

В.С. ФИЛОНИНА, К.В. НАДАРАИА, А.С. ГНЕДЕНКОВ,
И.М. ИМШИНЕЦКИЙ, Д.В. МАШТАЛЯР, И.Е. ВЯЛЫЙ,
В.С. ЕГОРКИН, С.Л. СИНЕБРЮХОВ, С.В. ГНЕДЕНКОВ

Ускоренные климатические испытания композиционных покрытий на сплаве алюминия АМгЗ в условиях соляного тумана

Представлены результаты ускоренных климатических испытаний композиционных полимерсодержащих покрытий на сплаве алюминия АМгЗ. Выявлено положительное влияние импрегнированного в поры ПЭО-покрытия композиционного материала на смачиваемость и коррозионную стойкость исследуемых образцов в условиях длительного воздействия соляного тумана. Наиболее высокую коррозионную стойкость продемонстрировали образцы с четырехкратным нанесением ультрадисперсного политетрафторэтилена.

Ключевые слова: алюминий, алюминиевые сплавы, защитные покрытия, плазменное электролитическое окислирование, ультрадисперсный политетрафторэтилен, коррозия, смачиваемость.

Accelerated climatic testing of composite coatings on AMg3 aluminum alloy in salt spray medium.
V.S. FILONINA, K.V. NADARAIA, A.S. GNEDENKOV, I.M. IMSHINETSKY, D.V. MASHTALYAR, I.E. VYALIY,
V.S. EGORKIN, S.L. SINEBRYUKHOV, S.V. GNEDENKOV (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

The results of accelerated climatic tests of composite polymer-containing coatings on the AMg3 aluminum alloy are presented in the paper. According to the results of the studies carried out, a positive effect of the penetrated composite material into the pores of a PEO-coating on the wettability and corrosion resistance of the test samples under conditions of long-term exposure to salt fog has been revealed. The highest corrosion resistance was demonstrated by samples with a fourfold (CC-4x) application of superdispersed polytetrafluoroethylene.

Key words: aluminum, aluminum alloys, protective coatings, plasma electrolytic oxidation, superdispersed polytetrafluoroethylene, corrosion, wettability.

Введение

Наиболее распространенными среди сплавов алюминия считаются сплавы с медью (Al–Cu), цинком (Al–Zn), магнием (Al–Mg), марганцем (Al–Mn) и кремнием (Al–Si). Преимущество таких систем состоит в формировании твердых растворов, спо-

*ФИЛОНИНА Валерия Станиславовна – младший научный сотрудник, НАДАРАИА Константин Э Вахтангович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ГНЕДЕНКОВ Андрей Сергеевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ИМШИНЕЦКИЙ Игорь Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, МАШТАЛЯР Дмитрий Валерьевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, доцент, ВЯЛЫЙ Игорь Евгеньевич – младший научный сотрудник, ЕГОРКИН Владимир Сергеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, СИНЕБРЮХОВ Сергей Леонидович – доктор химических наук, заместитель директора, ГНЕДЕНКОВ Сергей Васильевич – член-корреспондент РАН, директор (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). *E-mail: filonina.vs@gmail.com

Электрохимические исследования были выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-13-00130).

способствующих существенному повышению прочности, пластичности, ударной вязкости и других механических свойств сплавов в сравнении с чистым алюминием [6]. Однако, при многообразии легирующих добавок, магний – единственный элемент, способствующий улучшению механических свойств материала без повышения его удельной плотности и, как следствие, веса конструкции. Это позволяет решать проблему весовой эффективности последней без потери надежности. Более того, среди прочих элементов магний характеризуется наибольшей доступностью вследствие распространенности в земной коре, легкостью в обработке, устойчивостью к ударным нагрузкам и наименьшей стоимостью. Сплавы системы Al–Mg, магналии, представляют наибольший интерес для нужд современного машиностроения вследствие того, что они наиболее легкие, прочные и доступные среди прочих систем [8]. Такие сплавы легко поддаются различной механической обработке (гибка, штамповка и т.д.), литью и сварке, что позволяет изготавливать изделия любой формы и конфигурации.

Известно [8], что сравнительно высокая термодинамическая активность алюминия и всех его сплавов в условиях окружающей среды способствует образованию на их поверхности защитной оксидной пленки. Такая пленка повышает устойчивость алюминия к атмосферной коррозии, однако она неэффективна при повышении агрессивности окружающей среды, а также в узлах трения. С целью расширения области применения магний-алюминиевых сплавов необходимо модифицировать поверхность таким образом, чтобы обеспечить ей комплексную устойчивость как к коррозионному, так и к механическому разрушающему воздействию.

Электрохимическая обработка поверхности цветных металлов, в частности плазменное электролитическое окисление (ПЭО), демонстрирует экспериментальную и практическую эффективность и универсальность [1, 4, 5, 7]. Данный метод сочетает в себе простоту и экологичность, может быть применен к изделиям любой конфигурации, а также не требует тщательной подготовки поверхности. Более того, покрытия, формируемые данным способом, имеют высокую адгезию к металлической подложке, а развитая поверхностная структура способствует дальнейшей модификации базового ПЭО-слоя различными материалами. Перспективным модифицирующим агентом является ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ). Благодаря высоким электроизоляционным свойствам УПТФЭ, импрегнированного в поры поверхностного слоя ПЭО-покрытия, происходит существенное снижение коррозионной активности обрабатываемого образца [7, 10]. Низкий коэффициент трения полимера обеспечивает ему роль сухой смазки, значительно увеличивая износостойкость покрытий и изделия в целом [5, 12]. Низкая поверхностная энергия УПТФЭ придает полимерсодержащим покрытиям гидрофобные свойства [7, 9]. Такие композиционные слои хорошо зарекомендовали себя в качестве защитных покрытий при контакте изделий с агрессивными средами, в том числе морской водой [9–11].

Данная работа продолжает ранее проведенные исследования, направленные на изучение защитных свойств полимерсодержащих слоев на алюминиевых сплавах в условиях агрессивного воздействия коррозионной среды. В статье представлены результаты исследования поведения композиционных покрытий в ходе ускоренных климатических испытаний в камере соляного тумана, имитирующих долговременное тестирование.

Материалы и методики проведения экспериментов

Исследования проводились на металлических пластинах размерами $35 \times 45 \times 1,5$ мм, изготовленных из сплава алюминия AMг3 системы Al–Mg (в масс.%): Si – 0,5–0,8, Fe – до 0,5, Mn – 0,3–0,6, Zn – до 0,2, Ti – до 0,1, Cu – до 0,1, Mg – 3,2–3,8, Al – остальное. С целью стандартизации поверхности все образцы подверглись процедуре шлифования с постепенным уменьшением размера зерна абразива до 10–14 мкм (P1200). ПЭО-покрытия формировали на установке плазменного электролитического



Рис. 1. Схема процесса нанесения ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ)

оксидирования с автоматизированной системой управления и контроля, сопряженной с компьютером с соответствующим программным обеспечением. Частота поляризующих импульсов была 300 Гц; коэффициент заполнения – 1. Оксидирование проводили в тартрат-силикатном электролите при биполярном режиме поляризации. Длительность процесса составила 2700 с [1]. На сформированную ПЭО-подложку был нанесен ультрадисперсный политетрафторэтилен из 15%-й суспензии в изопропиловом спирте [12]. УПТФЭ наносили методом погружения (*dip-coating method*, рис. 1) одно-, двух-, трех- и четырехкратно (КП-1х, КП-2х, КП-3х и КП-4х соответственно). Сущность данного метода состоит в погружении образца в суспензию, выдержке в течение 10–15 с для обеспечения проникновения ее дисперсной фазы (УПТФЭ) в поры ПЭО-покрытия (рис. 1). Далее следует плавное извлечение с целью формирования равномерного слоя полимерного материала. Завершающим этапом является термическая обработка в печи при температуре размягчения полимера для обеспечения наилучшей импрегнации политетрафторэтилена в структуру оксидного слоя.

Для определения защитных свойств сформированных поверхностных слоев в условиях воздействия агрессивной среды были проведены ускоренные климатические испытания в камере соляного тумана (КСТ) Ascott S120IP (Ascott Analytical, Великобритания) в соответствии с требованиями нормативно-технической документации¹. Испытания проводились в нейтральном соляном тумане (5%-й раствор NaCl на основе бидистиллированной воды) при температуре $(35 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 сут.

Электрохимические измерения выполняли с помощью системы VersaSTAT MC (Princeton Applied Research, США) в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре в 3%-м растворе NaCl. Противоеlectродом служила покрытая платиной ниобиевая сетка, электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод. Рабочая площадь образца составляла 1 см^2 . Для установления коррозионного потенциала E_c перед началом электрохимических измерений образцы выдерживали в растворе в течение 45 мин. Потенциодинамические измерения проводили со скоростью развертки 5 мВ/с от $E_c - 0,25\text{ В}$ до $E_c + 1,50\text{ В}$ [3, 9].

Для оценки пористости покрытий изображения, полученные с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), обрабатывали с помощью программы ImageJ (National Institutes of Health, США). Пористость рассчитывалась как процент площади, занятой порами, от общей исследуемой площади. При обработке СЭМ-изображений с помощью ImageJ порог чувствительности выбирался таким образом, чтобы визуально были отмечены все поры в покрытии.

¹ ГОСТ 30630.2.5-2013. Методы испытаний на стойкость к механическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие соляного тумана; ГОСТ Р 9.905-2007 ЕСЗКС. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.

Смачиваемость покрытий оценивали при помощи системы DSA100 (Krüss, Германия) методом сидячей капли. Статический краевой угол измеряли с учетом формы капли по методу Юнга–Лапласа. В качестве тестовой жидкости служил 3%-й раствор NaCl. Объем капли составлял 2 мкл.

Отметим, что и электрохимические испытания, и измерение контактного угла проводили после выдержки образцов в КСТ в течение 10 сут.

Результаты и обсуждение

Анализ представленных на рис. 2 поляризационных кривых (ПК) позволяет интерпретировать особенности электрохимического поведения образцов после проведения экспериментов в камере соляного тумана. Для алюминия без покрытия рост значений плотности тока I на анодной составляющей поляризационной кривой от $I = 2 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ до $I = 4 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в диапазоне значений коррозионного потенциала E от $-0,80$ до $-0,70$ В свидетельствует о разрушении естественной оксидной пленки, образовавшейся в ходе проведения ускоренных коррозионных испытаний. Дальнейшее существенное увеличение интенсивности роста значений плотности тока от $I = 4 \cdot 10^{-7}$ до $I = 9 \cdot 10^{-2} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ в диапазоне значений E от $-0,70$ до $-0,20$ В свидетельствует о полном разрушении защитной пленки и протекании активного процесса коррозии. Для образца с ПЭО-покрытием анализ поляризационной кривой после 10 дней испытаний в соляном тумане показывает плотность тока коррозии I_c в 30 раз меньшую ($I_c = 7,1 \cdot 10^{-9} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), чем для алюминиевого сплава без покрытия (для него $I_c = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$), что связано с высокими защитными свойствами ПЭО-слоя, препятствующего коррозионному разрушению материала.

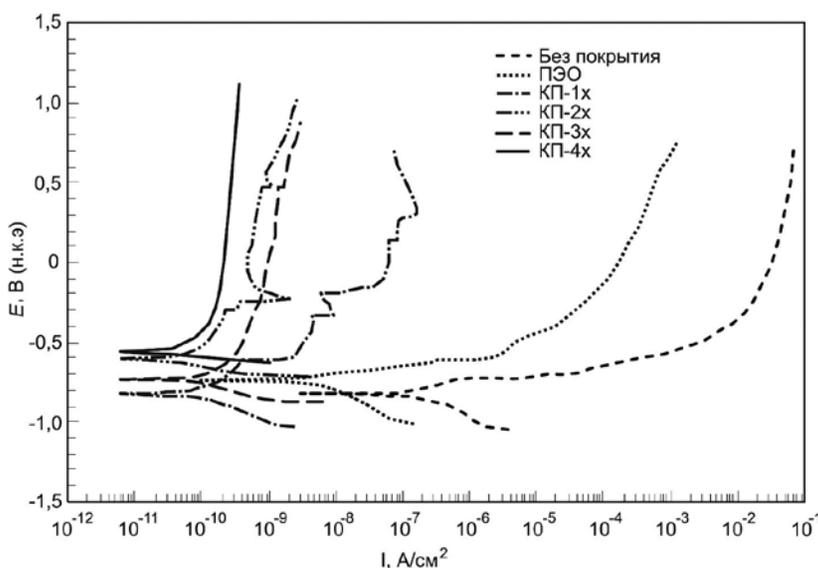


Рис. 2. Поляризационные кривые для образцов без покрытия и с различными видами покрытий после 10 сут испытаний в камере соляного тумана

Сравнительный анализ поляризационных кривых (рис. 2) позволил определить, что даже однократное внедрение УПТФЭ в поры ПЭО-покрытия способствует улучшению коррозионной стойкости исследуемых образцов. Дальнейшее увеличение кратности обработки фторполимерным материалом позволяет существенно повысить уровень защитных свойств формируемых покрытий. Это подтверждается тем, что значения плотности тока коррозии для образцов с композиционными покрытиями (КП-1х – КП-4х) существенно

меняются в зависимости от количества внедренного полимера (рис. 2). В наибольшей степени подвержены коррозии образцы с КП-1х и КП-2х. Для образца с КП-1х наблюдается пробой покрытия при E около $-0,65$ В, а для КП-2х – при $E = -0,20$ В.

Результаты коррозионных испытаний выявили наличие у композиционных слоев с трех- и четырехкратным нанесением полимера наиболее высоких защитных свойств. Так, КП-3х и КП-4х характеризуются наименьшими значениями плотности тока коррозии ($I_c = 9,1 \cdot 10^{-11}$ А·см⁻² и $I_c = 3 \cdot 10^{-11}$ А·см⁻² соответственно) (рис. 2). При этом образец с КП-4х демонстрирует наиболее высокие значения потенциала коррозии ($E_c = -0,55$ В), тогда как величина E_c для КП-3х составляет $-0,71$ В, для двукратного – $(-0,62)$ В, для однократного – $(-0,85)$ В). Значения коррозионного потенциала для ПЭО-покрытия и металла без покрытия составили $-0,75$ В и $-0,85$ В соответственно. Приведенные данные свидетельствуют о том, что наилучшей коррозионной стойкостью после 10 дней испытаний в камере соляного тумана обладают образцы с КП-4х. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод, что коррозионная стойкость покрытий увеличивается по мере увеличения кратности обработки фторполимерным материалом.

Ранее на примере магниевое сплава был описан механизм постепенного заполнения пор, присутствующих в базовом ПЭО-покрытии, и повышения сплошности композиционного слоя при нанесении полимера [4]. Такой же механизм имеет место и в случае формирования КП на алюминиевом сплаве АМг3. Эти данные подтверждаются результатами измерения пористости полученных слоев (в %): базовый ПЭО-слой – 4,05; КП-1х – 3,24; КП-2х – 2,02; КП-3х – 1,59; КП-4х – 0,34. Оказалось, что при четырехкратной обработке ПЭО-слоя фторполимерным материалом пористость покрытий снижается более чем на порядок величины. Также выявлено, что по мере увеличения количества УПТФЭ, импрегнированного в поры ПЭО-покрытия, повышается и коррозионная стойкость исследуемых образцов. В ходе проведения экспериментов выявлено, что величина плотности тока коррозии для образцов с КП-4х более чем на 2 порядка превышает значения для образцов с базовым ПЭО-покрытием. В сравнении же с металлом без покрытия снижение плотности тока для образцов с композиционным покрытием составило более трех порядков величины.

Таким образом, можно заключить, что уменьшение количества пор и дефектов в поверхностном слое путем заполнения их фторполимерным материалом приводит к значительному повышению защитных свойств опытных образцов при проведении ускоренных коррозионных испытаний в атмосфере соляного тумана.

Смачиваемость поверхности образцов, исследуемая в данной работе, зависит от комплекса различных характеристик, одной из которых является морфология поверхности. Как отмечено авторами работы [2], для придания поверхности супергидрофобных свойств необходимо наличие определенной иерархической структуры – многомодальной (многоуровневой) шероховатости, которая может быть выражена в виде формирования наноструктур на поверхности микроструктур.

Представление об изменении смачиваемости покрытий в зависимости от кратности нанесения фторполимера после проведения коррозионных испытаний дают измерения контактного угла (КУ). Контактный угол исследуемых поверхностных слоев (°): без покрытия – 90 ± 4 ; ПЭО-слой – 88 ± 4 ; КП-1х – 143 ± 3 ; КП-2х – 164 ± 2 ; КП-3х – 149 ± 3 ; КП-4х – 165 ± 1 . Как видим, наиболее высокие значения контактного угла получены для КП-2х и КП-4х. При этом повышение кратности обработки УПТФЭ композиционного слоя с одного до двух раз способствует изменению свойств поверхности с гидрофобных на супергидрофобные (величина контактного угла повышается со 143 до 164°). Однако дальнейшее увеличение кратности снижает значения КУ до $149 \pm 3^\circ$. По-видимому, это связано с увеличением сплошности покрытия и, как следствие, снижением количества центров с иерархической структурой на поверхности. Тем не менее четырехкратное нанесение УПТФЭ на ПЭО-покрытие позволяет снова повысить КУ до величины, свойственной супергидрофобным поверхностям. Вероятно, такая обработка приводит к образованию

новых центров иерархической структуры, что и способствует повышению гидрофобных свойств. Отметим, что для всех покрытий, величина КУ которых превышала 150° , значения угла скатывания были равны $2-5^\circ$. Эти данные позволяют сделать вывод о том, что супергидрофобные свойства исследуемых поверхностных слоев сохраняются даже после 10 дней воздействия соляного тумана.

Заключение

На основании данных, полученных в результате оценки уровня защитных свойств композиционных полимерсодержащих покрытий, подвергнутых ускоренным коррозионным испытаниям, можно заключить, что после 10 сут воздействия соляного тумана уровень коррозионной защиты сформированных поверхностных слоев в среднем на несколько (до трех) порядков превышает значения для алюминиевого сплава без покрытия и с ПЭО-покрытием. После проведения ускоренных климатических испытаний все полимерсодержащие покрытия сохраняют низкую смачиваемость, а покрытия с двух- и четырехкратным нанесением полимера демонстрируют супергидрофобные свойства. Следовательно, сформированные композиционные слои обладают значительной устойчивостью и могут быть перспективны в качестве антикоррозионной защиты при долговременном воздействии коррозионной среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Масhtаляр Д.В., Гнеденков С.В., Синебрюхов С.Л., Имшинецкий И.М., Бузник В.М. Формирование композиционных покрытий плазменным электролитическим оксидированием с использованием фторпарафинов // Вестн. ДВО РАН. 2018. № 5. С. 25–32. DOI: 10.25808/08697698.2018.201.5.004.
2. Bhushan B., Jung Y.C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction // *Progr. Mater. Sci.* 2011. Vol. 56, iss. 1. P. 1–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>.
3. Esmailzadeh S., Aliofkhaezai M., Sarlak H. Interpretation of cyclic potentiodynamic polarization test results for study of corrosion behavior of metals: A review // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. Vol. 154, N 5. P. 976–989. <https://doi.org/10.1134/S207020511805026X>.
4. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Buznik V.M. Composite coatings formed on the PEO-layers with the use of solutions of tetrafluoroethylene telomers // *Surf. Coat. Technol.* 2018. Vol. 346. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.036>.
5. Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Gnedenkov A.S., Bouznik V.M. Composite fluoropolymer coatings on the MA8 magnesium alloy surface // *Corros. Sci.* 2016. Vol. 111. P. 175–185. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.052>.
6. Hren I., Michna Š., Cais J., Michnová L. Research of the influence of impurities on the occurrence of intermetallic phases in AlMg3 alloy // *Manuf. Technol.* 2020. Vol. 20, N 3. P. 318–326. <https://doi.org/10.21062/mft.2020.049>.
7. Imshinetsky I.M., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Fluoropolymer-containing layer formed on MA8 magnesium alloy // *Materials Today: Proceedings.* 2019. Vol. 19. P. 1887–1890. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.034>.
8. Kammer C. Aluminum and aluminum alloys // *Springer Handbooks.* 2018. P. 157–193. https://doi.org/10.1007/978-3-319-69743-7_6.
9. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Imshinetsky I.M., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Corrosion properties of composite coatings on AMg3 alloy surface // *J. of Physics: Conference Series.* 2018. Vol. 1092. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1092/1/012095>.
10. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Formation of protective composite coatings with the use of SPTFE suspensions // *AIP Conference Proceedings.* 2017. Vol. 1874. <https://doi.org/10.1063/1.4998106>.
11. Nadaraia K.V., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Mashtalyar D.V. Protective coatings formed by PEO and fluorine-containing compound // *Defect and Diffusion Forum.* 2018. Vol. 386 DDF. P. 343–348. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.386.343>.
12. Nadaraia K.V., Mashtalyar D.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Protective composite coatings formed on Mg alloy surface by PEO using organofluorine materials // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. Vol. 33, N 7. P. 661–667. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.09.006>.