

ВЛИЯНИЕ АЗОТИРОВАНИЯ И ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ ЦЕРИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СПЛАВА Д16

Алюминиевый сплав Д16, относящийся к классу высоколегированных дуралюминов, широко применяется в авиационной промышленности, машиностроении и строительстве благодаря высокому соотношению прочности и массы. Д16 представляет собой многокомпонентный сплав, в котором легирующие элементы – медь (3,8–4,9%), магний (1,2–1,8%), марганец (0,3–0,9%) и цинк (до 0,25%) – улучшают механические свойства. Высокая прочность (до 470 МПа) и низкая плотность (2770 кг/м³) делают его незаменимым материалом для конструкций, подвергающихся динамическим нагрузкам [1]. Однако присутствие меди, несмотря на ее положительный вклад в упрочнение, снижает устойчивость сплава к коррозии, особенно в средах с повышенной влажностью и воздействием хлоридов.

Для повышения коррозионной устойчивости, а также механических свойств сплава Д16 используют метод ионно-плазменного азотирования, являющийся одним из наиболее эффективных методов поверхностного упрочнения сталей [2]. Азотирование алюминия менее эффективно, чем стали, из-за образования оксидных пленок на поверхности, мешающих диффузии азота [3]. В результате толщина азотированного слоя алюминия и его сплавов обычно составляет несколько мкм [3, 4], тогда как для сталей может достигать сотен мкм.

Азотирование применяется для упрочнения поверхности и может несколько снижать коррозионную стойкость материала [2], поэтому после азотирования проводилось ионно-ассистированное осаждение церия. Соединения церия широко исследуются как альтернатива хроматам для пассивации алюминия и его сплавов обеспечивая высокие защитные свойства формируемых конверсионных покрытий [5]. Ионно-ассистированное осаждение церия осуществляли в режиме, при котором в качестве ассистирующих процессу осаждения используются ионы осаждаемого металла. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с поверхностным слоем подложки ускоренными ($U = 10$ кВ) ионами того же металла проводили в экспериментальной

установке, соответственно, из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного ($\sim 10^{-2}$ Па) дугового разряда импульсного электродугового ионного источника [6].

В процессе ионно-плазменного азотирования при 450°C алюминиевого сплава в среде, содержащей азот, аргон и водород в различных комбинациях, получены азотсодержащие с включением кислорода слои толщиной $\sim (1,0\text{--}1,5\text{ мкм})$. При последующем ионно-ассистируемом осаждении металлов из плазмы вакуумного дугового разряда сформированы многокомпонентные аморфные слои толщиной до 50 нм, включающие атомы осажденного металла, азота, компонентов подложки, в т. ч. кислород оксидной пленки, и примеси углеводородов.

В данной работе проведены исследования электрохимического поведения в растворе 3,5% NaCl алюминиевого сплава Д16 исходного, азотированного и после осаждения церия. Измерение электрохимических характеристик образцов проводилось с использованием потенциостата Р-40Х по следующей программе: 1) регистрация потенциала разомкнутой цепи ($E_{\text{р.ц.}}$) в течение 30 мин; 2) регистрация поляризационной кривой в потенциодинамическом режиме (1 мВ/с) в диапазоне потенциалов от $-1,2$ до $-0,3$ В.

На рис. 1, а показаны изменения $E_{\text{р.ц.}}$ образцов в растворе 3,5% NaCl. Для сплава без покрытия потенциал остается стабильным около $-0,67$ В с небольшими осцилляциями (~ 10 мВ). Азотированный сплав Д16 имеет меньшие осцилляции, но менее стабильный потенциал (варьируется на 25 мВ за 1800 с). С добавлением церия осцилляции увеличиваются, а стабильность снижается (изменения на 85 мВ за 1800 с).

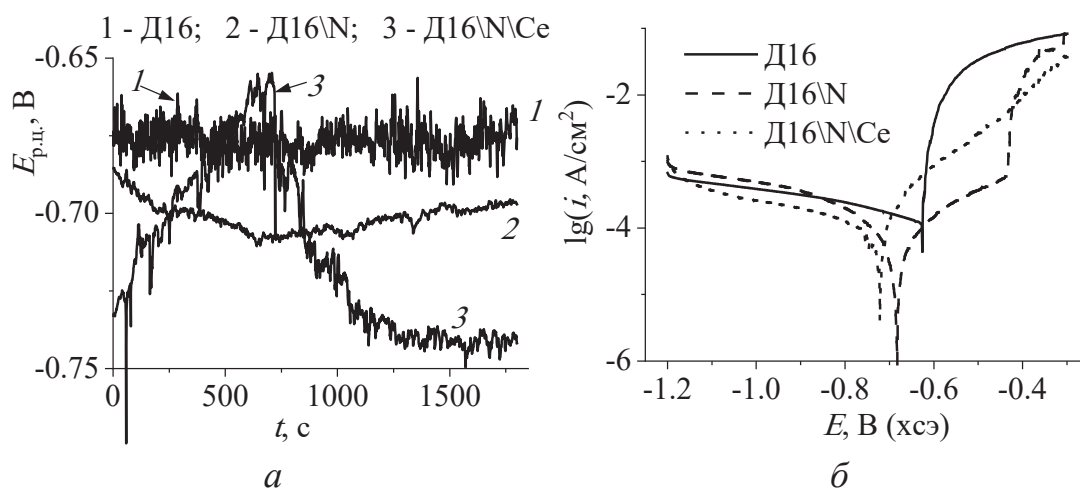


Рис. 1. Зависимости $E_{\text{р.ц.}}$ от времени (а) и поляризационные кривые (б) исследованных образцов в растворе 3,5 % NaCl

Поляризационные кривые исследованных образцов представлены на рис. 1, б. На анодных участках поляризационных кривых алюминия и его сплавов может проявляться резкое, скачкообразное возрастание анодного тока. Его можно ассоциировать с электрическим пробоем диэлектрической пассивной пленки. Пробой связан не с разрушением пассивной пленки, а с изменением электрофизических свойств барьерного слоя, вызванным появлением в нем узких каналов с повышенной ионной проводимостью [7]. Так на поляризационных кривых исследованных образцов (рис. 1, б) потенциал пробоя четко фиксируется для исходного (–0,63 В) и азотированного (–0,43 В) сплава. Значительное увеличение потенциала пробоя для азотированного сплава Д16 указывает на его большую коррозионную стойкость.

Потенциал коррозии (табл. 1) из поляризационных кривых обычно определяют как точку перехода поляризующего тока через 0. Для исходного сплава Д16 потенциал коррозии совпадает с потенциалом пробоя. Для азотированного – смещается в катодную область на 50 мВ для Д16. Аналогичное изменение потенциала коррозии после азотирования отмечалось для алюминиевого сплава 7075 (аналог В95) в работе [4]. Тогда как в работе [3] отмечалось, что после азотирования сплава 6061 (аналог АД33) потенциал коррозии смещался в анодную область. Ионно-ассистированное осаждение церия смещает потенциал коррозии еще больше в катодную область (на 40 мВ). Смещение потенциала коррозии в катодную область указывает на снижение устойчивости поверхности к анодному процессу, под которым обычно понимается растворение металла. Однако на поверхности алюминия и его сплавов в пассивном состоянии анодные токи обусловлены низким ионным током в оксидной пленке. Величина тока определяется толщиной и проводимостью пленки. Смещение потенциала коррозии в катодную сторону в результате азотирования и последующего осаждения церия может быть связано с повышением электропроводности пассивной оксидной пленки.

Таблица 1. Плотность тока коррозии, потенциал коррозии и потенциал пробоя исследованных образцов в 3,5 % NaCl

Образцы	$i_{\text{кор}}, \text{А/см}^2$	$E_{\text{кор}}, \text{В}$	$E_{\text{пробоя}}, \text{В}$
Д16	$1 \cdot 10^{-4}$	–0,63	–0,63
Д16N	$8 \cdot 10^{-5}$	–0,68	–0,43
Д16N\Se	$1 \cdot 10^{-4}$	–0,72	–

Плотности тока коррозии для образцов сплава Д16 после азотирования и осаждения церия практически не меняются и

составляют примерно 10^{-4} А/см². Для сплава Д16 азотирование не оказывает существенного влияния на коррозионную стойкость, поскольку наличие меди в его составе изначально снижает коррозионную стойкость по сравнению с чистым алюминием.

Таким образом, ионно-плазменное азотирование и последующее ионно-ассистированное осаждение церия практически не влияют на токи коррозии сплава Д16. Однако азотирование значительно повышает потенциал пробоя пассивной пленки на сплаве, что указывает на положительное влияние ионно-плазменного азотирования на коррозионную стойкость сплава Д16.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белецкий, В. М. Алюминиевые сплавы: Состав, свойства, технология, применение. Справочник / В. М. Белецкий, Г. А. Кривов. – Киев: КОМИНТЕХ, 2005. – 365 с.
2. Некоторые особенности структурообразования и коррозионная стойкость высокохромистых сталей после ИПА / В. М. Константинов и др. // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка: сборник докладов Международного симпозиума (Минск, 8-10 апреля, 2015 г.): в 2 ч., ч. 2. – Минск: Беларуская навука, 2015. – С. 85–91.
3. Taherkhani, K. Composite coatings created by new method of active screen plasma nitriding on aluminium alloy 6061 / K. Taherkhani, M. Soltanieh // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 741. – P. 1247–1257.
4. Study of the influence of the RRA thermal treatment and plasma nitriding on corrosion behavior of 7075-T6 aluminum alloy / G. da Silva Savonov [et al.] // Surf. Coat. Technol. – 2019. – Vol. 374. – P. 736–744.
5. An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy / A. Uhart [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2016. – Vol. 390. – P. 751–759.
6. Poplavskii, V.V. Composition and electrocatalytic properties of the coatings formed by the ion-beam-assisted deposition of platinum from a pulsed arc-discharge plasma onto aluminum / V. V. Poplavskii, T. S. Mishchenko, V. G. Matys // Technical Physics. – 2010. – Vol. 55, № 2. – P. 296-302.
7. Синявский, В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. / В. С. Синявский, В. Д. Вальков, В. Д. Калинин. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.