

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСИС»

На правах рукописи

Катенда Даниэл Паулу

**УСЛОВИЯ ВЫСОКОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВА
AK12M2, ИЗ КОТОРОГО ИЗГОТАВЛИВАЮТ РАДИАТОРЫ
ОТОПЛЕНИЯ, В РАСТВОРАХ, ИМИТИРУЮЩИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЬ**

Специальность 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор А.Г. Ракоч

Москва 2025

Содержание

Введение.....	6
Часть 1 Критический анализ литературных данных	14
Введение к литературному обзору.....	14
Глава 1 Интенсивное растворение ряда металлов и кремния из псевдопассивного состояния.....	17
1.1 Растворение кремния в щелочном (рН 13) растворе при анодной поляризации	17
1.2 Электрохимическое поведение алюминия в щелочных растворах.....	20
1.3 Растворение цинка и кадмия из пассивного состояния в щелочных растворах	23
1.4 О псевдопассивации тантала и ниобия в концентрированных щелочных электролитах	25
1.5 Электрохимическое поведение вольфрама и молибдена при различных значениях рН в водных растворах	29
1.6 Псевдопассивация металлических материалов при их электрохимическом и химическом полировании.....	33
Глава 2 Питтинговая коррозия алюминия и его сплавов.....	38
2.1 Особенности питтинговой коррозии алюминия и сплавов на его основе сплавов.....	38
2.2 Базисы питтингостойкости.....	43
Глава 3 Преимущества в скорости и различии в механизме плазменно – электролитической обработки алюминиевых сплавов перед их плазменно-электролитическим оксидированием	45
3.1 О способе плазменно – электролитического оксидирования	45
3.2 Плазменно – электролитическая обработка алюминиевых сплавов.....	55
Заключение по критическому анализу литературных данных	61
Часть 2 Методика исследования	63

Глава 4 Методика термодинамического расчета фазового состава силуминов	63
4.1 Методика термодинамического расчета фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч с использованием программы JMatPro®	63
4.2 Методика эмпирического доказательства корректности проделанного термодинамического расчета	64
Глава 5 Характеристики образцов из силуминов, составов электролитов и методика ПЭО.....	65
5.1 Характеристика образцов из силуминов.....	65
5.2 Приготовление составов электролитов для коррозионных и электрохимических тестов	66
5.3 Методики плазменно – электролитического получения покрытий на сплаве АК12М2 и определения их адгезии к металлической основе	67
Глава 6 Методики коррозионных и электрохимических исследований	68
6.1 Методика коррозионных исследований	68
6.2 Методика электрохимических исследований.....	69
Глава 7 Методика исследования фазового и элементного состава пленок и язв	71
7.1 Рентгенофазовый анализ	71
7.2 Методика приготовления шлифов	71
7.3 Микрорентгеноспектральный анализ	71
Часть 3 Результаты опытов и их обсуждение	73
Глава 8 Термодинамический расчет фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч	73
8.1 Расчет фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч с использованием программы JMatPro®	73
8.2 Доказательство корректности проделанного термодинамического расчета	76

Глава 9 Сравнение коррозионного и электрохимического поведения эвтектических сплавов АК12М2 и АК12пч в модельном электролите и сплава АК12М2 в этом электролите и слабощелочном	78
9.1 Закономерности растворения сплавов АК12М2 и АК12пч в модельном электролите	78
9.2 Влияние компонентов, введенных в слабощелочные растворы для получения модельных электролитов, на коррозионное и электрохимическое поведение сплава АК12М2	81
Глава 10 Влияние концентрациях растворенного кислорода в модельных электролитах на коррозию силумина АК12М2 при температуре 90 °С	86
10.1 Влияние ₁ концентрациях растворенного кислорода в модельных электролитах на предпочтительное вытравливание алюминия из силумина АК12М2	86
10.2 Процесс формирования темно-серых пленок на сплаве АК12М2 в модельных растворах при различных концентрациях растворенного кислорода	92
Глава 11 Механизм образования язв на сплаве АК12М2 при выдержке в модельных слабощелочных электролитах и базис язвенностойкости.....	98
11.1 Оценка возникновения язв на силумине АК12М2 по базисам язвенностойкости	98
11.2 Основные причины образования язв на сплаве АК12М2 при выдержке в модельных электролитах	100
Глава 12 Разработка способа получения антикоррозионного покрытия на сплаве АК12М2 с высокой производительностью процесса ПЭО	106
12.1 Зависимость антикоррозионной способности покрытий, полученных после проведения процессов ПЭО в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, от их толщины.....	106
12.2 Влияние увеличения концентрации NaOH в базовом растворе на изменение скорости протекания процесса ПЭО	107

12.3 Влияние активатора (NH_4F), введенного в базовый раствор, на возрастание скорости роста толщины ПЭ покрытий на сплаве АК12М2	109
12.4 Механизм активирующего влияния NH_4F на формирование плазменно – электролитического покрытия на сплаве АК12М2.....	111
12.5 Обоснование применения переменного тока при получении ПЭ покрытий на сплаве АК12М2.....	112
Выводы	117
Библиографический список	119
ПРИЛОЖЕНИЕ	136

Введение

В настоящее время широко стал применяться сплав АК12М2. Данный сплав используется для изготовления секций обогревательных радиаторов с высокой скоростью методом литья под давлением [1–15] и ряда элементов, используемых в области машиностроения. Основное достоинство материала состоит в повышенных прочностных характеристиках и удобстве технологического процесса [4,9,16,17]. Присутствие железа способствует легкому извлечению изделий из пресс-формы [4,14,15]. Вместе с тем, не только железо, но и введенная медь в силумин для увеличения его прочности вызывают формирование активных локальных катодных зон в структуре сплава, провоцируя активизацию процессов коррозии, включая питтинговую и язвенную её разновидности [18–28]. Несомненно, что на процесс коррозии силуминов значительное влияние оказывает концентрация растворенного в электролите кислорода ($C_{O_2}^p$). К сожалению, до настоящего времени не выявлена концентрация кислорода, растворенного в электролите, позволяющая длительное время функционировать секциям обогревательных батарей без нарушения их герметичности.

Известно, что «в щелочных средах с увеличением рН более 11 ток анодного растворения алюминия перестает зависеть от потенциала» [29–31]. Независимость тока от потенциала характерна для нахождения металлических материалов в пассивном состоянии. Можно предположить, что и алюминий в концентрированных растворах щелочи находится в пассивном состоянии. Однако скорость его растворения является более высокой, чем при растворении в активном состоянии, когда рН щелочного электролита меньше 10,4 [29–31]. Кроме того, его стационарный потенциал имеет очень отрицательные значения, абсолютное значение которого увеличивается с возрастанием рН. Следовательно, алюминий в концентрированных растворах щелочи находится не в пассивном, а в псевдопассивном состоянии.

Возможно, что вследствие наличия в силуминах большого количества катодов (интерметаллидов), они при pH 9,5; 8,3 будут находиться в пассивном состоянии. Растворение катодных процессов может сместить потенциал до положительных значений пассивации, чем потенциалы пассивации алюминия. Не исключена локальная (питтинговая, язвенная) коррозия на силумине, которая в основном протекает на металлах при их нахождении в пассивном состоянии [18–28].

Вместе с тем скорость растворения алюминия не уменьшается с переходом в «пассивное» состояние, а увеличивается, а стационарный потенциал становится более отрицательным.

Согласно классическим представлениям [18, 27, 28, 32–34], наступление пассивного состояния металлических материалов характеризуется следующими явлениями: 1) резким уменьшением скорости коррозии металлического материала; 2) значительным смещением потенциала металла или сплава в положительную сторону.

В связи с этим независимость тока растворения от потенциала при нахождении металлических материалов, в частности алюминия, в концентрированных щелочных растворах не означает их нахождение в пассивном состоянии – данное явление необходимо, по нашему мнению, характеризовать как их псевдопассивное состояние. При вероятном нахождении в пассивном или псевдопассивном состоянии силумина необходимо оценивать вероятность наступления питтинговой или язвенной коррозии на его поверхности по базисам его стойкости к этим видам коррозии – электрохимический способ.

К сожалению, корректно не был определен и фазовый состав силуминов при длительном функционировании радиаторов отопления, которые оказывают значительное влияние на их коррозионное поведение. В научной литературе [35, 36] приводятся как фазы кристаллизационного происхождения, так и вторичные фазы, в том числе множество метастабильных фаз, которые существуют при функционировании изделий из

силуминов. Программа JMatPro® позволяет рассчитать [37–43] фазовый состав эвтектических силуминов, в том числе многокомпонентного сплава АК12М2, из которого изготавливают радиаторы отопления. При этом эта программа позволяет определять образование фаз как при кристаллизации силуминов, так и при их старении.

Для однозначного утверждения о большой длительности функционирования радиаторов отопления, даже когда появляется вероятность нарушения герметичности в системе отопления, на их внутреннюю поверхность необходимо наносить при минимальных энергозатратах антикоррозионное покрытие. Для этого необходимо разработать технологический режим получения антикоррозионного покрытия со сверхвысокой производительностью процесса плазменно-электролитической обработки этого сплава.

Цель данной работы заключается в выявлении концентрации кислорода, растворенного в слабощелочных модельных растворах, при которой происходила бы продолжительная эксплуатация радиаторов отопления при максимальной температуре, изготовленных из алюминиевого сплава АК12М2, по анализу результатов коррозионных и ускоренно-электрохимических тестов, и получить антикоррозионное покрытие на сплаве АК12М2 при сверхнизкой длительности протекания процесса плазменно-электролитической обработки (ПЭО).

Для решения поставленной цели в работе решали следующие **задачи**:

- 1) проводили термодинамический расчет, используя программу JMatPro, для установления природы и количества интерметаллидов в эвтектических сплавах АК12М2 и АК12пч;
- 2) подтверждали корректность термодинамического расчета установлением наличия стабильных фаз, имеющих относительно высокие концентрации и размеры при помощи микрорентгеноспектрального анализа;

3) изучали различие в коррозионном и электрохимическом поведении двух типов силуминов — АК12М2 и АК12пч — в условиях воздействия на них слабощелочного раствора;

4) анализировали влияние компонентов, специально вводимых в слабощелочную среду для моделирования рабочей жидкости, циркулирующей внутри отопительных радиаторов, на процессы коррозии и электрохимические характеристики силумина АК12М2;

5) определяли толщины, фазовый и элементный состав пленок, формирующихся на поверхности силумина АК12М2 после длительного пребывания (три месяца) в слабощелочном модельном растворе (при уровнях рН 8,3 и 9,5) с разными концентрациями растворенного кислорода и температуры 90 °С;

6) выявляли механизм формирования темно-серых плёнок, возникающих на поверхности силумина АК12М2 в процессе нахождения в искусственно созданных слабощелочных средах при разных концентрациях растворенного кислорода и различной температуре;

7) устанавливали закономерности появления очагов коррозионного повреждения (язв) на поверхности силумина АК12М2 при воздействии модельных растворов, содержащих значительные концентрации растворенного кислорода (равной или более 0,12 мг/л);

8) оценивали вероятность образования язв на поверхности силумина АК12М2 посредством учета базиса язвенностойкости после проведенных электрохимических исследований;

9) разрабатывали высокопроизводительный ПЭО способ получения антикоррозионного покрытия на сплаве АК12М2.

Научная новизна работы

1. Установлено, что при выдержке силумина АК12М2 в слабощелочных модельных электролитах на его поверхности формируется темно-серая пленка на основе кремния и его оксида вследствие предпочтительного растворения алюминия.

2. Показано, что при больших концентрациях растворенного кислорода (больше или равно 0,12 мг/л) в модельных растворах образование ямок в силумине происходит из-за: а) растворения интерметаллидов вследствие субмикроэлектрохимической гетерогенности приводит к образованию эффективных катодов (Cu, Fe), которые интенсифицируют процесс перехода ямок в язвы и их рост; б) образования анодной зоны вокруг интерметаллидов вследствие их меньшего температурного коэффициента линейного расширения по сравнению с матрицей сплава. Последнее приводит к повышению растягивающих напряжений в зоне, прилегающей к интерметаллидам.

3. Установлено, что сплав АК12М2 переходит в псевдопассивное состояние при пребывании в модельном растворе при крайне низком содержании растворенного кислорода (равном или менее 0,06 мг/л).

4. Предложен механизм высокой скорости роста плазменно-электролитических (ПЭ) антикоррозионных покрытий при введении до 2 г/л NH_4F в водный раствор, содержащий 280 г/л. В основе этого механизма находится предположение об увеличении размеров полианионов типа $n[\text{SixOy}]^{m-}$ с введением фторида аммония в силикатный электролит.

Практическая значимость проведённой работы

Данная работа имеет практическую ценность, поскольку проведена оценка рисков язвообразования – разработан метод оценки склонности сплава АК12М2 к возникновению язвенных дефектов, основанный на параметре устойчивости к язвообразованию, определённом после электрохимических экспериментов в слабощелочных модельных растворах с различными концентрациями в них кислорода. Кроме того, оптимизированы условия эксплуатации – доказано, что для многолетнего стабильного функционирования отопительных радиаторов из силумина АК12М2 содержание растворённого кислорода в модельном растворе должно находиться около 0,06 мг/л.

Предложен к эксплуатации разработанный технологический режим получения антикоррозионного покрытия на эвтектическом сплаве АК12М2 с высокой производительностью процесса ПЭО.

Применение результатов

Результаты диссертационной работы были использованы сотрудниками АО «РИФАР» при создании технических решений, направленных на предотвращение ускоренной коррозии силумина АК12М2, из которого изготовлены радиаторы отопления. Эти результаты также были применены для развития сервисной службы компании по исследованию аварийных участков систем отопления.

Кроме того, материалы данной работы были использованы при подготовке курса лекций для студентов магистратуры «Коррозионностойкие металлические материалы» в НИТУ МИСИС.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Показано большое различие в количестве интерметаллидов в сплаве АК12М2 и в сплаве АК12пч, которое приводит к различным их электрохимическим поведениям и более низкой коррозионной стойкости сплава АК12М2.

2. Выяснено, что предпочтительное вытравливание алюминия приводит к образованию пленок на силуминах, состоящих в основном из Si и соединений, содержащих этот элемент.

3. Высказаны наиболее вероятные причины появления язв на силумине АК12М2 при выдерживании в модельных электролитах при 90 °С и повышенных концентрациях растворённого в них кислорода ($\geq 0,12$ мг/л).

4. Подтверждено, что в отличие от алюминия, который находится в псевдопассивном состоянии только в концентрированных щелочных электролитах, силумин АК12М2 вследствие большого количества в нем интерметаллидов также находится в этом состоянии при низких концентрациях растворённого кислорода ($< 0,12$ мг/л) в модельном электролите.

5. Приведена оценка вероятности образования язв на сплаве АК12М2 по базисам язвенностойкости, установленных после электрохимических испытаний.

6. Показаны условия длительного безаварийного функционирования радиаторов отопления, изготовленных из силумина АК12М2.

Методология и методы исследования

В первую очередь было необходимо установить различие в фазовых составах силуминов АК12М2 и АК12пч и их влияние на коррозионную стойкость в слабощелочном электролите при температуре 90 °С, а затем проводить основные коррозионные и электрохимические испытания. При установлении возможности появления язвенной коррозии выявить параметр по ускоренным электрохимическим испытаниям, который однозначно бы указывал на большую вероятность их появления. Исследование проводили как в открытых, так и в закрытых (герметичных) ячейках, используя потенциостат IPC-Pro MF, трехэлектродную ячейку, термостат и водяную баню. Толщину пленок, их фазовый состав после испытаний, сформированных на силумине АК12М2, их элементный состав и в язвах, устанавливали, используя микрорентгеноспектральный и рентгенофазовый анализы. Для контроля значений pH и содержания кислорода в электролитах использовался pH-метр модели HI2002 и оксиметр HI2004 соответственно. При разработке высокопроизводительного технологического режима получения антикоррозионного покрытия на силумине АК12М2 использовали емкостной источник, водный раствор, содержащий 280 г/л технического жидкого стекла ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$), с введенными в него от 2 до 12 г/л щелочи (NaOH) или от 0,5 до 3 г/л активатора (NH_4F), толщиномер и заданную плотность переменного тока 8 А/дм².

Степень достоверности и апробация результатов

Надёжность представленных данных обеспечивается применением современного оборудования, воспроизводимостью экспериментальных результатов и корректностью обработки полученной информации.

Основные выводы были представлены на следующих научных мероприятиях:

XVIII Конференция молодых учёных, аспирантов и студентов «Физикохимия-2023», проходившая с 4 по 8 декабря 2023 года в Москве, Институте физической химии и электрохимии РАН; Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2024», проводившаяся с 12 по 26 апреля 2024 года в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова; III Международная конференция памяти член-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», прошедшая 26–27 ноября 2024 года в Москве, Институте физической химии и электрохимии РАН.

Публикации

Основные результаты отражены в 6 печатных работах, включая 3 статьи, входящих в международную базу данных «Scopus» и «Web of Science».

Структура и объём диссертационного труда

Работа включает введение, основную часть, состоящую из 12 глав, выводов, библиографического списка из 164 наименований и одного приложения. Общий объём работы составляет 136 страниц, среди которых размещены 60 рисунков и 6 таблиц.

Автор лично участвовал в формулировании целей и задач исследования, провёл основной массив экспериментов и совместно с научным руководителем разработал аналитический материал и сформулировал ключевые выводы.

Часть 1 Критический анализ литературных данных

Введение к литературному обзору

Для металлических материалов, пребывающих в пассивном состоянии, характерным явлением [32–34] является процесс химического растворения пассивной пленки с последующим ее быстрым, практически мгновенным, электрохимическим восстановлением. Яркой иллюстрацией данного процесса служит растворение титана в условиях его анодной поляризации в растворе 40 % серной кислоты. На рисунке 1 представлены анодные поляризационные кривые, которые были получены потенциодинамическим методом (4,8 В/ч) для титана при различных температурных режимах [33]. Можно видеть, что после достижения потенциала полной пассивации значение плотности тока демонстрирует слабую зависимость от уровня анодной поляризации.

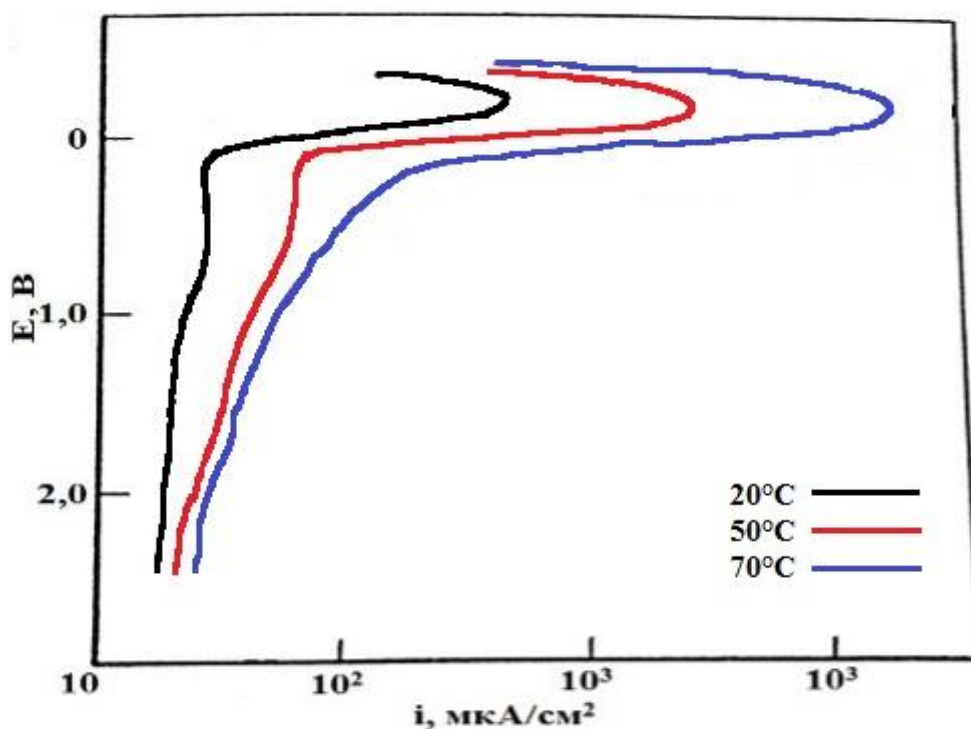


Рисунок 1 – Анодные кривые титана в 40 % H₂SO₄, снятые потенциодинамическим методом при разных температурах [33]

Согласно точке зрения авторов [33, 34], при повышении анодной поляризации в пределах пассивной области до определенного значения потенциала первоначально фиксируется увеличение скорости формирования оксидной пленки. Однако в последующем, по мере роста ее толщины, величина градиента потенциала снижается, возвращаясь к первоначальному уровню. Это явление обуславливает повторное выравнивание скоростей двух конкурирующих процессов: электрохимического роста пленки и ее химического растворения. Учитывая, что скорость химического растворения оксидного слоя не является функцией приложенного потенциала, указанный баланс объясняет наблюдаемую независимость плотности тока от потенциала на участке пассивации. Следует отметить, что для пассивных пленок или их поверхностных слоев характерны крайне низкие значения скоростей химического растворения, в то время как их антикоррозионная способность остается высокой [33, 34].

На поляризационных кривых, снятых в анодном направлении, пассивное состояние металлов часто визуализируется в виде участка с незначительным отклонением от вертикальной ориентации. Данная форма кривой является следствием двух противоположно направленных процессов: 1) некоторого роста плотности тока, обусловленного минимальным растворением материала за счет миграции катионов сквозь толщину пассивного слоя; 2) последующего снижения плотности тока при дальнейшем смещении потенциала в анодную (положительную) сторону, что вызвано улучшением защитной способности и увеличением сопротивления формирующейся пленки.

Следует отметить, что с увеличением температуры электролита увеличивается плотность тока пассивации, но не изменяется потенциал пассивации (рис. 1). Однако плотности тока в пассивных областях отличаются незначительно.

Вместе с тем скорость химического растворения «пассивных» пленок в ряде случаев может являться очень большой, как и плотность тока их восстановления.

При этом металлический материал будет находиться не в пассивном, а в псевдопассивном состоянии, а потенциал его может смещаться в отрицательном направлении.

При нахождении алюминия и сплавов на его основе в электролитах, содержащих галоидные ионы, часто наступает опасная питтинговая коррозия, которая переходит в язвенную. Она в основном локализуется вблизи вторичных включений, интерметаллидов, количество которых значительно возрастает при легировании эвтектического силумина медью и железом.

Глава 1 Интенсивное растворение ряда металлов и кремния из псевдопассивного состояния

1.1 Растворение кремния в щелочном (pH 13) растворе при анодной поляризации

Кремний демонстрирует стабильность в кислых и слабощелочных средах благодаря формированию на его поверхности защитного слоя диоксида кремния (SiO_2) толщиной около 1 нм. Однако в концентрированных щелочных растворах (при $\text{pH} > 10$) его стабильность нарушается в результате процесса комплексообразования с гидроксид-ионами (OH^-). Именно поэтому в процессах микрообработки Si чаще всего используют травление в сильнощелочных растворах [44].

В рамках электрохимических исследований, проведенных авторами [44], был проанализирован процесс анодного растворения кремния в щелочной среде (раствор гидроксида натрия, pH 13) (рис. 2). Полученные результаты свидетельствуют, что свободный потенциал коррозии данного материала в указанных условиях характеризуется крайне отрицательным значением ($-1,2$ В по отношению к электроду сравнения Ag/AgCl). Последнее свидетельствует о разрушении псевдопассивирующего слоя — оксида кремния, который образуется на поверхности кремния при существенно более низких значениях pH.

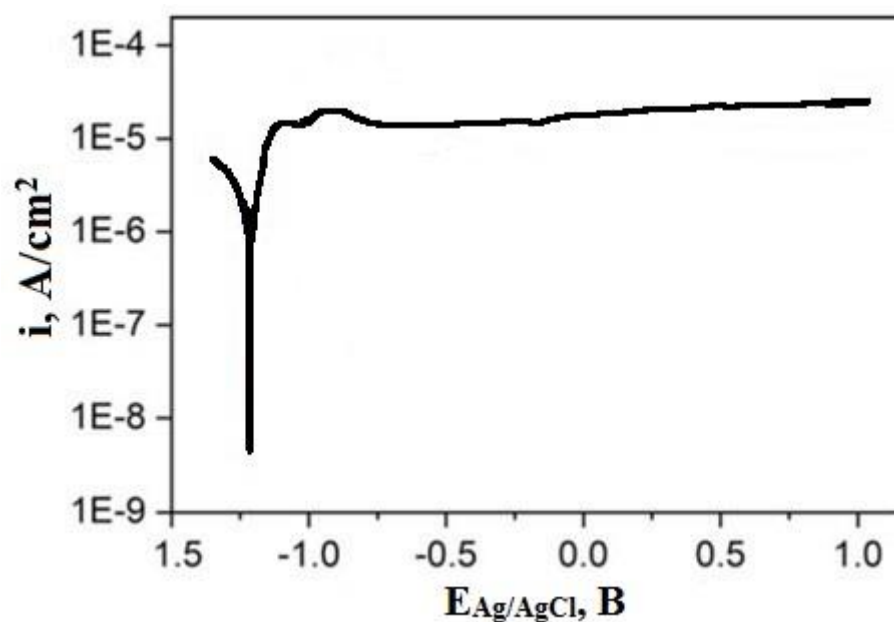


Рисунок 2 – Анодная поляризационная кривая кремния, снятая при его нахождении в NaOH со скоростью развертки 1 мВ/с; pH 13 [44]

Согласно их точке зрения [44], активное растворение кремния связано с термодинамической нестабильностью его соединений в данной среде, что исключает формирование устойчивых фаз [45].

Результаты потенциодинамических исследований, полученные в анодном режиме (рис. 2), демонстрируют, что в концентрированном щелочном растворе (pH 13) процесс растворения кремния характеризуется аномально высокими плотностями тока.

Однако, согласно интерпретации авторов [44], столь значительную величину плотности тока (достигающую порядка 10^{-4} А/см²) нельзя отнести исключительно к механизму активного растворения. Предполагается, что на поверхности кремния протекает образование слаборастворимых промежуточных продуктов реакции – комплексов кремниевых оксигидроксидов. Именно возникновение данных соединений, по мнению исследователей [44], обуславливает отклонение от классического активного поведения, приводя к явлению, интерпретируемому как псевдопассивация поверхности. О стабильности поверхностной пленки свидетельствует наличие

плато на кривой анодной поляризации кремния в концентрированном щелочном растворе (рН 13). Авторы считают [44], что это указывает на дефектную структуру оксидной пленки, формирующейся на кремнии.

Для визуализации процесса перехода поверхности кремния из активного состояния в условно-пассивное, обусловленного формированием растворимого промежуточного комплекса, в работе [44] был применен метод потенциостатической поляризации образца в щелочном электролите (рН 13). При потенциалах -1 ; $-0,9$ В и $-0,8$ В относительно электрода Ag/AgCl фиксируются резко различающиеся значения тока (рис. 3).

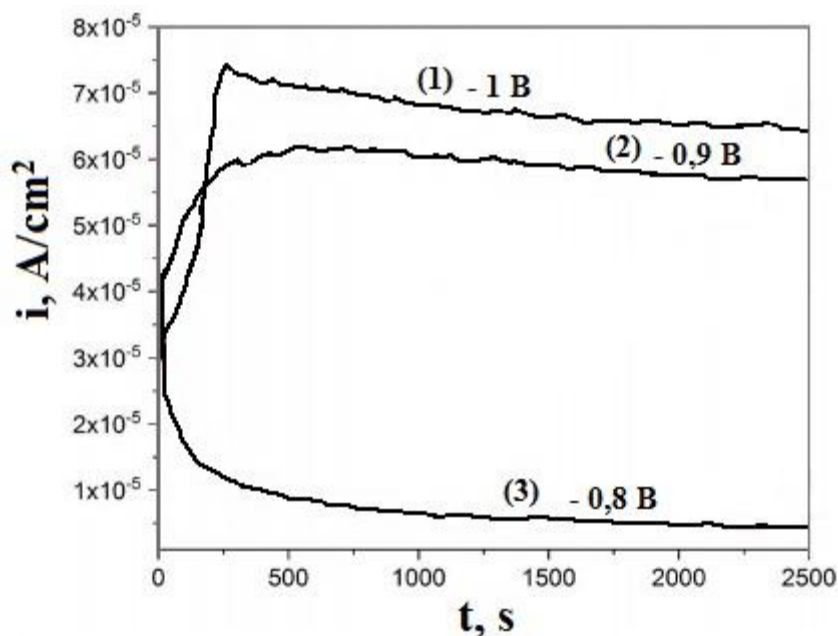


Рисунок 3 – Кинетика изменения плотности тока при нахождении кремния в концентрированной щелочи (NaOH; рН 13) при различных электродных потенциалах [44]

Оксидный слой переходит в стабильное состояние при поддержании потенциала на отметке $-0,8$ В, что вызывает пассивацию кремния в указанном растворе. Однако при смещении потенциала к значениям, близким к стационарному потенциалу кремния в данной среде, наблюдается его активация, которая характеризуется практически постоянными, но более

высокими значениями тока. Полученные экспериментальные данные, с нашей точки зрения, свидетельствуют о том, что в концентрированном щелочном растворе кремний подвергается псевдопассивации. Относительно высокие величины токов (рис. 2, 3) свидетельствуют о протекании процесса химического разрушения пленки, которое компенсируется её быстрым электрохимическим восстановлением.

Схожий механизм наблюдается и в случае растворения алюминия в концентрированных щелочных растворах.

1.2 Электрохимическое поведение алюминия в щелочных растворах

Возможность применения алюминия и его сплавов в качестве анодного материала в химических источниках тока и радиаторах отопления, работающих в щелочных электролитах, продолжает оставаться предметом активного изучения исследователей [29–31, 46–48].

В [31] было показано, что анодное поведение алюминия (99,5 %) в щелочных средах существенно зависит от уровня pH электролита. При достижении значений pH около 10 и выше [31] наблюдается переход алюминия из активного состояния в псевдопассивное (рис. 4, 5).

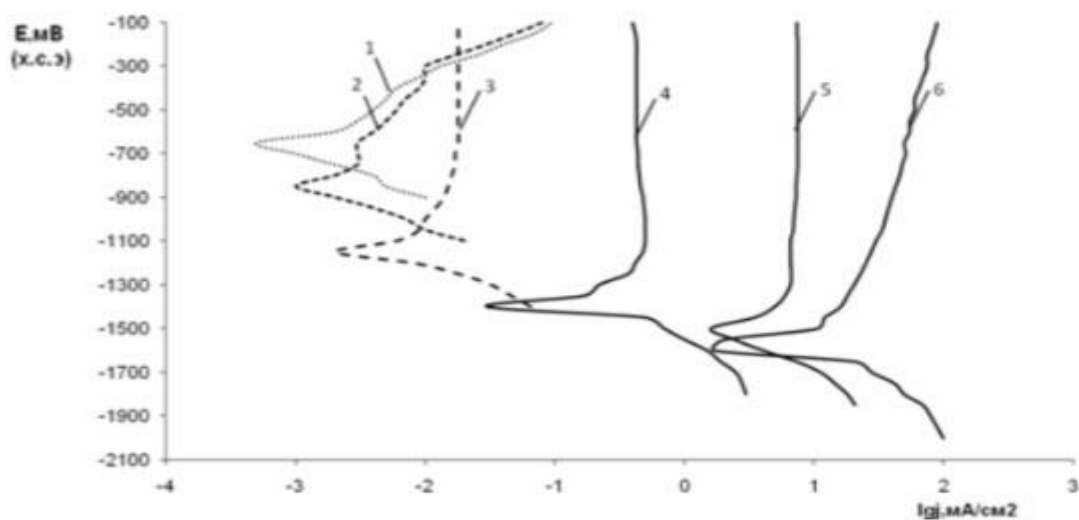


Рисунок 4 – Поляризационные кривые, снятые при анодной поляризации из катодной области при нахождении Al в водных растворах NaOH с различным значением pH: 1) - 6,09 – 5,87; 2) - 8,16 – 7,69; 3) – 10,42 – 9,82; 4) – 11,13 – 11,39; 5) - 12,31 – 11,94; 6) – 12,65 – 12,7 [31]

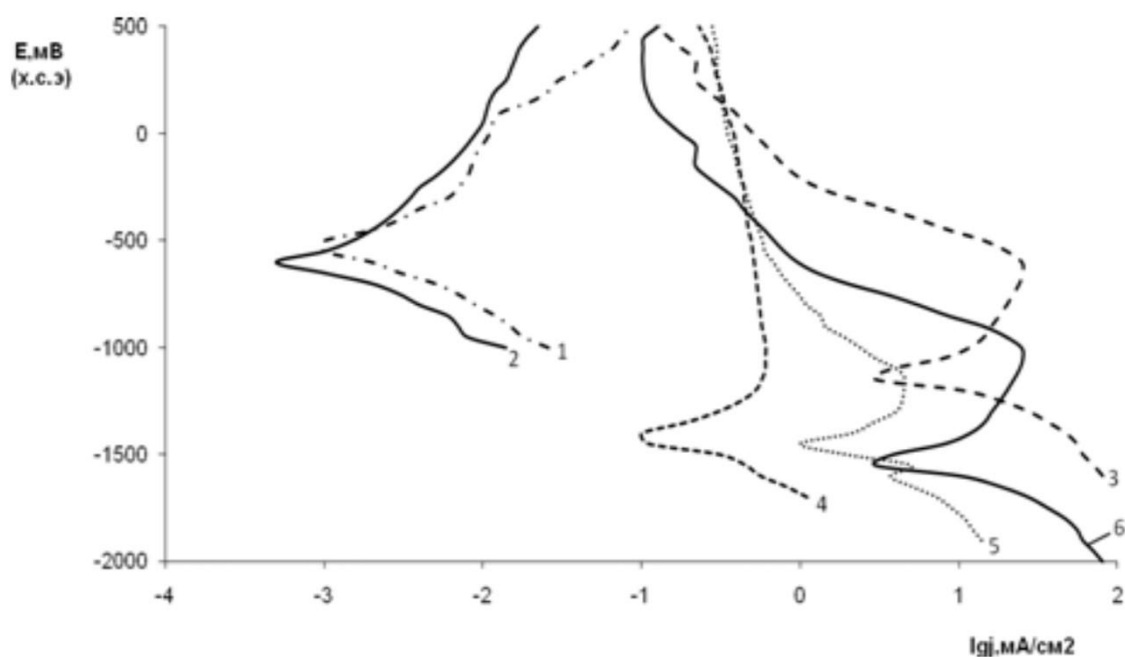
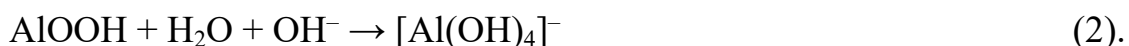


Рисунок 5 - Поляризационные кривые, снятые при анодной поляризации из катодной области при нахождении Al в водных растворах LiOH с различным значением pH: 1) - 6,09 – 5,87; 2) - 8,16 – 7,69; 3) – 10,42 – 9,82; 4) – 11,13 – 11,39; 5) - 12,31 – 11,94; 6) – 12,65 – 12,70 [31]

Коррозия алюминия в данных условиях реализуется через два взаимосвязанных и непрерывно протекающих процесса. Первый из них заключается в формировании на поверхности металла так называемой «пассивной» пленки в условиях анодной поляризации, что описывается реакцией:



и более медленное химическое растворение псевдобемита:



Проведенный анализ позволяет утверждать, что именно последняя реакция определяет скорость коррозии алюминия, находящегося в псевдопассивном состоянии. Согласно мнению авторов [31], образовавшиеся в процессе окисления на фазовой границе алюминий–оксид катионы Al^{3+} мигрируют сквозь толщину пленки в раствор, где наблюдается их накопление на межфазной границе оксид–электролит. Одновременно на границе раздела металл–оксид происходит генерация ионов O^{2-} , которые регенерируют защитный оксидный слой, участвуя в процессах его образования и роста. Согласно точке зрения, представленной в [30,31], ключевую роль в анодном растворении металла играет химическое растворение алюминия. Вместе с тем, в исследовании [31] не раскрыт механизм, ответственный за образование ионов кислорода на межфазной границе металл–пленка, а также прямого процесса ионизации металла с переходом его катионов в раствор в условиях наличия «пассивной» пленки на его поверхности.

При значениях водородного показателя ниже 10,4 в области анодных потенциалов наблюдается активное растворение алюминия. Данное явление регистрируется как в среде гидроксида натрия, так и в растворе гидроксида лития (рис. 4, 5). Сравнительный анализ показывает, что интенсивность коррозионного процесса в активном состоянии значительно уступает скорости, характерной для псевдопассивного состояния.

Следует отметить, что авторы не дают объяснения ряду наблюдаемых экспериментальных фактов: различный характер анодных поляризационных кривых в водных растворах NaOH (рис. 4) и LiOH (рис. 5); возрастание защитных свойств псевдобемита с ростом анодной поляризации алюминия в растворе LiOH (рис. 4, кривые 3, 5, 6); зависимость стационарных потенциалов от природы катиона в щелочных растворах при одинаковых значениях pH.

Установленный авторами [29–31,44] механизм интенсивного растворения кремния и алюминия из псевдопассивного состояния не является частным случаем.

1.3 Растворение цинка и кадмия из пассивного состояния в щелочных растворах

Согласно данным, полученным в исследовании [49], было выявлено, что в щелочных средах с уровнями pH 12 и 13 растворение цинка происходит при его переходе в псевдопассивное состояние, что иллюстрируется данными на рисунке 6.

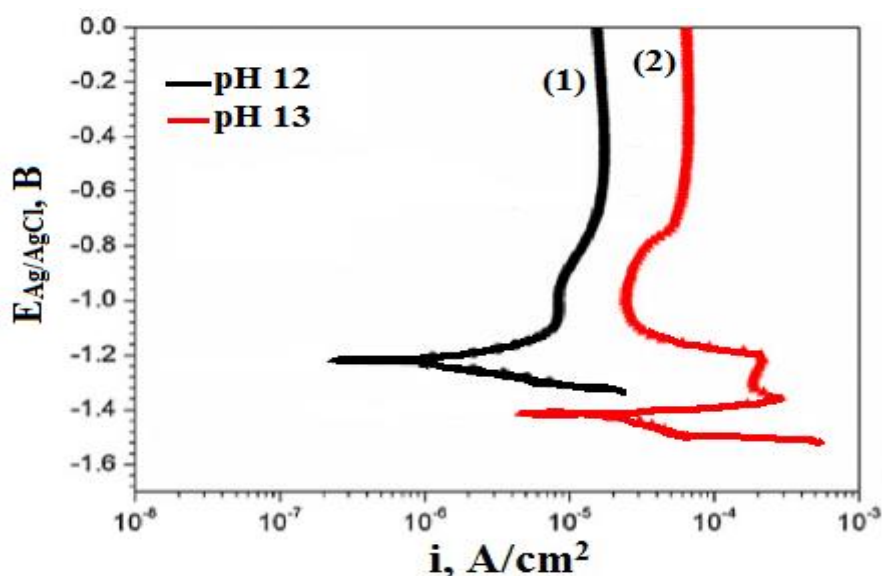


Рисунок 6 – Поляризационные зависимости, полученные для цинка потенциодинамическим методом в щелочной среде (NaOH) при pH: 1)12 и 2)

Формирующаяся на поверхности цинка «пассивная» пленка характеризуется двухслойным строением: внутренняя ее часть состоит из плотного оксида цинка (ZnO), в то время как внешняя образована продуктами осаждения в форме $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$. Возникновение внешнего слоя является результатом гидролиза катионов, мигрировавших через плотный оксидный барьер к межфазной границе с электролитом. Согласно экспериментальным данным, морфология и защитная способность внешнего слоя критически зависят от кислотно-основного баланса среды. При pH 12 данный слой отличается повышенной стабильностью, что позволяет ему эффективно выполнять функцию барьера, препятствующего анодному переносу катионов цинка. Указанная особенность объясняет регистрируемое снижение величины «пассивного» тока (рис. 6). В противоположность этому, при pH 13 доминирующими продуктами становятся растворимые гидроксидные комплексы цинка ($\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$), что дестабилизирует поверхностный слой и значительно снижает его защитные свойства.

Таким образом, как при pH 12, так и pH 13 происходит независимость плотности тока от потенциала при нахождении цинка в концентрированных щелочных растворах. Однако, если при pH 12 можно считать, что цинк находится в пассивном состоянии, то при pH 13 он находится в псевдопассивном состоянии.

Аналогичный механизм растворения характерен для кадмия, пребывающего в псевдопассивном состоянии в концентрированной щелочи. После миграции катионов Cd^{2+} сквозь псевдопассивный слой происходит генерация активного промежуточного соединения — иона CdOH^+ . Дальнейшая трансформация данного иона инициирует процессы образования оксидных и гидроксидных соединений кадмия [50]:



Более детализированная модель механизма коррозии кадмия в условиях псевдопассивации представлена в серии исследований [51–55].

1.4 О псевдопассивации тантала и ниобия в концентрированных щелочных электролитах

Согласно исследованию [56], было установлено, что тантал демонстрирует состояние псевдопассивности в водных растворах NaOH с концентрацией от 5 до 30 % (рис. 7, 8).

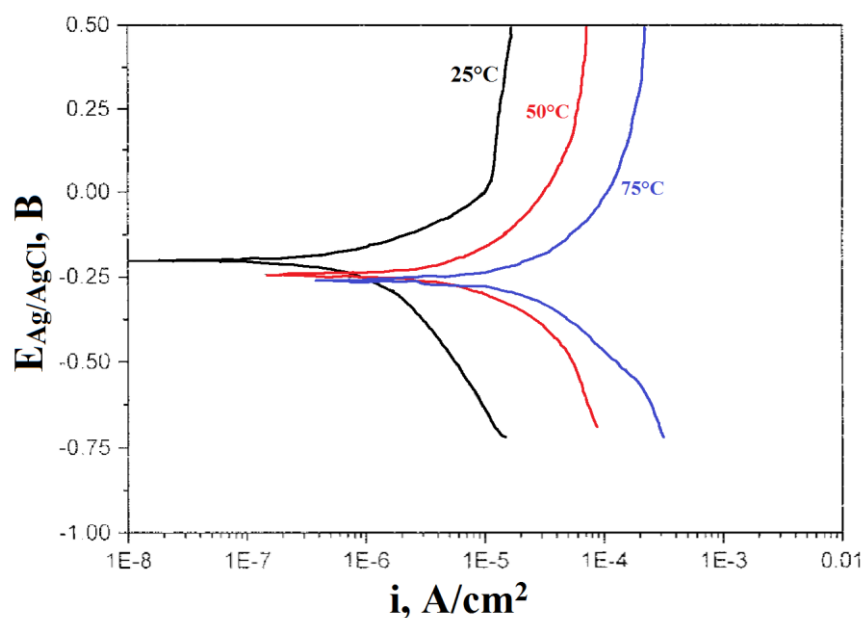


Рисунок 7 – Поляризационные кривые, указывающие на электрохимическое поведение тантала в 5 мас.% растворе NaOH при различных температурах [56]

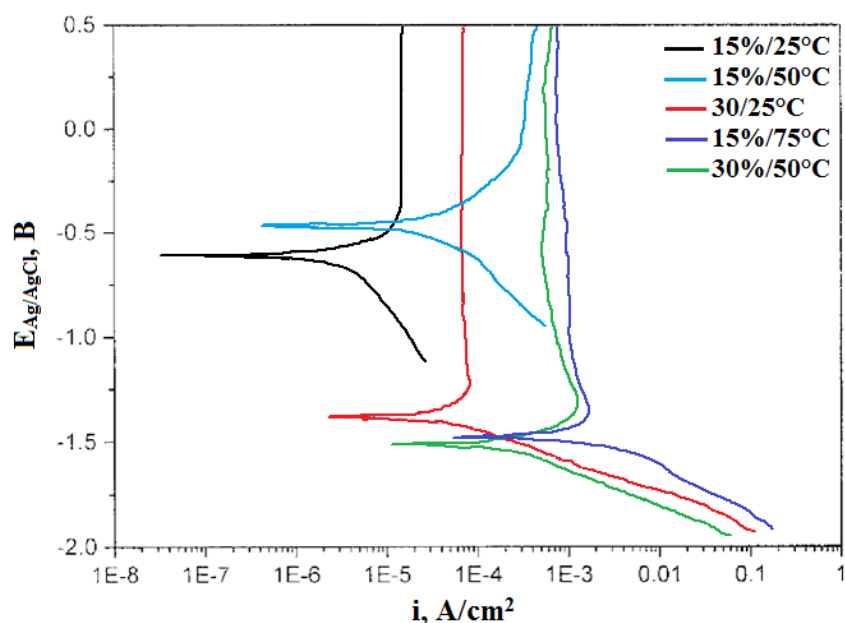
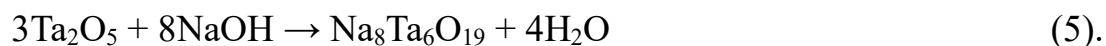


Рисунок 8 – Поляризационные кривые, указывающие на электрохимическое поведение тантала в концентрированных растворах гидроксида натрия (15 и 30 мас. %) в изотермических условиях [56]

Согласно данным [56], происходит смещение стационарного потенциала в отрицательную область и значительное увеличение скорости коррозии при повышении концентрации NaOH от 15 % (при 75°C) и до 30 % (в температурном диапазоне 25–75°C). Последнее позволило авторам сделать вывод о растворении тантала в активном состоянии.

В месте с тем одновременно протекает процесс химического растворения внешней части «пассивного» слоя, сопровождающийся осаждением образующихся вторичных продуктов коррозии [56,57]:



Формирование соединения $\text{Na}_8\text{Ta}_6\text{O}_{19}$ вызывает замедление скорости коррозии тантала, величина которой определяется значением pH электролита [57]. Как показано в исследовании [58], с ростом щелочности раствора происходит уменьшение толщины псевдопассивной пленки, формируемой на поверхности тантала.

В исследовании [59] также было установлено, что коррозия тантала в щелочных средах протекает в режиме псевдопассивации, на что указывают поляризационные кривые (рис. 9).

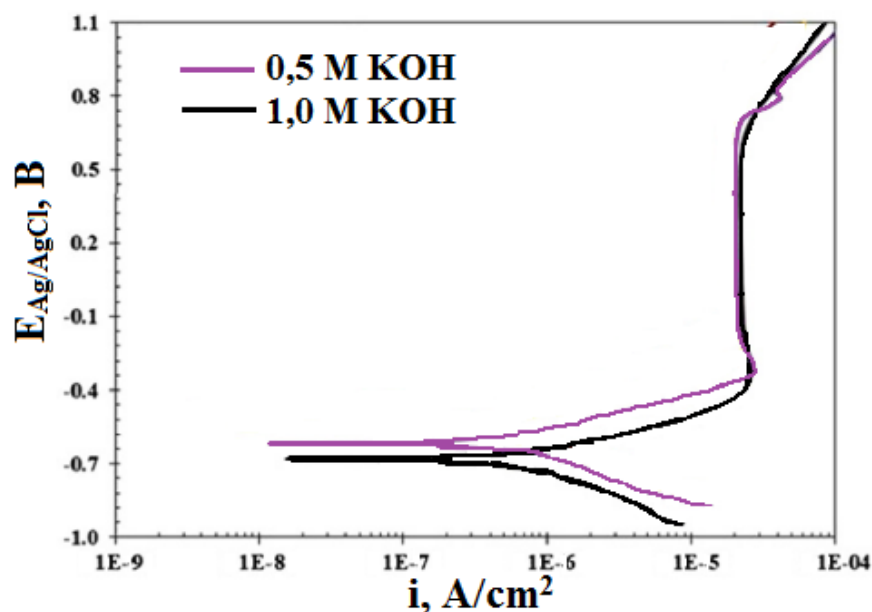


Рисунок 9 – Поляризационные кривые, указывающие на электрохимическое поведение тантала в концентрированных растворах гидроксида калия при 25 °C [59]

Коррозионное поведение ниобия в щелочных средах демонстрирует значительное сходство с механизмом растворения тантала [60–63]. В качестве иллюстрации, в работе [62] приведены потенциодинамические поляризационные кривые ниобия, снятые в растворах NaOH при значениях его концентраций: 10, 15 и 30 мас. % и температурах: 25 °C, 50 °C и 75 °C. Интерпретация этих экспериментальных результатов указывает на то, что коррозия ниобия протекает в режиме псевдопассивации (рис. 10–12).

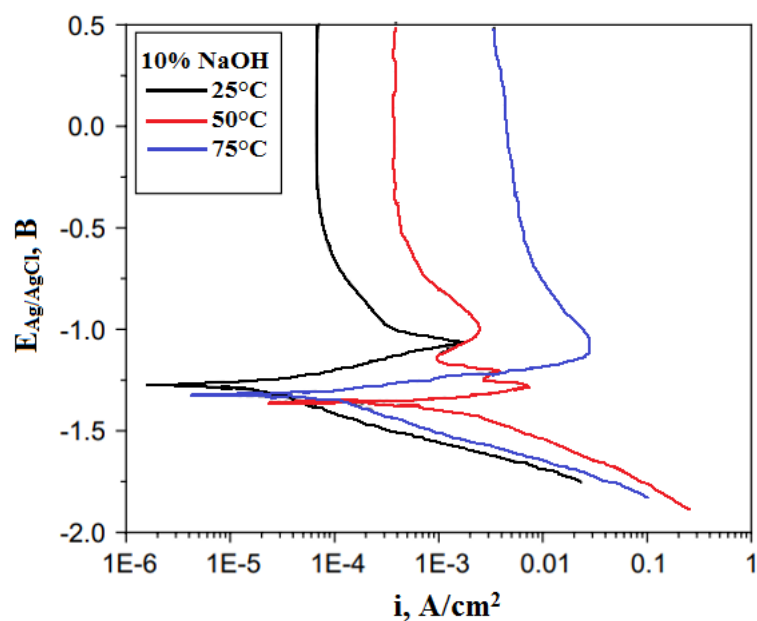


Рисунок 10 – Поляризационные кривые, указывающие на электрохимическое поведение ниобия, в 10 мас. % растворе гидроксида натрия при различных температурах [62]

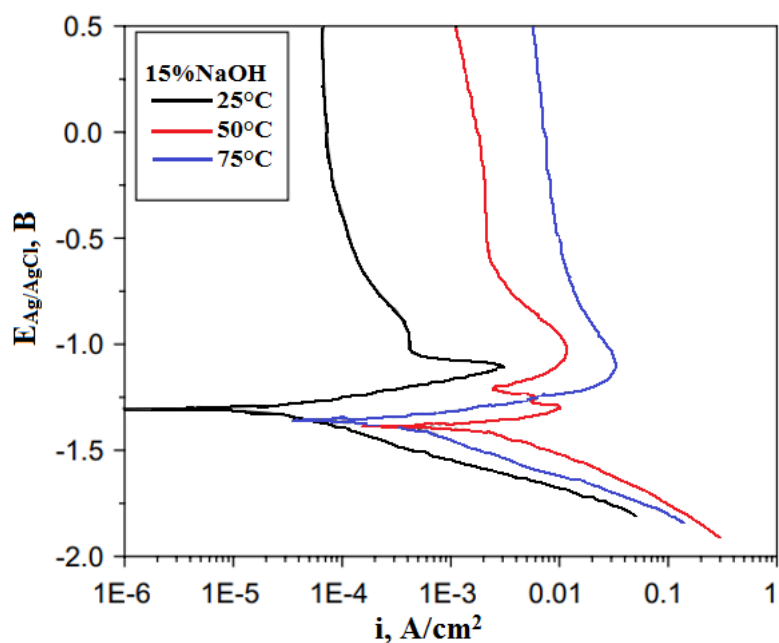


Рисунок 11 – Поляризационные кривые, указывающие на электрохимическое поведение ниобия, в 15 мас. % растворе гидроксида натрия при различных температурах [62]

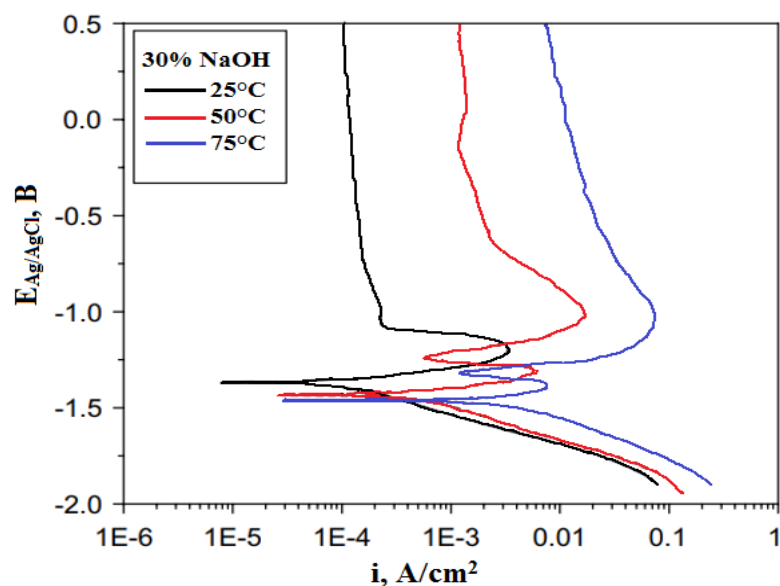


Рисунок 12 – Поляризационные кривые, указывающие на электрохимическое поведение ниобия, в 30 мас. % растворе гидроксида натрия при различных температурах [62]

1.5 Электрохимическое поведение вольфрама и молибдена при различных значениях pH в водных растворах

Наблюдается смещение стационарного потенциала вольфрама в сторону отрицательных значений при повышении водородного показателя (pH) раствора, (рис. 13).

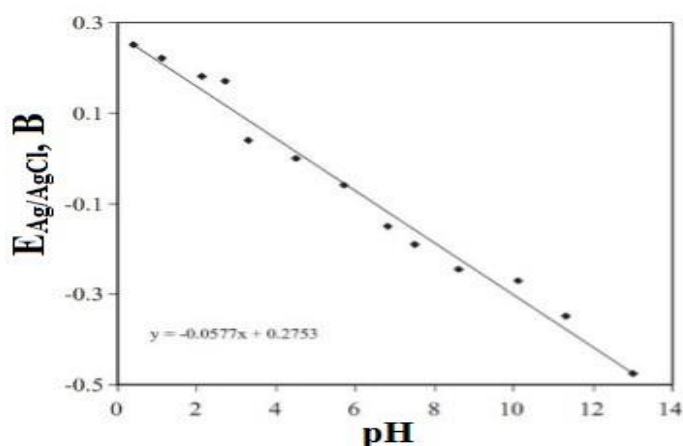


Рисунок 13 – Зависимости стационарном потенциала вольфрама при его нахождении в водных растворах с различных значением pH [64]

При понижении водородного показателя (pH) растворов происходит смещение стационарного потенциала вольфрама (рис. 13), величина которого снижается с практически постоянным градиентом, равным -58 мВ на единицу pH [32]. В отличие от этой линейной зависимости, поведение анодного тока имеет более сложную зависимость. В кислой среде (pH 0,4–2,6) наблюдается выход анодного тока на независимость от потенциала (рис. 14), что, согласно [65–80], обусловлено химическим разрушением «пассивного» оксидного слоя вольфрама и быстрым его восстановлением. Скорость данного процесса контролируется уровнем кислотности. Формирование оксида вольфрама протекает в соответствии с реакцией:

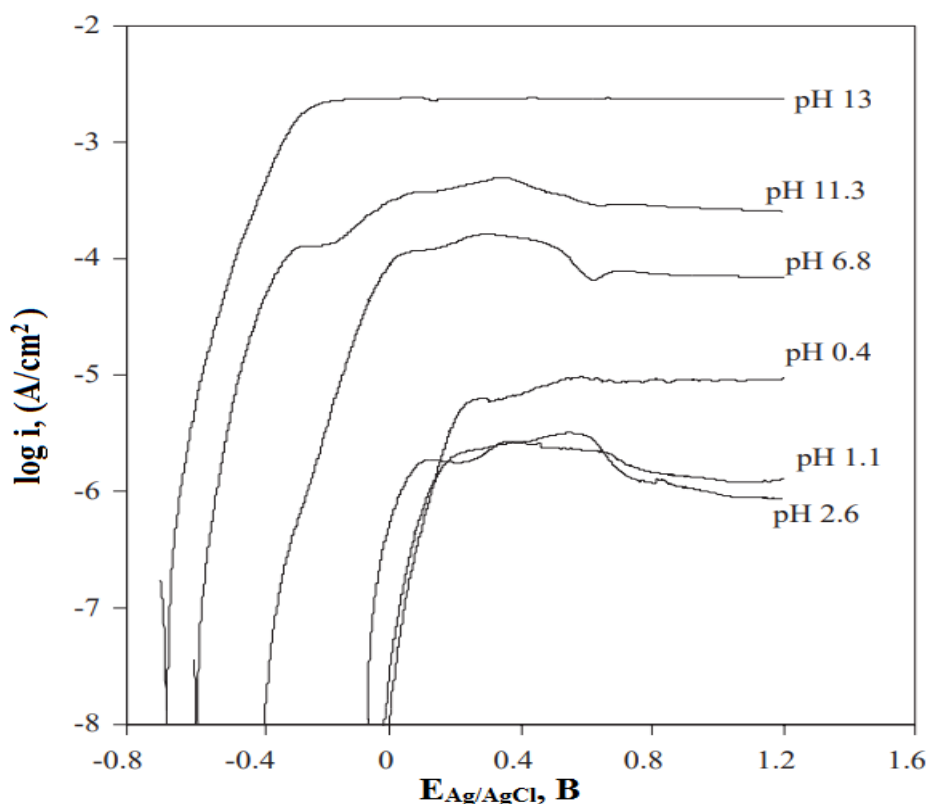
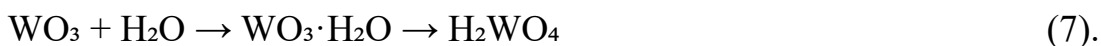


Рисунок 14 – Влияние уровня кислотности (pH) на анодную поляризацию вольфрама; $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ [64]

Влияние уровня pH на кинетику химического растворения оксидных пленок подробно изучено в научной литературе [49, 50]. Процесс растворения осуществляется вследствие воздействия на оксид ионов H^+ или OH^- . Минимум на кривой зависимости скорости растворения вольфрама от pH (рис. 14) соответствует точке нулевого заряда сформированного оксида [81–83]. При концентрации адсорбированных на поверхности оксида ионов H^+ и OH^- уравниваются, что обуславливает минимальную скорость растворения вольфрама при pH 2,6.

Согласно интерпретации авторов [64,84], процесс растворения пленки WO_3 протекает через стадию гидратации:



При более низких значениях pH, по данным исследования [32], преобладают следующие реакции:



В диапазоне pH от 2,5 до 7 растворение пленки протекает по реакции [32,51]:



При значениях pH от 7 до 10,5 формируется гидратированный слой $WO_3 \cdot H_2O(t)$, который растворяется в соответствии с уравнением [64,85]:



При $pH > 10,5$ скорость растворения оксидов вольфрама существенно возрастает [69,71,86–88]. Лимитирующей стадией процесса становится диффузия ионов OH^- из объема раствора к поверхности электрода.

Таким образом, растворение вольфрама во всем исследованном диапазоне pH водных растворов протекает через стадию псевдопассивного состояния. Наибольшие значения скорости растворения вольфрама в псевдопассивном состоянии регистрируются в концентрированных щелочных средах.

Следует отметить, что коррозионное поведение молибдена демонстрирует аналогичные закономерности: подобно вольфраму, его растворение в водных растворах в широком интервале pH происходит при нахождении в псевдопассивном состоянии [89,90]. Несмотря на значительное смещение стационарного потенциала молибдена в отрицательную область с ростом pH (рис. 15), на его поверхности сохраняются соединения MoO_2 и MoO_3 [91–94].

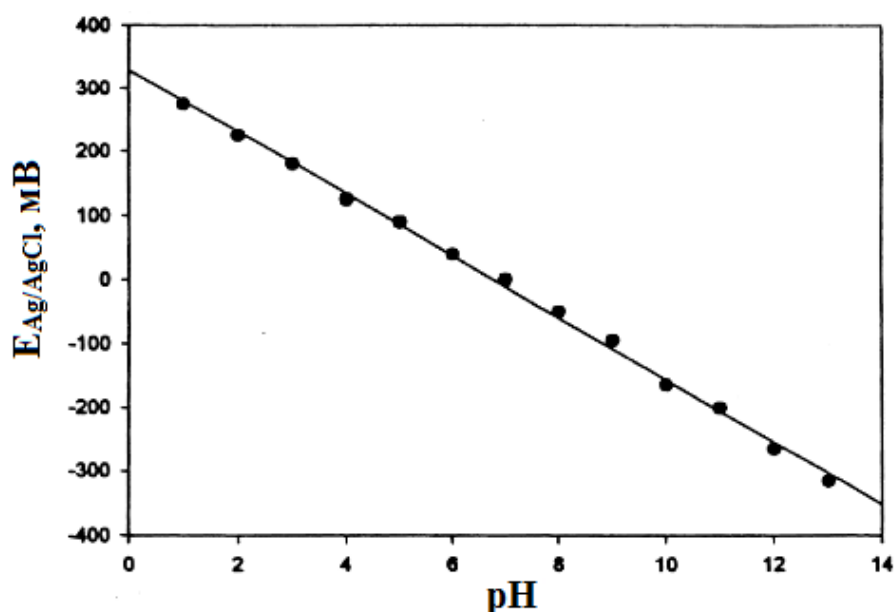


Рисунок 15 – Зависимости стационарного потенциала молибдена при его нахождении в водных растворах с различных значением pH [90]

Высокая интенсивность коррозии молибдена в концентрированных электролитах обусловлена непрерывным характером химического разрушения пассивного слоя или его внешнего слоя с образованием растворимых соединений MoO_4^{2-} и HMoO_4^- [90]. Данный процесс сопровождается практически мгновенным электрохимическим восстановлением пассивного слоя, что приводит к установлению динамического равновесия между растворением и регенерацией поверхностного слоя.

Растворение металлов и сплавов из псевдопассивного состояния имеет большое практическое значение, в частности, оно позволило осуществлять их электрохимическую и химическую полировку.

1.6 Псевдопассивация металлических материалов при их электрохимическом и химическом полировании

Авторы [95–98] пришли к заключению, что химическое и электрохимическое полирование имеет одинаковый основной механизм. Как при электрохимическом, так и при химическом полировании происходит анодное растворение металлического материала со сглаживанием шероховатости металлической поверхности. Однако в отличие от электрохимического при химическом полировании растворение выступов на поверхности металлического материала происходит не за счет внешней поляризации, а благодаря функционированию собственных микрогальванических элементов.

При полировании формируется псевдопассивный слой, состоящий из оксида или гидроксида металла на обрабатываемом изделии [99–105].

Неравномерность по толщине псевдопассивной пленки определяет условия, которые необходимы для протекания процессов макро- и микрополирования.

Внешний слой данной пленки постепенно растворяется в электролите, сопровождаясь быстрым электрохимическим восстановлением. Однако растворение различных участков псевдопассивной пленки не происходит с одинаковой скоростью. Последнее, несомненно, обусловлено неравномерной толщиной пассивной пленки (которая возникает вследствие более высокой плотности тока на выступах по сравнению с плотностью тока в углублениях (рис. 16).

Для успешного протекания процессов полирования необходимо создать условия, при которых достигается практическое равновесие между скоростью

химического растворения пассивной пленки и скоростью ее анодного восстановления. В таком случае толщина пленки остается практически неизменной. Наличие этой пленки предотвращает разрушение, в том числе локальное, металлического материала под действием агрессивного электролита.

Наиболее широко применяется так называемый универсальный электролит, подходящий для полирования деталей из черных и цветных металлов. Его состав (в весовых процентах) включает: 65 % H_3PO_4 , 15 % H_2SO_4 , 6 % CrO_3 и 14 % H_2O . Оптимальные режимные параметры анодирования: температура 70–90 °С, анодная плотность тока 40–80 А/дм², напряжение 6–8 В, время обработки 5–10 минут.

Помимо влияния поверхностной пленки на процесс электрохимического полирования существенное воздействие оказывают дополнительные факторы, в частности механическое перемешивание электролита или движение анодного электрода. Эти процессы способствуют утончению пассивной пленки за счет интенсификации её химического растворения и уменьшения толщины диффузионного слоя. Улучшение массопереноса в приэлектродной области приводит к оптимизации условий полирования, обеспечивая более равномерное и контролируемое растворение поверхности материала.

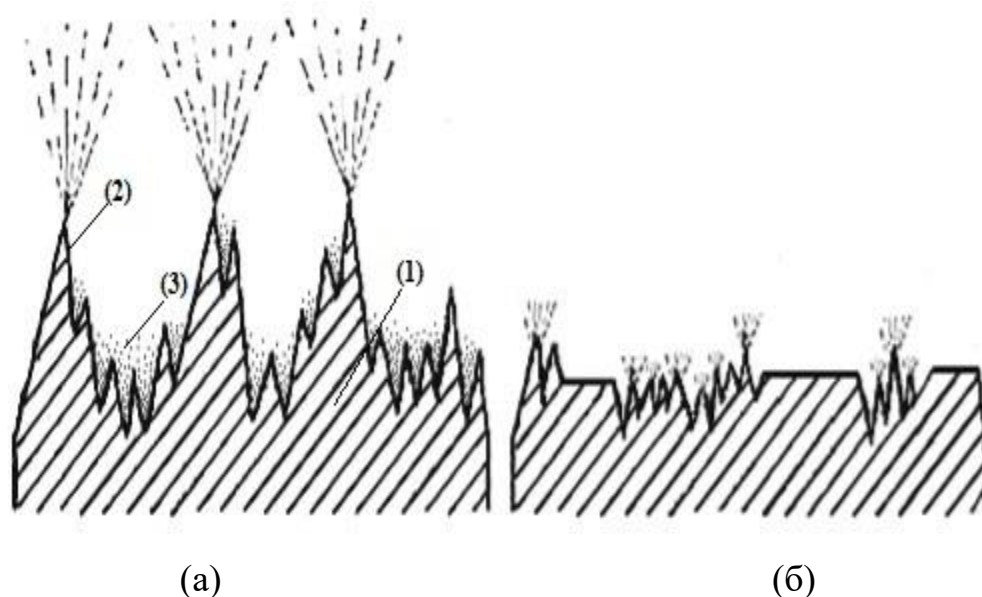


Рисунок 16 – Схема сглаживания поверхности металлических материалов (1) от макровыступов (а) и микровыступов. (б): 2) пассивная пленка и 3) вязкий слой [105]

Некоторые электролиты способны работать стабильно только при повышенных температурах. В общем случае увеличение температуры способствует ускорению химического растворения псевдопассивных пленок или их поверхностного слоя.

Важными параметрами, определяющими ход процесса электрохимического полирования, являются плотность тока и напряжение. На рисунке 17 представлена характерная зависимость плотности тока от напряжения при электрохимическом полировании.

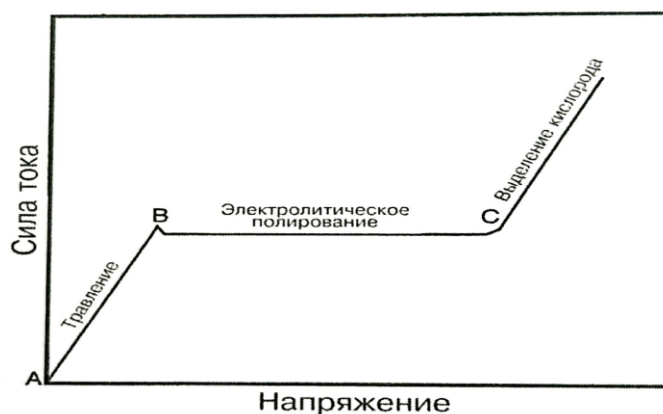


Рисунок 17 – Типичная вольт-амперная кривая электролитического полирования [105]

На участке АВ наблюдается практически пропорциональная зависимость плотности тока от напряжения. Вблизи точки В режим становится нестабильным; сопровождается колебаниями тока и напряжения. Участок ВС характеризуется независимостью тока от напряжения, что связано с процессом формирования пассивной пленки на аноде. При достижении напряжения, соответствующего точке С на кривой, начинается процесс выделения газообразного кислорода. В зависимости от состава электролита и обрабатываемого металла полирование проводят преимущественно в режимах, соответствующих участку ВС на кривой (рис. 17).

Также существует диффузионная гипотеза [95,106–109], согласно которой ключевую роль в сглаживании поверхности играет образование вязкой пленки из продуктов растворения основного материала. По сути, она основывается на концентрационных изменениях в прианодном слое. Экспериментально она недостаточно обоснована. Ряд исследователей считает, что при сглаживании макронеровностей (приблизительно до 100 мкм) вязкий слой играет достаточно большую роль, но убирание субнеровностей по этой причине нельзя объяснить только различиями сопротивлений прохождению тока от электролита до выступов и впадин по причине несущественного различия в их размерах.

Пассивационная гипотеза (по нашему мнению, псевдопассивационная гипотеза) признает существование вязкой пленки (рис. 16), но главная роль отдается пассивации (псевдопассивации) поверхности анода. Исходная структура обрабатываемого металла или сплава влияет на чистоту поверхности после электрохимической и химической полировки. Преимущественное растворение происходит на участках структурных и микрогеометрических неоднородностей, где пассивный (псевдопассивный) слой менее совершенен.

Кроме растворения алюминия при нахождении сплава АК12М2 в псевдопассивном состоянии большое количество в нем интерметаллидов может привести к опасной питтинговой, язвенной его коррозии.

Глава 2 Питтинговая коррозия алюминия и его сплавов

2.1 Особенности питтинговой коррозии алюминия и сплавов на его основе

Алюминий и его сплавы демонстрируют высокую склонность к питтинговой коррозии, особенно в средах, содержащих галогенид-ионы. Среди промышленных металлов алюминий уступает по восприимчивости к питтингообразованию только хромосодержащим сталям, причем наиболее агрессивное воздействие оказывают хлорид-ионы.

До выяснения механизма пассивации стали существовало несколько гипотез [18, 34, 37, 38], среди которых доминировала теория проникающего действия хлорид-ионов через защитную пленку. Согласно этой концепции, малый ионный радиус хлора позволял ионам мигрировать через оксидный слой к поверхности металла, инициируя локальное активное растворение. Однако последующие исследования опровергли эту теорию, поскольку было установлено, что ионы с большим радиусом (перхлораты) также способны индуцировать питтингообразование на алюминиевых сплавах [39, 40]. Более того, было обнаружено, что питтинги могут развиваться в средах без хлорид-ионов, в частности в растворах сульфатов [40].

Ключевым определяющим фактором выступила не природа анионов, а достижение пороговой напряженности электрического поля. Экспериментальные данные подтверждают, что пробой пассивного слоя может происходить даже в среде дистиллированной воды при достижении потенциала +2000 мВ [20]. Дальнейшие исследования выявили, что питтинговые повреждения формируются в процессе анодной поляризации сплавов АД1М и АМг2М в водных растворах с концентрацией 0,0001–0,001 М, содержащих различные одновалентные анионы: NaPO_3 , NaBO_3 , Ca(OH)_2 , KMnO_4 , NH_4NO_3 , KNO_3 , KSCN (рис. 18) [18].

Эти наблюдения свидетельствуют, что механизм питтингообразования обусловлен не столько химической природой анионов, сколько способностью создавать критическую напряженность электрического поля, приводящую к локальному разрушению пассивного слоя.

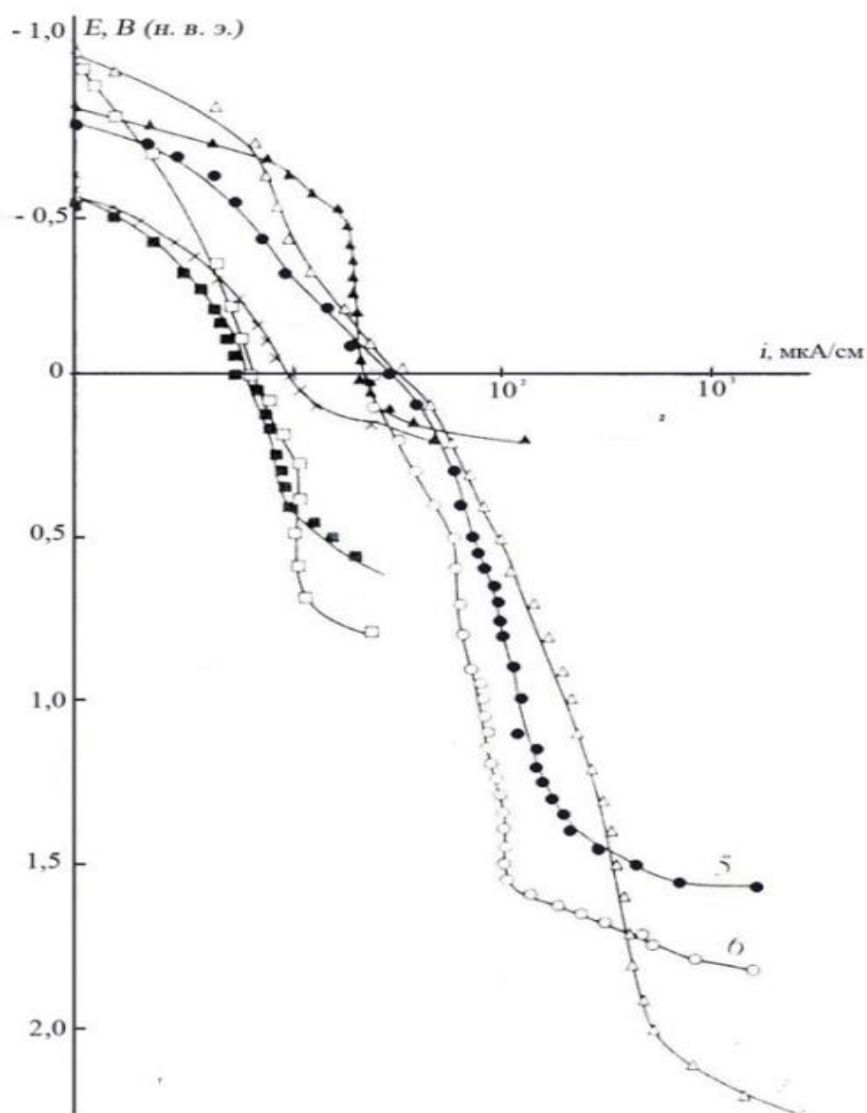


Рисунок 18 – Анодные поляризационные кривые сплава АД1М, демонстрирующие зависимость потенциала питтингообразования от природы одновалентных анионов в водных растворах при их концентрации 0,01 М: 1) NaBO_3 , 2) NaPO_3 , 3) KMnO_4 , 4) Ca(OH)_2 , 5) KSCN , 6) NH_4NO_3 , 7) KNO_3 [18]

Анализ кривых показывает существенную зависимость потенциала питтингообразования от химической природы анионов. Наибольшее

сопротивление питтингообразованию наблюдается в присутствии борат- и полифосфат-ионов (кривые 1 и 2), тогда нитрат-ионы (кривые 6 и 7) демонстрируют наименьший защитный эффект. Полученные данные подтверждают, что способность анионов индуцировать питтинговую коррозию определяется не только их зарядом и размером, но и специфическими химическими свойствами, влияющими на стабильность пассивного слоя [18].

Вероятно, происходит локальное нарушение целостности диэлектрической пассивной пленки [23, 29] в её структурно-несовершенных участках при достижении критической напряженности электрического поля. Повышение кислотности среды внутри питтингов, обусловленное гидролизом катионов алюминия и ростом концентрации хлорид-ионов, интенсифицирует коррозионные процессы в этих локальных зонах. Данный механизм создает условия для автокаталитического развития коррозии, где образующиеся продукты гидролиза снижают pH и ускоряют анодное растворение металла в ограниченных объемах питтингов.

Вместе с тем на алюминиевых сплавах часто наблюдают репассивацию питтингов. Авторы [19, 20] считают, что репассивация питтингов обусловлена образованием в них вторичных продуктов коррозии. Вероятно, чем интенсивнее скорость коррозии в питтингах, тем выше вероятности их последующей репассивации.

Появление питтингов при достижении критического потенциала пробоя осуществляется не в единичное точке, а представляет собой множество пробоев на поверхности материала. Данные очаги коррозии преимущественно зарождаются вблизи микрогетерогенностей структуры сплава — катодных или анодных интерметаллидных фаз, выступающих в качестве локальных катализаторов коррозионного процесса.

Инициирование коррозии происходит поэтапно: сначала наблюдается одновременное зарождение множества точечных повреждений пассивного слоя, за которым следует их развитие и углубление. В результате формируется сложная сеть извилистых микроканалов (микротоннелей),

распространяющихся вглубь материала. Этот процесс носит автокаталитический характер — повышение кислотности внутри растущих питтингов и концентрирование агрессивных ионов ускоряют локальное растворение металла.

Их извилистая структура обусловлена тем, что при углублении в сплав они сталкиваются с фазовыми составляющими, такими как интерметаллиды, которые присутствуют в алюминиевом сплаве. На микрошлифе проекции сечений этих узких каналов визуализируются как отдельные точки.

Скорость питтинговой коррозии замедляется во времени вследствие образования малорастворимых вторичных продуктов коррозии. Эти продукты коррозии препятствуют взаимодействию металлического дна питтингов с электролитом [33].

Авторы работы [35] предложили уникальный, на наш взгляд корректный, механизм питтинговой коррозии алюминиевых сплавов.

Согласно их подходу, на начальном этапе происходит одновременное образование множества точечных повреждений. Эти повреждения реализуются как на анодах, так и вблизи катодов.

Авторы [36] отмечают, что развитие коррозии в питтингах (анодных зонах) возможно исключительно при наличии катодных участков. Однако на поверхности алюминиевых сплавов образуется диэлектрический пассивный слой [23, 29], не способный выступать в качестве катодного участка. Таким образом, развитие питтинговой коррозии возможно исключительно при условии формирования локальных катодных зон, что продемонстрировано на рисунке 19.

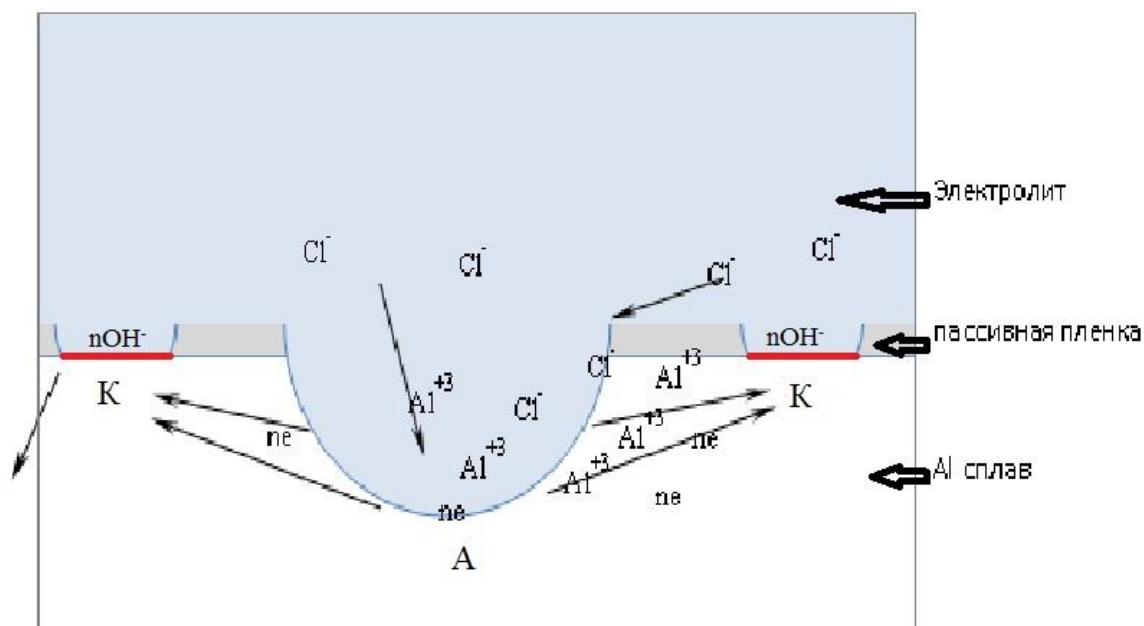


Рисунок 19 – Иллюстрация к механизму питтинговой коррозии, предложенная авторами [35]: А – анодная поверхность, К – катодные включения

Их механизм позволяет объяснить, почему размеры язв возрастают при уменьшении их числа. Последнее является общей закономерностью протекания питтинговой (язвенной) коррозии [18,19].

Следует учитывать, что, как правило, с увеличением длительности нахождения алюминиевого сплава в агрессивном электролите происходит репассивация ранее интенсивно развивающихся питтингов. Основной, наиболее вероятной причиной является изменение рН среды в питтингах и у микрокатодов. Повышение рН в области локальных микрокатодов, находящихся вблизи питтингов, вызывает их растворение. Снижение рН внутри питтингов (язв) [18–20,28] также способствует растворению микрокатодов, расположенных в этих зонах. Вследствие этого локальные гальванические пары либо полностью исчезают, либо наблюдается значительное ослабление коррозионного тока в питтингах, обусловленное увеличением расстояния между очагами коррозии и микрокатадами. Данное явление вызывает репассивацию питтингов (рис. 20) или существенно ингибирует их дальнейший рост.

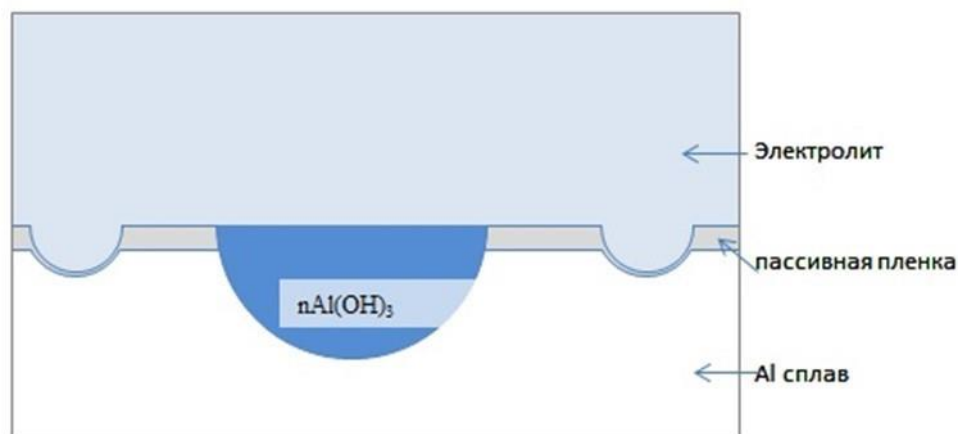


Рисунок 20 – Иллюстрация к механизму репассивации питтинга [35]

2.2 Базисы питтингостойкости

При оценке вероятности возникновения питтинговой коррозии принято ориентироваться на критерии питтингостойкости.

Основным критерием оценки сопротивления питтингообразованию выступает разность значений между минимальным гальваностатическим потенциалом начала питтинговой коррозии и стационарным потенциалом. К дополнительным оценочным параметрам относятся: 1) разность между потенциалом репассивации и стационарным потенциалом коррозии; 2) разность между критическим потенциалом питтингообразования и стационарным потенциалом коррозии.

Чем более положительные значения принимают данные критерии, тем выше устойчивость сплавов, увеличивается вероятность отсутствия питтинговой коррозии при выдержке металлических материалов в электролитах.

Согласно данным, представленных Н. Д. Томашовым и Г. П. Черновой [33], величина потенциала питтингообразования обнаруживает зависимость от скорости сканирования потенциала в ходе потенциодинамического получения поляризационных кривых. Повышенные скорости развертки

благоприятствуют образованию тонкой пассивной пленки, в то время как пониженные скорости сканирования приводят к формированию пассивного слоя с увеличенной толщиной. Потенциалы питтингообразования могут значительно отличаться при различных заданных скоростях сканирования.

Питтинг (образование ямок) не происходит мгновенно. Необходимо время для вытеснения ионов из пленки активными ионами, в частности, хлор – ионами.

При выдержке металлических материалов, в том числе алюминия и его сплавов, в электролитах формируются пассивные пленки, толщина которых может значительно отличаться. Как следствие этого, следует иметь в виду о питтинговой коррозии.

В теплоносители, протекающем через системы отопления уменьшено содержание кислорода, что в значительной степени уменьшает угрозу не только интенсивной общей или избирательной коррозии, но и локальной язвенной коррозии. Однако для надежности и увеличения стойкости от коррозионного разрушения внутренней поверхности радиаторов отопления, когда нарушаются условия эксплуатации, приводящее к возрастанию растворенного в электролите кислорода, на их поверхность необходимо наносить защитные покрытия.

Глава 3 Преимущества в скорости и различии в механизме плазменно – электролитической обработки алюминиевых сплавов перед их плазменно-электролитическим оксидированием

3.1 О способе плазменно – электролитического оксидирования

Практически 70 лет для получения антикоррозионных покрытий на алюминиевых сплавах, имеющих высокие механические свойства, в частности, микротвердость, износостойкость, адгезию к металлической основе и эрозионную стойкость, широко применяется метод микродугового оксидирования (МДО) или плазменно – электролитического оксидирования (ПЭО) [110–115]. Этот метод реализуется, после процессов анодирования и электролиза, когда на поверхности алюминиевых сплавов значительно уменьшается площадь незакрытая пленкой, а вследствие выделения кислорода и формирования паровой фазы происходит образование диэлектрической пленки. Данный процесс сопровождается существенным возрастанием анодного напряжения, которое достигает напряжения пробоя парогазовой среды. При этом реализуются анодные плазменные микроразряды, что представляет собой качественно новый этап в развитии процессов на поверхности электрода. Вынос в основном атомов алюминия в окислительную плазму приводит к образованию оксидов, которые заполняют большую часть ранее образованных в анодном покрытии сквозных пор. С увеличением длительности проведения процессов ПЭО увеличивается мощность, выделяемая в микроразрядах, но уменьшается их количество. При этом увеличивается скорость образования оксидов на покрытии, после плазменно – термохимических преобразований соответствующих компонентов электролита типа Na_2SiO_3 , NaAlO_2 , технического жидкого стекла (ТЖС). На поверхности алюминиевых сплавов образуется двухслойное покрытие.

Впервые Слугинов Н. П., а впоследствии Колли Р. [116–119] установили возможность появления микроразрядов при электролизе алюминиевых сплавов. Гюнтершульце А, и Бетц Г. первыми провели исследования [120,121]

причину их возникновения. Исследователи продемонстрировали, что при достижении анодного напряжения свыше 340 В происходят пробойные явления в газовых пузырьках, сформировавшихся в пористой структуре покрытия. Данные микроразряды были названы авторами [121] «электролитными искрами».

«При определенном напряжении происходит резкий прогрев тонкого порового канала в оксидном слое, и ток там прерывается из-за образования парогазового пузырька, благодаря испарению и электролиза электролита. При дальнейшем росте напряжения происходит электрический пробой пузырька с зажиганием газового разряда, сопровождающийся резким тепловым увеличением его объема и, следовательно, межэлектродного **26** расстояния в разрядном канале. В какой-то момент напряжение для его поддержания становится недостаточным, и разряд гаснет, в результате пузырек резко охлаждается и сжимается, что сопровождается характерным для анодирования в искровом разряде потрескиванием» [121].

Аверьянов Е. Е. на основе этого механизма разработал оригинальный метод получения покрытий - плазменно – электрическое анодирование (ПЭА) [122]. В его методе анод и катод не располагаются в электролите. Алюминий и его сплавы могут находиться в различных фазовых областях: в электролите и в газовой среде. На рисунке 21 приведена установка для ПЭА алюминия или его сплава. При проведении ПЭА между электродами зажигают электрический разряд, который носит импульсный характер. Три стадии реализуются в каждом из циклов: 1) образуются каналы проводимости; 2) – выделяется энергия в этих каналах; 3) разрываются каналы проводимости вследствие образования газового пузыря. Образование отрицательных ионов в плазме приводят к окислению алюминия, в частности:



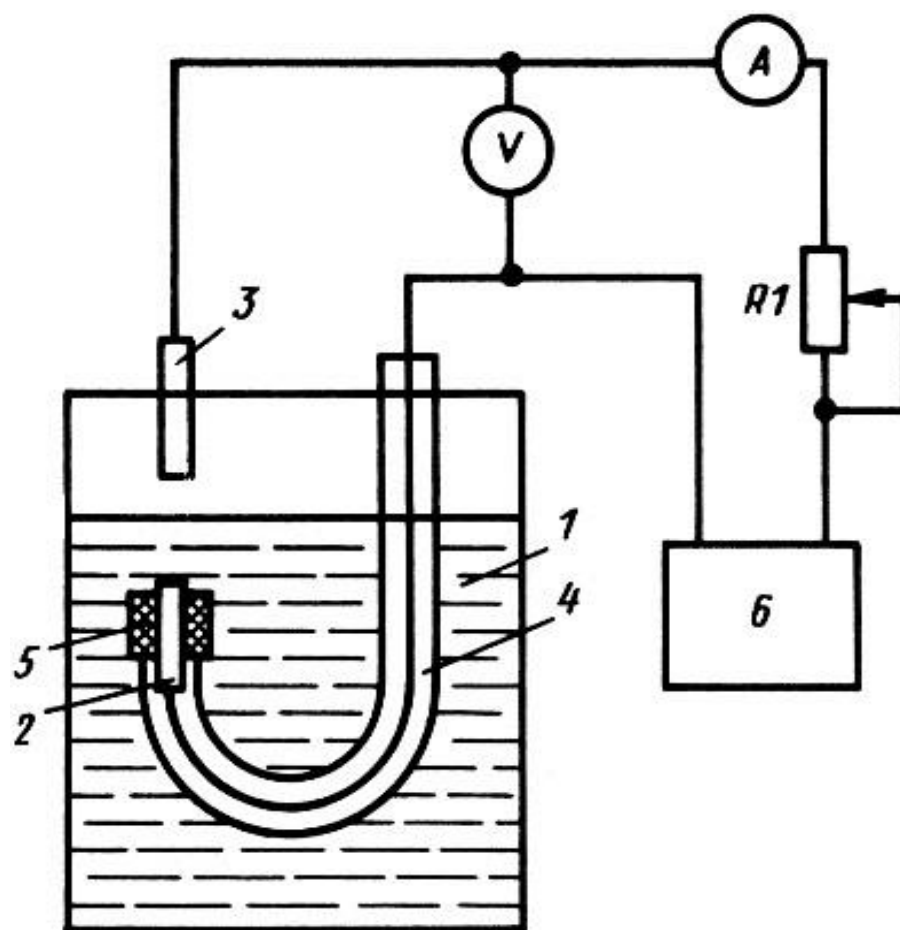


Рисунок 21 – Схема установки ПЭА алюминия и сплавов на его основе: 1) – ванна с электролитом; 2) анодируемое изделие; 3) – вспомогательный электрод; 4) – стеклянная трубка; 5) – изоляция; 6) – источник постоянного тока или напряжения [122]

С возрастанием концентрации электролита и уменьшением глубины нахождения анода в нем возрастает средняя скорость ПЭА (рис. 22).

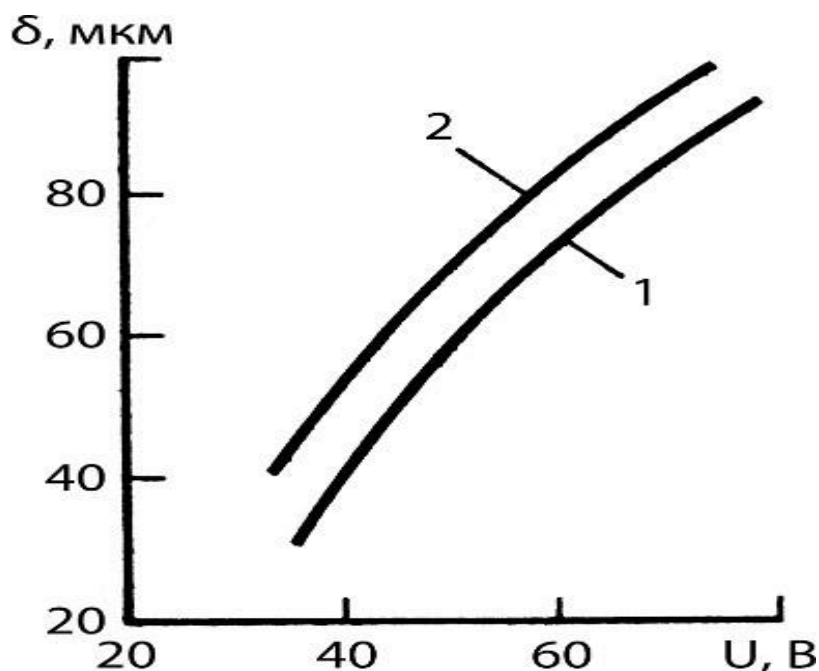


Рисунок 22 – Изменение средней толщины анодной пленки с увеличением формовочного напряжения растворах H_2SO_4 : 1) 3%; 2) 20%; длительность процесса 10 мин, глубина погружения образцов в электролиты 2 мм [122]

К сожалению, оценку толщин покрытий проводили после гравиметрических измерений изменений массы образцов, считая, что состав покрытия следующий: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,9 \text{H}_2\text{SO}_4$.

Проведение процессов ПЭА подтверждает загорание разрядов вследствие пробоя газовой фазы.

ПЭА не нашло широкого применения вследствие сложности технологии, особенно при получении покрытий на изделия сложной геометрической формы, в том числе крупногабаритных.

Этих недостатков не имеет метод ПЭО. При проведении процесса плазменно – электролитического оксидирования рост покрытия происходит в основном по механизм окисления металлической основы и осаждения на поверхность соединений, как правило оксидов, после плазменных и термических преобразований соответствующих анионов или полианионов электролита.

При выполнении процессов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) на емкостных установках с применением переменного тока наблюдается самопроизвольное возникновение асимметрии напряжения: напряжение на аноде существенно превышает напряжение на катоде. Изначально асимметрия напряжения появляется вследствие высокой эффективной энергии активации анодного процесса, а также из-за закипания электролита в сквозных порах покрытия. Ток в сквозных порах проходит через электролит и протекание анодных:



и катодных реакций:



При этом для катодных реакций характерна низкая эффективная энергия активации.

Перед появлением плазменных микроразрядов наблюдается усиление асимметричности напряжения (рис. 23). Это связано с формированием парогазовой фазы в сквозных порах покрытия исключительно в анодный «полупериод» протекания тока.

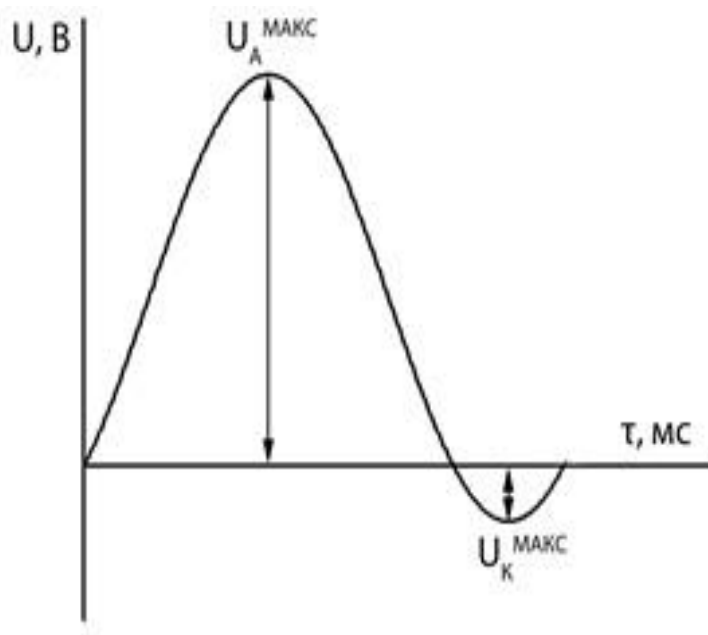


Рисунок 23 – Осциллограмма, демонстрирующая изменение мгновенных значений напряжений в течение одного периода переменного тока в процессе ПЭО: U_A^{MAKC} и U_K^{MAKC} – максимальные значения анодного и катодного напряжений соответственно [114]

Парогазовая фаза в порах формируется за счет джоулева тепловыделения и анодного выделения кислорода. Однако в случае толстых покрытий (более 20 мкм) — также из-за водорода, частично отстающего в анодный «полупериод» порах покрытия. При достижении анодного напряжения между сплавом и парциальным катодом, функцию которого выполняют анионы электролита [123], ее величина, соответствующая напряжению пробоя парогазовой фазы, в её локально местах приводит к реализации микропробоев (рис. 24).

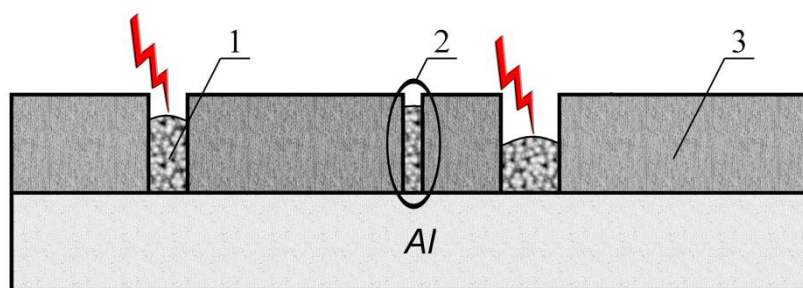


Рисунок 24 – Схема образования пробоев в уязвимых участках парогазовой фазы (1), сформированной в сквозных порах (2) плазменно - электролитического покрытия (3) [114]

Наличие анодных микроразрядов способствует формированию плазмы, температура которой достигает чрезвычайно высоких значений — от 2500°С (согласно данным [123, 124]) до 19500°С (по информации [125]).

После плазменного электролитического оксидирования алюминиевых сплавах на его поверхности образуются, как минимум два слоя (рис. 25). При этом внешний слой пористый и содержит большую концентрацию малорастворимых соединений, получаемых после электролиза анионов или полианионов и/или пламенной или термической обработки соответствующих компонентов электролита, а внутренний слой в основном образуется вследствие окисления металлической основы [114,115,126].

Именно внутренний слой ПЭО покрытия обеспечивает высокие функциональные свойства поверхности образцов или изделий.

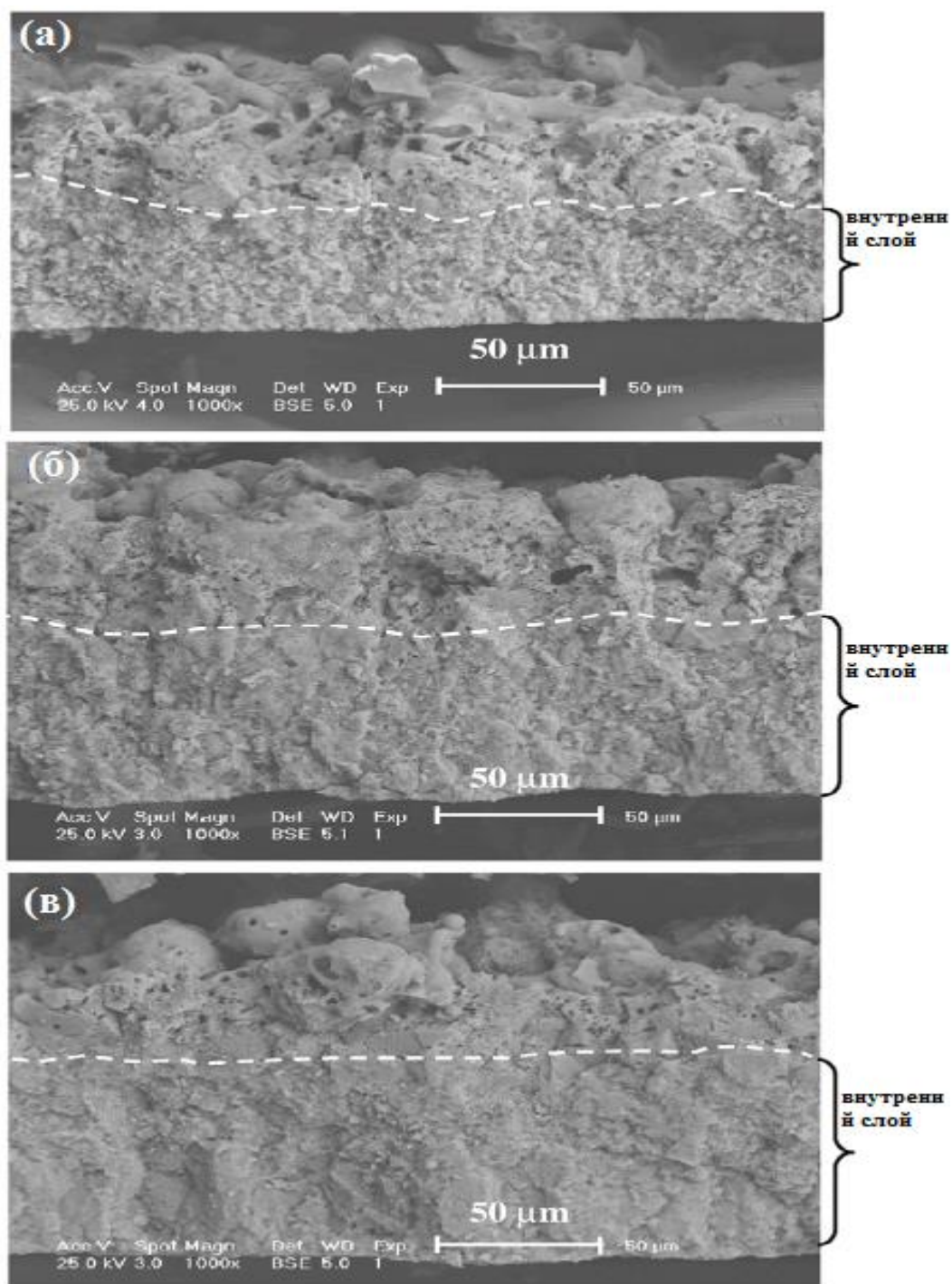


Рисунок 25 – Микрофотографии излома поперечного сечения плазменно –электролитических покрытий, полученных на: а)- алюминии; б), в) алюминиевых сплавах 2214 и 7050 – Т74 соответственно [115]

Способом плазменно – электролитического оксидирования получают и декоративные с различным цветом антикоррозионные износостойкие покрытия на алюминиевых сплавах.

На рис. 26 и 27 представлены изделия из алюминиевых сплавов после их плазменно-электролитического оксидирования.



Рисунок 26 – Декоративно-защитные плазменно – электролитические покрытия, нанесенные на корпуса оружия [115]



Рисунок 27 – Антикоррозионные износостойкие покрытия, полученные плазменно-электролитическим оксидированием на изделиях из алюминиевых сплавов: 1) обратный шаровой клапан; 2) пробка шарового крана; 3) рабочие колеса центробежных насосов [115]

Несмотря на большие преимущества метода плазменно – электролитического оксидирования вследствие высокой температуры в плазменных анодных микроразрядах по сравнению с другими методами [112,114], он имеет недостаток – большая длительность получения при формировании покрытий на алюминиевых сплавах в режимах высоких плотностей переменного тока (как правило, превышающих 7 А/дм^2)

Параметры обработки значительно снижаются, если вместо метода плазменно-электролитического оксидирования применяется технология

плазменно-электролитической обработки изделий из алюминиевых сплавов; т.е. получать покрытия в основном по механизмам электролиза полианионов и плазменно – термической обработкой их с осаждением оксидов на покрытие.

3.2 Плазменно – электролитическая обработка алюминиевых сплавов

С увеличением концентрации ТЖС ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,9 \text{SiO}_2 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$) возрастает скорость образования плазменно – электролитических покрытий на алюминиевых сплавах (рис. 28) [127,128]. В частности, при прочих равных условиях проведения процессов плазменно-электролитической обработки средняя скорость образования покрытий на сплаве Д16 в водном растворе с содержанием 10 г/л ТЖС примерно в 18,5 раза ниже, чем в растворе с содержанием 110 г/л. Авторы исследования [128] стремились создать антикоррозионные покрытия на сплаве Д16 путем его плазменно-электролитической обработки в водном растворе с концентрацией ТЖС, превышающей 120 г/л. Однако при использовании плотности переменного тока больших 9 А/дм^2 и толщинах плазменно – электролитических покрытий около 10 мкм процесс переходил в дуговой режим, при котором происходят локальные нарушения сплошности покрытий и потеря ими антикоррозионной способности и декоративного вида.

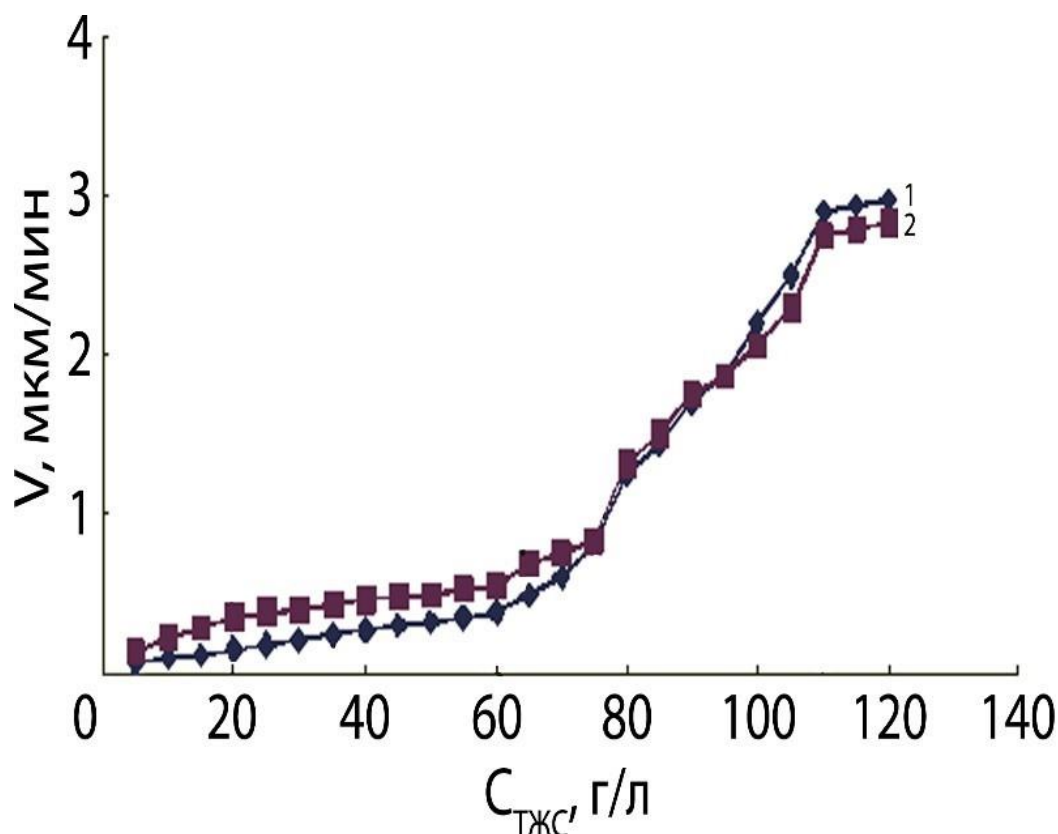


Рисунок 28 – Зависимость средней скорости образования покрытий от концентрации ТЖС при заданной плотности тока 10 А/дм^2 на сплавах Д16 (1) и АК12 (2) [127,128]

Авторы [114, 115, 128] показали, что можно наносить антикоррозионные ПЭ покрытия с предельной толщиной 43 $\mu\text{м}$. на сплав Д16 при небольших плотностях переменного тока - меньше или равной 4 А/дм^2 .

Скорость роста таких покрытий, полученных способом плазменно-электролитической обработки, достигает 4,3 $\mu\text{м/мин}$ при плотности тока 4 А/дм^2 . Основным компонентом покрытия является аморфный диоксид кремния, который обеспечивает его высокие антикоррозионные свойства и адгезию к металлической основе. Практически такая же средняя скорость роста покрытия при плазменно – электролитической обработки других деформируемых сплавов в щелочном водном растворе с введенным в него 280 г/л **28** ТЖС.

Данный способ позволил им [114, 128] получать на крупногабаритных изделиях защитные покрытия, обладающие высокой адгезией к металлической основе, в частности, на деталь (диаметр 3 м) внутреннего корпуса реактора, изготовленного из сплава АК8, для хранения радиоактивных отходов (рис. 29), корпус водометного движителя, изготовленного из сплава АД31 (рис. 30).



Рисунок 29 – Деталь (диаметр 3 м.) внутреннего корпуса реактора, изготовленного из сплава АК8, для хранения радиоактивных отходов с ПЭО покрытием на основе аморфного SiO_2 [115]



Рисунок 30 – Корпус водометного движителя, изготовленного из сплава АД31, с ПЭО покрытием на основе аморфного SiO_2 [115].

Вместе с тем электрохимическое осаждение полианионов $\text{n}[\text{Si}_3\text{O}_7]^{2-}$ и осаждение SiO_2 после плазменно-электрохимической обработки этих полианионов на поверхность формирующего покрытия приводит не только к увеличению толщины покрытия, но и к переходу «эффективных» пор в «неэффективные». «Эффективные» поры, в которых выделяемая энергия приводит к росту покрытия. «Неэффективные» поры, в которых образуются пузырьки, состоящие из газовой или парогазовой фазы, пробой которых не приводит к росту покрытия (рис. 31). Происходит утечка тока при пробоях таких пузырей – «неэффективные микроразряды» [114]. Наличие

«неэффективных» пор происходит вследствие образования в них рыхлых продуктов при протекании процессов плазменно – электролитического оксидирования; т. е. в порах, находящихся недалеко от плазменных микроразрядов.

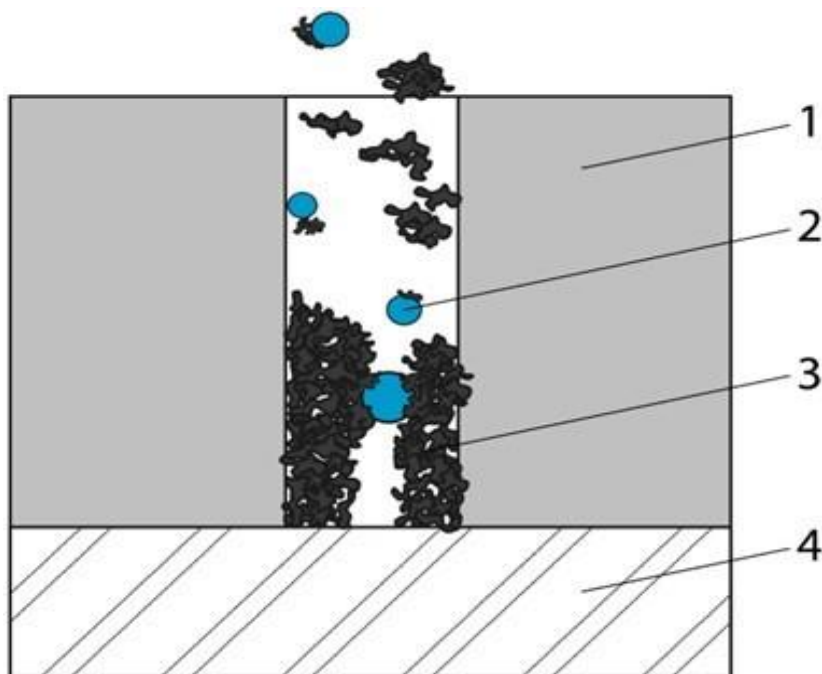
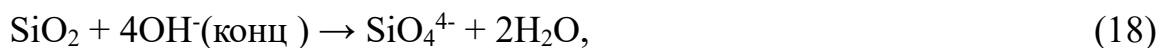
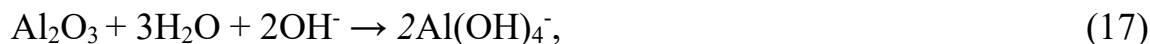


Рисунок 31 – Схема образования в «неэффективных» порах парогазовых пузырей: 1 - покрытие; 2 – газы или парогазовые пузыри; 3 – малорастворимые соединения алюминия и кремния – рыхлые продукты образования; 4 – алюминиевый сплав [114]

Доля «неэффективных» пор возрастает с увеличением энергии выделяемых в микроразрядах, увеличения полианионов в электролите и длительности проведения процессов плазменно – электролитической обработки. С уменьшением «эффективных» пор увеличивается выделяемая в них энергия, и возрастает вероятность перехода процесса в дуговой режим.

По этой причине при больших концентрациях ТЖС и высоких плотностях тока образуется небольшая толщина покрытия до перехода процесса плазменно – электролитической обработки в дуговой режим.

Однако с увеличением температуры и pH в порах покрытия возрастает скорость протекания реакций:



приводящих к увеличению количества «эффективных» сквозных пор (рис. 32).

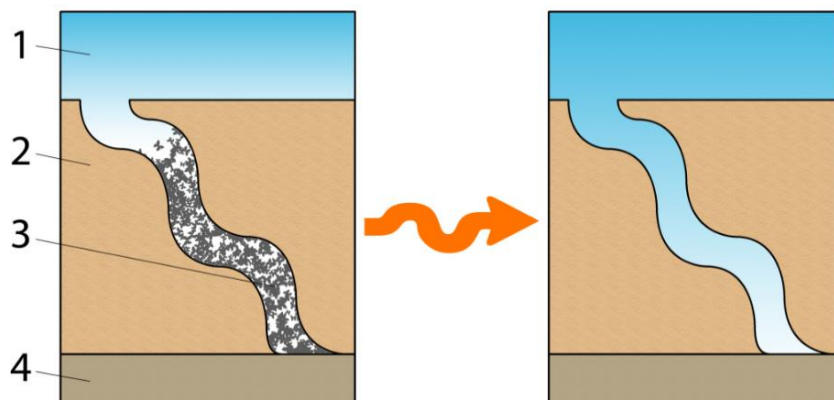


Рисунок 32 – Схема трансформации «неэффективной» сквозной поры в «эффективную» в условиях повышения pH и температуры электролита внутри пор покрытия: 1 – электролит; 2 – защитное покрытие; 3 – малорастворимые соединения кремния и алюминия; 4 – алюминий или его сплавы [114]

Действительно, авторы [129,130] смогли значительно увеличить предельную толщину плазменно – электролитических покрытий, параметры формируемых покрытий существенно изменяются при проведении процессов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) в щелочно-силикатных электролитах при переходе на мягкие режимы: увеличение отношением катодной составляющей переменного тока к анодной. Кроме того, применяют обработки сплава Д16 в комбинированном режиме; т.е. чередуя анодно – катодный электрический режим с катодным.

Вместе с тем при плазменно – электролитической обработке сплава АК12М2 значительно большее количество сквозных пор в покрытии, чем в покрытии, формирующем на сплаве Д16, и, вероятно, предельная толщина плазменно – электролитического покрытия, формирующегося в силикатном

(280 г/л ТЖС) водном растворе на эвтектическом сплаве АК12М2, должна быть значительно больше, чем аналогичная толщина покрытия, сформированного на деформируемом сплаве Д16 при одинаковых условиях проведения процессов. Возможно получать толстые (значительно больше, чем 20 мкм) плазменно – электролитические покрытия на сплаве АК12М2. При этом, вероятно, можно значительно увеличить плотность тока и получать антикоррозионные ПЭ покрытия на сплаве АК12М2 с высокой производительностью процесса ПЭО.

Высокая производительность получения ПЭ покрытий на сплаве АК12М2 необходима, так как секцию радиатора отопления отливают с высокой скоростью (не более 31 сек.).

Несомненно, что для получения с высокой скоростью ПЭ покрытия на сплаве АК12М2 водный раствор должен содержать 280 г/л ТЖС [114]. Возможно, что увеличение рН электролита или введения в него активирующей добавки при увеличенной заданной плотности тока может привести к решению поставленной задачи – быстрое получение антикоррозионных покрытий на сплаве АК12М2. В связи с этим в данной работе в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, при заданной плотности тока 8 А/дм² исследовали влияние концентрации вводимых в этот раствор: 1) щелочи в широком диапазоне значений ее концентраций (2 – 12 г/л; 2) активатора (0,5 – 3 г/л NH₄F) процесса ПЭО на уменьшение длительности его проведения при получении антикоррозионного покрытия на сплаве АК12М2.

Заключение по критическому анализу литературных данных

При пассивации металлов и сплавов происходит химическое растворение пленки, сформированной на металлах и быстрое, практически мгновенное, ее электрохимическое восстановление. Если скорость химического растворения пленки является низкой, то металлические материалы характеризуются высокой коррозионной стойкостью даже в случае,

если имеет место диффузия и миграция катионов через нее. В случаях высоких скоростей этого растворения металлический материал растворяется с большой скоростью, несмотря на то что он находится в псевдопассивном состоянии. Толщина пленки, а, возможно, только ее защитного внутреннего слоя, будет практически постоянна в области независимости анодного тока от потенциала вследствие ее быстрого электрохимического восстановления после химического растворения. Именно из псевдопассивного состояния протекает коррозия Al, W, Mo, Ta, Nb, Si в концентрированных щелочных растворах (см главу 1). Электрохимическое и химическое полирование также происходит из псевдопассивного состояния.

Следует отметить, что металлический материал переходит в псевдопассивное состояние при высокой скорости электрохимического восстановления пленки или ее защитного слоя.

Возможно, что и при pH 8,3; 9,5, меньших, чем 10,42 (для алюминия), сплав АК12М2 будет переходить в псевдопассивное состояние вследствие большого количества в нем интерметаллидов.

Не исключена питтинговая (язвенная) коррозия сплава АК12М2 в щелочных электролитах вследствие большого количества слабых мест (вблизи интерметаллидов) в образующейся пленке на его поверхности. Для надежности и увеличения стойкости от коррозионного разрушения внутренней поверхности радиаторов отопления, когда нарушаются условия эксплуатации, приводящее к возрастанию растворенного в электролите кислорода, на их поверхность необходимо наносить антикоррозионные покрытия. Однако необходимо было разработать высокопроизводительный с низкими затратами электроэнергии способ получения такого покрытия на эвтектический сплав АК12М2. Базовым электролитом, несомненно, должен быть водный раствор, содержащий 280 г/л ТЖС, в который необходимо вводить компонент, увеличивающий скорость роста покрытия.

Часть 2 Методика исследования

Глава 4 Методика термодинамического расчета фазового состава силуминов

4.1 Методика термодинамического расчета фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч с использованием программы JMatPro®

Поэтапный термодинамический расчет фаз в сплавах АК12М2 и АК12пч был проведен с использованием программы JMatPro® (Sente Software Ltd.) [37–43], в основе которой лежит методика расчета фазовых диаграмм CALPHAD [131].

Первоначально в термодинамической программе была выбрана природа сплава (алюминиевый) и введены средние значения легирующих элементов силуминов, полученные при помощи оптико-эмиссионной спектроскопии. На вкладке «Mechanical Properties» выбирали «Step Temperature» и вводили диапазон температур. При этом учитывая, что средняя температура поверхности отливок из силуминов АК12М2, АК12пч после литья и извлечения из пресс-формы приблизительно 430; 500 °С [132], а, согласно программе, JMatPro®, только если массовый процент определенной фазы не менее 0,1%, то имеется большая вероятность ее существования в сплавах, определяли их фазовый состав. Различие температур после извлечения из пресс-форм сплава АК12М2, АК12пч обусловлено разной температурой эвтектик. Следует отметить, что температура эвтектического плавления сплава АК12пч (567 °С) выше, чем у сплава АК12М2 (530 °С) [2, 3], и большая длительность кристаллизации последнего силумина из-за большего наличия легирующих элементов [2].

Определение вероятности образования новых фаз при определенных скоростях охлаждения силуминов проводили, используя построение диаграммы превращений при непрерывном охлаждении (Continuous Cooling Transformation (CCT)). На этой диаграмме показаны границы образования

новых возможных фаз – минимальный предел при определенном времени и температуре, а также максимальный предел окончания образования этих фаз.

Необходимо также учитывать, что после охлаждения и функционирования радиаторов отопления при максимальной температуре 90 °С происходит старение силуминов – ускоренное образование вторичных фаз, в том числе метастабильных. Образование новых фаз в силуминах при старении определяют в программе JMatPro® с помощью диаграммы изотермического преобразования (TTT). Если горизонтальные линии изотермического старения пересекают кривые линии фаз, концентрация которых 0,1 %, то это указывает только на вероятность их нахождения в сплавах.

Следующий этап термодинамического расчета – определение фактического наличия вторичных фаз в силуминах. С этой целью осуществляли поиск максимальных массовых процентов всех вероятных фаз.

4.2 Методика эмпирического доказательства корректности проделанного термодинамического расчета

Для эмпирического доказательства корректности проделанного термодинамического расчета был проведен микрорентгеноспектральный анализ, в котором рассматривали распределение элементов на различных участках сплавов. С этой целью использовали сканирующий электронный микроскоп модели Tescan VEGA 3 SB с приставкой EDX. Затем сопоставляли концентрации элементов в точках с составом теоретически рассчитанных фаз.

Глава 5 Характеристики образцов из силуминов, составов электролитов и методика ПЭО

5.1 Характеристика образцов из силуминов

Для исследований коррозионного и электрохимического поведения сплавов АК12М2 и АК12пч были использованы плоские образцы (20х20х1,9 мм).

Для разработки сверхбыстрого получения плазменно – электролитических антикоррозионных покрытий на сплав АК12М2 размер образцов был увеличен - 100х45х1,9 мм.

Образцы из силуминов были предоставлены АО «РИФАР», г. Гай Оренбургской области. Образцы из сплава АК12М2 были вырезаны из вертикальных каналов радиаторов отопления, полученных литьем под давлением по технологии данного предприятия, а образцы из сплава АК12пч – из отливки.

Перед электрохимическими и коррозионными испытаниями образцы проходили стандартную обработку: шлифовали, последовательно используя шлифовальные бумаги Р 80, 120, 240, 400 и 600, промывали в дистиллированной воде, сушили на воздухе и обезжиривали поверхность ацетоном.

Средние концентрации легирующих элементов и примесей в образцах из силуминов АК12пч и АК12М2 определяли при помощи оптикоэмиссионного спектрометра Hitachi Foundry-Master. Элементные составы силуминов приведены в таблице 1.

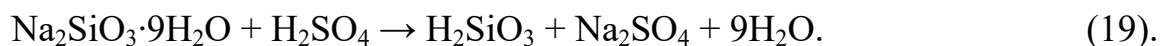
Таблица 1. Элементные состав силуминов АК12пч и АК12М2, % масс.

АК12пч												
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Cr	Ni	Ti	Pb	Bi	Zr
87,8	11,6	0,309	0,079	0,058	0,056	0,033	0,005	0,004	0,036	0,006	0,007	0,007
АК12М2												
Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mo	Zn	Cr	Ni	Ti	Pb	Bi	Zr
82,21	12,9	0,99	1,80	0,249	0,348	0,77	0,028	0,126	0,49	0,0514	0,022	0,0156

5.2 Приготовление составов электролитов для коррозионных и электрохимических тестов

Для получения слабощелочных (рН 8,3; 9,5) растворов вводили щелочь (NaOH) в дистиллированную воду. При приготовлении модельных растворов теплоносителя в слабощелочные среды вводили следующие компоненты: сульфат натрия в концентрации 320 мг/л, хлорид натрия — 175 мг/л и метакремниевую кислоту — 25 мг/л.

Последнюю предварительно получили из силиката натрия и серной кислоты:



В модельные электролиты вводили 25; 60 мг/л сульфита натрия для достижения небольших в них концентраций кислорода (0,12; 0,06 мг/л) и длительной их стабилизации:



Практически полное обескислороживание слабощелочных растворов проводили, введя в них 7,5 мг/л гидразина:



pH и содержание кислорода в слабощелочных и модельных электролитах измеряли, используя pH метр HI2002 (HANNA Instruments) и оксиметр HI2004 (HANNA Instruments) соответственно. При этом измерения проводили как до, так и после проведенных коррозионных и электрохимических испытаний. Если отклонение после испытаний от заданных значений pH происходило более, чем на 0,3, а содержание кислорода увеличилось не менее, чем на 20 %, то эксперименты повторяли.

5.3 Методики плазменно – электролитического получения покрытий на сплаве АК12М2 и определения их адгезии к металлической основе

Для получения плазменно – электролитических (ПЭ) покрытий использовали лабораторную емкостную установку, неоднократно описанную в [133–137]. Процессы ПЭО проводили в базовом водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, с добавками NaOH от 2 до 12 г/л или NH_4F от 0,5 до 3 г/л. При этом задавали плотности переменного тока 8; 10 А/дм². Напряжение самопроизвольно переходило в асимметричное. При этом анодном напряжении не менее, чем в 6 раз становилось больше катодного.

На исследуемый образец с плазменно-электролитическим покрытием фиксировали с использованием двухкомпонентного клея Araldite Standard 2K (Araldite, Великобритания) тестовый элемент — цилиндрический упор с рабочим диаметром 10 мм. Посредством автоматического адгезиметра Elcometer 510 (Elcometer, Великобритания) устанавливали скорость нагружения 0,1 МПа/с и регистрировали значения силы отрыва, характеризующей адгезионную прочность соединения покрытия с металлической подложкой.

Глава 6 Методики коррозионных и электрохимических исследований

6.1 Методика коррозионных исследований

Коррозионные испытания проводили как в герметичных, так и в открытых ячейках. Герметичные ячейки были необходимы для проведения испытаний в обескислороженных и с низкой концентрацией кислорода (0,06, 0,12) электролитах при температурах 23 ± 1 °C (комнатная температура) и 90 ± 2 °C. Образцы из силуминов выдерживали в ячейках, заполненных электролитом, в течение 90 суток. При помощи водяной бани 5drops-22D практически стабилизировали температуру (90 ± 2 °C) электролитов.

5 По толщине плёнок, сформированных на образцах из сплава АК12М2, оценивали его коррозионное поведение. С этой целью был использован сканирующий электронный микроскоп модели Tescan VEGA3 SB. Он же был использован с приставкой EDX для установления качественного состава пленок толщиной более 50 мкм- получали карты распределение элементов. Для пленок, толщина которых была менее 6 мкм, снимали профили распределение элементов. Последние позволили более точно определить их толщины.

После получения ПЭ покрытий на силумине АК12М2 исследовали их антикоррозионную способность. С этой целью выдерживали образцы в модельном растворе при температуре 90 °C в течение 3 месяцев. По наличию или отсутствию следов из продуктов коррозионного поражения на поверхности покрытий, а также по помутнению электролита или наличию в нем вторичных продуктов коррозии оценивали их антикоррозионную способность.

6.2 Методика электрохимических исследований

С помощью цифрового потенциостата IPC-Pro MF с выходом на персональный компьютер и термостатируемой трехэлектродной электрохимической ячейки (рис. 33) снимали потенциодинамические поляризационные кривые. Предварительно погружали образцы из сплава АК12М2 в описанные выше электролиты, а внешние условия были аналогичны условиям, которые соблюдались при коррозионных испытаниях.

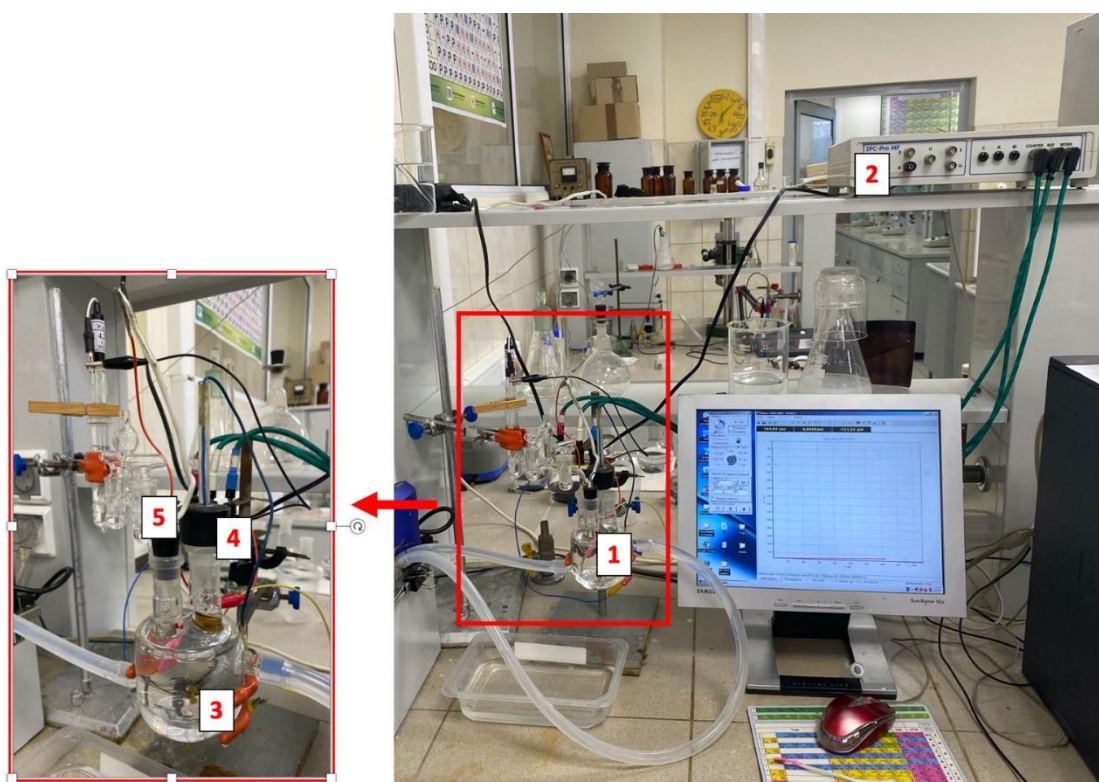


Рисунок 33 – Электрохимическая установка: 1 – термостатируемая трехэлектродная ячейка; 2 – потенциостат; 3 – исследуемый образец; 4 – вспомогательный электрод (платина); 5 – хлорсеребряный электрод сравнения

Температуру электролита 90 ± 2 °С поддерживали при помощи термостата TW – 2.02. В качестве электрода сравнения применяли

хлорсеребряный (ЭСР-10101), а в качестве вспомогательного - платиновый электрод.

Для установления базисов язвеностойкости определяли значения стационарных потенциалов и потенциалов выхода из пассивного или псевдопассивного состояния сплава. Использовали три образца при каждом условии испытаний в связи с различным количеством интерметаллидов в образцах. В работе приведены средние значения базисов язвеностойкости.

Глава 7 Методика исследования фазового и элементного состава пленок и язв

7.1 Рентгенофазовый анализ

Для установления фазового состава пленок, сформированных на сплаве АК12М2 после выдержки в обескислороженных модельных растворах, проводили их рентгенофазовый анализ. Был использован автоматизированный дифрактометр Rigaku Ultima IV с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Рентгенограммы регистрировались при заданной стандартной программе: интервал углов 2θ от 20 до 90° с шагом 0.02° , время экспозиции 1 с.

7.2 Методика приготовления шлифов

С целью приготовления шлифов образцы из силумина АК12М2 размещали в камере автоматического пресса SimpliMet 1000 (Buehler, США). Запрессовку образцов из силумина в смолу Black Phenolic Powder (Kemet International, Великобритания) осуществляли при давлении 29 МПа и при температуре 180°C . На автоматическом шлифовально-полировальном станке AutoMet 250 (Buehler) последовательно использовали наждачные бумаги – от Р400 до Р2500. Скорость их вращения была 150 об/сек при нагрузке на образец 15 Н. Струей воды удалялись продукты износа, образующиеся при шлифовке образцов. Следующей операцией была полировка, которую осуществляли, используя абразивную суспензию Masterprep 0,05 мкм. Суспензия была нанесена на круг с бархатом. При небольшой длительности полировки (около 3 мин) получали зеркальную поверхность шлифа.

7.3 Микрорентгеноспектральный анализ

Получали микрофотографии поперечных шлифов образцов. Для этого был использован сканирующий электронный микроскоп модели Tescan VEGA3 SB (Tescan, Чехия). Дополнительное применение приставок X-act

(Oxford Instruments, Великобритания) и EDS (eumeX, Германия) позволило количественно оценить распределение элементов по поверхности, толщине пленок и в язвах, образованных на силумине АК12М2 после коррозионных испытаний.

Часть 3 Результаты опытов и их обсуждение

Глава 8 Термодинамический расчет фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч

8.1 Расчет фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч с использованием программы JMatPro®

Различие в структуре силуминов АК12М2 и АК12пч наглядно следует из микрофотографий морфологии их поверхности (рис. 34).

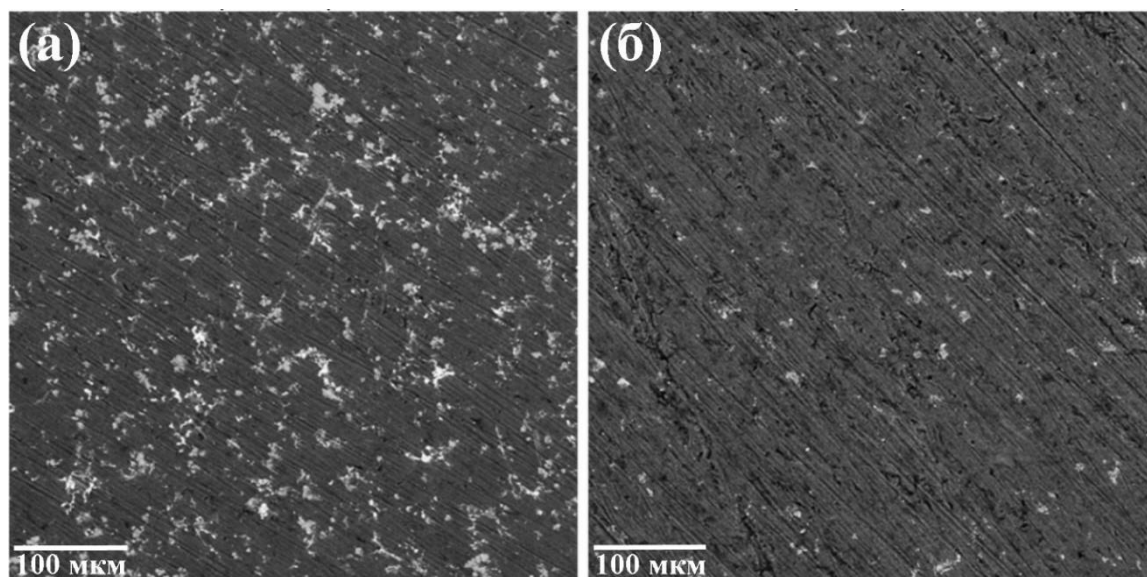


Рисунок 34 – Микрофотографии морфологии поверхности силуминов:
а) АК12М2; б) АК12пч

На первых этапах благодаря термодинамическому расчету были установлены основные фазы в сплаве АК12М2 и АК12пч при температурах 430; 500 °С соответственно: твердый раствор элементов сплава в алюминии (81,36; 87,98 % масс. соответственно), кремнии (11,94; 10,74 % масс. соответственно) и интерметаллиды переменного состава, которые в научной литературе [138] и в данной работе приводятся как соответствующие стехиометрическому составу. В сплаве АК12М2 выявлены следующие интерметаллиды при температуре 430 °С: α -Al(Fe,Mn,Cr)Si, β -Al₅FeSi, Al₃Ti,

γ -Al₇Cu₄Ni, Al₃Ni₂ и Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆, концентрация (% масс.) которых 3,31; 1,25; 0,74; 0,39; 0,33; 0,68 соответственно (Рис. 35а), а в сплаве АК12пч при температуре 500 °С: α -Al(Fe,Mn,Cr)Si и β -Al₅FeSi – 0,51; 0,77 % масс. соответственно (Рис. 35б).

Средняя скорость при непрерывном охлаждении силуминов более 1 град/с [21]. Согласно расчету при такой скорости в АК12М2 и АК12пч не появляются другие фазы.

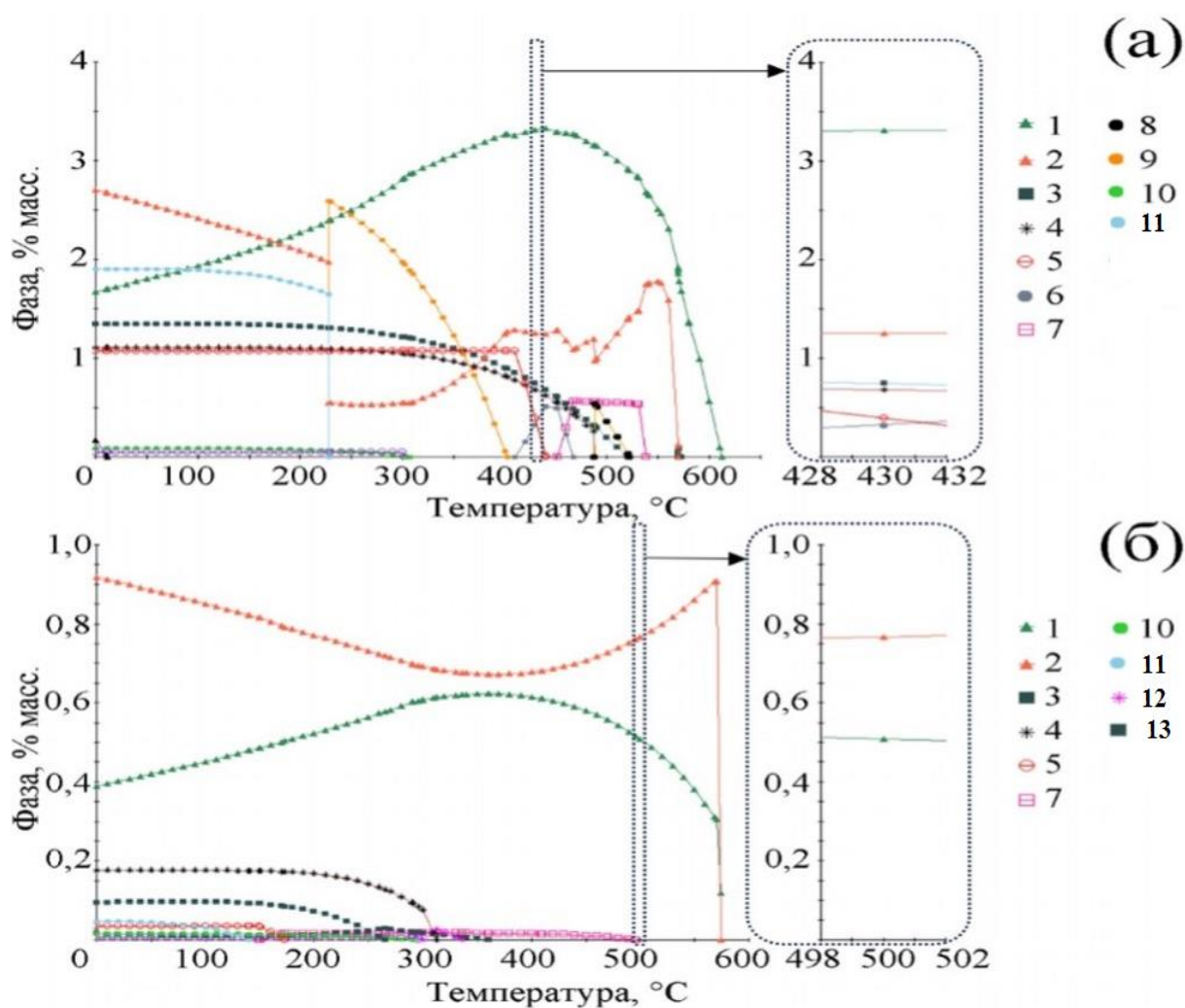


Рисунок 35 – Части диаграмм без эвтектики для силуминов АК12М2 (а) и АК12пч (б); 1 – α -Al(Fe,Mn,Cr)Si, 2 – β -Al₅FeSi, 3 – Al₃Ti, 4 – Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆, 5 – γ -Al₇Cu₄Ni, 6 – Al₃Ni₂, 7 – Al₉(Fe,Ni)₂, 8 – Al₈FeMg₃Si₆, 9 – Al₇Cu₂Fe, 10 – Al₁₃Cr₄Si₄, 11 – θ -Al₂Cu, 12 – Mg₂Si, 13 – Al₃Zr

Различия в фазовых составах сплавов АК12М2 и АК12пч еще в большей степени проявляются при старении во время функционирования радиаторов отопления. Термодинамический анализ при заданных в программу концентрациях, равных 0,1 %, указал на отсутствие появления новых фаз при старении сплава АК12пч в отличие от их появления в сплаве АК12М2 (рис. 36).

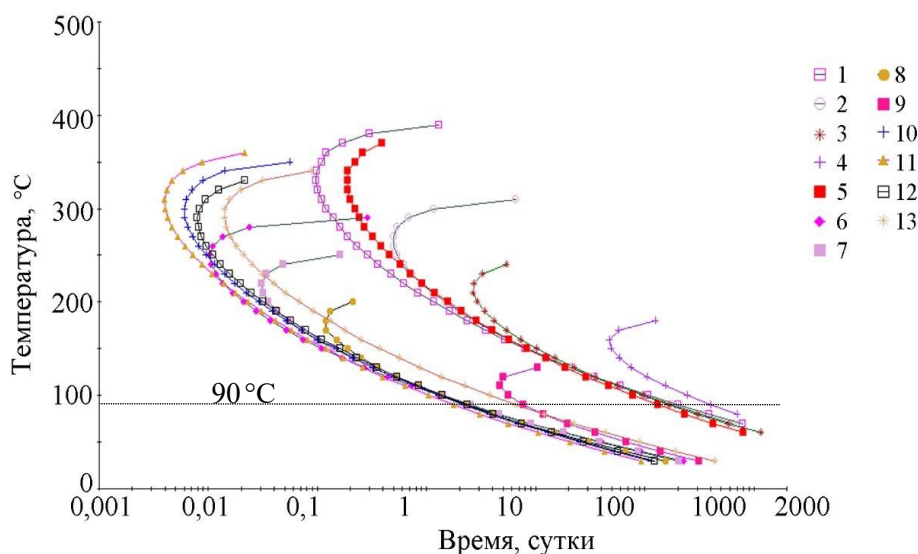


Рисунок 36 – Диаграмма изотермического превращения, указывающая на вероятность образования новых фаз в сплаве АК12М2 при их концентрации 0,1 % масс. 1 – θ - Al_2Cu , 2 – S - Al_2CuMg , 3 – η - MgZn_2 , 4 – TAlCuMgZn , 5 – Mg_2Si , 6 – θ' - Al_2Cu , 7 – S' - Al_2CuMg , 8 – η' - MgZn_2 , 9 – T' - AlCuMgZn , 10 – β' - Mg_2Si , 11 – B' - Mg_2Si , 12 – β'' - Mg_2Si , 13 – Q' - $\text{Al}_5\text{Cu}_2\text{Mg}_8\text{Si}_6$; анализ по ТТТ в программе JmatPro

Согласно термодинамическому расчету, максимальные концентрации метастабильных фаз в сплаве АК12М2 образуются в течение определенных длительностей старения при температуре 90 °С (табл. 2).

Таблица 2 – Метастабильные фазы, образующиеся в сплаве АК12М2 после его старения, и их максимальные концентрации

Фаза	Максимальное количество, % масс.	Длительность образования, сутки
θ' -Al ₂ Cu	1,58	41,39
S'-Al ₂ CuMg	0,60	27,97
η' -MgZn ₂	0,44	16,46
T'-AlCuMgZn	0,3	42,73
β' -Mg ₂ Si	0,27	22,02
B'-Mg ₂ Si	0,31	19,49
β'' -Mg ₂ Si	0,27	22,02
Q'-Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆	0,39	4,37

8.2 Доказательство корректности проделанного термодинамического расчета

Данные микрорентгеноспектрального анализа подтвердили наличие большинства стабильных фаз в сплавах АК12М2 и АК12пч (рис. 37, табл. 3). К сожалению, вследствие малых размеров и небольших концентраций **2** метастабильных фаз, как и стабильных Al₃Ti, Al₃Ni₂, их наличие эмпирически трудно установить в силуминах [34].

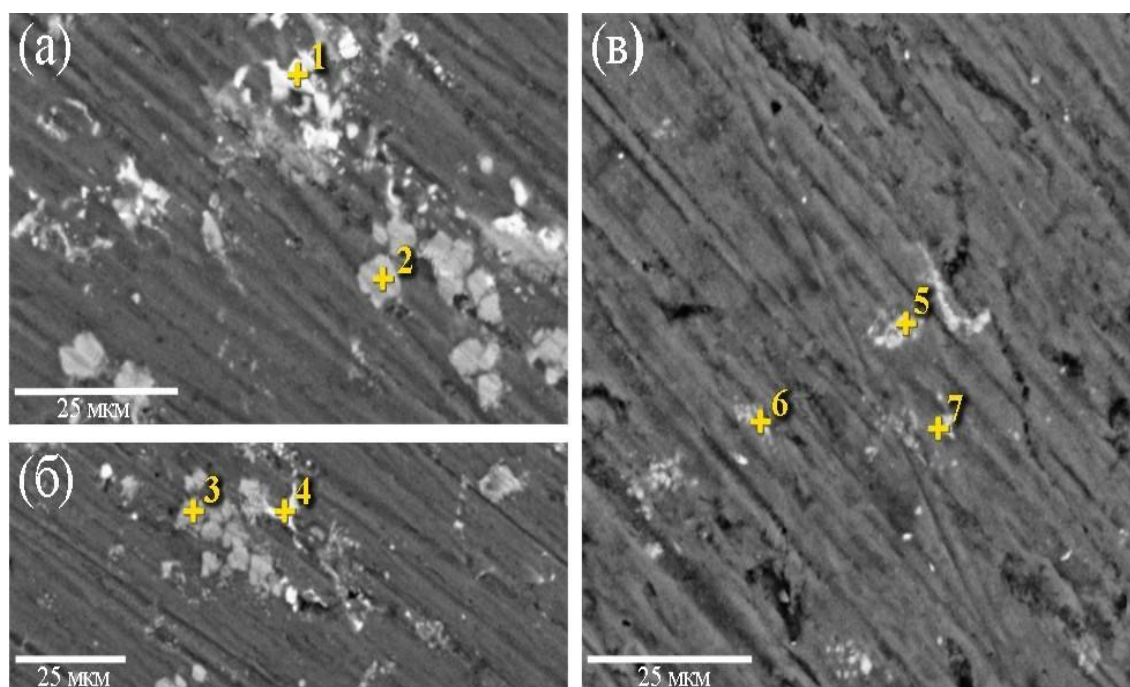


Рисунок 37 – Типичные микрофотографии поверхности сплавов
AK12M2 (а, б) и AK12пч (в)

Таблица 3 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа в точках,
указанных на рисунке 37

Номер точки	Al	Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Ni	Cr	Предполагаемая фаза
AK12M2									
1	54,7	2,0	36,0			1,4	5,9		γ -Al ₇ Cu ₄ Ni
2	61,8	10,0	1,9	19,0	6,4			0,9	α -Al(Fe,Mn,Cr)Si
3	54,4	6,3	28,2			11,1			Q-Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆
4	70,3	8,3		17,6	2,8	1,0			β -Al ₅ FeSi
AK12пч									
5	73,8	11,0		12,8	1,5	0,9			β -Al ₅ FeSi
6	68,2	9,6		17,9	2,3	1,2		0,7	α -Al(Fe,Mn,Cr)Si
7	81,0	7,8		10,1	1,2				β -Al ₅ FeSi

Глава 9 Сравнение коррозионного и электрохимического поведения эвтектических сплавов АК12М2 и АК12пч в модельном электролите и сплава АК12М2 в этом электролите и слабощелочном

9.1 Закономерности растворения сплавов АК12М2 и АК12пч в модельном электролите

В сплаве АК12М2 должны интенсивно функционировать микрогальванические элементы, приводящие к высокой скорости коррозии, вследствие большого количества в нем вторичных фаз. Для доказательства сняли потенциодинамические поляризационные кривые при нахождении эвтектических сплавов АК12М2 и АК12пч в модельном электролите, контактирующим с воздухом (концентрация растворенного в растворе кислорода (C_{O_2}) 8,6 мг/л). Снятие анодных поляризационных кривых проводили из катодной области, т. е. после сдвига потенциалов от стационарных их значений (рис. 38) в отрицательном направлении.

Сплав АК12М2 растворяется в активном состоянии, а сплав АК12пч растворяется в пассивном состоянии (рис 39).

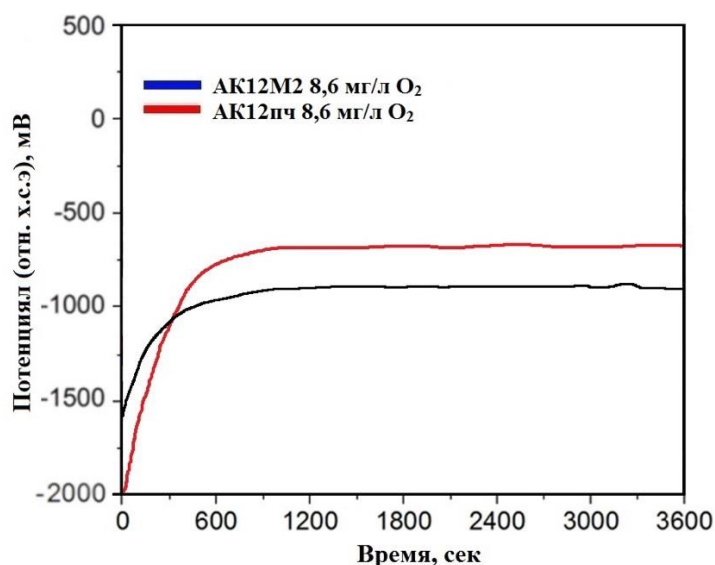


Рисунок 38 – Стабилизация стационарных потенциалов при нахождении эвтектических силуминов АК12М2 (1) и АК12пч (2) в модельном растворе при 23 ± 1 °С

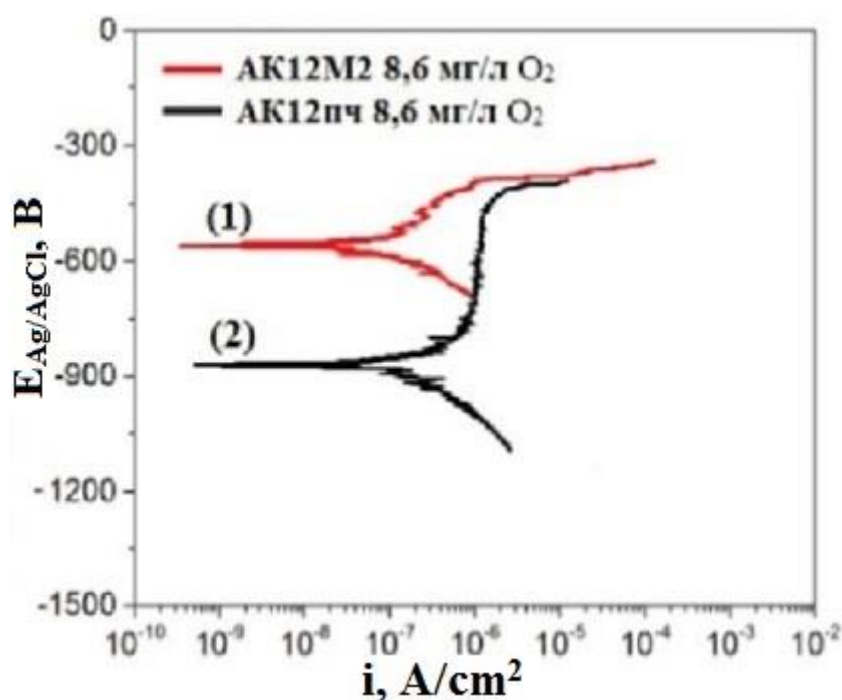
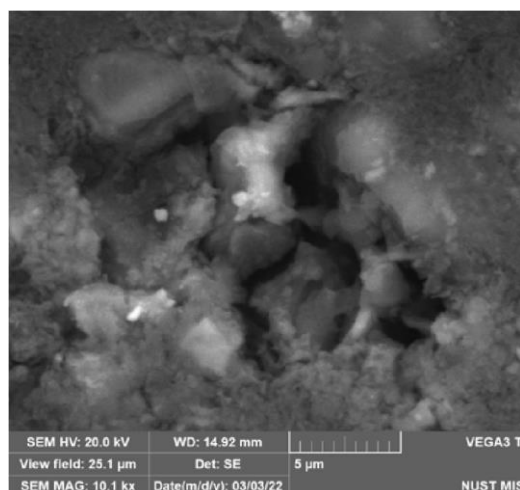
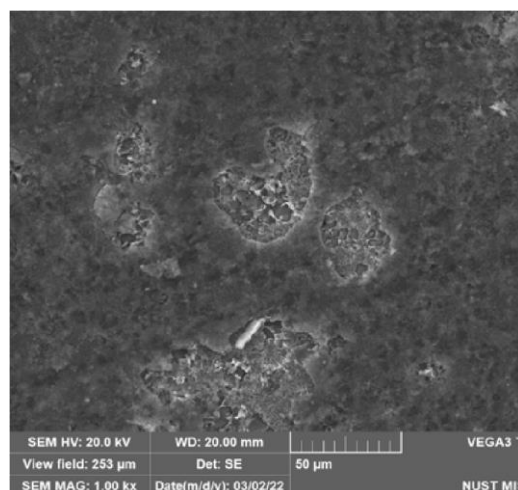


Рисунок 39 – Поляризационные кривые, зафиксированные при анодной поляризации, начиная с катодной области, для силуминов АК12М2 (1) и АК12пч (2), находящихся в модельном растворе, контактирующим с воздушной средой, при температуре 23 ± 1 °С

После 12-дневной выдержки силумина АК12М2 в модельном растворе при указанных выше внешних условиях на его поверхности начали появляться ямки, часть из которых объединяется и появляются язвы (рис. 40а). Через 60 суток площадь отдельных язв существенно возросла и достигала 2500 мкм^2 (рис.40б).



а)



б)

Рисунок 40 - Приведенные микрофотографии демонстрируют участки сплава АК12М2 с язвами после выдерживания силумина АК12М2 в модельном растворе, содержащем 8,6 мг/л кислорода, при комнатной температуре в течение: 12 суток (а); 60 суток (б)

После аналогичных выдержек образцов из сплава АК12пч в модельном электролите отсутствовали локальные коррозионные поражения на его поверхности.

Несомненно, что язвенные поражения на сплаве АК12М2 обусловлены большим количеством катодных (интерметаллидов) включений (рис. 34а). При многолетнем функционировании радиаторов отопления в них могут появляться сквозные поражения - свищи.

Следовательно, сплав АК12М2 является менее коррозионностойким, чем сплава АК12пч в модельном электролите, а именно, из него отливают радиаторы отопления.

Оставалось неясным, как влияют компоненты, введенные в слабощелочные растворы для получения модельных растворов, на изменение их агрессивности.

9.2 Влияние компонентов, введенных в слабощелочные растворы для получения модельных электролитов, на коррозионное и электрохимическое поведение сплава АК12М2

На поляризационной кривой, полученной при 90 °С, для силумина АК12М2, помещённого в слабощелочной электролит с $C_{O_2}^p = 1,8$ мг/л, отчётливо наблюдается активно-пассивный переход (рис. 41, кривая 1). Напротив, электрохимическое поведение этого сплава в модельном растворе при идентичных внешних условиях показывает «активное» растворение (рис. 42, кривая 2).

Однако незначительный сдвиг потенциала к положительным значениям приводит к появлению локальных нарушений (питтингов). Питтинговая коррозия проявляется, как правило [32–34,114], при нахождении металлических материалов в пассивном состоянии.

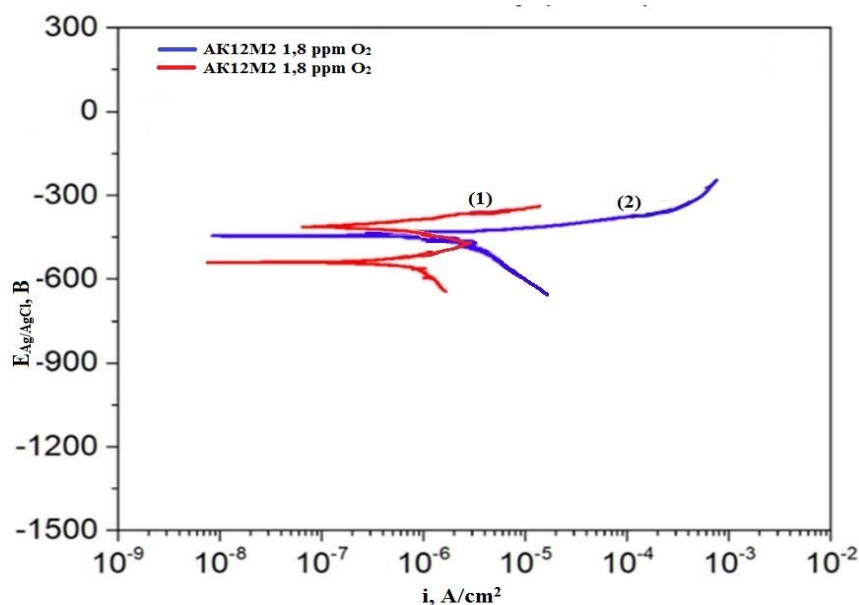


Рисунок 41 - Поляризационные кривые, полученные при анодной поляризации, начиная с катодной области, для силумина АК12М2, находящегося в слабощелочном (1) и модельном (2) растворах, контактирующих с воздушной средой, при температуре 90 ± 2 °С

Предположительно, при сравнительно невысоких значениях стационарного потенциала (примерно -510 мВ) силумина, находящегося в слабощелочном электролите (рис. 42), и существенном его сдвиге (рис. 41) в положительном направлении (примерно на $+100$ мВ), ионы OH^- способны инициировать возникновение питтингов ввиду значительной электрической напряжённости поля.

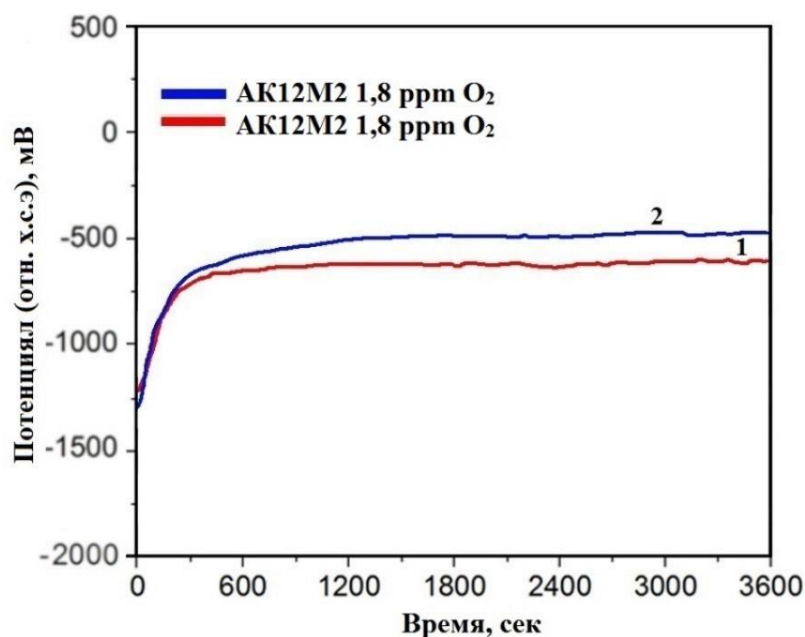


Рисунок 42 – Стабилизация стационарных потенциалов при нахождении сплавов АК12М2 в модельном (1) и слабощелочном (2) растворах, контактирующим с воздушной средой, при $90 \pm 2^\circ \text{C}$

Локальные коррозионные поражения в виде ямок на образцах из сплава АК12М2 были обнаружены и после их относительно непродолжительной выдержки (12 суток) в модельном растворе, находившемся в контакте с воздухом.

Вместе с тем через 60 суток экспозиции площадь отдельных коррозионных язв достигала 2650 мкм^2 .

Питтинговую коррозию алюминиевых сплавов может реализоваться при наличие всех одновалентных анионов в водных растворах [18, 19]. “Потенциалы питтингообразования являются функцией от толщины пассивной пленки, а, точнее от толщины ее слабых мест, природы и концентрации анионов и электродного потенциала, а, в конечном счете, от напряженности электрического поля” [18,19].

При продолжительной выдержке алюминиевых сплавов в электролитах или при дальнейшей анодной поляризации наблюдается трансформация питтингов (коррозионных ямок) в язвенные поражения. Данный процесс развивается по механизму, характерному для питтинговой коррозии металлических материалов.

После 90-суточной выдержки в слабощелочном водном растворе (концентрация кислорода 1,8 мг/л, температура 90 ± 2 °C) на поверхности образцов формируются язвенные поражения со значительной площадью. Максимальная площадь отдельных язв достигает 3300 мкм², что свидетельствует об интенсивном прогрессировании локального коррозионного процесса.

Однако их площадь значительно меньше площади язв, которые реализовались при выдержке сплава АК12М2 в модельном растворе при аналогичных условиях - максимальная площадь ряда язв достигала 6500 мкм².

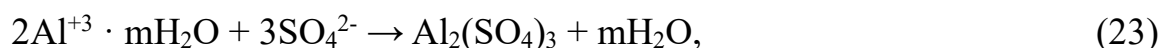
Указанные особенности коррозионного поведения связаны с:

- 1) постоянным доступом окислителя (кислорода) к поверхности образцов;
- 2) образованием локальных гальванических пар между структурными составляющими сплава;
- 3) развитием автокаталитического процесса внутри формирующихся питтингов;
- 4) отсутствием условий для самопассивации поверхности в данных условиях.

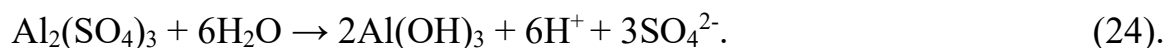
Присутствие ограниченной концентрации хлорид-ионов в моделируемой электролитной среде не детерминирует значимых изменений в развитии локальных коррозионных процессов на силуминовых сплавах, находящихся в щелочных электролитах. Их влияние, как и других компонентов, введенных в щелочные растворы, может быть обусловлено только увеличением электропроводности электролитов и небольшой хемосорбцией вблизи или на поверхности интерметаллидов, а также в язвах.

Присутствие в электролите гидроксидных, хроматных, нитридных анионов (кислородосодержащих) ингибируют питтинговую коррозию. Авторы [33] установили, что добавление в электролиты, в которых содержатся хлор – ионы, ингибируют локальную коррозию стали 18Cr8Ni. При этом степень ингибирования увеличивается в порядке SO_4^{2-} , NO_3^- , OH^- . Такое ингибирование обусловлено конкурирующей адсорбцией, в результате которой анионы вытесняют ионы хлора с металлической поверхности, препятствуя развитию локальной, в частности, питтинговой коррозии.

Согласно Синявскому В. С. с сотрудниками [18], сульфат алюминия образующийся в модельном растворе:



влияет на размеры язв вследствие гидролиза сульфата алюминия в язвах:



Происходит дополнительное уменьшение pH электролита в язвах, что ускоряет их расширение [139], а, вероятно, увеличивает и их глубину.

Следовательно, большое количество интерметаллидов и наличие сульфата алюминия в язвах интенсифицирует локальную (язвенную) коррозию сплава АК12М2, что может привести, как указывалось выше, к потере герметичности изделий из этого сплава.

Кроме опасной локальной коррозии силумина АК12М2 в слабощелочном и модельном электролитах на их поверхности образуется темно – серая пленка.

Несомненно, что вероятность проявления язвенной коррозии и толщина темно – серой пленки на поверхности сплава АК12М2 уменьшится при низких концентрациях растворенного кислорода в модельных электролитах.

Глава 10 Влияние концентрациях растворенного кислорода в модельных электролитах на коррозию силумина АК12М2 при температуре 90 °С

10.1 Влияние концентрациях растворенного кислорода в модельных электролитах на предпочтительное вытравливание алюминия из силумина АК12М2

При экспозиции силумина АК12М2 в слабощелочных и модельных электролитах (рН 8,3 и 9,5) происходит на нем образование темно-серой пленки независимо от температуры и концентрации растворенного кислорода в этих растворах (рис. 43). При этом уровень рН (8,3; 9,5), практически не влияет на длительность начального этапа образования этой пленки на силумине.

Однако, если при комнатной температуре ($22 \pm 1^{\circ}\text{C}$) образование темно-серой пленки на сплаве происходит приблизительно через 7 суток, то при 90°C через 10 минут. Следовательно, скорость коррозии поверхности сплава при высокой температуре (90°C), как и следовало ожидать, значительно больше, чем при комнатной температуре. Наличие темно – серой пленки на поверхности сплава АК12М2, вероятно, указывает на увеличение в ней концентрации кремния и его соединений и уменьшения содержания алюминия или его оксида по сравнению со средним содержанием этого элемента в сплаве.



Рисунок 43 – Типичный вид пленки, первоначально образующейся на силумине АК12М2 в модельных водных растворах pH 8,3 и 9,5 [140]

Микрорентгеноспектральный анализ поперечного сечения пленки показывает, что при температуре 90 °С после длительной выдержки (три 7месяца) сплава АК12М2 в модельных электролитах (pH 8,3; 9,5), находящихся в контакте с воздухом, образуются пленки, максимальная толщина которых не превышает 2 мкм (рис. 44).

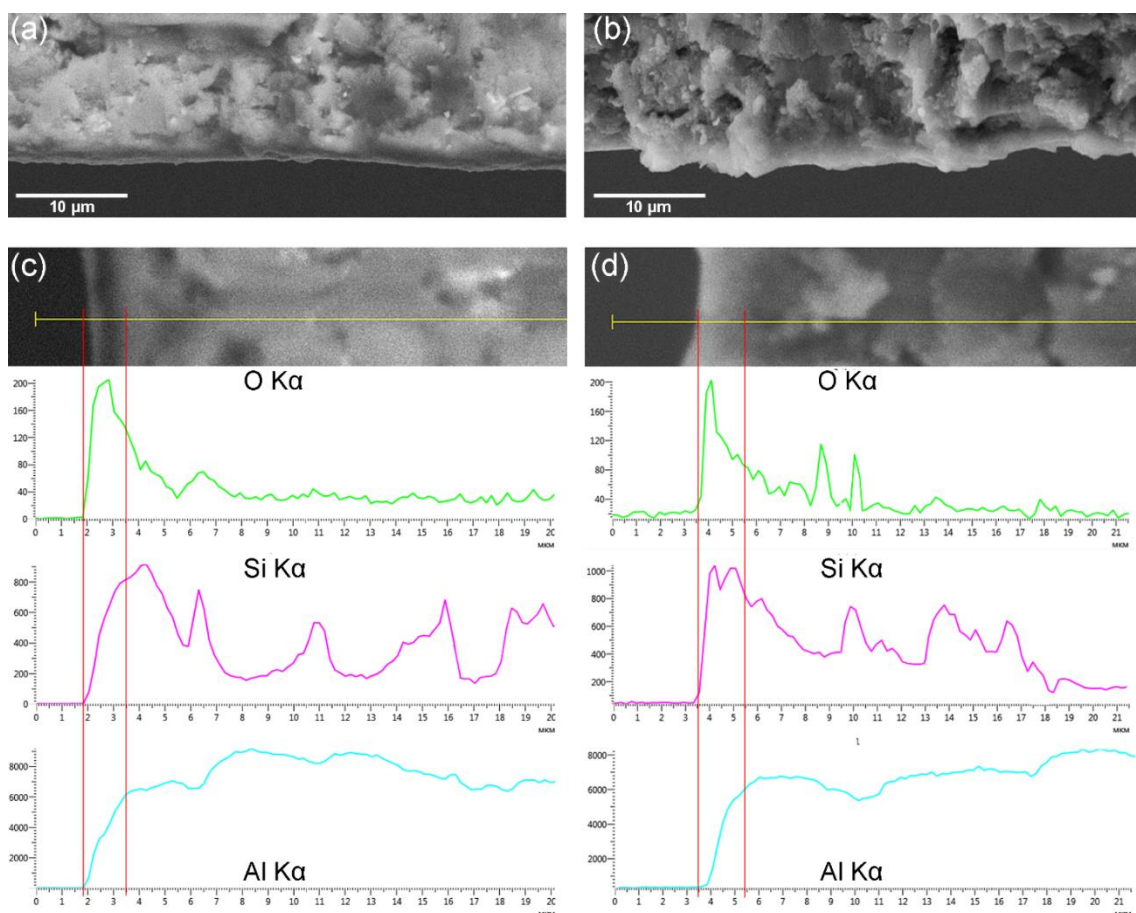


Рисунок 44 – Микрофотографии поперечного сечения верхнего слоя образцов (а – рН 8,3; б- рН 9,5) и распределение элементов по толщинам пленок и прилегающих к ним слоев сплава (с – рН 8,3; д- рН 9,5) после их выдержки в модельных растворах $C_{O_2}^p = 1,8$ мг/л, 90°C [140]

С уменьшением концентрации растворенного кислорода до 0,06 мг/л в слабощелочных растворах (рН 8,3; 9,5), когда процесс в основном протекает с водородной деполяризацией, толщина пленок увеличивается и составляет приблизительно 2,5 мкм при рН 8,3 и практически 4 мкм при рН 9,5 (рис. 45).

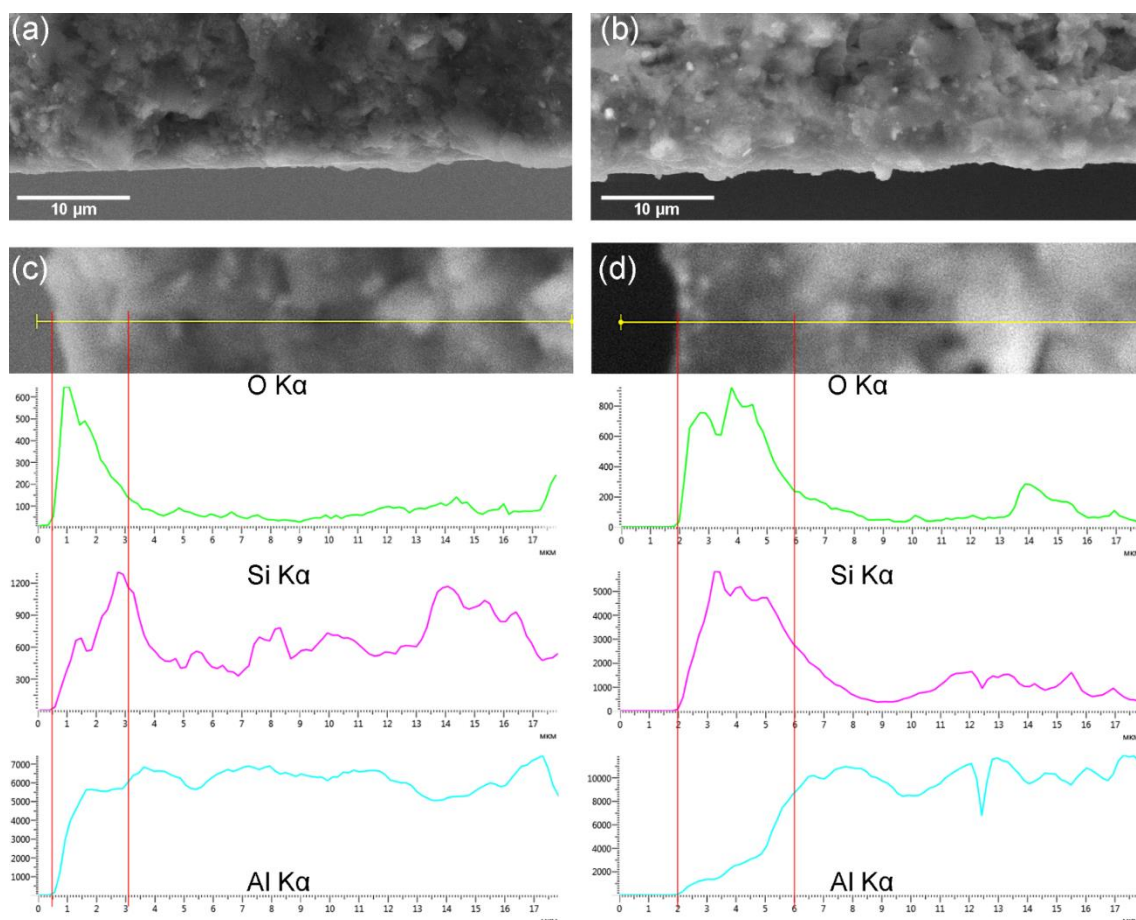


Рисунок 45 - Микрофотографии поперечного сечения образцов после их выдержки в модельных растворах (а –рН 8,3; б- рН 9,5) при концентрации растворенного кислорода 0,04 мг/л, температуре 90⁰ С, и распределение элементов (с –рН 8,3; d- рН 9,5) по толщине пленок и слоев сплава, прилегающих к ним [140]

Значительное увеличение толщины темно-серых пленок происходит в обескислороженных растворах: толщина пленки при рН 8,3 составляет не менее 60 мкм, а при рН 9,5 - приблизительно 100 мкм (рис. 46).

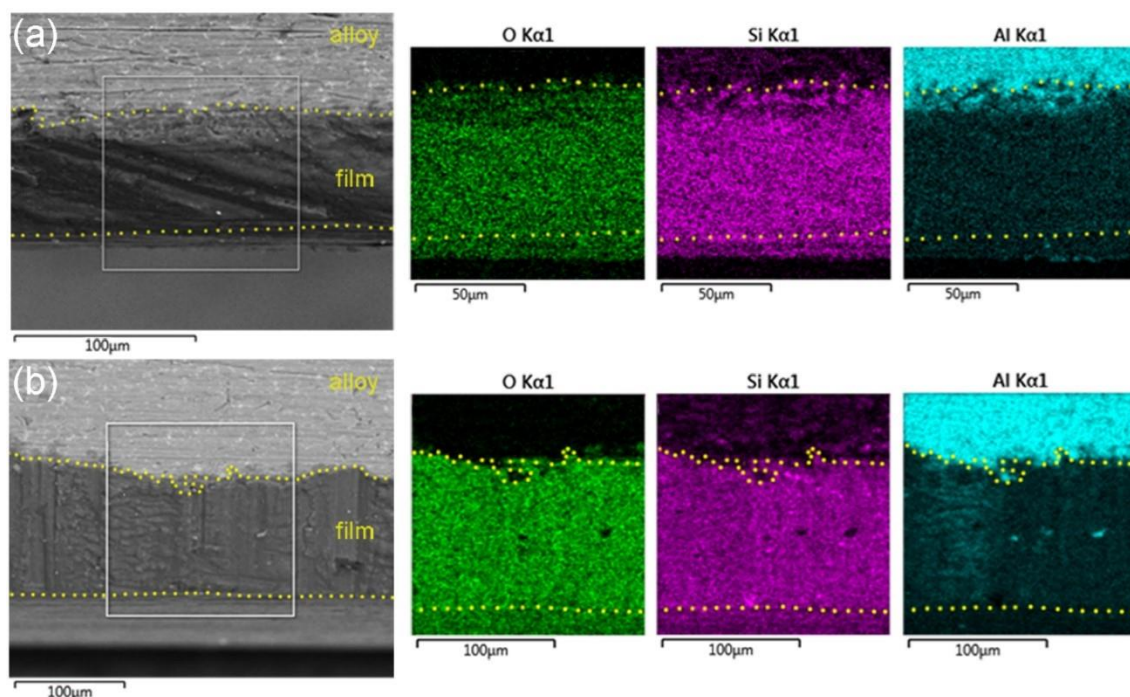


Рисунок 46 – Микрофотографии поперечных сечений образцов из силумина АК12М2 и карты распределения элементов после их выдержки в модельных растворах (а – рН 8,3; б – рН 9,5), при $C_{O_2}^p = 0$ и 90 °С [140]

Нами была высказана гипотеза, что происходит шунтирование тока, идущего на образование тёмно-серых пленок при одновременном протекании с различной скоростью коррозии вблизи и на интерметаллидах при наличии кислорода, растворенного в электролитах.

Результаты микрорентгеноспектрального (рис. 44–46) и рентгенофазового (рис. 47) анализа пленок, образовавшихся после длительных выдержках (три месяца) в модельных растворах, подтвердили корректность предложенной гипотезы.

Темно-серая пленка имеет композиционную природу и преимущественно состоит из кремния, диоксида кремния и других соединений, содержащих данный элемент.

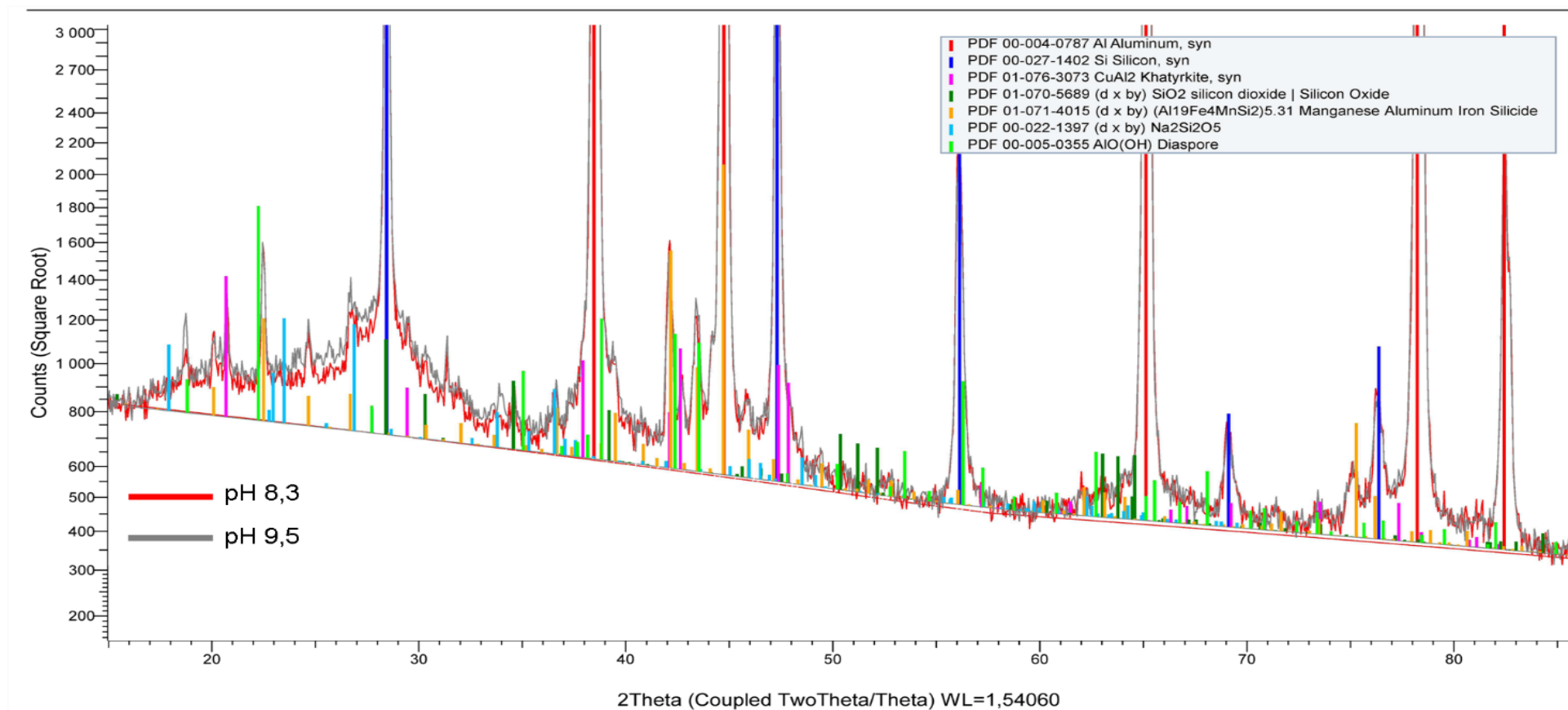


Рисунок 47 – Дифрактограммы темно-серых пленок, сформированных на сплаве АК12М2 с, после выдержки в модельных электролитах при 90°C и $\text{Co}_2 \rightarrow 0$ [140]

10.2 Процесс формирования темно-серых пленок на сплаве АК12М2 в модельных растворах при различных концентрациях растворенного кислорода

После отступления от стационарных потенциалов (рис. 48) в отрицательном направлении из зафиксированных анодных поляризационных кривых (рис. 49) следует, что первоначально коррозия сплава АК12М2 протекает при его нахождении в псевдопассивном состоянии в слабощелочных растворах при 90°C с уменьшенной концентрацией растворенного кислорода до $0,06\text{ мг/л}$ и с практически полным его отсутствием. Однако флуктуации тока на участке практически независимости тока от потенциала указывают, что не образуется сплошная гидроксидная пассивная пленка на поверхности этого сплава.

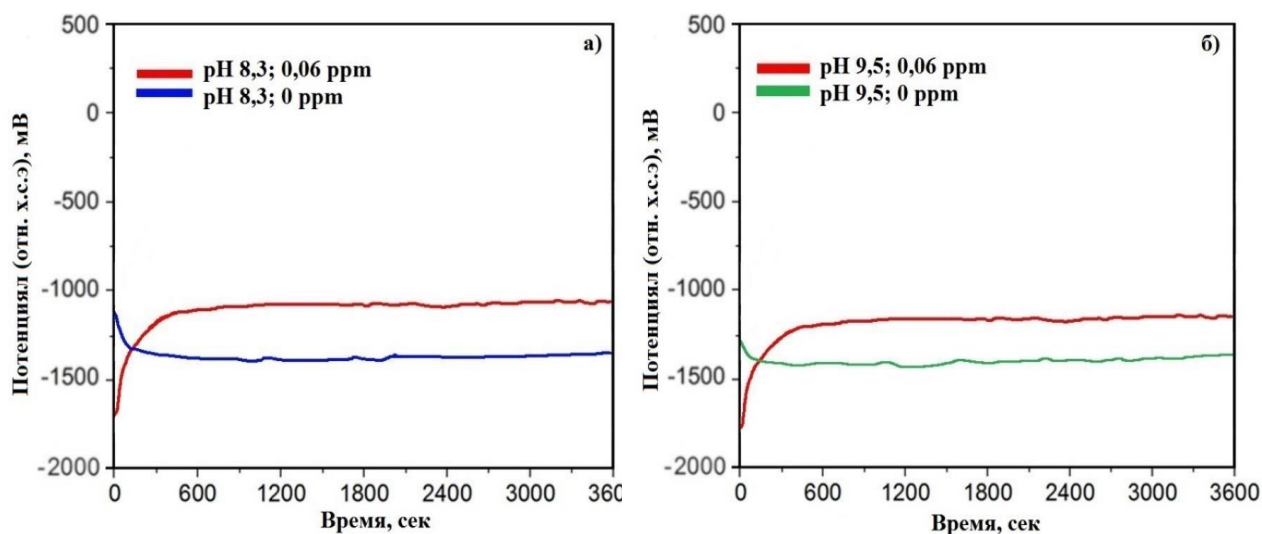


Рисунок 48 – Стабилизация стационарных потенциалов при нахождении сплавов АК12М2 в модельных растворах, при различных содержаниях в них кислорода и температуре $90 \pm 2^{\circ}\text{C}$

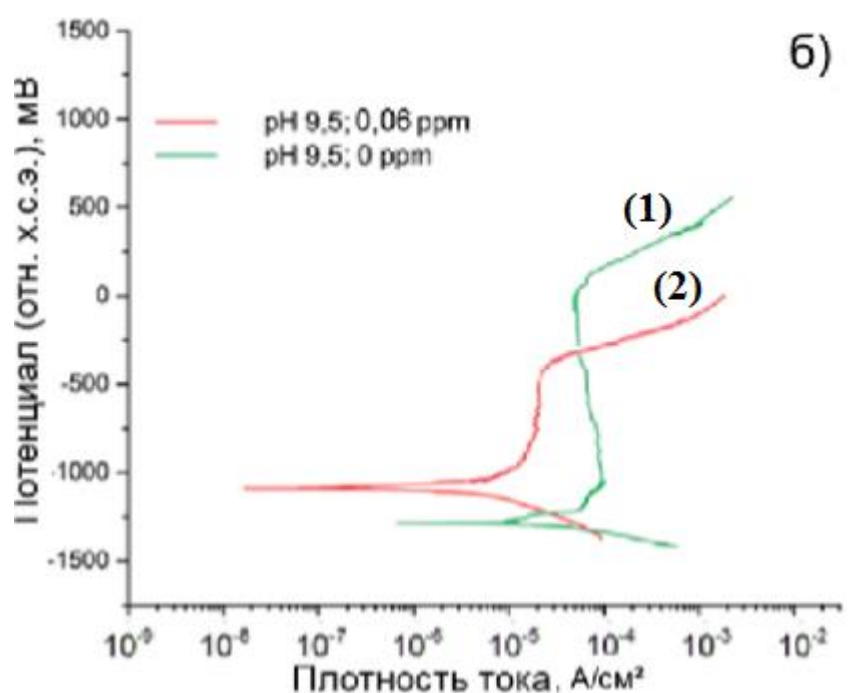
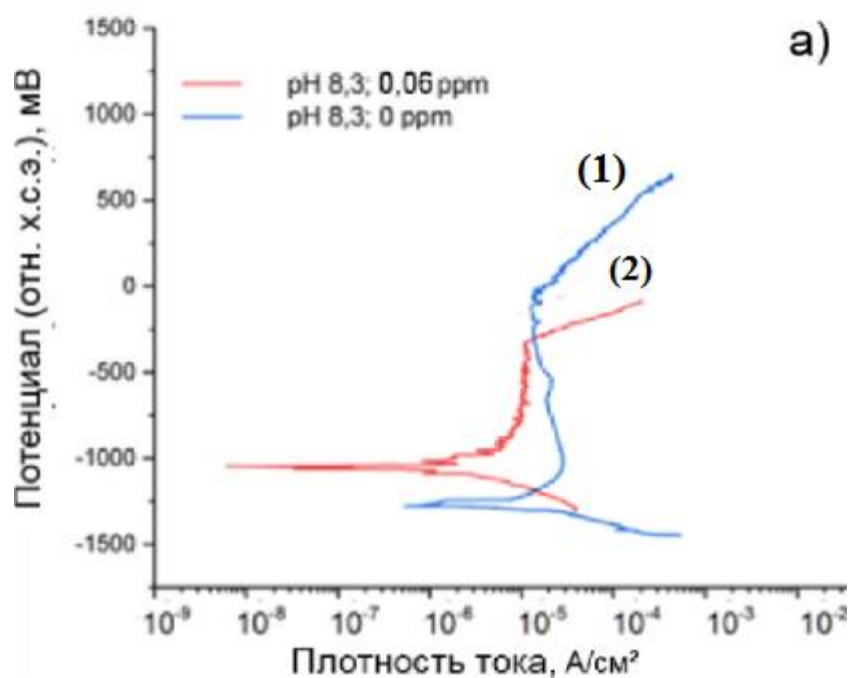


Рисунок 49 – Поляризационные кривые, зафиксированные при анодной поляризации, из катодной области, для силумина АК12М2, находящегося в модельном растворе при $C_{O_2}^p = 0$ (1), $C_{O_2}^p = 0,06$ (2) и 90 ± 2 °С; pH: а) - 8,3; б) - 9,5 [140]

В литературном обзоре показано, что при больших концентрациях щелочи (см. 1.2) ($pH \geq 11$) растворение алюминия протекает при его

нахождении в псевдопассивном состоянии. Последнее обусловлено быстрым (практически мгновенным) образованием гидроксидной пленки (AlOOH) на поверхности алюминия (1) и медленным, по сравнению с ее образованием, ее химическим растворением (2). Последняя реакция контролирует скорость коррозии алюминия и, вероятно, силумина.

По нашему мнению, при низкой концентрации кислорода и его отсутствии в слабощелочных модельных растворах на поверхности сплава происходит образование пористой оксидной пленки по реакции аналогичной пассивации металлов [32–34]. При этом поры закрываются выделяющимся водородом; т. е. образуется «пассивная» пленка.

Вероятно, происходит растворение из сплава одновалентного алюминия из сплава. Наблюдается увеличение выделения водорода вследствие того, что одновалентные ионы переходят в трехвалентные, восстанавливая воду [28,141]:



Контролирует скорость растворения алюминия из сплава химическое растворение в различных местах «пассивной» пленки или только ее внешнего слоя. Электрохимическое образование (залечивание) мест растворившейся пленки или ее внешнего слоя протекает с очень высокой скоростью.

Действительно, с увеличением концентрации NaOH в водном растворе значительно увеличивается плотность анодного тока вследствие быстрого растворения различных мест «пассивной» пленки или только ее внешнего слоя, и, как следствие, возрастает скорость их электрохимического восстановления - значительно увеличивается анодная плотность тока (рис. 50). Анодную поляризационную кривую зафиксировали после смещения от стационарного потенциала (рис. 51) в катодную область.

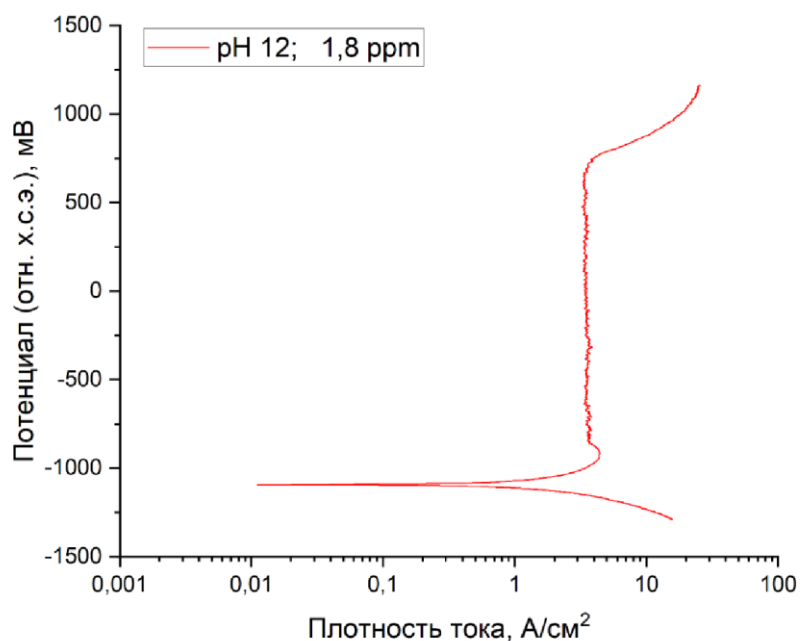


Рисунок 50 – Поляризационная кривая, зафиксированная при анодной поляризации из катодной области для силумина АК12М2, находящегося в слабощелочном (рН 12) растворе, контактирующем с воздухом, при $90 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [140]

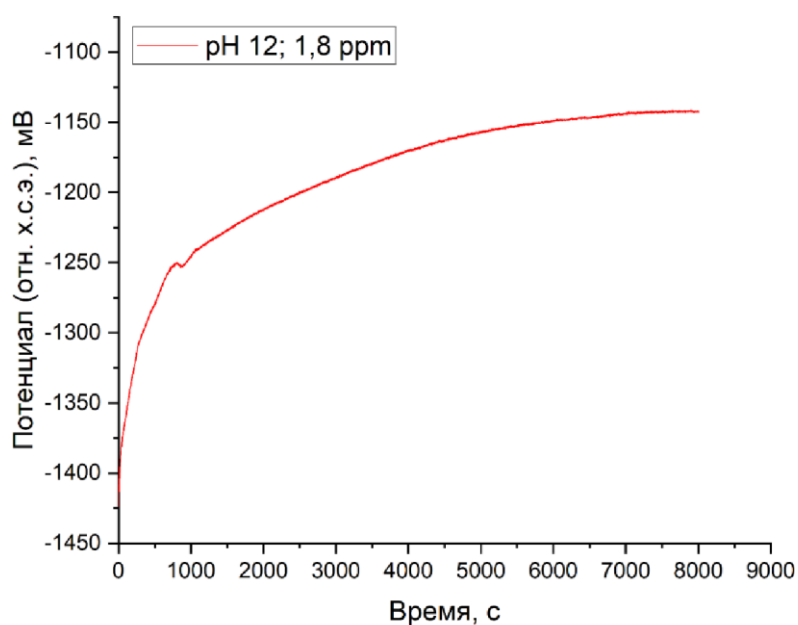


Рисунок 51 – Стабилизация стационарного потенциала при нахождении сплава АК12М2 в слабощелочном (рН 12) растворе, при его контакте с **23** воздухом и температуре $90 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Следовательно, толщина темно – серой пленки растет вследствие растворения внешнего слоя «пассивной» пленки, сформированной на алюминии в сплаве. Пленки смещаются вглубь сплава АК12М2. Растворение кремния по химическим реакциям (26,27) [133] приводит и к протеканию процесса электролиза (28,29):



При уменьшении концентрации растворенного кислорода от 1,8 до 0,06 мг/л толщина темно – серой пленки увеличивается не менее чем в два раза (рис 44; 45).

Аналогичная высокая скорость химического растворения внешнего слоя пассивной пленки и практически мгновенное ее электрохимическое восстановление до начальной толщины происходит в процессе химического и электрохимического полирования металлических материалов (см.1.6). При этом анодный ток является очень большим.

При высокой концентрации растворенного кислорода (1,8 мг/л) в модельных растворах при 90 °С процесс растворения алюминия из сплава АК12М2 протекает при его нахождении в пассивном состоянии (Рис. 41). Последнее, несомненно, обусловлено интенсивным функционированием собственных микрогальванических элементов в системе «сплав АК12М2 – модельный раствор» при комнатной температуре. При таких внешних условиях протекает и локальная коррозия, которая приводит к образованию коррозионных язв при стационарном потенциале. В этих язвах начинается выделение водорода, что указывают о значительном снижении рН среды в коррозионных поражениях, аналогично процессам, наблюдаемым при

щелевой или питтинговой коррозии металлических материалов [18, 27, 43, 44, 142].

Глава 11 Механизм образования язв на сплаве АК12М2 при выдержке в модельных слабощелочных электролитах и базис язвенностойкости

11.1 Оценка возникновения язв на силумине АК12М2 по базисам язвенностойкости

Со значительным увеличением анодной поляризации происходит переход сплава АК12М2 из псевдопассивного в активное состояние при значении растворенного кислорода 0,06 мг/л и в обескислороженных модельных растворах (рис. 49). При этом интенсифицируется процесс растворения одновалентного алюминия (рис. 49), приводящий к образованию водорода, который разрушает всепассивной («пассивный») слой пленки на сплаве; реализуются процессы образования травильных ямок и язв в его поверхностном слое.

В [47] введено понятие базиса язвенностойкости, по аналогии с основным базисом питтингостойкости [143]. Базис язвенностойкости – разница между потенциалом нарушения сплошности пассивной или псевдопассивной пленки и стационарным потенциалом ($\Delta\phi$). Чем больше базис язвенностойкости, тем больше длительность или отсутствие образования травильных ямок, а в последствии и язв на силумине при его нахождении в модельных электролитах.

Вероятно, образование язв при увеличении времени выдержки сплава АК12М2 в слабощелочных модельных растворах возможно лишь при низких показателях базиса язвенностойкости. Действительно, с уменьшением концентрации растворенного кислорода в растворах с рН 8,3 и 9,5 увеличиваются значения базиса язвенностойкости: $\Delta\phi = 0$ мВ при 1,8 мг/л кислорода; $\Delta\phi = 720$ мВ (рН 8,3), 710 мВ (рН 9,5) при 0,04 мг/л кислорода; $\Delta\phi = 1260$ мВ (рН 8,3), 1330 (рН 9,5) мВ в обескислороженных растворах (рис. 49)

При отсутствии базиса язвенностойкости ($\Delta\phi = 0$ мВ), когда силумин АК12М2 выдерживали в модельных растворах на его поверхности появились

язвенные поражения. При больших значениях этих базисов ($\Delta\phi \geq 710$ мВ) отсутствовали язвы на сплаве АК12М2.

Для оценки возможности появления язв, используя ускоренные электрохимические испытания, без длительной выдержки сплава АК12М2 в модельном растворе (рН 9,5) были сняты анодные поляризационные кривые при 0,12 мг/л растворенного кислорода из катодной области (рис. 52, 53). Базис язвенностойкости ($\Delta\phi = 545$ мВ) значительно меньше такового при

концентрации растворенного в электролите кислорода 0,06 мг/л при прочих одинаковых условиях экспериментов (рис. 53).

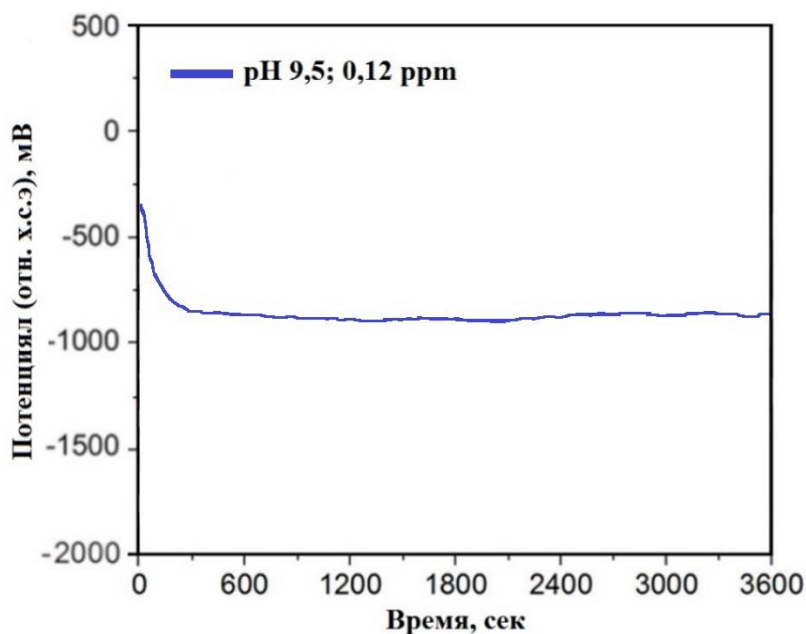


Рисунок 52 – Стабилизация стационарного потенциала при нахождении сплавов АК12М2 в модельном растворе с $C_{O_2}^p = 0,12$ мг/л; 90 ± 2 °С

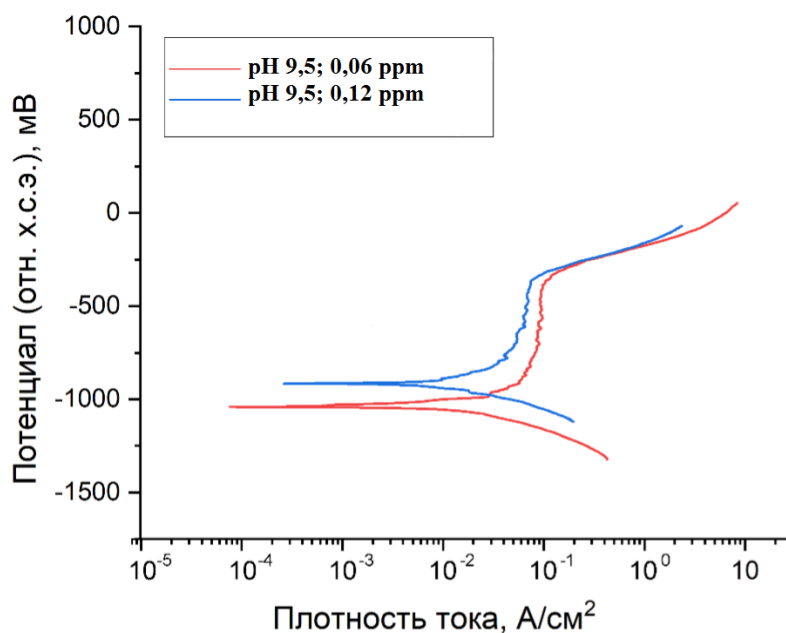


Рисунок 53 – Поляризационные кривые, зафиксированные при анодной поляризации из катодной области для силумина АК12М2, находящегося в модельном растворе с различной концентрацией растворенного в нем кислорода; 90 ± 2 °С [140]

После 20-суточной выдержки сплава АК12М2 в растворе с концентрацией растворенного кислорода 0,12 мг/л и рН 9,5 при температуре 90°С на его поверхности образовалось язвенное поражение.

Эти результаты свидетельствуют о возможности оценки по базисам язвеностойкости вероятность отсутствия или возникновения язв на сплаве АК12М2 в слабощелочных модельных электролитах при различных внешних условиях.

11.2 Основные причины образования язв на сплаве АК12М2 при выдержке в модельных электролитах

При выдержке сплава в модельном электролите с концентрацией растворенного кислорода 1,8 мг/л на некоторых участках остается вытравливающийся алюминий, наличие язвы, а на остальной поверхности -

темно – серая композиционная пленка (рис. 54), толщина которой не более 2 мкм, а состав - кремний и соединения, в основном его оксид, содержащие этот элемент.

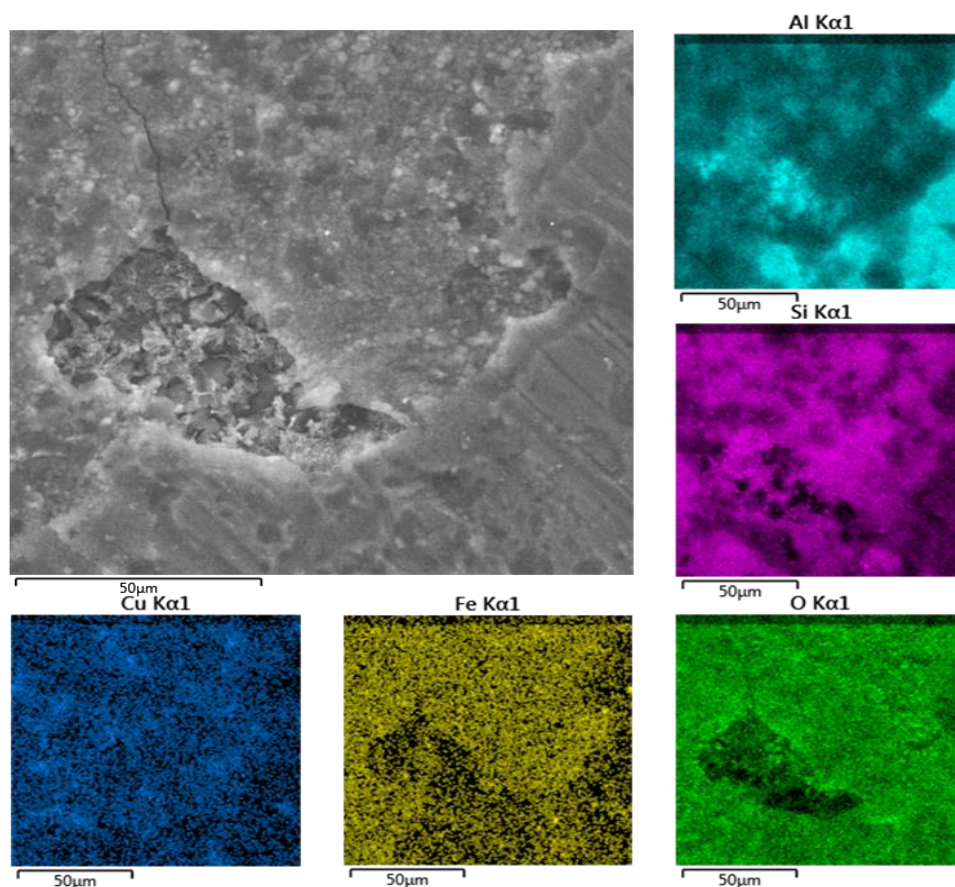


Рисунок 54 – Микрофотография участка поверхности сплава АК12М2 с язвой и карты распределения элементов после выдержки в течение 3 месяца в слабощелочном электролите (рН 9,5) с концентрацией растворенного кислорода 1,8 мг/л при 90⁰С [140]

Растворение интерметаллидов вследствие их субмикроэлектрохимической гетерогенности [18,43] приводит к образованию эффективных катодов (Cu, Fe), которые интенсифицируют процесс роста язв (рис. 55).

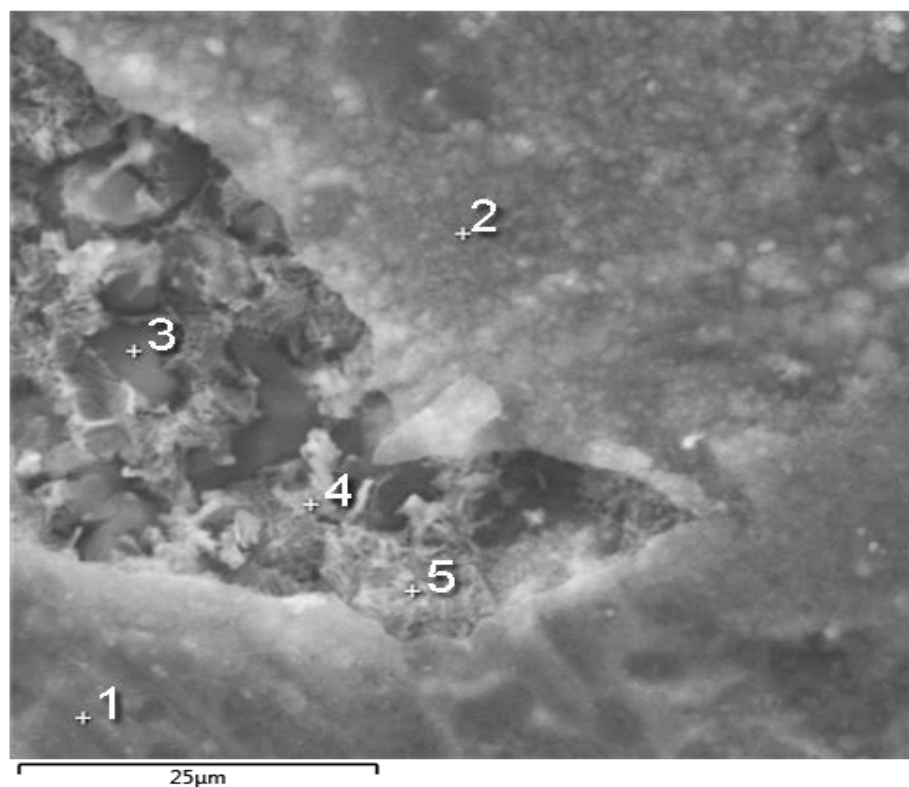


Рисунок 55 – Микрофотография участка поверхности сплава АК12М2 с язвой после его выдержки (3 месяца) в слабощелочном электролите (рН 9,5) при $C_{O_2}^p = 1,8$ мг/л при 90 °С [140]

Таблица 4. Данные микрорентгеноспектрального анализа язвы, образованной в модельном растворе, и участков, прилегающих к ней, в точках, указанных на рис. 55, % масс [140].

Номер спектра	Si	O	Al	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg
1	15,6	18,7	60,4	2,8	2,1	-	0,4	-
2	49,3	27,0	16,4	2,0	2,6	1,9	0,5	0,3
3	7,9	10,1	80,0	-	1,3	0,7	-	-
4	47,0	15,9	27,0	0,6	7,9	1,6	-	-
5	47,6	16,5	22,8	1,9	9,3	1,5	0,4	-

Вместе с тем возможен и другой не менее вероятный механизм образования язв. Интерметаллиды являются инородными телами в матрице силумина.

Температурный коэффициент линейного расширения большинства интерметаллидов, приведенные в таблице (табл. 5), меньше, чем матрицы сплава АК12 ($20\text{--}22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Происходит образование анодной зоны вокруг интерметаллидов вследствие повышения растягивающих напряжений в зоне, прилегающей к интерметаллидам, как и вокруг неметаллических включений в сталях [144]. Вследствие ее растворения происходит выпадение интерметаллидов из силумина. Последнее обуславливает появление язв. Даже, если ряд интерметаллидов не являются катодами, то матрица силумина берет на себя катодные функции. Дальнейший их интенсивный рост протекает вследствие гидролиза катионов и сульфата алюминия, приводящих к кислой среде в язвах.

Таблица 5. Температурные коэффициенты линейного расширения ряда интерметаллидов

Интерметаллиды	Температурный коэффициент α_1 линейного расширения, $10^{-6}, \text{ K}^{-1}$
CuAl ₂	16–18
Al ₃ Ni ₂	12–14
Al ₃ Ti	12.3
Al ₅ FeSi	12-14
Al ₇ Cu ₄ Ni	14–16
Al(Fe,Mn,Cr)Si	12–16
Al ₅ Cu ₂ Mg ₈ Si ₆	16

На рисунке 56 представлена упрощенная схема протекания предпочтительного растворения алюминия из сплава АК12М2 и механизм реализации язвенной коррозии в его поверхностном слое.

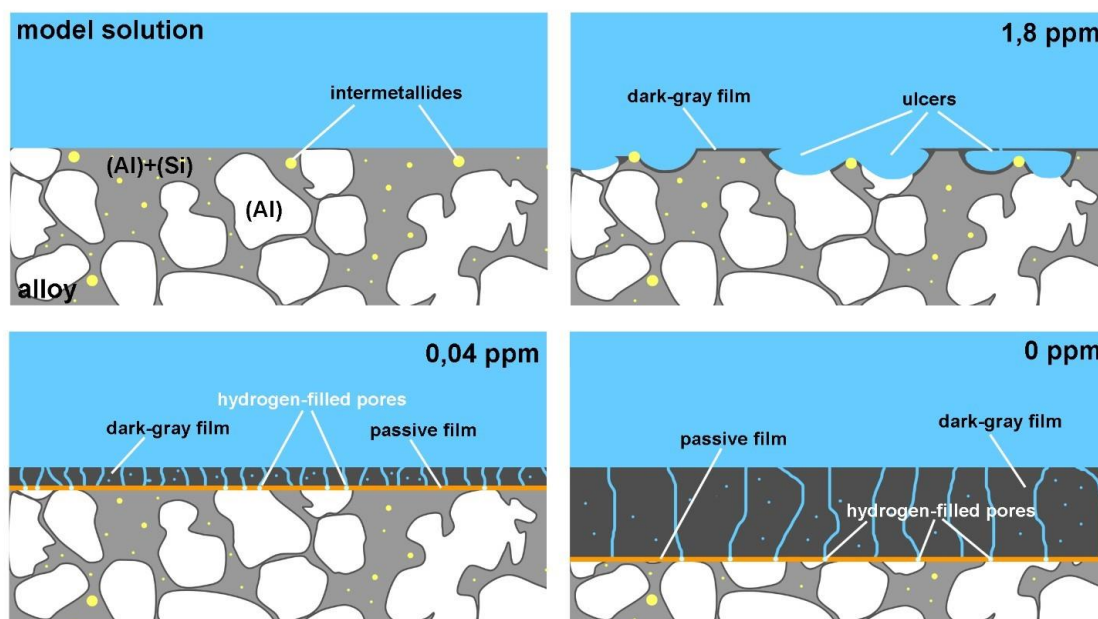


Рисунок 56 – Гипотетические схемы протекания предпочтительного растворения алюминия и язвенной коррозии сплава АК12М2 в слабощелочных электролитах при различных концентрациях растворенного кислорода

Необходимо учитывать, что при высоких концентрациях кислорода в модельных растворах процесс гидролиза сульфата алюминия в язвах способствует их более быстрому расширению [139] и вероятно, углублению. При продолжительной эксплуатации отопительных радиаторов в подобных условиях возможно возникновение в них сквозных коррозионных повреждений.

Вероятно, уменьшение концентрации растворенного кислорода в модельных растворах приблизительно до 0,06 мг/л приводит к низким скоростям протекания растворения интерметаллидов, приводящему к образованию ямок, а затем язв и незначительного вытравливания алюминия из

силумина АК12М2 по сравнению с другими его концентрациями в модельных электролитах.

Нельзя исключать нарушения в системах отопления, что приводит к увеличению концентрации растворенного кислорода и, как следствие, к их коррозии, в том числе язвенной. В связи с этим необходимо было разработать эффективный способ получения антикоррозионных покрытий, в частности, на внутреннюю поверхность радиаторов отопления. Несомненно, что способ плазменно – электролитического (микродугового) оксидирования не позволит получать антикоррозионные покрытия с высокой скоростью на алюминиевом сплаве. Однако способ плазменно – электролитической обработки сплава АК12М2 в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, с введенными в него добавочными компонентами, вероятно, позволит с высокой скоростью и низкими энергозатратами получать антикоррозионные покрытия на сплаве АК12М2.

Глава 12 Разработка способа получения антикоррозионного покрытия на сплаве АК12М2 с высокой производительностью процесса ПЭО

12.1 Зависимость антикоррозионной способности покрытий, полученных после проведения процессов ПЭО в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС, от их толщины

Коррозионные исследования сплава АК12М2 с плазменно – электролитическими (ПЭ) покрытиями были проведены в модельном слабощелочном (рН 9,5) растворе при 90 °С.

В теплоносителе стараются поддерживать содержание кислорода до 0,06 мг/л (правила технической эксплуатации, утвержденное приказом Минэнерго РФ от 24 марта 2003 г.) при функционировании радиаторов отопления. Однако нередко возникают нарушения условий их эксплуатации. При этом концентрация растворенного кислорода становится равной или больше 0,12 мг/л, что указывает на большую вероятность образования не только темно – серой пленки, но и язв на внутренней поверхности радиаторов отопления.

Вместе с тем после выдержек в течение 3 месяцев в водном растворе образцов из сплава АК12М2 с ПЭ покрытиями различной толщины, полученными в водном растворе, содержащем 280 г/л ТЖС (далее-базовый раствор), установлено, что только покрытия, средняя толщина которых приблизительно 38 мкм и более, не имеют на своей поверхности следы коррозионных поражений (рис. 57), а раствор остается прозрачным и без наличия в нем осадков из продуктов коррозии. Однако длительность получения ПЭ покрытий толщиной приблизительно 40 мкм в базовом растворе является недопустимо большой (более 10 мин), как и высокие энергозатраты (25,3 кВт · ч). Последнее в значительной степени уменьшает целесообразность нанесения ПЭ покрытий на внутреннюю поверхность радиаторов отопления.

В связи с этим разрабатывали способ получения ПЭ антикоррозионных покрытий на эвтектическом сплаве АК12М2 со сверхвысокой скоростью.

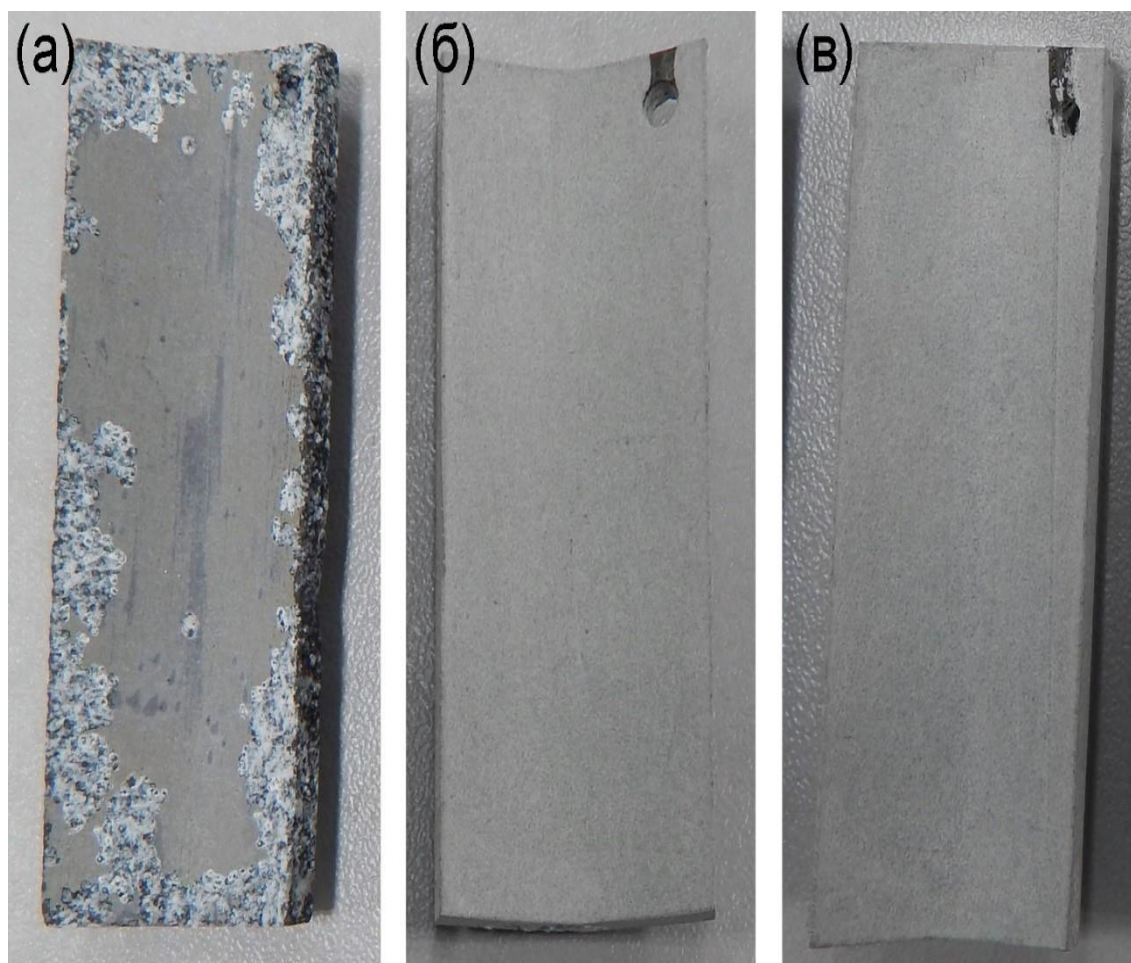


Рисунок 57 – Вид образцов после коррозионных испытаний в течение 3 месяцев с ПЭ покрытиями, полученными в базовом растворе, различной толщины: а) – $20 \pm 1,3$; б) $38 \pm 1,7$; в) $60 \pm 3,8$ мкм

12.2 Влияние увеличения концентрации NaOH в базовом растворе на изменение скорости протекания процесса ПЭО

Из экспериментальных данных, представленных в таблице 6, следует незначительное изменение pH базового раствора с увеличением в нем концентрации щелочи. При этом это увеличение не приводит к существенному изменению инкубационного периода (рис. 58, табл. 6) – т. е. временного интервала до зажигания интенсивных плазменных анодных микроразрядов на

поверхности рабочих электродов (AK12M2), помещенных в щелочные водные растворы с различной концентрацией NaOH.

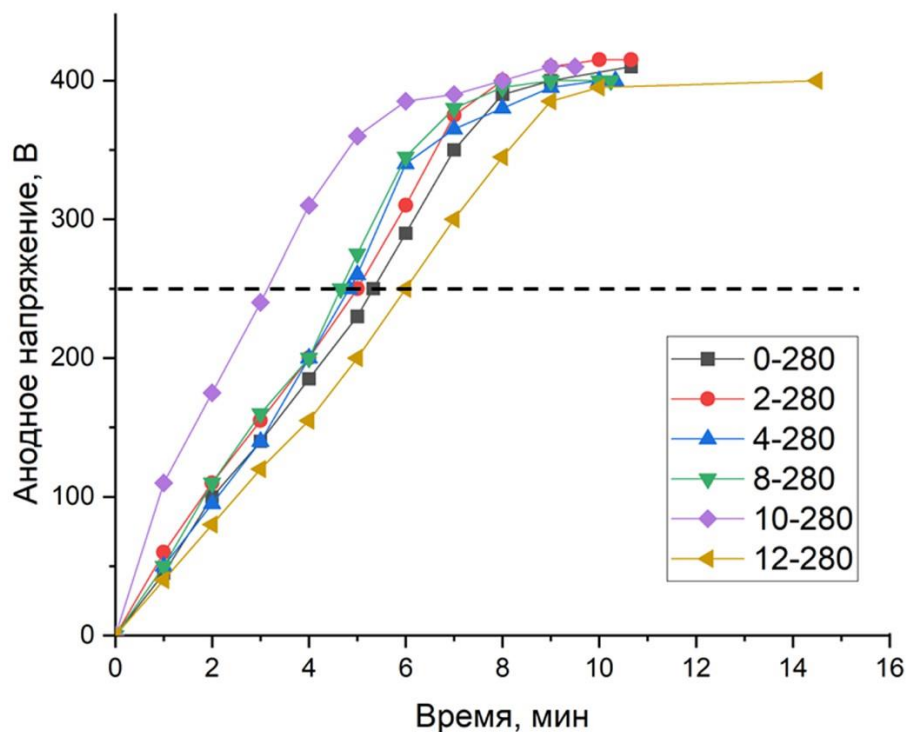


Рисунок 58 – Кинетика изменения амплитудного анодного напряжения при ПЭО сплава АК12М2 в базовом растворе и с введенными в него концентрациями NaOH от 2 до 12 г/л

Таблица 6. Длительности инкубационного периода ($t_{\text{инк}}$) и получения ПЭ покрытий толщиной приблизительно 40 мкм (t_{40}) в базовом растворе при различных его pH

Концентрация NaOH, г/л	0	2	4	8	10	12
pH	12,05	12,20	12,30	12,45	12,60	12,81
$t_{\text{инк}}$, мин	5,33	5,00	4,83	4,66	4,16	6,00
t_{40} , мин	10,66	10,66	10,33	10,24	9,50	14,50

Загорание интенсивных микроразрядов происходит при амплитудном анодном напряжении 250 ± 5 В; т. е. практически не зависит от концентрации щелочи в электролитах.

При этом увеличение концентрации щелочи до 10 г/л приводит к наибольшему уменьшению инкубационного периода, но не более, чем на 1 мин. 10 сек (табл. 6).

Однако для получения покрытия со средней толщиной приблизительно 40 мкм требуется все - таки большая длительность проведения процесса ПЭО - 9 мин. 30 сек. Большее содержание щелочи (12 г/л) в электролите приводит к увеличению инкубационного периода вследствие травления металлической основы и получения при этой концентрации щелочи покрытия со средней толщиной близкой к 40 мкм при длительности проведения процесса ПЭО только в течение 14 мин. 30 сек (табл. 6).

Вероятно, введение небольшой концентрации активатора (NH_4F) в электролит, который в большем ряде случаев [145–153] приводит к значительному увеличению скорости протекания физико – химических процессов, позволит значительно уменьшить длительность получения ПЭ покрытий толщиной около 40 мкм.

12.3 Влияние активатора (NH_4F), введенного в базовый раствор, на возрастание скорости роста толщины ПЭ покрытий на сплаве АК12М2

Действительно, введение небольшой концентрации активатора (0,5 г/л NH_4F) в базовый раствор значительно сокращает инкубационный период до 2 мин. 25 сек. и позволяет при небольшой длительности (5 мин. 20 сек.) процесса ПЭО при заданной плотности переменного тока 8 А/дм² получать покрытия толщиной приблизительно 40 мкм. Увеличение концентрации NH_4F до 1; 2 г/л приводит к увеличению скорости роста покрытия и сокращает еще в большей степени длительность инкубационного периода (до 2 мин; 1 мин. 35 сек. соответственно). При этом ПЭ покрытия толщиной приблизительно 40 мкм

формируются за 5 мин; 4 мин. 40 сек. соответственно. Однако получать более толстые покрытия чем приблизительно 40 мкм невозможно - при длительности проведения процесса ПЭО приблизительно 5 мин. 45 сек и 6 мин. при концентрации NH_4F 1; 2 г/л происходит переход процессов ПЭО в дуговой режим. На это указывают не только образование белых наростов на покрытиях, но и значительное падение анодного напряжения (рис. 59).

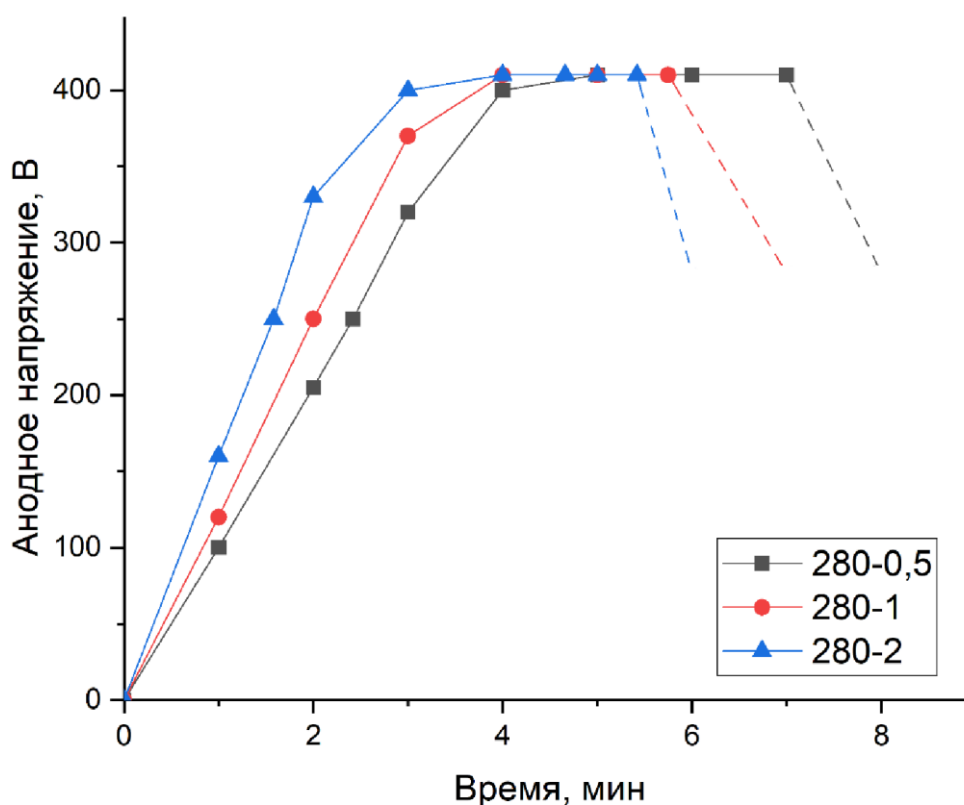


Рисунок 59 – Формовочные кривые при ПЭО сплава АК12М2 в базовом растворе и с введенными в него различными концентрациями NH_4F

Таким образом, в процессе плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) силумина АК12М2 необходимо контролировать анодное напряжение. Если амплитудное значение анодного напряжения превышает 410 В, процесс ПЭО должен быть остановлен.

Кроме того, важно учитывать, что повышение концентрации NH_4F свыше 2 г/л или увеличение плотности тока более 8 А/дм² делает проведение

ПЭО невозможным, так как это приводит к быстрому переходу процесса в дуговой режим. Невозможно получить антикоррозионные покрытия на сплаве АК12М2 и при одновременном введении щелочи (NaOH) более 2 г/л и фторида аммония – равной или более концентрации 0,5 г/л.

12.4 Механизм активирующего влияния NH_4F на формирование плазменно – электролитического покрытия на сплаве АК12М2

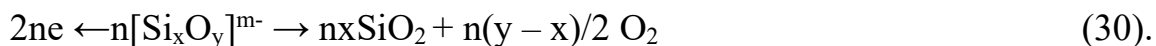
Первоначально считали, что большая длительность инкубационного периода обусловлена высокой концентрацией кремния в эвтектическом сплаве АК12М2. Последнее связано с тем, что образование эффективных микрозарядов в базовом растворе на деформируемых сплавах АД31, Д16 при заданной плотности переменного тока 4 А/дм² реализуются через 35 – 37 сек; 41 – 45 сек. соответственно [114].

Следовательно, необходимо было, по нашей первоначальной гипотезе, вытравить кремний из поверхностного слоя сплава АК12М2. Известно [133], что кремний растворяется в щелочах (26, 27).

При этом с увеличением концентрации щелочи и возрастанием температуры раствора увеличится скорость вытравливания кремния из поверхностного сплава АК12М2. На алюминии могли протекать два конкурирующий процесса: его растворение и осаждение диоксида кремния [114]. Высокая скорость осаждения диоксида кремния не позволяет протекать процессу растворения алюминия. Однако, учитывая незначительное, но все-таки сокращение инкубационного периода при введении щелочи в базовый раствор происходит изменение структуры полианионов $n[\text{Si}_6\text{O}_y]^{m-}$. При этом, вероятно, увеличивается числа анионов (n) в составе полианионов.

В большей степени оказало влияние на увеличение n введение небольших концентраций фторида аммония (до 2 г/л). Большие размеры полианионов приводят к быстрому закрытию поверхности сплава АК12М2

аморфным диоксидом кремния вследствие пламенно – термического их преобразования до этого оксида и протекания электролиза [114]:



ПЭ покрытия со средней толщиной приблизительно 40 мкм, полученные в базовом растворе с введенным в него 0,5 – 2 г/л NH_4F при заданной плотности переменного тока 8 А/дм², состоят в основном из аморфного SiO_2 [114] (рис. 60) и обладают высоким антикоррозионным свойством. После выдержки в течение 3 месяцев в щелочном (рН 9,5) растворе при 90°C на их поверхности отсутствовали следы коррозии, а раствор остался прозрачным.

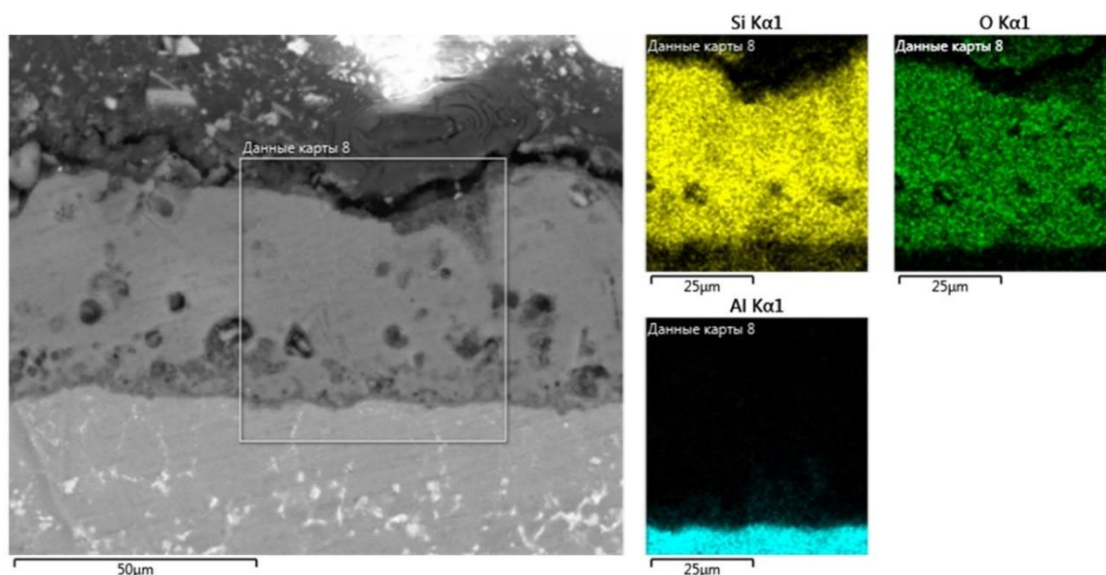


Рисунок 60 – Типичная микрофотография поперечного ПЭ покрытия и карта распределения основных элементов

12.5 Обоснование применения переменного тока при получении ПЭ покрытий на сплаве АК12М2

ПЭ покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, полученные с пропусканием переменного тока между электродами, имеют относительно высокую адгезию к металлической основе - 14 ± 2 МПа. При применении выпрямленного или постоянного тока, когда их сила тока равна анодной

составляющей переменного тока, средняя скорость роста ПЭ покрытия практически не изменяется. Однако адгезия покрытия к металлической основе значительно меньше: 5 ± 2 (выпрямленный ток) и $4 \pm 1,5$ МПа (прямой ток).

Несомненно, что на величину адгезии значительное влияние оказывает катодная составляющая переменного тока.

Влиянию катодной составляющей переменного тока при плазменно – электролитическом оксидировании в научной литературе уделялось большое внимание. При этом высказывались различные гипотетические механизмы. Приведем основные из них, к которым даны наши комментарии:

1) оплавляется оксидный слой мощными катодными микроразрядами [154].

Однако авторы не установили наличие катодных микроразрядов;

2) при наличии катодной составляющей переменного тока увеличивается вероятность образования высокотемпературной фазы оксида алюминия и уменьшается объемная пористость покрытия вследствие прогрева его внутренней части [123,124,155].

К сожалению, отсутствуют эксперименты, подтверждающие данную гипотезу;

3) облегчается протекание процесса ПЭО при анодной поляризации вследствие образования дефектов в покрытии в катодный полупериод протекания тока [156].

Не облегчается протекание процесса ПЭО, а только значительно увеличивается предельная толщина ПЭ покрытия [114,115];

4) катодная поляризация не только ускоряет оксидирование сплавов в анодный “полупериод” протекания тока, но также увеличивает толщину ПЭ покрытия. При этом способствует его оплавлению [157].

Однако, катодная составляющая не обеспечивает оплавление ПЭ покрытия и не влияет на увеличение его толщины [114, 115].

5) выделяющийся водород обеспечивает формирование газовых пузырей вблизи поверхности ПЭ покрытия. Эти пузыри способствуют ускоренному росту толщины ПЭО покрытий [158].

Отсутствуют доказательства влияния газовых пузырей, образующихся вблизи поверхности ПЭ покрытия, на увеличение скорости их роста.

6) наличие катодной составляющей тока приводит к ограничению действия микроразрядов в анодный «полупериод» [159].

Действительно, это корректное утверждение;

7) осаждение оксидов металла может протекать из солей типа Mn^{2+} в катодный «полупериод» [111]. Совершенно не обоснованное утверждение.

Многочисленные эксперименты [114,115,130,160,161] указывают на отсутствие осаждения оксидов в катодный «полупериод» протекания переменного тока;

8) при катодной поляризации происходит нарушение сплошности анодных пленок из-за значительного и интенсивного выделения водорода. «Гипотетически подобный катодный пробой может давать место для последующего анодного 26 пробоя» [162].

Это утверждение противоречит одинаковой средней скорости роста толщины ПЭ покрытий при одинаковых значениях анодного тока, когда проводили процессы ПЭО при переменном токе и в анодном режиме (постоянный или прямой ток);

9) «особенность анодно–катодного процесса состоит в том, что катодные микроразряды, сохраняя температуру и тип проводимости, горят при меньших напряжениях, так как покрытие, сформированное в анодном разряде, имеет униполярную проводимость, а анодный разряд горит на подогретом катодным разрядом покрытии» [110].

К сожалению, не было доказано наличие катодных микроразрядов, горящих на поверхности рабочего электрода;

10) катодная составляющая переменного тока не принимает участия в образовании покрытия и не оказывает значимого воздействия на его микроструктуру. При применении эквивалентного анодного (А) режима для формирования покрытий, имеющих толщину, аналогичную получаемой в анодно-катодном (АК) режиме, длительность обработки сокращается в два раза [155]. Это обусловлено тем, что образование плазменно-электролитических покрытий происходит только в течение периодов анодной поляризации рабочего электрода (образца), в то время как в периоды катодной поляризации формирование покрытия не происходит [110, 114, 115, 130, 160, 161].

Данное утверждение справедливо для большинства процессов ПЭО алюминиевых сплавов;

11) при наличии катодной компоненты тока в составе покрытия формируются рентгеноаморфные оксидно-гидроксидные фазы, состоящие из бемитовых, байеритовых или гидраргиллитовых структурных единиц, которые катализируют зарождение высокотемпературной модификации оксида алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) [160, 162]. Растворение металлической основы при катодной поляризации рабочего электрода вследствие увеличения pH среды приводит к облегчению их возникновения [163, 164].

Последняя гипотеза, несмотря на отсутствие доказательств об образовании бемитных, байеритных или гидраргиллитных звеньев, несомненно, имеет, по нашему мнению, право на существование. Происходит растворение алюминия в сквозных порах покрытия с увеличением pH при катодной поляризации рабочего электрода – образование указанных звеньев имеет большую вероятность, как и интенсивное образование оксида алюминия в анодный «полупериод».

Вместе с тем следует учитывать, что на растворение алюминия значительное влияние оказывает pH электролита, величина заданного переменного тока, длительность протекания процесса ПЭО.

В нашем случае щелочность электролита является высокой ($\text{pH} = 11,7 - 11,9$, но незначительно уменьшается с введением в электролит от 0,5 до 2 г/л NH_4F), средняя плотность тока 8 А/дм² и сверхнизкая длительность протекания процесс ПЭО – при введении в базовый раствор 2 г/л NH_4F она составляет 4 мин. 40 сек.

Учитывая близкое значение pH и то, что при заданной плотности переменного тока 10 А/дм² средняя скорость ПЭ покрытия приблизительно 0,49 мкм/мин, а она практически линейно уменьшается с уменьшением плотности тока [114,115], можно было ожидать получение толщины из оксида алюминия не менее 2 мкм. Однако: 1) при высокой концентрации ТЖС (280 г/л), когда очень высокая скорость осаждения диоксида кремния, происходит взаимодействие этого оксида с низкотемпературной модификацией оксида алюминия [114]. При этом, как правило, образуется муллит ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) [110,114]; 2) высокая антикоррозионная способность ПЭ покрытия указывает на наличие в нем очень тонких сквозных пор, вероятно, нанопор, которые закрываются при выдержке в коррозионной среде вторичными продуктами коррозии, типа $\text{Al}(\text{OH})_3$ - после выдержки в течение 3 месяцев отсутствовали следы коррозии на поверхности покрытия, толщина которого приблизительно 40 мкм, а электролит оставался прозрачным. При ПЭО в анодный «полупериод» происходит преобразование находящихся в тонких порах соединений, анионов, содержащих алюминий, до оксида алюминия с последующим его быстрым (практически мгновенным) взаимодействием с SiO_2 . Образуется композиционный слой, состоящий из SiO_2 и оксида, в котором содержится кремний и алюминий. Именно существование этого композиционного слоя обеспечивает, по нашему мнению, значительно более высокую адгезию покрытия к силумину АК12М2 при проведении процесса ПЭО в анодно – катодном режиме, а не в анодных режимах.

Выводы

1. Установлено, что, согласно результатам термодинамического расчета проведенного в программе JMatPro, в эвтектическом сплаве АК12 пч содержатся стабильные фазы α -Al(Fe,Mn,Cr)Si и β -Al₃FeSi, а в сплаве АК12М2 кроме этих фаз присутствуют: Al₃Ti, γ -Al₇Cu₄Ni, Al₃Ni₂ и Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆. Корректность термодинамического расчета подтвердили данные микрорентгеноспектрального анализа, указывающие на наличие стабильных фаз, имеющих относительно высокие концентрации и размеры.

2. Показано при помощи термодинамического расчета, что образование метастабильных фаз, имеющих небольшие размеры, может происходить при старении только в сплаве АК12М2. При этом образуются следующие фазы: θ -Al₂Cu, S-Al₂CuMg, η -MgZn₂, T-AlCuMgZn, Mg₂Si, θ' -Al₂Cu, S'-Al₂CuMg, η' -MgZn₂, T'-AlCuMgZn, β' Mg₂Si, B'-Mg₂Si, β'' -Mg₂Si, Q'-Al₅Cu₂Mg₈Si₆.

3. Показано, что коррозионная стойкость силумина АК12пч выше, чем силумина АК12М2 в слабощелочном модельном электролите.

4. Установлено, что при 90⁰С как при концентрациях растворенного кислорода 0,12; 0,06 мг/л, так и в обескислороженных слабощелочных модельных электролитах коррозия сплава АК12М2 протекает при его нахождении в псевдопассивном состоянии. При этом происходит предпочтительное растворение алюминия с образованием композиционной пленки в основном из кремния и соединений, содержащих этот элемент.

5. Доказано, что с уменьшением концентрации растворенного кислорода увеличивается скорость образования темно – серой композиционной пленки на сплаве АК12М2.

6. Выявлено, что с увеличением длительности выдержки сплава АК12М2 в слабощелочных электролитах при 90⁰С и концентрациях

растворенного кислорода 1,8; 0,12 мг/л, кроме вытравливания алюминия из сплава, протекает язвенная коррозия.

7. Установлено, что при концентрации растворенного кислорода в слабощелочных модельных растворах меньше или равной 0,06 мг/л не реализуется язвенная коррозия сплава АК12М2 при его выдержке в этих электролитах в течение 3 месяцев.

8. Показано, что чем меньше разница между потенциалом нарушения пассивного или псевдопассивного состояния сплава АК12М2 и его стационарным потенциалом, тем больше вероятность образования язв.

9. Доказано, что для безаварийного длительного функционирования радиаторов отопления оптимальная концентрация растворенного кислорода в слабощелочных электролитах должна находиться вблизи 0,06 мг/л. При этой концентрации кислорода в слабощелочных электролитах предпочтительное растворение алюминия происходит с очень малой скоростью и низкая вероятность образования язв в сплаве АК12М2.

10. Разработан технологический режим, позволяющий с высокой производительностью процесса ПЭО получать антикоррозионные покрытия на силумине АК12М2 с низкими энергозатратами. В его основе введение небольших концентраций (0,5–2 г/л) NH_4F в водный раствор, содержащий 280 г/л ТЖС. Данное ПЭО покрытие на внутренней поверхности радиаторов отопления необходимо, если существует вероятность нарушения их герметичности.

Библиографический список

1. Kaufman J.G., Rooy L.E. Aluminum alloy castings: properties, processes and applications. Materials park: ASM International, 2004. ISBN 9781615030477.
2. Золоторевский В.С., Белов Н. А. Металловедение литейных аалюминиевых сплавов. –М.: Изд. дом МИСиС, 2005. 376 с.
3. Белов Н. А., Савченко С.В., Белов В.Д. Атлас микроструктур промышленных силуминов. – М.: Изд. дом МИСиС, 2009. 204 с.
4. V. Nefedov, et al. Development of system for centralized supply of release agent to molds of casting facilities of CJSC RIFAR. Steel Transl., 52 (7) (2022), pp. 651-655.
5. K. Gautam, et al. Advancements in Semi-Solid Metal Processing of ADC12 Aluminium Alloy: Microstructure and Mechanical Properties. Results Eng., 25 (2025), p. 104453.
6. K. Ponhan, et al. Enhanced microstructures, mechanical properties, and machinability of high performance ADC12/SiC composites fabricated through the integration of a master pellet feeding approach and ultrasonication-assisted stir casting. Results Eng., 24 (2024), Article 102937.
7. Y. Hangai, et al. Roll forming of aluminum foam immediately after precursor foaming. Results Eng., 10 (2021), Article 100224.
8. H. Zhu, et al. Design of non-heat treatable high pressure die casting Al alloys: A Review. J. Mater. Eng. Perform., 33 (17) (2024), pp. 8601-8626.
9. Y. Shimizu, and T. Nomura. Die-cast Al–Si–Cu alloy (ADC12) as a phase change material for medium–high-temperature heat storage. J. Alloys Compd., 1017 (2025), Article 179006.
10. X. Y. Jiao, et al. The characterization of porosity and externally solidified crystals in a high pressure die casting hypoeutectic Al-Si alloy using a newly developed ceramic shot sleeve. Mater. Lett., 360 (2024), Article 136045.

11. X. Zhu, et al. Improvement in as-cast strength of high pressure die-cast Al–Si–Cu–Mg alloys by synergistic effect of Q-Al₅Cu₂Mg₈Si₆ and θ -Al₂Cu phases. *Mater. Sci. Eng., A*, 802 (2021), Article 140612.
12. H.-J. Kang, et al. Influence of the solution and artificial aging treatments on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al–Si–Mg alloys. *Metals*, 12 (1) (2021), p. 71.
13. Y. Liu, S. Xiong. Research progress on thermal conductivity of highpressure die-cast aluminum alloys. *Metals*, 14 (4) (2024), p. 370.
14. G. Timelli, A. De Mori, R. Haghayeghi. Effect of pressure cycles and thermal conditions on the reliability of a high-pressure diecast Al alloy heating radiator. *Eng Fail Anal*, 105 (2019), pp. 276-288.
15. G. Timelli, A. De Mori, R. Haghayeghi. Reliability of a high-pressure die cast Al alloy radiator. *Eng. Fail. Anal.*, 105 (2019), pp. 87-97.
16. M. Popescu, B. Varga. Structure of eutectic silumins processed from waste. *The Scientific Bulletin of VALAHIA University –Materials and Mechanics*, 10(year13)2015.https://fsim.valahia.ro/sbmm.html/docs/2015/materials/18_Popescu_2015.pdf.
17. S. Du, et al. Energy flow of aerospace aluminum scraps cycle and advanced integration principles for upcycling technologies: A review. *J. Clean. Prod.*, 448 (2024), Article 141176.
18. Синявский В. С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986. 368 с.
19. Синявский В. С. Закономерности развития питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и ее взаимосвязь с коррозией под напряжением // *Защита металлов*. 2001. Т. 37. No. 5. С. 521—530.
20. Pereira M., Silva J., Acciari H., Codaro E., Hein L. Morphology characterization and kinetics evaluation of pitting corrosion of commercially pure aluminum by digital image analysis // *Mater. Sci. Appl*. 2012. Vol. 3. P. 287—293.

21. Frankel G.S. Pitting corrosion of metals // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145. No 6. P. 2186—2198.
22. Szklarska-Smmialowska Z. Pitting corrosion of aluminum // Corros. Sci. 1999. Vol. 41. No. 9. P. 1743—1767.
23. McCafferty V. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions // Corros. Sci. 2003. Vol. 45. No. 45. P. 1421—1438.
24. Rao K.S., Rao K.P. Pitting corrosion of heat-treatable aluminium alloys and welds: a review // Trans. Indian Inst. Met. 2004. Vol. 57. No. 6. P. 593—610.
25. Baumgartner M., Käsche H. Aluminium pitting in chloride solutions: morphology and pit growth kinetics // Corros. Sci. 1990. Vol. 31. P. 231—236.
26. Codaro E.N., Nakazato R.Z., Horovistiz A.L., Ribeiro L.M.F., Ribeiro R.B., Hein L.R.O. An image processing method for morphology characterization and pitting corrosion evaluation // Mater. Sci. Eng. 2002. Vol. 334. No. 1-2. P. 298—306.
27. Angal R. Коррозия и защита от коррозии / Пер. с англ. А. Калашниковой. Долгопрудный: Изд-во «Интеллект», 2013. 344 с.
28. Revie R.W., Uhlig H.H. Corrosion and corrosion control. A John Wiley & Sons Inc. Publication: Copyright, 2008. 513 с.
29. I.O. Grigor'eva, et al. Electrochemical behavior of aluminum in ammonium hydroxide and sodium hydroxide solutions. Bulletin of the Kazan Technological University, 6 (2011), pp. 72-78. (in Russian). Электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксида аммония и гидроксида натрия
30. I.O. Grigor'eva, A.F. Dresvyannikov. Electrochemical behavior of aluminum in alkaline medium. Bulletin of the Kazan Technological University, 7 (2010), pp. 321-325. (in Russian). Электрохимическое поведение алюминия в щелочной среде
31. I.O. Grigor'eva, A.F. Dresvyannikov. Corrosion and electrochemical behavior of aluminum in potassium and lithium hydroxide solutions. Bulletin of the Kazan Technological University, 15 (14) (2012), pp. 199-202. (in Russian).

Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия в растворах гидроксидов калия и лития

32. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 480 с.
33. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Уч. пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1976. 472 с.
34. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
35. Волкова О. В., Дуб А.В. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Самошина М.Е. Сравнение склонности к питтинговой коррозии отливок из экспериментальных сплавов Al6Ca, Al1Fe, Al6Ca1Fe и промышленного сплава АК12М2 // Коррозия и защита металлов. 2017. С. 75–81.
36. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Evtekticheskie splavy na osnove alyuminiya: novye sistemy legirovaniya [Eutectic alloys based on aluminum, new alloying system]. Moscow: Izdatel'skii dom «Ruda i metally», 2016.
37. Saunders, N., Guo, U.K.Z., Li, X. et al. Using JMatPro to model materials properties and behavior. JOM 55, 60–65 (2003)
38. Yiwen Jian, Zishuai Yu, Zhaohui Liu, Yi Li, Rui Li. Simulation study of impacts of radiator selection on indoor thermal environment and energy consumption // Engineering Proceedings. 2016. Vol. 146. P. 466–472.
39. Dai S. et al. Design of new biomedical titanium alloy based on deelectron alloy design theory and JMatPro software // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2013. Vol. 23. No. 10. P. 3027-3032.
40. Arif M. A. M. et al. Effects of Cu and Mg on thixoformability and mechanical properties of aluminium alloy 2014 // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2020. Vol. 30. No. 2. P. 275–287.

41. Yue, C., Zheng, B., Su, M. et al. Effect of Cu/Mg Ratio on the Intermetallic Compound and Hot Tearing Susceptibility of Al–Cu–Mg Alloys // International Journal of Metalcasting. 2023. P. 1–14.
42. Kumar S., Cracroft J., Wagstaff R. B. Influence of liquid jet stirring and in-situ homogenization on the intermetallics formation during DC casting of a 6xxx Al alloy rolling ingot // Light Metals. 2020. – Cham: Springer International Publishing, 2020. P. 1013-1018.
43. Saziana Samat, Mohd Zaidi Omar, Amir Hossein Baghdadi, Intan Fadhlina Mohamed, Ahmad Muhammad Aziz. Mechanical properties and microstructures of a modified Al–Si–Cu alloy prepared by thixoforming process for automotive connecting rods // Journal of Materials Research and Technology. 2021. Vol. 10. P. 1086–1102.
44. Stefano Mischler, Patrik Schmutz, Roland Hauert, Emilija Ilic. Silicon corrosion in neutral media: the influence of confined geometries and crevice corrosion in simulated physiological solutions // Journal of The Electrochemical Society. 2019. V. 166. №. 6. P. C125.
45. J. Van Muylder, J. Besson, W. Kunz, and M. Pourbaix, in Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 459, NACE, Houston (1974).
46. Ракоч А.Г., Лобач А.А., Монахова Е. П., Катенда Д.П. Влияние фазового состава силуминов АК12М2 и АК12пч на коррозионное и электрохимическое поведение в слабощелочном водном растворе. Часть 2. Электрохимические и коррозионные испытания силуминов при различных внешних условиях в слабощелочном водном растворе// Цветные металлы. – 2024. № 2. С. 47–52.
47. Rakoch A. G., Lobach A. A., Monakhova E. P., Begnarskii V. V., Volkova, O. V., & Tran, V. T. Electrochemical and corrosion behavior of AK12M2 alloy in a model solution used in heating systems /Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2022. – V. 11. – №. 3. – P. 1115–1130.

48. Фатеев Ю. Ф., Вржосек Г.Г., Антропов Л.И. О коррозии алюминия в растворах щелочей // Вестник КПИ. Сер. Хим. машиностр. И технол. 1979. Вып. 16. С. 60–63.
49. Thomas S. et al. Revisiting zinc passivation in alkaline solutions // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Т. 97. – С. 192-201.
50. D.D. Macdonald, K.M. Ismail, E.J. Sikora, Characterization of the passive state on zinc, *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998) 3141.
51. Saidman S. B., Vilche J. R., Arvia A. J. Non-stationary electrochemical response of polycrystalline cadmium in sodium hydroxide solutions // *Electrochimica acta*. – 1987. – Т. 32. – №. 3. – С. 395-409.
52. Ismail K. M. Electrochemical behaviour of cadmium in NaOH solution // *Journal of applied electrochemistry*. – 2001. – Т. 31. – С. 1333-1338.
53. Breiter M. W., Weininger J. L. Anodic Oxidation of Cadmium and Reduction of Cadmium Hydroxide and Oxide in Alkaline Solutions // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1966. – Т. 113. – №. 7. – С. 651.
54. Breiter M. W., Vedder W. Spectroscopic studies of the anodic semiconducting films on cadmium electrodes // *Electrochimica Acta*. – 1968. – Т. 13. – №. 6. – С. 1405-1410.
55. Ryan D. E., Dean J. R., Cassidy R. M. Cadmium species in basic solution // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1965. – Т. 43. – №. 5. – С. 999-1003.
56. Robin A. Corrosion behaviour of tantalum in sodium hydroxide solutions // *Journal of applied electrochemistry*. – 2003. – Т. 33. – №. 1. – С. 37-42.
57. Ishijima Y., Ueno F., Abe H. Time Dependence of Corrosion behavior on Ta in NaOH Solutions // *Materials Transactions*. – 2022. – Т. 63. – №. 4. – С. 538-544.
58. Mickova I. Electrochemical behavior of tantalum in potassium hydroxide solutions // *Journal of Electrochemical Science and Engineering*. – 2018. – Т. 8. – №. 4. – С. 291-301.

59. Fattah-Alhosseini A. et al. Electrochemical behavior assessment of tantalum in aqueous KOH solutions //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2017. – T. 64. – C. 168-175.
60. Mickova I. et al. Electrochemical passivation of niobium in KOH solutions //Croatica chemica acta. – 2006. – T. 79. – №. 4. – C. 527-532.
61. Deblonde G. J. P. et al. Solubility of niobium (V) and tantalum (V) under mild alkaline conditions //Hydrometallurgy. – 2015. – T. 156. – C. 99-106.
62. Robin A. Corrosion behaviour of niobium in sodium hydroxide solutions //Journal of Applied Electrochemistry. – 2004. – T. 34. – №. 6. – C. 623629.
63. Chukwuike V. I., Rajalakshmi K., Barik R. C. Surface and electrochemical corrosion analysis of niobium oxide film formed in various wet media //Applied Surface Science Advances. – 2021. – T. 4. – C. 100079.
64. Anik M. Anodic Behavior of Tungsten in H₃PO₄-K₂SO₄-H₂SO₄/KOH Solutions //Turkish Journal of Chemistry. – 2002. – T. 26. – №. 6. – C. 915-924.
65. I.A. Ammar and R. Salim, Corros. Sci., 11, 591-09 (1971).
66. J.W. Johnson and C.L. Wu, J. Electrochem. Soc., 118, 1909-12 (1971).
67. M.R. Arora and R. Kelly, Electrochim. Acta, 19-25, 413 (1974).
68. A. Di Paola, F. Di Quarto, and G. Serravalle, J. Less-Common Metals, 42, 315-24 (1975).
69. G.S. Kelsey, J. Electrochem. Soc., 124, 814-19 (1977).
70. A. Di Paola, F. Di Quarto, and C. Sunseri, J. Electrochem. Soc., 125, 1344-50 (1978).
71. A.D. Davydov, V.S. Krylov, and G.R. Engelgardt, Elektrokimiya, 16, 192-96 (1980).
72. M.S. El-Basiouny, S.A. Hassan, and M.M. Hefny, Corros. Sci., 20, 90917 (1980).

73. A. Di Paola, F. Di Quarto, and C. Sunseri, *Corros. Sci.*, 20, 106778 (1980).
74. F. Di Quarto, A. Di Paola, and C. Sunseri, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1016-21 (1980).
75. F. Di Quarto, A. Di Paola, and C. Sunseri, *Electrochim. Acta*, 26, 117784 (1981).
76. A.S. Mogoda, M.M. Hefny, and G. A. El-Mahdy, *Corrosion*, 46, 21014 (1990).
77. A. Goussens and D.D. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, 352, 65-81 (1993).
78. R.S. Lillard, G.S. Kanner, and D.P. Butt, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2718-25 (1998).
79. D.D. Macdonald, E. Sikora and J. Sikora, *Electrochim. Acta*, 43, 285161 (1998).
80. M. Anik and K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, 149, B224B233 (2002).
81. J.W. Diggle, "Oxides and Oxide Films", Vol. 1, 1-48, Marcel Dekker, New York (1972).
82. W. Stumm, "Chemistry of the Solid-Water Interface", 64-85, Wiley, New York (1992).
83. M.A. Blesa, P.J. Morando, and A.E. Regazzoni, "Chemical Dissolution of Metal Oxides", 121-186, CRC Press, Boca Raton (1994).
84. M. Anik and K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, 149, B224B233 (2002).
85. R.D. Armstrong, K. Edmonson and R.E. Firman, *J. Electroanal. Chem.*, 40, 19-29 (1972).
86. T. Heumann and N. Stolica, *Electrochim. Acta*, 16, 643-51 (1971).
87. T. Heumann and N. Stolica, *Electrochim. Acta*, 16, 1635-46 (1971).

88. P.I. Ortiz, M.L. Teijelo, and M.C. Giordano, J. Electroanal. Chem., 243, 379-91 (1988).
89. Badawy W. A. et al. Kinetics of the passivation of molybdenum in acids and alkali solutions as inferred from impedance and potential measurements //Surface and coatings Technology. – 1986. – Т. 27. – №. 2. – С. 187-196.
90. Badawy W. A., Al-Kharafi F. M. Corrosion and passivation behaviors of molybdenum in aqueous solutions of different pH //Electrochimica Acta. – 1998. Т. 44. – №. 4. – С. 693-702.
91. L. L. Wikstrom and Ken Nobe, J. Electrochem. Soc., 116 (1969) 525.
92. H. Nobuyoshi and S. Katsushisa, Nippon Kinzoku, 44 (1980) 1312.
93. J. W. Johnson, C. H. Chi, C. K. Chen and W. J. James, Corrosion—NACE, 26 (1970) 238.
94. J. W. Johnson, M. S. Lee and W. J. James, Corrosion—NACE, 26 (1970) 507.
95. Жаке, П. Электролитическое и химическое полирование / П. Жаке. – М.: Металлургиздат, 1959. – 139 с.
96. Тегард, В. Электролитическое и химическое полирование металлов: пер. с англ. / В. Тегард; под ред. П. В. Щиголева. – Л.: Изд-во иностр. лит., 1957. – 180 с.
97. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч. 1: пер. с немецкого / Под ред. В.И. Лайнера. – М.: Металлургиздат, 1969. – 415 с.
98. Кириллов, В.И. Новые способы химического полирования деталей из углеродистых сталей / В. И. Кириллов, Л. В. Изюмова. – Л.: ЛДНТП, 1979. – 28 с.
99. Zhao, G., Wei, Z., Wang, W., Feng, D., Xu, A., Liu, W., & Song, Z. Review on modeling and application of chemical mechanical polishing //Nanotechnology Reviews. 2020. Т. 9. №. 1. С. 182-189.

100. Wang, Y. L., Wu, J., Liu, C. W., Wang, T. C., & Dun, J. Material characteristics and chemical–mechanical polishing of aluminum alloy thin films //Thin Solid Films. 1998. T. 332. №. 1-2. C. 397-403.
101. Zhao, D., & Lu, X. Chemical mechanical polishing: theory and experiment //Friction. 2013. T. 1. C. 306–326.
102. Lee, S. J., Lee, Y. M., & Du, M. F. The polishing mechanism of electrochemical mechanical polishing technology //Journal of Materials Processing Technology. – 2003. – T. 140. – №. 1-3. – C. 280-286.
103. Xu, Y., Mao, Y., Ijaz, M. H., Ibrahim, M. E., Le, S., Wang, F., ... & Zhang, Y. Principles and Applications of Electrochemical Polishing //Journal of The Electrochemical Society. – 2024. – T. 171. – №. 9. – C. 093506.
104. Mu, J., Sun, T., Leung, C. L. A., Oliveira, J. P., Wu, Y., Wang, H., & Wang, H. Application of electrochemical polishing in surface treatment of additively manufactured structures: A review //Progress in Materials Science. – 2023. – T. 136. – C. 101109.
105. P. G. Sheasby, R. Pinner. The Surface Treatment And Finishing of Aluminum And Its Alloys. V. 1. Asm Intl. 2001. 596 p. ISBN: 0-90447721-5.
106. Лайнер, В.И. Электролитическая полировка и травление металлов / В.И. Лайнер. – М.: Машгиз, 1947. – 80 с.
107. Elmor, W.C. Electrolitic Polishing / W.C. Elmor // J.Appl. Phys. – 1940. – Vol. 11, No 12. – P. 797–799.
108. Попилов, Л.Я. Электрополирование и электротравление металлографических шлифов / Л.Я. Попилов, Л. П. Зайцева. – М.: Металлургиздат, 1951. – 310 с.
109. Jacquet, P.A. The Electrolitic Polishing of Metallic Surfaces / P.A. Jacquet // Metal Finishing. – 1949. – Part II. – 83 p.
110. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В. Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.

111. Мамаев А.И., Мамаева В.А. Сильноточковые микроплазменные процессы в растворах электролитов / Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 255 с.
112. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Под общей редакцией Сумина И.В. М: Техносфера, 2011. - Т.1, 463 с; Т.2. - 511с.-1500 экз. - ISBN 978-5-9483-266-3.
113. Гнеденков С. В., Хрисанова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах / Владивосток: Дальнаука, 2008. 144 с.
114. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А. А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология / М.: Старая Басманная, 2012, 496с. - 500 экз. - ISBN 9785904043-82-7.
115. Ракоч А.Г., Гладкова А. А., Дуб А.В. Плазменно-электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. – М.: издательский дом МИСиС, 2017. – 159 с.
116. Слугинов Н.П. Разряды гальванического тока через тонкий слой электролита// Журнал русского физико-химического общества. 1878. Т. 10. Вып. 8. Физика Ч. 2. С. 241-243.
117. Слугинов Н.П. О световых явлениях, наблюдаемых в жидкостях при электролизе// Журнал русского физико-химического общества. 1880. Т. 12. Вып. 1, 2. Физика Ч. 1. С. 193-203.
118. Слугинов Н.П. Электролитическое свечение / С. – Пб.: Типография Демакова, 1884. – 66 с.
119. Колли Р.О. О свечении электродов// Журнал русского физикохимического общества. 1880. Т. 12. Вып. 1, 2. Физика Ч. 1. С. 1-13.
120. Gunterschulze A., Betzb H. Electrolytic Rectifying Action // Z. Pphys. 1932. V. 78. P. 196-210.

121. Гюнтершульце А., Бетц Г. Электролитические конденсаторы / Оборонгиз, 1938–200 с.
122. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию. – М.: Машиностроение, 1988. – 224 с.
123. A. L. Yerokhin, Snisko A. L., Gurevina N.L., Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Journal of Physics D: Applied Physics*/ – 2003. V. 36. – P. 2110–2120.
124. Марков Г. А., Терлеева О.П., Шулепо Е.К. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий. – В кн.: Научные труды МИНХиГП им. И. М. Губкина; вып. 185: Повышение износостойкости деталей газонефтяного оборудования за счет реализации эффекта избирательного переноса и создания износостойких покрытий. / М., – 1985. – С. 54 – 64.
125. C.S. Dunleavy, I.O. Golosnoy, J.A. Curran, T.W. Clyne, Characterization of discharge events during plasma electrolytic oxidation // *Surf. Coat. Technol.* 203 (22), pp. 3410-3419.
126. E.K. Tillous, T. Toll-Duchanoy, E. Bauer-Grosse. Microstructure and 3D microtomographic characterization of porosity of MAO surface layers formed on aluminium and 2214-T6 alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2009. Vol. 203, № 13, pp. 1850-1855.
127. Черненко В. И., Снежко Л. А., Панова И. И. Получение покрытий анодно – искровым электролизом. – Л. Химия, 1991, - 128.
128. Хохлов В. В., Ракоч А. Г., Хла Мо. Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно – керамических покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов. // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. - № 1. – С. 28–33.
129. Ракоч А.Г., Дуб А. В., Бардин. И.В., Ковалев В.Л., Щедрина И. И. , Сеферян А. Г. К вопросу о влиянии комбинированных режимов на предельную толщину микродуговых покрытий // *Коррозия, материалы, защита*. 2009., №11. С. 32–36.

130. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Жаринов П.М., Щедрина И.И., Ковалев В.Л. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – 11. – с. 30-34.
131. N. Saunders and A.P. Miodownik, CALPHAD—Calculation of Phase Diagrams, Pergamon Materials Series, vol. 1, ed. R.W. Cahn (Oxford: Elsevier Science, 1998).
132. A. Murugarajan, P. Raghunayagan. The impact of pressure die casting process parameters on mechanical properties and its defects of A413 aluminium alloy // Metalurgija. 2019. Vol. 58. P. 55–58.
133. Некрасов Б. В. Основы общей химии. М.: «Химия». – 1973. – 656 с.
134. Бардин И.В. Электрические режимы микродугового оксидирования алюминиевого и магниевого сплавов в щелочных электролитах: дис. ... канд. хим. наук : 05.17.03 : защищена 17.12.2009 / Бардин Илья Вячеславович. – М., 2009. – 179 с.
135. Ковалев В. Л. Кинетика и механизмы образования композиционных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03: защищена 15.03.2012 / Ковалев Василий Леонидович. – М., 2012. – 134 с.
136. Монахова Е.П. Влияние стадийности формирования покрытий при плазменно-электролитической обработке сплавов МЛ5 и МА2 на их коррозионную стойкость: дис. ... канд. тех. наук : 2.6.9 : защищена 17.02.2021 / Монахова Евгения Петровна. – М., 2020. – 117 с.
137. Хабибуллина З.В. Механизмы и кинетика роста антикоррозионных покрытий в различных временных интервалах проведения ПЭО пластин из сплава Д16Т: дис. ... канд. тех. наук: 2.6.9 : защищена 27.09.2024 / Хабибуллина Зухра Василевна. – М., 2024. – 127 с.

138. Belov N.A., Gusev A.Y., Eskin D.G. Evaluation of five-component phase diagrams for the analysis of phase composition in Al-Si based alloys // Zeitschrift für Metallkunde. 1998. Vol. 89. No. 9. P. 618–622.
139. T. I. Wu, J. K. Wu. Effect of Sulfate Ions on Corrosion Inhibition of AA 7075 Aluminum Alloy in Sodium Chloride Solutions // Corrosion. 1995. V. 51. I. 3. P. 185–190.
140. A. G. Rakoch, A. A. Lobach, E. P. Monakhova, D. P. Catenda, M. V. Zheleznyi. The influence of dissolved oxygen concentration on the corrosion behavior of AK12M2 alloy in solutions simulating the operating conditions of heating radiators // Results in Engineering. – 2025. V. 26. – p. 105463
141. Godard H., Jepson W., Bothwell M., Kane R. The Corrosion of Light Metals, Wiley, N.Y., 1967, pp. 1-218.
142. Rozenfeld I.L. Corrosion and protection of metals, Moscow: Metallurgiya, 1970. (in Russian). Коррозия и защита металлов (локальные коррозионные процессы) - Розенфельд И. Л. - 1969.
143. ГОСТ 9.912–89. ЕСЗКС. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. М.: Издательство стандартов, 1993.
144. Родионова И. Г., Амежнов А.В., Зайцев А.И., Могутнов Б.М., Бакланова О.Н. Коррозионная стойкость нелигированных и низколегированных сталей в нейтральных водных средах. М.: Metallurgizdat, 2021. – 388 с.
145. Бялобжеский А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И., Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов. /М.: Атомиздат, 1977. 224 с.
146. Костиков В. И., Нечаев Ю.С., Кульга Г.Я., Влияние активаторов, выделяющих фтористых водород, на процесс формирования тугоплавких соединений, // М.: Перспективные материалы. 2000. № 6. С. 70-74.

147. Костиков В. И., Нечаев Ю.С., Кульга Г.Я., Особенности химикотермической обработки тугоплавких металлов и сплавов, //М.: Перспективные материалы. 2001. № 4. С. 85-91.
148. Костиков В. И., Нечаев Ю.С., Кульга Г.Я., Влияние активаторов, выделяющих фтористый водород, на формирование защитных диффузионных покрытий // М.: Доклады Академии Наук. 2001. т. 377. № 1. С. 38-39.
149. Киселев Г. Т. Анодное окисление циркония в водных растворах фторида натрия для образования эмалевидного оксидного покрытия. В кн.: Анодное окисление металлов. Казань: КАИ, 1981. С. 65-68.
150. Кульга Г.Я. Влияние активных добавок на процессы диффузионного насыщения металлов: Дис. канд. тех. наук. / МИСиС-М. 1982.112 с.
151. Матлахов А.Л. Влияние фторидов на процесс окисления металлов под группы титана на воздухе.: Автореф. канд. дис. на соиск. уч. ст. к. т. н. / МИСиС М. 1983. - 24 с.
152. Разыграев В. П., Лебедева М. В. Об ингибировании фтор-ионом коррозии и катодных реакций на нержавеющей стали в азотнокислых средах. // Защита металлов. 1982. т. 18. № 2. С. 227-230.
153. Копелиович Д.Х., Анашкин Р. Д., Ивлев В. И. Ингибирование межкристаллической коррозии стали 12Х18П10Т фторидами в азотнокислых растворах, содержащих другие окислители // Защита металлов. 1978. т. 14. № 4. С. 457.
154. Эпельфельд А. В., Людин В. Б., Дунькин О. Н., Невская О. С. Характер разряда в системе металл-оксид-электролит при микродуговом окислении на переменном токе // Известия АН. Серия Физическая. – 2000. – Т. 64. – № 4. – С. 759–762.
155. Марков Г. А., Белеванцев В. И., Терлеева О. П. Микродуговое окисление // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение, 1992. – № 1. – С. 34.

156. Терлеева О. П., Белеванцев В. И., Марков Г. А., Слонова А. И., Шулепко Е. К. Электрохимический микроплазменный синтез композиционных покрытий на графите // Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 2. – С. 35–39.
157. Магурова Ю. В., Тимошенко А. В. Влияние катодной составляющей на процесс микроплазменного оксидирования сплавов алюминия переменным током // Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – № 4. – С. 414–418.
158. Klein N. A theory of localized breakdown in insulating films // Adv. Phys. – 1972. – V. 21. – P. 605.
159. Пархутик В. П., Бондаренко В. П., Лабунов В.А., Сокол В.А. Исследование состава пористых пленок анодного оксида алюминия в процессе их зарождения и роста // Электрохимия. – 1984. – Т. 20. – С. 530.
160. Терлеева О. П., Белеванцев В. И., Слонова А. И., Богута Д. Л., Руднев И. С. Сравнительный анализ формирования и некоторых характеристик микроплазменных покрытий на алюминиевом и титановом сплавах // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 2. – С. 1–8.
161. Ракоч А. Г., Хохлов В. В., Баутин. В. А., Лебедева Н. А., Магурова Ю. В. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 2. – С.173–184.
162. Слонова А. И., Терлеева О. П. Морфология, структура и фазовый состав микроплазменных покрытий, сформированных на сплаве Al-Cu-Mg // Защита металлов. – 2008. – Т. 44. – № 1. – С. 72–83.
163. Марков Г. А., Татарчук В. В., Миронова М. К. Микродуговое оксидирование алюминия в концентрированной серной кислоте // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – № 7. – Вып. 2. – С. 34–37.

164. Марков Г. А., Терлеева О. П., Шулепо Е. К. Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1983. – № 7. – Вып. 3. – С. 31–34.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акт об использовании результатов диссертационной работы

RIFAR

462635, Российская Федерация, Оренбургская обл., Гайский м.о., г. Гай,
проезд Технологический, здание 18/1, строение 1
Тел: +7 (35362) 45-113, +7 (35362) 45-130, +7 (35362) 91-440
E-mail: info@rifar.ru
www.rifar.ru

АО «РИФАР»

Акт

об использовании результатов диссертационной работы Катенда Даниэля Паулу на тему: «Условия высокой коррозионной стойкости сплава АК12М2, из которого изготавливают радиаторы отопления, в растворах, имитирующих теплоноситель»

Результаты диссертационной работы Катенда Д.П. были использованы при создании технических решений, направленных на предотвращение ускоренной коррозии материалов, из которых изготовлены радиаторы, и повышения их надёжности. Эти решения также были применены на практике для развития сервисной службы компании по исследованию аварийных участков систем отопления.

Особое внимание в работе уделено коррозионному разрушению как ключевому фактору, связанному с концентрацией растворённого кислорода в теплоносителе, превышающей нормируемые показатели п. 4-5 Приложения №9 Приказ Ростехнадзора № 536 от 15.12.2020. В диссертационной работе исследовано влияние концентраций растворённого кислорода на протекание различных видов коррозии сплава АК12М2, из которого изготавливаются радиаторы отопления методом литья под давлением. Установлены критические концентрации растворённого кислорода в теплоносителе при различных его температурах 20-90 °С.

Наиболее опасным является не избирательное растворение алюминия из сплава АК12М2, а язвенная коррозия, приводящая к нарушению герметичности отопительного прибора в результате образования свищей, что характерно для аварийных систем отопления.

Компания АО «Рифар» сотрудничает с ведущим отраслевым институтом в России — НИИ Сантехнического оборудования, который специализируется на разработке санитарно-технического оборудования, систем отопления и вентиляции. Принято решение об использовании части результатов научной работы Катенда Д.П. коллегами.

Диссертационная работа Катенда Д.П., несомненно, имеет большое практическое значение для развития производства современных алюминиевых радиаторов.



Директор московского представительства АО «РИФАР»

Солодченко Александр Игоревич
16.06.25

Солодченко Александр Игоревич