

SCOPE OF PAPER IN ENGLISH

PACS numbers: 43.35.+d, 61.72.Ff, 81.40.Cd, 81.40.-z, 81.65.-b, 81.65.Kn

Покращення механічних та антикорозійних властивостей поверхні ступу АМг6 електроіскровим легуванням Ті та високочастотним ударним обробленням

В. В. Могилко*, А. П. Бурмак*, С. М. Волошко*,
С. І. Сидоренко*, Б. М. Мордюк**

**Національний технічний університет України*
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна

***Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,*
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна

Проаналізовано мікроструктуру, зміцнення та корозійні властивості поверхневих шарів алюмінієвого ступу АМг6, модифікованих ультразвуковим ударним обробленням (УЗУО) та комбінованим обробленням, що поєднувало електроіскрове легування (ЕІЛ) Титаном і УЗУО. Рентгеноструктурним фазовим аналізом і трансмісійною електронною мікроскопією показано, що комбіноване оброблення (ЕІЛ + УЗУО) веде до подвійного зростання мікротвердості в порівнянні з УЗУО за рахунок формування твердого розчину $TiAl$ та інтерметалідних фаз Ti_xAl_y , а також незначної кількості оксидів, які підсилюють дислокаційне та зереннограничне зміцнення. ЕІЛ + УЗУО веде до найвищої корозійної стійкості ступу АМг6 у водному розчині 3,5% NaCl, що проявляється у підвищенні значень потенціалу корозії на 40–70 мВ порівняно із зразком після УЗУО, що обумовлено сформованим струк-

Corresponding author: Bohdan Mykolayovych Mordyuk
E-mail: bmordyuk@gmail.com

**National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',*
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine

***G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,*
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine

Citation: V. V. Mohylko, A. P. Burmak, S. M. Voloshko, S. I. Sidorenko, and B. N. Mordyuk, Enhancement of Mechanical and Anticorrosion Properties of Al–6Mg Alloy Surface Using Electric Discharge Alloying by Ti and High-Frequency Impact Treatment, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 0223–0240 (2022) (in Ukrainian). DOI: [10.15407/mfint.44.02.0223](https://doi.org/10.15407/mfint.44.02.0223)

турно-фазовим станом модифікованої поверхні.

Ключові слова: ультразвукова ударна обробка, електроіскрове легування, мікроструктура, мікротвердість, корозія.

The microstructure, hardening and corrosion properties of the surface layers of aluminium alloy AMg6, modified by ultrasonic impact treatment (UIT) and by complex treatment, which combined electric discharge surface alloying (EDSA) with titanium and UIT, are analyzed. X-ray diffraction phase analysis and transmission electron microscopy showed that the combined treatment (EIL + UIT) leads to a double increase in microhardness compared to UIT due to the formation of a TiAl solid solution and Ti_xAl_y intermetallic phases, as well as some quantity of oxides. The EDSA + UIT process leads to the highest corrosion resistance of AMg6 alloy in aqueous solution of 3.5% NaCl, which is manifested itself in an increase in the corrosion potential by 40–70 mV as compared to that registered for the sample after UIT, due to the formed structural-phase state of the modified surface.

Key words: ultrasonic impact treatment, electric discharge surface alloying, microstructure, microhardness, corrosion.

(Отримано 30 вересня 2021 р.; остаточн. варіант — 13 жовтня 2021 р.)

1. ВСТУП

Інтерес до вивчення методів зміцнення поверхні стопів та металів є досить високим упродовж тривалого часу. Адже саме модифікація поверхневих шарів дозволяє підвищити цілу низку властивостей конструкційних металевих матеріалів, пов'язаних із станом поверхні, таких як опір зношуванню, корозії та втомі, а також усунути такі недоліки як, наприклад, низька жаростійкість титанових чи алюмінієвих стопів. Серед досить великої кількості способів вирішення вищезгаданої проблеми, для прикладу, існують різноманітні термоіндуковані [1], механоіндуковані [2], дифузійні способи [3, 4]. Зокрема, вищезгадані методи, а також їхня комбінація можуть бути застосовані для синтезу суцільних легованих шарів або композитних покриттів, що дозволяє суттєво підвищити поверхневі властивості різних стопів, зокрема і на основі алюмінію, залежно від необхідних задач.

У низці робіт показано, що порівняно з титаном чи алюмінієм сполуки системи Ti–Al мають значно вищі механічні властивості, опір зношуванню та корозії [5–7]. Тому доволі перспективним є формування на поверхні металів і стопів захисних покриттів цієї системи.

Наприклад, у роботі [8] методом механічного легування (МЛ) за допомогою багаторазового ударного навантаження поверхні титанового стопу сталевими кульками було нанесено покриття Al та

Ti + Al. Автори стверджують, що впродовж процесу МЛ тривалістю 2 години можна одержати покриття Al та Ti + Al товщиною 50 мкм та 200 мкм відповідно. Одержані покриття мали високу щільність та на них не було пор. Подальший відпал за температур 600–1100°C сприяв активації дифузійних процесів і фазових перетворень, і як наслідок, утворенню інтерметалідних фаз на поверхні стопу.

У роботі [9] композитні інтерметалідні покриття Ni₃Al та Ti₃Al одержували на поверхні сталі AISI1010 методом одноступеневого стискання із подальшим електрично активованим спіканням. Автори стверджують, що у процесі такої обробки утворюється покриття, що містить фази Ni₃Al, NiO, NiAl₂O₄, Ti₃Al, TiAl та Ti. Встановлено, що дане композитне покриття має підвищену мікротвердість та задовільну адгезію із матричним стопом.

За допомогою зварювання нестопким електродом [10] проведено синтез інтерметалідних порошкових покриттів на основі Ti та Al на поверхні титанових стопів. За допомогою даного методу вдалося одержати покриття Ti₃Al та TiAl із високою щільністю, без пор, порожнин та тріщин. Дані покриття характеризувалися підвищеною мікротвердістю та зносостійкістю, що у 3–4 рази перевищувала зносостійкість матричного стопу.

У роботі [11] досліджено можливість армування алюмінієвих стопів інтерметалідними частинками TiAl за допомогою інтенсивної пластичної деформації рівноканальним пресуванням. Встановлено, що інтенсивні деформаційні процеси дозволяють досягти однорідного розподілу армувальних частинок та їхньої хорошої адгезії із металом-матрицею. Даний метод суттєво підвищує межу плинності композитних матеріалів у процесі підвищення числа проходів обробки (до 75%), що пов'язано із додатковим зміцненням за рахунок взаємодії між армувальними частинками та дислокаціями.

З огляду на існуючі методи модифікації поверхні, одним із найефективніших та перспективніших методів інтенсивної пластичної деформації поверхні є ультразвукове ударне оброблення (УЗУО), що ефективно зміцнює поверхневі шари алюмінієвих стопів [4]. Даний метод дозволяє модифікувати структуру внаслідок подрібнення зерен до нанорозмірного стану, змінювати дислокаційну структуру та позитивно впливати на комплекс фізико-хімічних, механічних та інших властивостей поверхні, наприклад, мікротвердість та зносостійкість [12, 13]. Для прикладу, у роботі [14] УЗУО використано із метою модифікації поверхневих шарів алюмінію дрібнодисперсними частинками порошоків квазікристалу AlCuFe та титану. Виявлено, що у результаті такого оброблення формуються відносно рівномірні композитні шари із підвищеними фізико-механічними характеристиками, а саме, мікротвердістю та демпфувальними властивостями. Водночас, внаслідок армування порошком Ti утворюється синтезоване композитне покриття із прошар-

ком Ti_3Al та високою адгезією.

Проте і даний спосіб має низку обмежень, пов'язаних із низькою можливістю деформаційного зміцнення деяких стопів.

Досить широко вживаним методом модифікації поверхні є електроіскрове легування (ЕІЛ) [15–17]. Даний спосіб відкриває ряд можливостей, які дозволяють одержувати матеріали із суттєво покращеними властивостями поверхневих шарів, а супутні процеси термічно-дифузійного фазоутворення, поліморфних перетворень, структурних змін тощо, дозволяють моделювати та контролювати ці набуті властивості залежно від поставлених задач. Однак, значними недоліками даного методу є досить висока складність контролю процесу легування та нерівномірність одержаних модифікованих шарів чи покриттів, які характеризуються високою шорсткістю та пористістю [18]. Вказані недоліки можуть бути усунуті або суттєво зменшені фінішним обробленням, наприклад, деформаційним [18, 19].

Метою даної роботи є аналіз мікроструктури, фазового стану, мікротвердості та корозійних властивостей поверхневого шару алюмінієвого стопу АМг6 після комбінованого його оброблення електроіскровим легуванням Титаном і високочастотною ударною деформацією за допомогою УЗУО.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Об'єктом дослідження є конструкційний алюмінієвий стоп АМг6, хемічний склад якого наведено у табл. 1. Зразки циліндричної форми (діаметром 18 мм та висотою 10 мм) виготовлено шляхом різання прута перпендикулярно до напрямку вальцювання. Після чого проведено відпал за температури $320^{\circ}C$ та витримку за температури $250^{\circ}C$ впродовж години із подальшим охолодженням до кімнатної температури разом з піччю для зняття внутрішніх напружень. ЕІЛ дослідних зразків проводили на приладі «Елітрон 22А» [15, 16] на відкритому повітрі із питомою тривалістю обробки $1 \text{ хв}/\text{см}^2$ із тривалістю, енергією та частотою проходження електричних імпульсів — 200 мкс, 1 Дж і 50 ± 3 Гц відповідно.

За легувальний елемент обрано Ti , оскільки у процесі ЕІЛ можуть формуватися інтерметаліди із Al та оксидні фази типу TiO_2 ,

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад алюмінієвого стопу АМг6, % ваг.

TABLE 1. Chemical composition of Al–6Mg (5056) alloy.

Mg	Mn	Fe	Si	Cu	Zn	Ti	Al
5,8–6,3	0,6	0,4	0,4	0,1	0,2	0,1	Решта

що повинно сприяти підвищенню комплексу фізико-механічних властивостей. Використовували титановий анод у формі дроту діаметром 0,5–1 мм. Обраний режим ЕІЛ обробки забезпечував формування легovanого шару товщиною в межах 25–50 мкм. Шорсткість поверхні вимірювали за допомогою профілографа П-210. Безпосередньо після ЕІЛ вона становила 5–10 мкм.

Ультразвукову ударну обробку проводили на установці УЗГ-300 із використанням семибойкової ударної голівки. Детальному опису цієї методики присвячено роботи [12, 13]. Режими УЗУО підбирали таким чином, щоб досягти максимальної мікротвердості та мінімальної шорсткості досліджуваної поверхні [19] відповідно, амплітуда A становила 15 мкм, а час обробки τ — 30 с.

Визначення мікротвердості поверхневих шарів проводили за допомогою приладу ПМТ-3 за методикою Вікерса із навантаженням 100 г, а зміну мікротвердості за глибиною модифікованого шару аналізували за навантаження 20 г.

Вибір величини навантаження обумовлювався тим фактором, щоб внесок до величини мікротвердості забезпечити виключно новоутвореним модифікованим шаром. Ступінь зміцнення k_{hard} поверхневих шарів після УЗУО та комбінованої обробки УЗУО + ЕІЛ розраховували, зважаючи на співвідношення середнього значення мікротвердості H_{μ}^{sl} зміцненого шару до мікротвердості вихідного стопу АМг6 H_{μ}^{in} за формулою [19]:

$$k_{hard} = H_{\mu}^{sl} / H_{\mu}^{in}. \quad (1)$$

Інтенсивність зміцнення поверхневих шарів стопу розраховано за формулою [19]:

$$I_{hard} = (H_{\mu}^{sl} - H_{\mu}^{in}) / h_{sl}. \quad (2)$$

Експериментально доведено, що для різних металів та стопів спостерігається утворення зон інтенсивного зменшення розмірів структурних елементів із формуванням ультрадисперсних або нанорозмірних зерених структур внаслідок УЗУО (середня товщина таких зон — 50 мкм) [13]. Тому для оцінки інтенсивності зміцнення I_{hard} використано значення товщини шару h_{sl} — 50 мкм.

За допомогою сканувального електронного мікроскопа TESCAN Mira 3 LMU із енергодисперсійним мікроаналізатором OXFORD X-MAX проведено дослідження мікроструктури та хемічного складу поверхні та поперечного перерізу зразків. Режимми зйомки: прискорювальна напруга 30 кВ, збільшення до 10^4 разів. Мікроскопічну структуру досліджували за методикою тонких фольг із допомогою трансмісійного електронного мікроскопа JEM-100 CX-II (прискорювальна напруга — 200 кВ). Фольги одержували механічним

шліфуванням зразків (із протилежного до обробленої поверхні боку) до товщини ~ 30 мкм із подальшим потоншенням зразків за допомогою методу одностороннього електролітичного полірування у середовищі універсального електроліту.

Рентгенівський фазовий аналіз проведено за допомогою дифрактометра Rigaku Ultima IV за умов мідного випромінювання ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$) з інтервалом кутів зйомки $2\theta = 20\text{--}120^\circ$, кроком — $0,04^\circ$ та часом витримки у кожній точці 2 с. Загальна тривалість зйомки одного зразка становила 90 хв. Дослідження проводили за різних геометрій Брегга–Брентано та «ковзного променю» із кутом падіння рентгенівського променю 3° задля детального вивчення поверхневих ефектів, котрі виникають внаслідок обробки.

Дослідження корозійних властивостей алюмінієвого стопу АМг6 після електроіскрового легування та ультразвукової ударної обробки проведено у 3,5% водному розчині NaCl за двома схемами: вимірювання потенціалу відкритої комірки залежно від часу та вимірювання струму поляризації та від прикладеного потенціалу за стандартною триелектродною схемою із використанням каломельного та платинового електродів [12, 17–19].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Модифікація поверхні стопу АМг6 шляхом застосування комбінації ЕІЛ_{Ti} та УЗУО сприяє значному підвищенню мікротвердості поверхні матричного стопу (рис. 1). Встановлено, що модифікація поверхневих шарів титановим електродом підвищує поверхневу мікротвердість приблизно у 3,5 рази. Для порівняння зразок, який піддавався виключно УЗУО (рис. 1, залежність 1), характеризується зростанням мікротвердості поверхневого шару від 70 до 80% (з 840 МПа до 1420–1530 МПа), тобто у декілька разів менше порівняно зі зразком після комбінованої обробки (рис. 1, залежність 2).

У таблиці 2 наведено ступінь зміцнення k_{hard} поверхневих шарів та інтенсивність зміцнення I_{hard} стопу АМг6 після ультразвукової та комплексної обробки ЕІЛ_{Ti} + УЗУО.

Значення k_{hard} та I_{hard} зростають внаслідок застосування методу УЗУО. Але попереднє електроіскрове легування сприяє більш інтенсивному зміцненню у процесі пластичної деформації під дією високочастотного ударного навантаження, спричиненого УЗУО. УЗУО сприяє більш значному підвищенню параметрів k_{hard} та I_{hard} (більш, ніж удвічі).

Даний ефект можна пояснити тим, що впродовж УЗУО відбувається зміцнення поверхневих шарів стопу АМг6 за рахунок низки факторів: збільшення густини дислокацій, появи субзеренної структури, що веде до збільшення кількості субмеж і подрібнення зерен внаслідок поступового зростання їхньої розорієнтації, певну роль

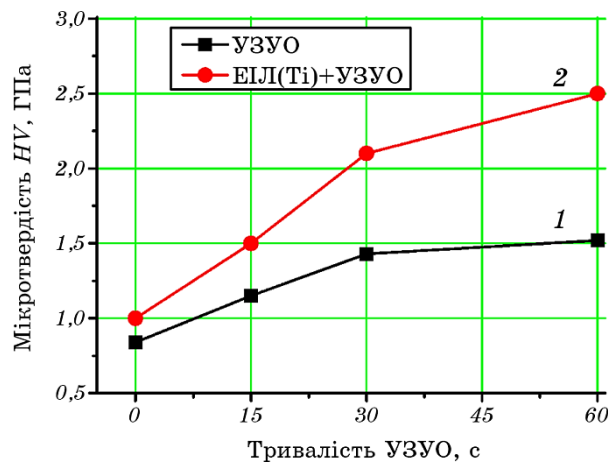


Рис. 1. Залежність мікротвердості від часу УЗУО вихідного зразка (1) і зразка після ЕІЛ(Ті) (2).

Fig. 1. Dependences of the surface microhardness of Al–6Mg alloy on the duration of UIT (1) an initial sample and after electric discharge alloying pre-treatment (2).

може відігравати і утворення інтерметалідних фаз алюмінію та магнію [19–21].

Зростання мікротвердості (та відповідно ступеню й інтенсивності зміцнення) після комбінованого оброблення ЕІЛ_{Ті} + УЗУО напевно обумовлене формуванням твердого розчину титану в алюмінії та можливим формуванням інтерметалідних фаз системи алюміній–титан [5–8]. Частинки цих фаз, перебуваючи на межах зерен/ субзерен, сприяють їхній фіксації та пришвидшеному зростанню їхньої розорієнтації. Крім того, нанорозмірні інтерметалідні частинки викликають додаткове зміцнення за механізмом Орована [20–23]. Цей висновок підтверджується даними ТЕМ (рис. 2). Аналіз ТЕМ-зображень мікроструктури та електронної дифракції стопу АМг6 після УЗУО (рис. 2, а) та після комбінованої обробки ЕІЛ_{Ті} + УЗУО

ТАБЛИЦЯ 2. Властивості стопу АМг6 після різних видів обробки.

TABLE 2. Properties of Al–6Mg (5056) alloy after different treatments.

Матеріал (обробка)	Мікротвердість HV, ГПа	Ступінь зміцнення k_{hard}	Інтенсивність зміцнення I_{hard} , МПа/мкм
АМг6 (вихідний)	0,84	1	0
АМг6 (УЗУО впродовж 30 с)	1,43	1,70	11,8
АМг6 (ЕІЛ _{Ті} + УЗУО 30 с)	2,05	2,44	24,2

(рис. 2, б) свідчить, що комбінована обробка обумовлює утворення великої кількості додаткових рефлексів, які ймовірно належать інтерметалідним фазам (системи алюміній–титан) та оксидам. Також можна відзначити значний ступінь подрібнення субзерен/зерен у поверхневих шарах.

Можна стверджувати, що УЗУО поверхні ступу АМг6 сприяє утворенню фрагментованої мікроструктури з високою середньою густиною дислокацій у фрагментах. Утворену структуру можна охарактеризувати як бімодальну, до складу якої входить суміш порівняно великих субзерен та ультрадисперсних зерен, що характеризуються зниженою густиною дефектів.

Даний ефект пояснюється процесами інтенсивної пластичної деформації та супутнього деформаційного нагрівання у процесі багаторазової ударної дії. Це дозволяє одержати матеріал із достатньо високим значенням міцності та задовільною пластичністю.

РЕМ-зображення поперечного перерізу дослідженого зразка ступу АМг6, леґованого Ті методом ЕІЛ, та концентраційний розподіл елементів за глибиною представлено на рис. 3. Детальний розподіл елементів можна спостерігати за допомогою реєстрації зображень у вторинних електронах (рис. 4).

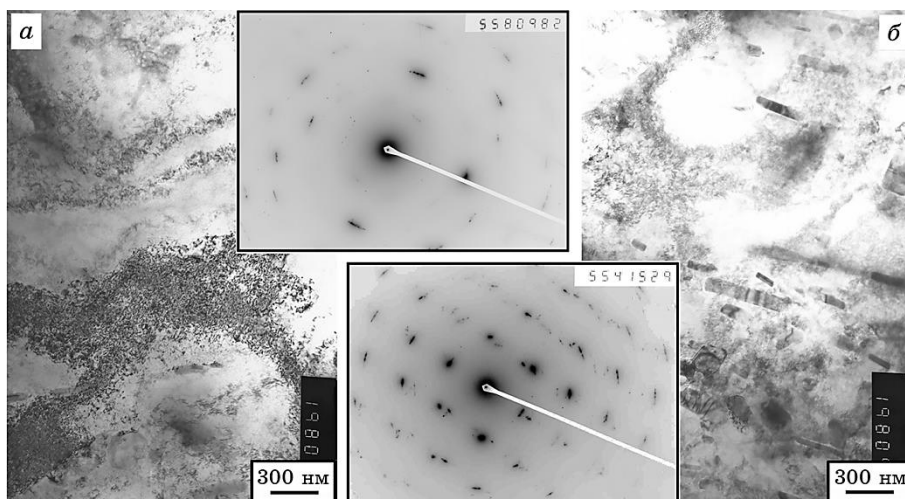


Рис. 2. Світлопольні ТЕМ-зображення та картини електронної дифракції мікроструктури поверхневого шару алюмінієвого ступу: *a* — АМг6 після УЗУО, *б* — АМг6 після ЕІЛ_{Ті}+УЗУО.

Fig. 2. Bright-field TEM-images and SAED patterns of the surface layer microstructure of the aluminium alloy: *a*—Al-6Mg after UIT, *б*—Al-6Mg after EDSA_{Ti} + UIT.

У приповерхневих шарах спостерігаються тріщини, напевно утворені під час приготування поперечного перерізу через їхню підвищену твердість після комбінованої модифікації $EIL_{Ti} + УЗУО$.

Ці дані свідчать, що в результаті легування титаном з подальшою $УЗУО$ формується шар із значним вмістом Титану та Оксигену товщиною близько 10–12 мкм. Водночас, глибина проникнення кисню становить ~ 30 мкм, що пояснюється інтенсивним окисненням титанового електроду під час EIL (внаслідок низької жаростійкості

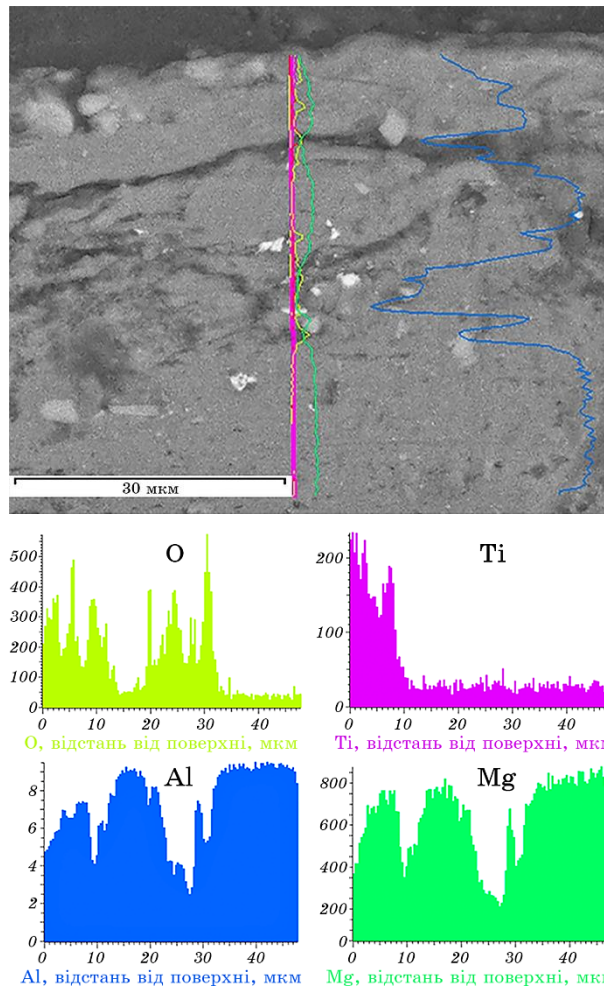


Рис. 3. РЕМ-зображення поперечного перерізу зразка стопу АМг6 після $EIL_{Ti} + УЗУО$ та концентраційний розподіл компонентів.

Fig. 3. SEM-image of the cross section of the Al–6Mg (5056) alloy and concentration distribution of components after $EDSA_{Ti} + UIT$.

даного матеріалу) і, меншою мірою, за наступної УЗУО, завдяки дифузійним процесам та нагріванню зразка, які супроводжують таку інтенсивну обробку. Тобто, у поверхневих шарах даного матеріалу можуть формуватися оксидні плівки Ti та Al. Аналіз енергодисперсійних даних також свідчить, що незначна кількість Ti спостерігається й у більш глибоких шарах, що може бути пов'язано із формуванням поодиноких інтерметалідних включень, а також наявністю незначної кількості Ti у вихідному стопі. Можливість утворення інтерметалідних включень пояснюється перебігом процесів масоперенесення, а саме дифузіїю матеріалу електроду у поверхневий шар матричного матеріалу, а супутній термічний вплив може інтенсифікувати цей процес. Тобто, за рахунок різкої зміни температури та локального обтоплення легувального матеріалу та алюмінієвого стопу у приповерхневому шарі можуть формуватися інтерметалідні фази.

Однак, перевірка цієї гіпотези за допомогою рентгенівського фазового аналізу поверхневих шарів засвідчила, що утворення таких інтерметалідних фаз у великій кількості є малоімовірним (рис. 5, 6). Проведена оцінка інтегральних інтенсивностей рефлексів окремих фаз для зразка із шаром Ti засвідчує значну ступінь окиснення поверхневих шарів та формування включень оксидних фаз $MgTiO_3$, Al_2O_3 , Ti_3O_5 , які зміцнюють композитне покриття.

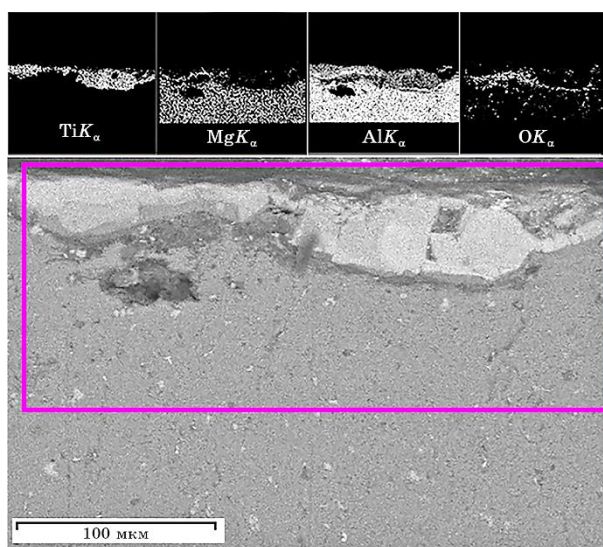


Рис. 4. РЕМ-зображення поперечного перерізу зразка стопу АМг6 після $EI_{L_{Ti}} + УЗУО$ та мапи розподілу елементів.

Fig. 4. SEM-image of the cross section of the Al-6Mg (5056) alloy and concentration distribution of components after $EDSA_{Ti} + UIT$.

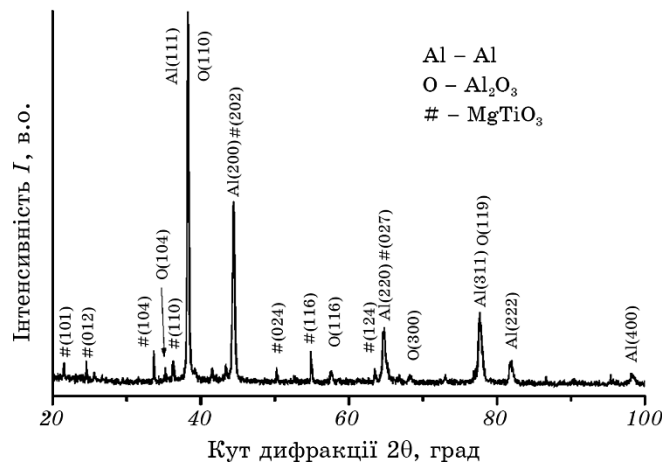


Рис. 5. Дифрактограма ступу АМг6 після EDSA_{Ti} + УЗУО.

Fig. 5. The diffraction pattern of the Al-6Mg alloy after EDSA_{Ti} +UIT.

Натомість, рентгенофазовий аналіз за геометрією ковзного променя підтверджує формування інтерметалідної фази TiAl_2 (рис. 6) у поверхневих шарах матеріалу під час деформаційного розігрівання та підвищення концентрації вакансій у процесі УЗУО. Ця фаза є одним із продуктів розпаду високотемпературної ζ -фази ($\text{Ti}_5\text{Al}_{11}$). Водночас велика кількість фази TiAl_2 може перетворюватися на сполуку $\text{Ti}_9\text{Al}_{23}$, про що свідчить розширення відповідних рефлек-

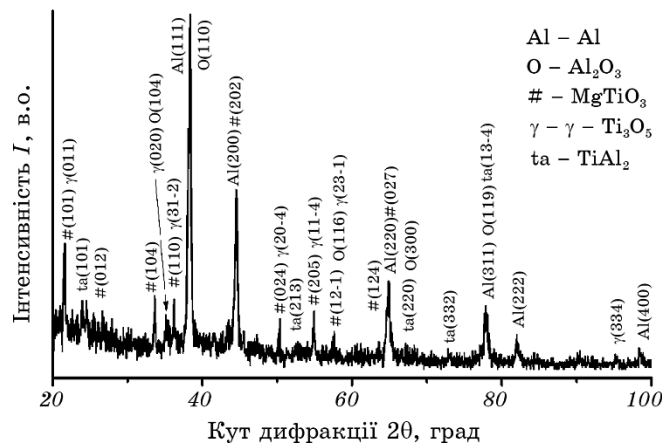


Рис. 6. Дифрактограма ступу АМг6 після EDSA_{Ti} + УЗУО за геометрією ковзного променя.

Fig. 6. GIXRD pattern of the Al-6Mg alloy after EDSA_{Ti} + UIT.

сів на дифрактограмі. Ймовірність такого розвитку подій підтверджено даними роботи [24], де зазначено, що у інтерметалідних порошкових композиціях Ti–Al у процесі холодної деформації можуть відбуватися процеси оберненого фазового перетворення, наприклад, $Ti_3Al \rightarrow TiAl$, внаслідок високоінтенсивних деформаційних процесів.

Для порівняння, виділення включень Al_3Mg_2 у стопі АМг6 менш ймовірне, оскільки більшою стабільністю характеризуються виділення $TiAl_2$ та Ti_9Al_{23} .

Отже, за даними рентгенофазового аналізу перебіг фазових перетворень у процесі EIL_{Ti} + УЗУО обробки сприяє утворенню великої кількості оксидних включень та незначної кількості дисперсних інтерметалідних частинок зміцнювальних фаз у приповерхневих шарах, що обумовлює синтез міцного композитного шару на поверхні алюмінієвого стопу.

Виявлені особливості мікроструктури та фазового складу модифікованих приповерхневих шарів зразків стопу АМг6 відображаються на його корозійних властивостях. Для оцінки корозійних властивостей після різних режимів обробки реєстрували криві зміни потенціалу відкритої комірки від часу витримки в електроліті (рис. 7) та криві поляризації (рис. 8) для зразків стопу АМг6 після термічної обробки, після УЗУО, а також комбінації EIL_{Ti} та УЗУО.

Аналіз одержаних результатів свідчить про підвищення рівня корозійних властивостей поверхні стопу АМг6 після УЗУО порів-

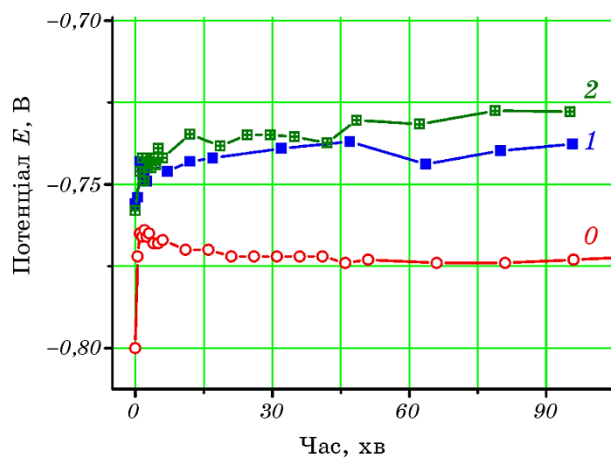


Рис. 7. Залежності потенціалу корозії відкритої комірки від часу витримки у розчині електроліту зразків стопу АМг6 після термічної обробки (0), після УЗУО (1) та комбінованої EIL_{Ti} + УЗУО (2).

Fig. 7. Dependences of the corrosion potential of the Al–6Mg alloy on the duration of corrosion test (0) an initial sample, after UIT (1) and EIL_{Ti} + UIT (2).

няно із відпаленим та необробленим зразком (рис. 7). Наведені залежності потенціалу відкритої комірки від часу перебування досліджуваної поверхні у розчині підтверджують стабільність значень потенціалів протягом довготривалої витримки та відповідно задовільну часову стабільність одержаного легованого шару.

Підвищення опору корозії також проявляється у зсуві потенціалу корозії в область менш негативних потенціалів та у зменшенні густини струму корозії (рис. 8). Комбінований вплив ЕІЛ_{Ti} + УЗУО (рис. 8, крива 2) ще більш суттєвим чином покращує ці характеристики порівняно із впливом виключно УЗУО (рис. 8, крива 1). Комбінована обробка обумовлює підвищення значень E_c на ~40–70 мВ порівняно із УЗУО (табл. 3). Можна також відзначити, що на відміну від вихідного та обробленого УЗУО зразків, для яких за перегинами на поляризаційних кривих доволі чітко визначаються потенціали пітінга ($E_{\text{піт}}$ відповідно складають –695 мВ (SCE) та –605 мВ (SCE)), після легування поверхні визначити потенціали пітінга стає досить важко.

Відомий факт, що матеріали із менш негативним потенціалом корозії, зазвичай, менш схильні до корозійного руйнування, і навпаки, з більш негативним потенціалом корозії характеризуються нижчою корозійною стійкістю [12, 17, 19, 26, 27]. З іншого боку, густина струму корозії характеризує величину деградації матеріалу під час корозійного впливу, тобто менший струм корозії відповідає за підвищену корозійну стійкість. Величини густини корозійного

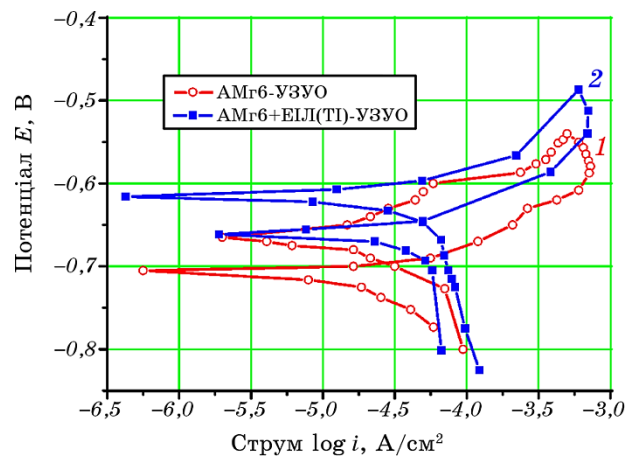


Рис. 8. Залежності потенціалу корозії від густини струму корозії під час циклічних корозійних випробувань стопу АМг6 після УЗУО (1) та комбінованої ЕІЛ_{Ti} + УЗУО (2).

Fig. 8. Polarization curves of the Al–6Mg alloy after UIT (1) and after EDSA_{Ti} + UIT (2).

ТАБЛИЦЯ 3. Електрохімічні характеристики твердих розчинів і фаз, наявних у стопах АМг6 (E_c — потенціал корозії).

TABLE 3. Electrochemical characteristics of solid solutions and phases in Al-6Mg alloy (E_c —corrosion potential).

Матеріал та оброблення	E_c , мВ (<i>vs</i> SCE)	Посилання
АМг6	-775	Дана робота
АМг6 + УЗУО	-745	
АМг6 + ЕІЛ _{Ті}	-730	
АМг6 + ЕІЛ _{Ті} + УЗУО	-655	
γ -TiAl	-497...-595	[25]
γ -TiAl	-600	[7]
TiAl ₃	-700	[7]
Ti ₃ Al	-460	[7]

струму для зразків після УЗУО та ЕІЛ_{Ті} + УЗУО є суттєво меншими порівняно із даними для вихідного стопу.

Також цікавим фактом є явища пітінга, що, як було вказано вище, можна ідентифікувати за перегинами на кривій поляризації. Ці перегини характеризують зміну швидкості та зростання/зменшення струму корозії за заданої зміни потенціалу внаслідок підвищення швидкості корозії у певних місцях поверхні ($I_{\text{пт}}$), а також власне величину потенціалу пітінга $E_{\text{пт}}$ (рис. 8). Це явище пов'язане із формуванням точкових корозійних ямок (pits) на обробленій поверхні досліджуваного зразка, що кородує.

Значення $E_{\text{пт}}$, $I_{\text{пт}}$ зростають після УЗУО порівняно із вихідним зразком. Після комбінованої обробки зафіксувати потенціал пітінга виявилось досить складно. Зростання $I_{\text{пт}}$ може свідчити про інтенсифікацію корозійних ефектів на поверхневих дефектах матеріалу, що може бути пов'язано із високою шорсткістю поверхні, утворенням великої кількості дислокаційних скупчень внаслідок деформаційного впливу, а також внеском від меж зерен та субзерен. З іншого боку, легування поверхні зразка Ті сприяє утворенню великої кількості оксидних включень та невеликої кількості інтерметалідів Ti_xAl_y [27, 28], що підвищує корозійну стійкість.

Серед факторів, які можуть послабити або посилити корозію, слід розглянути наступні [17, 27, 29]. Передусім, це наявність різних хемічних елементів на модифікованій поверхні. Сегрегація атомів Ті на поверхні стопу може сприяти утворенню гальванічних мікроелементів разом із Al. Проте, відомо, що електропотенціали Al (-1,66 В) та Ті (-1,63 В) подібні, тому для цього випадку гальванічних пар, які були б центрами кородування, утворюватись не повинно.

Не менш важливим фактором є можливе пошкодження оксидної плівки та утворення пор у поверхневих шарах стопу. Порушення

суцільності оксидної плівки призводить до утворення гальванічних мікроелементів, у яких частини пошкодженої плівки слугуватимуть катодами, а відкрита металева поверхня відіграватиме роль анода та відповідно піддаватися корозійному руйнуванню.

Таку саму роль можуть відігравати включення іншої фази, які відрізняються за електрохімічними властивостями від матричного металу. Ці включення та виділення є катодами [26, 29], а метал-матриця діє як анод, тому буде розчинятись активніше.

Деформаційний вплив внаслідок УЗУО також суттєво позначається на корозійних властивостях металевого матеріалу. Дві металеві області з різним ступенем деформації утворюють гальванічну комірку ще одного типу, де у ролі аноду буде більш інтенсивно деформована зона.

Формування ультрадисперсної структури із високим об'ємним вмістом меж зерен, що утворені внаслідок інтенсивної пластичної деформації, позитивно впливає на корозійну стійкість поверхневих шарів. Це пов'язано із тим, що ультрадисперсні зеренні структури схильні до утворення нових плівок пасивації, котрі характеризуються високою корозійною стійкістю [12, 17, 27, 29].

4. ВИСНОВКИ

Проаналізовано мікроструктуру, фазовий стан, хімічний склад, мікротвердість та корозійні властивості поверхневого шару алюмінієвого стопу АМг6 після комбінованого його оброблення електроіскровим легуванням Титаном і високочастотною ударною деформацією за допомогою УЗУО.

1. Доведено перевагу комбінованого оброблення порівняно із УЗУО, яка полягає у вдвічі більшому зміцненні поверхневого шару за рахунок формування твердого розчину $TiAl$, інтерметалідних фаз Ti_xAl_y та незначної кількості оксидів, які підсилюють дислокаційне та зереннограничне зміцнення.

2. Також комбіноване оброблення дозволяє додатково покращити корозійну стійкість поверхневого шару стопу АМг6 у водному розчині 3,5% NaCl, що проявляється у стабілізації залежності потенціалу відкритої комірки від часу та підвищенні значень потенціалу корозії E_c на ~40–70 мВ порівняно із зразком після УЗУО.

3. Виявлено позитивні ефекти, пов'язані із сформованим структурно-фазовим станом модифікованої поверхні. До того ж УЗУО поверхні зразків сприяє утворенню бімодальної структури, яка характерна для алюмінієвих стопів і складається з порівняно великих субзерен та ультрадисперсних зерен, що забезпечує достатньо високі значення міцності та задовільну пластичність.

ПОДЯКА

Роботу виконано в рамках держбюджетної теми Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» № 2509 (0121U109752) «Структурно-фазові механізми керування комплексом поверхневих властивостей конструкторських і функціональних стопів комбінованими тепловими, йонними та деформаційними впливами».

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. G. Efremenko, K. Shimizu, T. V. Pastukhova, Yu. G. Chabak, K. Kusumoto, and A. V. Efremenko, *J. Friction Wear*, **38** (1): 58 (2017).
2. I. G. Papantoniou, A. P. Markopoulos, and D. E. Manolacos, *Materials*, **13**: 1278 (2020).
3. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Sur. Sci.*, **392**: 356 (2017).
4. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 9: 1269 (2015).
5. S.-W. Kim, J. K. Hong, Y.-S. Na, J.-T. Yeom, and S. Eon Kim, *Mater. Des.*, **54**: 814 (2014).
6. W. J. Zhang, B. V. Reddy, and S. C. Deevi, *Scr. Mat.*, **45**: 645 (2001).
7. V. A. Lavrenko, A. D. Panasyuk, and S. A. Firstov, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **42**, Nos. 5–6: 291 (2003).
8. S. Romankov, W. Sha, S. D. Kaloshkin, and K. Kaevitser, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 3235 (2006).
9. N. Ergin, G. Yoruk, and O. Ozdemir, *Acta Phys. Polonica A*, **123**: 245 (2013).
10. S. Mridha, H. S. Ong, L. S. Poh, and P. Cheang, *J. Mater. Process. Technol.*, **113**: 516 (2001).
11. M. A. Muñoz-Morris, N. Calderyn, I. Gutierrez-Urrutia, and D.G. Morris, *Mater. Sci. Eng. A*, **425**: 131 (2006).
12. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
13. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vib.*, **308**: 855 (2007).
14. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, T. V. Golub, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 1590 (2010).
15. В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, С. А. Бобырь, В. М. Миронов, Д. В. Миронов, *Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах* (Київ: Наукова думка: 2014).
16. Н. М. Чигринова, А. А. Кулешов, В. В. Нелаев, *Электронная обработка материалов*, № 2: 27 (2010).
17. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**, No. 1: 1 (2020).
18. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, K. E. Grinkevych, N. A. Piskun, and T. V. Porova, *Surf. Coat. Technol.*, **309**: 969 (2017).
19. Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, Д. С. Малахов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 7: 997 (2020).
20. E. L. Huskins, B. Cao, and K. T. Ramesh, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**: 1292 (2010).

21. B. N. Mordyuk, V. V. Silbershmidt, G. I. Prokopenko, Yu. V. Nesterenko, and M. O. Iefimov, *Mater. Characterizations*, **61**: 1126 (2010).
22. Z. Zhang and D. L. Chen, *Scr. Mater.*, **54**: 1321 (2006).
23. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
24. P. Sahu, *Intermetallics*, **14**: 180 (2006).
25. A. H. Seikh, A. Mohammad, El-Sayed M. Sherif, and A. Al-Ahmari, *Metals*, **5**: 2289 (2015).
26. N. Birbilis and R. G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, Iss. 4: B140 (2005).
27. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**, No. 4: 324 (2018).
28. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016).
29. N. I. Khripta, O. P. Karasevska, and B. N. Mordyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**, No. 11: 5446 (2017).

REFERENCES

1. V. G. Efremenko, K. Shimizu, T. V. Pastukhova, Yu. G. Chabak, K. Kusumoto, and A. V. Efremenko, *J. Friction Wear*, **38** (1): 58 (2017).
2. I. G. Papantoniou, A. P. Markopoulos, and D. E. Manolacos, *Materials*, **13**: 1278 (2020).
3. N. S. Mashovets, I. M. Pastukh, and S. M. Voloshko, *Appl. Sur. Sci.*, **392**: 356 (2017).
4. M. O. Vasylyev, B. M. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 9: 1269 (2015).
5. S.-W. Kim, J. K. Hong, Y.-S. Na, J.-T. Yeom, and S. Eon Kim, *Mater. Des.*, **54**: 814 (2014).
6. W. J. Zhang, B. V. Reddy, and S. C. Deevi, *Scr. Mat.*, **45**: 645 (2001).
7. V. A. Lavrenko, A. D. Panasyuk, and S. A. Firstov, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **42**, Nos. 5–6: 291 (2003).
8. S. Romankov, W. Sha, S. D. Kaloshkin, and K. Kaevitser, *Surf. Coat. Technol.*, **201**: 3235 (2006).
9. N. Ergin, G. Yoruk, and O. Ozdemir, *Acta Phys. Polonica A*, **123**: 245 (2013).
10. S. Mridha, H. S. Ong, L. S. Poh, and P. Cheang, *J. Mater. Process. Technol.*, **113**: 516 (2001).
11. M. A. Muñoz-Morris, N. Calderyn, I. Gutierrez-Urrutia, and D.G. Morris, *Mater. Sci. Eng. A*, **425**: 131 (2006).
12. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
13. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vib.*, **308**: 855 (2007).
14. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, T. V. Golub, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 1590 (2010).
15. V. F. Mazanko, D. S. Gertsriken, S. A. Bobyr, V. M. Mironov, and D. V. Mironov, *Iskrovoy Razryad i Diffuzionnye Protsessy v Metalakh* [Spark Discharge and Diffusion Processes in Metals] (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Russian).
16. N. M. Chigrinova, A. A. Kuleshov, and V. V. Nelaev, *Eletronnaya Obrabotka*

- Materialov* [Electron Treatment Materials], No. 2: 27 (2010) (in Russian).
17. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**, No. 1: 1 (2020).
 18. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, K. E. Grinkevych, N. A. Piskun, and T. V. Popova, *Surf. Coat. Technol.*, **309**: 969 (2017).
 19. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and D. S. Malakhov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 7: 997 (2020) (in Ukrainian).
 20. E. L. Huskins, B. Cao, and K. T. Ramesh, *Mater. Sci. Eng. A*, **527**: 1292 (2010).
 21. B. N. Mordyuk, V. V. Silbershmidt, G. I. Prokopenko, Yu. V. Nesterenko, and M. O. Iefimov, *Mater. Characterizations*, **61**: 1126 (2010).
 22. Z. Zhang and D. L. Chen, *Scr. Mater.*, **54**: 1321 (2006).
 23. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
 24. P. Sahu, *Intermetallics*, **14**: 180 (2006).
 25. A. H. Seikh, A. Mohammad, El-Sayed M. Sherif, and A. Al-Ahmari, *Metals*, **5**: 2289 (2015).
 26. N. Birbilis and R. G. Buchheit, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, Iss. 4: B140 (2005).
 27. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**, No. 4: 324 (2018).
 28. M. A. Vasylyev, S. P. Chenakin, and L. F. Yatsenko, *Acta Mater.*, **103**: 761 (2016).
 29. N. I. Khripta, O. P. Karasevska, and B. N. Mordyuk, *J. Mater. Eng. Perform.*, **26**, No. 11: 5446 (2017).