаний у образцов с оксидно-керамическими покрытиями зарождаются мельчайшие коррозионные «язвы» на ребрах (рис. 3), что можно объяснить краевым эффектом при формирова-

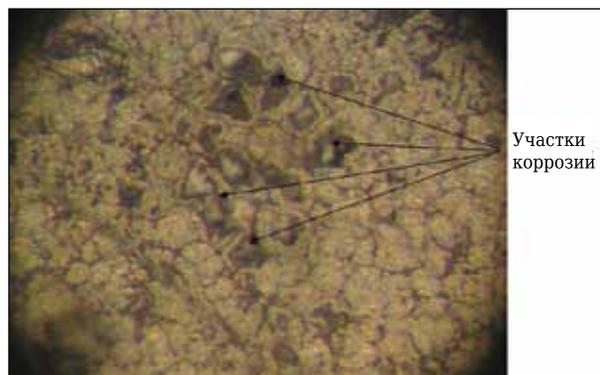


Рис. 2. Начало коррозии поверхности образца без оксидно-керамического покрытия. $\times 10$



Рис. 3. Коррозионные язвы на ребрах образца с оксидно-керамическим покрытием. $\times 10$

нии покрытия. Коррозия образцов без покрытия носила более выраженный характер с образованием коррозионных язв по всей исследуемой поверхности.

При проведении эксперимента по режиму № 3 уже после 80 ч испытаний образцов с покрытием при 10-кратном увеличении было отмечено изменение рельефа поверхности с появлением маленьких бугорков; отчетливо регистрировалось изменение линейных размеров образцов за счет коррозии металлической основы и образования нерастворимых продуктов коррозии под оксидно-керамическим покрытием. Наибольшее количество коррозионных язв отмечалось на ребрах образцов, являющихся концентраторами напряжений [1, 9, 15], в то же время на плоскости коррозионных разрушений было меньше. Дальнейшее увеличение линейных размеров образцов регистрировалось на протяжении всего эксперимента, но разрушение покрытия не произошло. К концу испытаний на режиме № 3 линейные размеры образцов увеличились на 44–52 мкм.

Испытания по режиму № 4 выявили интенсификацию процесса коррозии образцов с оксидно-керамическим покрытием. Последовательность и характер коррозии по режимам № 4 и 3 не различались, но скорость коррозии

по режиму № 4 была выше. Начало изменения линейных размеров образцов произошло уже спустя 48 ч пребывания в автоклаве. Через 480 ч испытаний был зарегистрирован частичный отрыв участков покрытия от алюминиевой основы (рис. 4), спустя 500 ч произошло разрушение покрытия в зонах вздутий под воздействием продуктов коррозии основы (рис. 5). При этом наибольшее увеличение линейного размера (высота «мениска») перед разрушением покрытия составляло 76–80 мкм; диаметр отслоившихся участков покрытия в среднем 1,3–1,8 мм. Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов коррозии алюминиевой основы, обнаруженных под отслоившимся покрытием, показали присутствие гидроксида алюминия.

Из анализа проведенных исследований алюминиевого сплава с оксидно-керамическим покрытием очевидно, что МДО повышает его коррозионную стойкость. Разрушение покрытия происходит из-за давления, создаваемого продуктами коррозии алюминиевой основы, возникшими в результате проникновения агрессивной среды сквозь поры в покрытие. Таким образом, для повышения коррозионной стойкости алюминиевого сплава с защитным оксидно-керамическим покрытием, сформированным МДО, необходимо стремиться к уменьшению пористости покрытия.

Коррозионная стойкость в щелочной среде

На основе анализа работ [16, 17] были рассмотрены технологические аспекты получения тонких фторопластовых пленок на МДО-покрытиях методом магнетронного распыления. В ходе предварительных экспериментов пленки формировали на плоских полированных кремниевых пластинах с последующим напылением титанового покрытия. На рис. 6 показан скол кремниевой пластины в поперечном сечении, на котором можно наблюдать прослойку из фторопласта толщиной порядка 1 мкм. Аналогичная толщина фторопласта была сформирована на МДО-покрытиях. Следует отметить, что визуализация пленки микроскопическим методом непосредственно в поперечном сечении



Рис. 4. Частичный отрыв участков покрытия от металлической основы. ×20

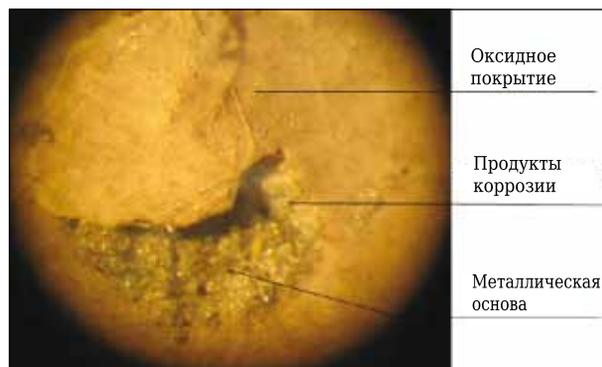


Рис. 5. Коррозионные язвы на ребрах образца с оксидно-керамическим покрытием. ×10

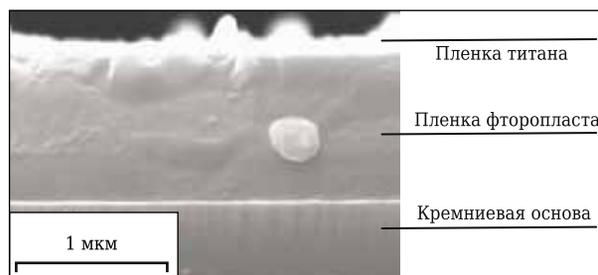


Рис. 6. Формирование пленки фторопласта методом магнетронного распыления; визуализация на кремниевой пластине

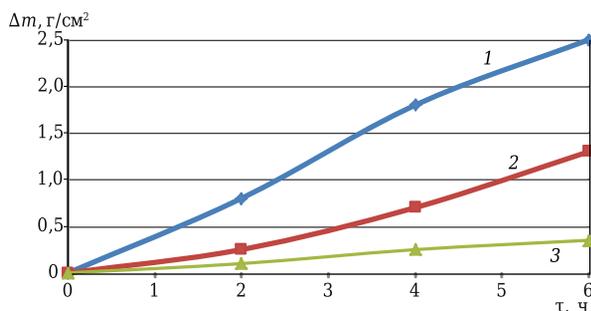


Рис. 7. Зависимость потери массы Δm образцов алюминиевого сплава А5 от продолжительности τ коррозионных испытаний в щелочной среде: 1 — образец без покрытия; 2 — с МДО-покрытием; 3 — МДО-покрытие и фторопластовая пленка

МДО-покрытия весьма затруднительна ввиду ее малой толщины и высокой способности фторопласта к истиранию в процессе изготовления и полировки металлографического шлифа. На рис. 7 показаны результаты коррозионных испытаний алюминия А5 без покрытия, а также с защитными композиционными покрытиями.

В среде с рассматриваемой концентрацией щелочи наблюдается интенсивное растворение алюминия. Присутствие МДО-покрытия существенно тормозит развитие коррозии. Очевидно, что взаимодействие щелочи с алюминием осуществляется исключительно через поровые каналы оксидного слоя. Результат — медленное вытравливание алюминия и нарушение адгези-

онной границы основа – покрытие, вследствие чего через 3 ч коррозионных испытаний происходят расслоение и разрушение оксидно-керамического покрытия. Наилучшие результаты демонстрирует МДО-покрытие с пленкой фторопласта, который заполняет открытые поры оксидных слоев и уменьшает зону взаимодействия алюминия со щелочью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате анализа проведенных исследований алюминиевого сплава с оксидно-керамическим покрытием установлено, что МДО повышает его коррозионную стойкость. Разрушение покрытия происходит из-за давления, создаваемого продуктами коррозии алюминиевой основы, в результате проникновения агрессивной среды в поры покрытия.

Экспериментально определено, что МДО алюминия приводит к улучшению антикоррозионных свойств алюминиевых сплавов в щелочной среде. Дополнительная коррозионная защита обеспечивается формированием пленки фторопласта толщиной 1 мкм в результате магнетронного распыления на поверхности оксидно-керамического покрытия.

Представленный материал получен в рамках реализации гранта Российского научного фонда по соглашению № 18-73-00025 (второй год выполнения проекта).

Библиографический список

- Kolomeichenko, A. V.** Investigation of corrosion resistance of aluminum alloy products with protective coatings formed by plasma electrolytic oxidation / A. V. Kolomeichenko, N. S. Chernyshov, N. V. Titov, V. N. Logachev // Surf. Eng. Appl. Electrochem. — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 322–326. DOI: 10.3103/S1068375517040081.
- Кузнецов, Ю. А.** Технологические методы повышения долговечности деталей машин / Ю. А. Кузнецов, И. Н. Кравченко, А. А. Севрюков, М. А. Глинский // Технология металлов. — 2019. — № 5. — С. 34–40.
- Chen, P.-Y.** Nanoscale oxide layer prepared by plasma oxidation on single-crystalline aluminum film / P.-Y. Chen, C.-C. Wu, Y.-T. Fan, S.-D. Lin // Proceedings of the IEEE 16th International Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO), Sendai, Japan, 22–25 August 2016. — P. 809–811. DOI:10.1109/nano.2016.7751449.
- Xiang, N.** Effects of current density on microstructure and properties of plasma electrolytic oxidation ceramic coatings formed on 6063 aluminum alloy / N. Xiang, R.-G. Song, J.-J. Zhuang [et al.] // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. — 2016. — Vol. 26, № 3. — P. 806–813. DOI: 10.1016/S1003-6326(16)64171-7.
- Kuznetsov, Yu. A.** Formation of wear and corrosion-resistant ceramic coatings by combined technologies of spraying and micro-arc oxidation / Yu. A. Kuznetsov, M. A. Markov, A. V. Krasikov [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. — 2019. — Vol. 92, № 7. — P. 875–882. DOI: 10.1134/S1070427219070012.

- Kuznetsov, Yu. A.** Combined technology of production of ceramic coatings / Yu. A. Kuznetsov // Welding International. — 2005. — Vol. 19, № 11. — P. 894–896.
- Коломейченко, А. В.** Восстановление деталей из алюминиевых сплавов пайкой с последующим упрочнением микродуговым оксидированием / А. В. Коломейченко, Н. С. Чернышов // Ремонт, восстановление, модернизация. — 2004. — № 8. — С. 27, 28.
- Коломейченко, А. В.** Микродуговое оксидирование как способ восстановления и упрочнения деталей машин / А. В. Коломейченко, В. Н. Логачёв, Н. С. Чернышов // Инженерия поверхности и реновация изделий : матер. 2-й Междунар. науч.-техн. конф. — Киев : АТМ Украины, 2002. — С. 73–76.
- Markov, M. A.** Study of the microarc oxidation of aluminum modified with silicon carbide particles / M. A. Markov, S. N. Perevislov, A. V. Krasikov [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. — 2018. — Vol. 91, № 4. — P. 543–549. DOI: 10.1134/S107042721804002X.
- Markov, M. A.** Formation of wear- and corrosion-resistant coatings by the microarc oxidation of aluminum / M. A. Markov, A. D. Bykova, A. V. Krasikov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 207–214. DOI: 10.1007/s11148-018-0207-3.
- Суминов, И. В.** Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И. В. Суминов, А. В. Эпельфельд, В. Б. Людиг [и др.]. — М. : ЭКОМЕТ, 2005. — 368 с.

12. **Markov, M. A.** Formation of porous ceramic supports for catalysts by microarc oxidation / M. A. Markov, A. V. Krasikov, I. V. Ulin [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. — 2017. — Vol. 90, № 9. — P. 1417–1424. DOI: 10.1134/S1070427217090075.

13. **Kuznetsov, Yu. A.** Investigation of internal stresses in thin layer oxide coatings on aluminum alloys / Yu. A. Kuznetsov, A. V. Kolomeichenko, V. V. Goncharenko, I. N. Kravchenko // Mater. Sci. Forum. — 2019. — Vol. 968. — P. 153–160. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.968.153>.

14. **Коломейченко, А. В.** К вопросу о коррозионной стойкости МДО-покрытий в агрессивных средах / А. В. Коломейченко, Н. С. Чернышов, В. З. Павлов // Техника и оборудование для села. — 2013. — № 6. — С. 33–35.

15. **Чернышов Н. С.** Внутренние напряжения в деталях из алюминиевого сплава АК9ч, восстановленных пайкой с использованием припоя ПА-12 / Н. С. Черны-

шов // Агротехника и энергообеспечение. — 2014. — № 1. — С. 155–159.

16. **Grytsenko, K. P.** Protective applications of vacuum-deposited perfluoropolymer films / K. P. Grytsenko, Yu. V. Kolomzarov, O. E. Belyaev // Schrader Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2016. — Vol. 19, № 2. — P. 139–148. DOI: 10.15407/spqeo19.02.139.

17. **Bodas, D. S.** Deposition of PTFE thin films by RF plasma sputtering on <100> silicon substrates / D. S. Bodas, A. B. Mandale, S. A. Gangal // Appl. Surf. Sci. — 2005. — Vol. 245, № 1–4. — P. 202–207. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.10.023. ■

Получено 23.12.19

© Н. С. Чернышов, Ю. А. Кузнецов, М. А. Марков, А. В. Красилов, А. Д. Быкова, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

27-я международная выставка технологий и оборудования для керамической промышленности «Будущее керамики»
28 сентября – 2 октября 2020 г.
г. Римини, Италия

ТЕСНАРГИЛЛА

Секторы отрасли:

1. Сырье и массы, химические изделия и добавки
2. Добыча сырья, его подготовка, взвешивание и дозирование
3. Прессование и литье
4. Сушка, обжиг и тепловые системы
5. Глазури и краски
6. Изделия и оборудование
8. Обработка и хранение
9. Сортировка, упаковка
10. Качество и управление производственным процессом
11. Обработка поверхности, инструменты для финишной обработки
12. Лабораторное и измерительное оборудование
13. Защита окружающей среды, очистка промышленных стоков
14. Устройства безопасности
15. Приспособления для применения сжатого воздуха, электричества, электронной и нагревательной системы
16. Огнеупорные материалы, ролики, сталеразливочные изделия и плиты
17. Инструменты, запасные части
18. Проектирование, консультационные услуги, торговые ассоциации, различные организации

www.technargilla.it