

Исследование коррозионной стойкости изделий из алюминиевых сплавов с защитными покрытиями, сформированными плазменным электролитическим оксидированием

* А. В. Коломейченко, Н. С. Чернышов, Н. В. Титов, В. Н. Логачев

ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет имени Н.В. Парихина», ул. Генерала Родина, 69, г. Орел, 302019, Россия, * e-mail: nichogau@yandex.ru

Предложена методика определения продолжительности разрушения оксидно-керамических покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах плазменным электролитическим оксидированием (ПЭО), под действием давления продуктов коррозии металлической основы. Представлены результаты экспериментальных исследований, подтверждающих изложенные в работе теоретические положения. Исследования проведены с помощью лабораторного автоклава, согласно ГОСТ 9.308. Пользуясь предложенной методикой, можно прогнозировать продолжительность использования покрытия, сформированного ПЭО, в агрессивных средах до его разрушения.

Ключевые слова: коррозия, коррозионная стойкость, покрытие, плазменное электролитическое оксидирование, продукты коррозии, гидроксид алюминия, агрессивная среда, давление, пора, металлическая основа.

УДК 621.193:621.794.61:620.193.4

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы обладают такими ценными свойствами, как легкость, высокая прочность в сочетании с малой плотностью, удовлетворительная коррозионная стойкость, хорошая теплопроводность. Поэтому они нашли широкое применение в машиностроении, в том числе для изготовления деталей, работающих в системе охлаждения двигателей [1]. В то же время в результате воздействия абразивных частиц, присутствующих в охлаждающей жидкости, которая находится в электрохимическом взаимодействии с материалом деталей, эти изделия достаточно быстро получают значительные коррозионные повреждения, которые не позволяют осуществлять дальнейшую эксплуатацию техники.

Применительно к деталям системы охлаждения существует несколько способов борьбы с коррозией. Можно защищать металл от нее, уменьшая агрессивность среды, в частности, введением в эту среду ингибиторов – замедлителей коррозионных процессов. Или защищать металлическую поверхность не поддающимся коррозии материалом [2]. Последнему условию соответствуют оксидно-керамические покрытия, формирующиеся на алюминиевых сплавах способом ПЭО. Данные покрытия обладают высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами [3–16]. Немаловажное значение среди других свойств таких покрытий занимает их пористость, которая образуется при

горении микродуговых разрядов (МДР). Она включает в себя сквозную и замкнутую части (тупиковую часть открытой пористости). Причем последняя образуется в результате термолитического разложения компонентов электролита и оплавления МДР их продуктов (например, SiO_2), в результате чего происходит частичное заполнение существующих сквозных пор [3, 17–19]. На пористость и состав покрытий существенное влияние оказывают плотность тока, а также состав и температура электролита [10, 20–25].

Таким образом, для покрытий, сформированных ПЭО, одним из показателей их коррозионной стойкости, а также триботехнических свойств станет сквозная пористость [4, 26–33]. Кроме этого, поры как составная часть микрорельефа поверхности обеспечивают возможность его модифицирования жидкими или твердыми смазочными материалами, что позволяет снизить износ ответной детали в подвижных соединениях с покрытиями данного типа [1, 23, 31, 34–37].

Оксидно-керамические покрытия являются химически инертными и не проводят электрический ток [3, 4, 38]. В этом случае коррозионному разрушению вследствие проникновения агрессивной среды через сквозные поры покрытия, сформированного ПЭО, будет подвергаться металлическая основа [3, 39].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На основании проведенных исследований [3, 40] можно сделать допущение, что сквозная

пора, через которую агрессивная среда проникает к металлической основе, имеет форму, близкую к окружности радиуса r (рис. 1). Анализ разрушений деталей показал, что изношенная поверхность в первом приближении может быть аппроксимирована частью поверхности сферы со стрелой сегмента h (глубина коррозионной раковины).

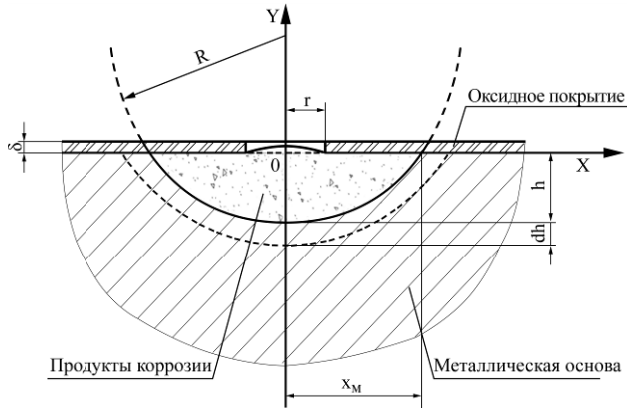


Рис. 1. Схема коррозии металлической основы в зоне единичной поры под покрытием, сформированным ПЭО.

В соответствии с химической реакцией процесса коррозии имеется определенное соответствие между массой прокорродированного металла и продуктами коррозии. Введем коэффициент изменения массы:

$$m = \frac{\rho_n V_n}{\rho V}, \quad (1)$$

где ρ_n и ρ – плотность продуктов коррозии и металлической основы, кг/м³; V_n и V – объемы продуктов коррозии и прокорродированного металла, м³.

Изменение давления p в коррозионной раковине в результате приращения объема продуктов коррозии под покрытием, сформированным ПЭО, примет вид:

$$dp = \frac{dV_n}{V_n} \cdot E_{пк}, \quad (2)$$

где $E_{пк}$ – модуль деформации продуктов коррозии, Па.

Началу образования продуктов коррозии под покрытием, сформированным ПЭО, в зоне поры предшествует инкубационный промежуток времени τ_u , в течение которого начинается коррозия металла. Начальные размеры полости $x_m = r$, $h = h_0$, давление p равно нулю.

При данных принятых начальных условиях интегрирование уравнения (2) дает выражение:

$$p = E_{пк} \ln V_n + C_2, \quad (3)$$

где C_2 – константа интегрирования.

Объем продуктов коррозии под выпуклостью определяется по формуле:

$$V_n = \frac{\pi h}{6} (3x_m^2 + h^2), \quad (4)$$

где x_m и h – функции времени τ ; x_m – радиус коррозионной раковины, м; h – глубина коррозионной раковины, м.

Подставляя (4) в (3) и проведя ряд математических преобразований, учитывающих зависимость радиуса и глубины раковины от времени τ [44], получаем выражение для определения давления продуктов коррозии под покрытием, сформированным ПЭО:

$$p = E_{пк} \ln \left\{ (\bar{t})^2 \cdot \frac{4\bar{t} + 3 \left(\frac{r}{h_0} \right)^2}{4 + 3 \left(\frac{r}{h_0} \right)^2} \right\}, \text{ Па}, \quad (5)$$

где относительное время отрыва покрытия

$$\bar{t} = \frac{\tau - \tau_u}{\tau_u}, \quad (6)$$

а инкубационное время τ_u оценивается величиной:

$$\tau_u = \frac{rp}{16v}, \text{ ч}, \quad (7)$$

где v – скорость коррозии (масса прокорродированного металла с единицы поверхности в единицу времени) принимается постоянной, кг/ч·м²; r – радиус поры в покрытии, м.

Образование и увеличение количества нерастворимых продуктов коррозии под покрытием, сформированным ПЭО, приводят к возникновению растягивающих напряжений в стенках образующейся выпуклости (рис. 2).

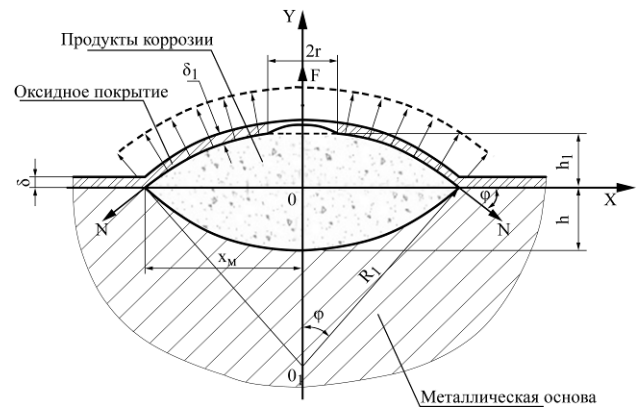


Рис. 2. Схема образования выпуклости на покрытии, сформированном ПЭО, под воздействием давления продуктов коррозии металлической основы.

Из условия равенства объемов плоского участка оксидного покрытия радиусом χ_m с толщиной δ и объема стенки выпуклости с толщиной δ_1 находим эту толщину:

$$\pi \chi_m^2 \delta = 2\pi R_1 h_1 \delta_1, \quad (8)$$

где δ – толщина покрытия, м; R_1 – радиус выпуклости, м; h_1 – высота выпуклости, м; δ_1 – толщина стенки образовавшейся выпуклости, м.

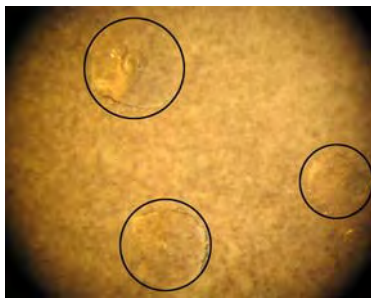


Рис. 3. Частичный отрыв участков покрытия, сформированного ПЭО, от металлической основы, 20^x.

Откуда

$$\delta_1 = \frac{\chi_m^2 \delta}{2R_1 h_1}. \quad (9)$$

Равнодействующая сила F давления P уравновешивается реакцией N в контуре общей зоны контакта радиуса χ_m . Когда усилия N создадут напряжения, превышающие предел прочности материала покрытия, происходит его разрушение. Условие разрушения покрытия можно записать в виде:

$$N \geq \sigma \frac{\chi_m^2 \delta}{2R_1 h_1}, \quad (10)$$

где σ – предел прочности покрытия, сформированного ПЭО, Па.

После преобразования условия (6) получаем зависимость для определения времени начала разрушения покрытия, сформированного ПЭО:

$$\bar{t} \ln[\bar{t}^2 (1 + 0,02\bar{t})] = \frac{16\delta\sigma \left(m \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)}{rE_{\text{нк}} \left[m \frac{\rho}{\rho_n} \left(m \frac{\rho}{\rho_n} - 2 \right) \right]^2}. \quad (11)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки полученной зависимости (11) провели исследования на коррозионную стойкость. Для экспериментов использовали коррозионный раствор хлористого натрия NaCl квалификации ЧДА (чистый для анализа), в который добавляли 0,5% концентрированной уксусной кислоты CH_3COOH , остальное составляла дистиллированная вода [45]. Исследования проводили с помощью лабораторного автоклава, согласно ГОСТ 9.308-85.

Образцы были изготовлены из алюминиевого сплава АК9ч и упрочнены ПЭО на рациональных режимах. Выбор марки сплава основывался на том, что данный материал широко применяют для изготовления деталей системы охлаждения и головок блоков цилиндров двигателей автомобилей.

Для определения влияния агрессивной среды на образцы их извлекали из автоклава один раз в

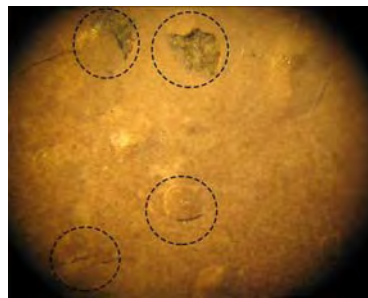


Рис. 4. Разрушение покрытия, сформированного ПЭО, под воздействием продуктов коррозии металлической основы, 20^x.

сутки на протяжении всей экспозиции, которая составляла 600 ч. Оценку коррозионных поражений образцов исследовали с помощью микроскопа сразу же после извлечения их из автоклава. Изменение линейных размеров образцов контролировалось с помощью рычажного микрометра и вихретокового толщиномера.

Начало изменения линейных размеров образцов произошло уже спустя 48 часов нахождения в автоклаве. Через 480 часов испытаний был зарегистрирован частичный отрыв участков покрытия от металлической основы (рис. 3). Спустя 500 часов произошло разрушение покрытия, сформированного ПЭО, в местах его «вздутий» под воздействием продуктов коррозии металлической основы (рис. 4). При этом наибольшее увеличение линейного размера (высота «мениска») до разрушения покрытия составляло 76–80 мкм. Диаметр отслоившихся участков покрытия составлял в среднем 1,3–1,8 мм.

Рентгеноструктурный анализ продуктов коррозии (рис. 5) металлической основы, обнаруженных под отслоившимся покрытием, показал, что это гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

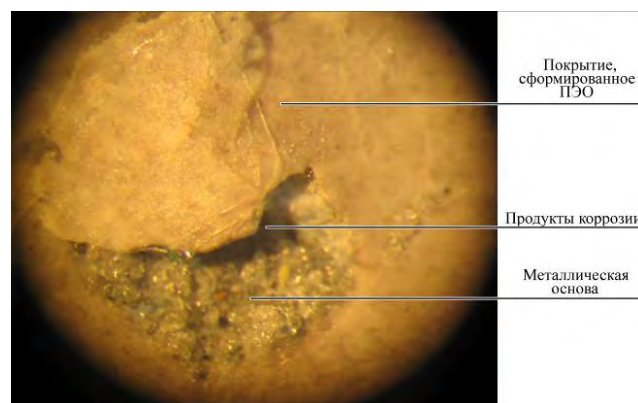


Рис. 5. Продукты коррозии металлической основы под разрушившимся покрытием, сформированным ПЭО, 40^x.

Скорость коррозии v определялась с использованием экспериментальных точек зависимости высоты выпуклости от времени наблюдения процесса коррозии (рис. 6) по следующей формуле [39, 41]:

$$v = \frac{\rho}{2\tau} \left(\frac{h_1}{A} + \frac{r}{8} \right), \quad (12)$$

где A – коэффициент, определяемый по формуле:

$$A = m \frac{\rho}{\rho_n} - 1. \quad (13)$$

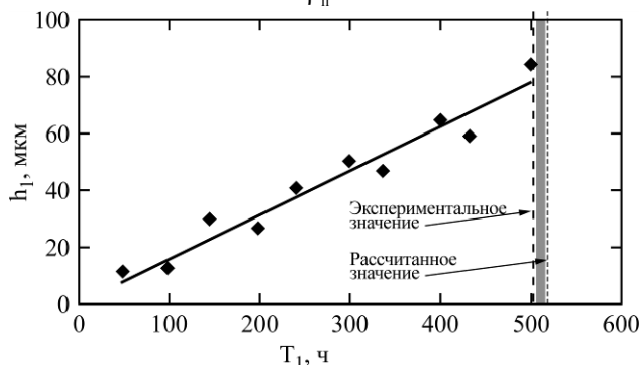


Рис. 6. Сравнение расчетного и экспериментального значений продолжительности разрушения покрытия, сформированного ПЭО.

Подставляя в формулу (12) экспериментальные значения высоты выпуклости h_1 , полученные при соответствующей продолжительности коррозионных испытаний T_1 , скорость коррозии v составит $0,08 \cdot 10^{-3}$ кг/ч·м².

В расчете также использовались следующие значения:

– толщина покрытия $\delta_{\text{ПЭО}}$, принимаемая равной 120 мкм;

– предел прочности покрытия, сформированного ПЭО $[\sigma_p] = 260$ МПа [42];

– плотность металла (алюминий) $\rho = 2700$ кг/м³ [43];

– размер пор в покрытии 6 мкм ($r = 3$ мкм) [40];

– плотность продуктов коррозии (гидроксид алюминия) $\rho_n = 2420$ кг/м³;

– модуль деформации продуктов коррозии $E_{\text{пк}} = 17$ МПа [46];

– коэффициент изменения массы m для реакции $4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3$ будет равен $m = 3,22$ [2].

После вычислений по уравнению (11) время начала разрушения покрытия, сформированного ПЭО, $T_1 = 510,3$ ч.

ВЫВОДЫ

При сравнении данных, полученных расчетным и экспериментальным путем (рис. 6), разница между ними составляет не более 5%. Поэтому уравнение (11) для определения времени начала разрушения покрытия, сформированного ПЭО, можно признать приемлемым для практических расчетов. Используя предложенную методику, можно прогнозировать продолжительность применения покрытия, сформированного ПЭО, в

агрессивных средах до его разрушения (предельного состояния).

ЛИТЕРАТУРА

1. Коломейченко А.В., Логачев В.Н., Титов Н.В. *Технология машиностроения*. 2014, (9), 34–38.
2. Синявский В.С., Вальков В.Д., Будов Г.М. *Коррозия и защита алюминиевых сплавов*. М.: Металлургия, 1979. 224 с.
3. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. *Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов*. М.: Техносфера. 2011. 512 с.
4. Шатров А.С. *Коррозия: материалы, защита*. 2012, (4), 28–37.
5. Malyshev V.N., Volkhin A.M. *J of Engineering Tribology*. 2014, **228**(4), 435–444.
6. Krivonosova E.A., Gorchakov A.I., Scherbakov Yu.V. *Welding International*. 2014, **28**(10), 816–819.
7. Lei Wen, Yarning Wang, Ying Jin, Bing Liu et al. *Surf Coat Technol*. 2013, **228**, 92–99.
8. Кучмин И.Б., Нечаев Г.Г., Соловьева Н.Д. *Физика и химия обработки материалов*. 2015, (4), 45–49.
9. Прожега М.В., Смирнов Н.Н., Сомов О.В. и др. *Трения и смазка в машинах и механизмах*. 2015, (2), 44–48.
10. Киселева С.К., Зайнуллина Л.И., Абрамова М.М. и др. *Наука и образование*. 2015, (7), 115–128.
11. Сарапулова Т.А., Пономарев Е.А., Кривоносова Т.А. *Masters Journal*. 2015, (1), 16–21.
12. Кривоносова Е.А., Горчаков А.И., Щербаков Ю.В. *Сварочное производство*. 2013, (10), 14–17.
13. Кременский И.Г. *Ремонт, восстановление, модернизация*. 2014, (4), 33–36.
14. Ли Р.И. *Технологии восстановления деталей автотракторной техники*. Учебное пособие. Липецк: ЛГТУ, 2014. 379 с.
15. Пономарев И.С., Кривоносова Е.А., Горчаков А.И. *Известия Самарского научного центра РАН*. 2013, (6), 469–472.
16. Бутягин П., Односторонцева Т., Сафронова С. *Наноиндустрия*. 2013, (5), 48–51.
17. Горчаков А.И., Кривоносова Е.А. *Тяжелое машиностроение*. 2008, (7), 26–29.
18. Трушкина Т.В., Гирн А.В. *Вестник СибГАУ*. 2014, (1), 179–184.
19. Lei Wen. *Surf Coat Technol*. 2013, **228**, 92–99.
20. Tongbo Wei. *J Alloy Compd*. 2005, **389**, 169–176.
21. Бардин И.В., Баутин В.А., Дуб А.В. и др. *Металлургия машиностроения*. 2013, (1), 27–35.
22. Пономарев И.С., Кривоносова Е.А., Горчаков А.И. *Сварочное производство*. 2015, (3), 47–49.
23. Полуниин А.В., Ивашин П.В., Растегаев И.А. и др. *Деформация и разрушение материалов*. 2015, (2), 21–55.

24. Владимиров Б.В., Крит Б.Л., Людин В.Б. и др. *Известия Томского Политехнического Университета*. 2014, (2), 143–148.
25. Тихоненко В.В., Шкилько А.М. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2012, 2(13), 13–18.
26. Киселева С.К., Зайнуллина Л.И., Абрамова М.М. и др. *Вестник ИрГТУ*. 2014, (9), 181–185.
27. Wenbin Xue. *Surf Coat Technol.* 2007, 201, 8695–8701.
28. Wenbin Xue. *Appl Surf Sci.* 2007, 253, 6118–6124.
29. Кривенков А.О., Крюков Д.Б., Чугунов С.Н. и др. *Сборник статей Международной научно-практической конференции «Наука, образование, общество: проблемы и перспективы развития» 31 июля 2015 г.* Тамбов, 2015. С. 61–63.
30. Смирнова А.Ю., Штефан В.В. *Коррозия: материалы, защиты*. 2014, (8), 14–19.
31. Вольхин А.М., Малышев В.Н. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2014, (1), 27–32.
32. Раводина Д.В., Трушкина Т.В., Михеев А.Е. и др. *Вестник СибГАУ*. 2014, (5), 180–186.
33. Dehnavi V., Li Luan B., Shoesmith D., Liu X., Rohani S. *Surf Coat Technol.* 2013, 226, 100–107.
34. Коломейченко А.В., Логачев В.Н., Титов Н.В. и др. *Техника и оборудование для села*. 2014, (4), 30–35.
35. Krivonosova E., Gorchakov A.V. *Elektrotechnica & Electronica*. 2013, (5–6), 57–59.
36. Криштал М.М., Ивашин П.В., Полуниин А.В. и др. *Вектор науки ТГУ*. 2015, (2), 86–93.
37. Vasinyuk V.L., Kolomeichenko A.V., Mardosevich E.I., Titov N.V. *J Frict wear+*. 2005, 26(3), 295–303.
38. *Химическая энциклопедия*. Т. 1. М.: Советская Энциклопедия, 1988. 623 с.
39. Коломейченко А.В., Чернышов Н.С., Павлов В.З. *Техника и оборудование для села*. 2013, (6), 33–35.
40. Коломейченко А.В. *Труды ГОСНИТИ*. 2012, 110(2), 43–48.
41. Коломейченко А.В., Титов Н.В., Логачев В.Н. и др. *Технологии восстановления и упрочнения деталей сельскохозяйственной техники микродуговым оксидированием*. Учебное пособие. Орел: Орел ГАУ, 2013. 131 с.
42. Мусин Р.А., Конюшков Р.А. *Соединение металлов с керамическими материалами*. М.: Машиностроение, 1991. 224 с.
43. Альтман М.Б., Андреев Г.Н., Арбузов Ю.П. и др. *Применение алюминиевых сплавов*. Справочник. М.: Металлургия, 1985. 344 с.
44. Коломейченко А.В. *Технологии повышения долговечности деталей машин восстановлением и упрочнением рабочих поверхностей комбинированными методами с применением микродугового оксидирования: монография*. Орел: Орел ГАУ, 2013. 230 с.
45. Фокин М.Н., Жигалова К.А. *Методы коррозионных испытаний металлов*. М.: Металлургия, 1986. 80 с.
46. *Химическая энциклопедия*. Т. 1. И.Л. Кнунянц и др. М.: Советская энциклопедия, 1988. 623 с.

Поступила 25.11.15

После доработки 31.03.16

Summary

The article suggests the method of determining the duration of the destruction of oxide ceramic coatings formed on the aluminum alloys by means of plasma electrolytic oxidation (PEO), under the pressure of corrosion products of the metal base. The experimental results testifying the theoretical statements set in the work are presented. Investigations were done by means of the digestion bomb according to GOST 9.308. Applying the suggested method it is possible to predict the duration of the use of a coating formed by PEO in an aggressive medium before its destruction.

Keywords: corrosion, corrosion resistance, coating, plasma electrolytic oxidation, corrosion products, aluminum hydroxide, aggressive medium, pressure, pore, metal base.