

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 43.35.+d, 61.72.Ff, 81.40.-z, 81.65.-b, 81.65.Kn, 83.10.Tv

Структурно-фазовий стан і властивості поверхні ступу АМг6 після електроіскрового легування Вольфрамом і фінішного ультразвукового оброблення

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 ефективність модифікування поверхневих шарів алюмінієвого ступу АМг6 комбінованим обробленням, що включає електроіскрове легування (ЕІЛ) Вольфрамом та фінішне ультразвукове ударне оброблення (УЗУО), щодо покращення мікроструктури, міцності та корозійних властивостей. Результати електронно-мікроскопічної та рентгеноструктурної фазової аналізи свідчать про формування поверхневого шару, що містить твердий розчин Al–W та інтерметалідні фази Al₄W або Al₁₂W, які обумовлюють зміцнення. МікродюрOMETричною аналізою показано, що за рахунок комбінованого оброблення (ЕІЛ (W) + УЗУО) мікротвердість поверхневих шарів зростає вдвічі у порівнянні із вихідним станом. Встановлено, що модифікована поверхня має підвищені антикорозійні властивості, що пов'язано із пришвидшеним формуванням пасивувальної оксидної

Corresponding author: Vladyslav Vitaliyovych Mohylko
E-mail: vlad.mohylko@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, Structure Phase State and Properties of Al–6Mg Alloy after Electric Discharge Alloying with Tungsten and Ultrasonic Finishing, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 5: 639–657 (2022). DOI: [10.15407/mfint.44.05.0639](https://doi.org/10.15407/mfint.44.05.0639)

плівки завдяки великій кількості міжзеренних і міжфазних меж.

Ключові слова: алюмінієвий стоп, ультразвукове ударне оброблення, електроіскрове легування, мікроструктура, мікротвердість, корозія.

The efficiency of modification of the surface layers of Al–6Mg aluminium alloy by combined treatment, including electric discharge surface alloying (EDSA) with Tungsten and finishing ultrasonic impact treatment (UIT) to improve the microstructure, strength and corrosion properties is analysed. The results of electron microscopic and x-ray structural phase analyses indicate the formation of the surface layer containing Al–W solid solution and Al_4W or $Al_{12}W$ intermetallic phases, which cause hardening. Microdurometric analysis shows that the combined (EDSA (W) + UIT) process doubled the microhardness of the surface layers as compared to the initial state. As shown, the modified surface possesses the increased anti-corrosion properties owing to the accelerated formation of the passivating oxide film due to the large number of intergranular and interfacial boundaries.

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

(Отримано 7 квітня 2022 р.)

1. ВСТУП

Алюмінієві стопи є одними з найбільш широко застосовуваних конструкційних матеріалів у аерокосмічній та автомобільній галузях промисловості через високу питому міцність і здатність до формоутворення методами пластичної деформації.

Для зміцнення поверхневих шарів стопів Алюмінію наразі широко застосовуються методи поверхневої пластичної деформації [1–3], у тому числі для формування композитних шарів, зміцнених частинками оксидів/карбідів/нітридів [4–8] або чистих металів [9, 10]. Поміж них такі методи, як шротоструменеве оброблення [1], армування алюмінієвих стопів інтерметалідними частинками TiAl за допомогою інтенсивної пластичної деформації рівноканальним пресуванням [11], або методом тертя з перемішуванням (friction stir processing — FSP) спеціальними насадками [4], а також високочастотне ударне оброблення поверхні за допомогою ультразвукового інструменту [3, 6, 7].

Вагомою перевагою алюмінієвих стопів у порівнянні з багатьма іншими металевими матеріалами є також і підвищена корозійна стійкість. Порівняно з алюмінієм, корозійна витривалість якого у нейтральних і неагресивних середовищах забезпечується природньо відновлюваною оксидною плівкою Al_2O_3 [12, 13], алюмінієві стопи зазвичай містять легувальні елементи для підвищення механічних і у деякій мірі антикорозійних властивостей у агресивних

середовищах, що містять аніони Хлору та/або інших галогенів [14]. Однак, позитивна дія легувальних елементів часто обмежена їх концентрацією, яка не повинна перевищувати критичної розчинності у твердому розчині на основі Алюмінію. Це пов'язано із суттєвою зміною умов корозії у випадку виділення в матричному твердому розчині частинок другої фази з відмінними електрохімічними властивостями [15]. З цієї ж причини композитам і композитним шарам також властива зменшена антикорозійна стійкість.

Вказаний вище недолік не притаманний суцільним захисним шарам, які можуть бути одержані на металевих поверхнях різними методами напилення [16, 17], оксидування [18–20] або електроіскрового легування (ЕІЛ) [21–24].

Серед найбільш витривалих у агресивних середовищах покриттів та поверхневих шарів можна виділити інтерметаліди Алюмінію з перехідними металами (ПМ: Ti, Ni, Mo, Ta, V, Nb, а також W). Вважається, що домішки перехідних металів покращують захисні властивості оксидного шару (Al_2O_3) на поверхні інтерметалідного шару Al_xPM_y , у тому числі стійкість до локалізованої (точкової) корозії [14, 25–27].

Інтерметаліди системи W–Al демонструють серед бінарних стопів суттєво покращені механічні [28–33] та антикорозійні [34–37] властивості. Формування інтерметалідного поверхневого шару може бути забезпечене із використанням методи ЕІЛ. Показано, що легування оброблюваної поверхні матеріалом електроду в комбінації з деформаційним обробленням є ефективним з огляду на зміцнення та підвищення зносостійкості, жаростійкості та антикорозійних властивостей [20–23, 38].

Метою даної роботи є аналіза мікроструктури, фазового стану, мікротвердості та корозійних властивостей поверхневого шару алюмінійового стопу АМГ6 після його комбінованого оброблення послідовним електроіскровим легуванням Вольфрамом і фінішною високочастотною ударною деформацією за допомогою ультразвукового інструменту.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Об'єктом даного дослідження являється конструкційний алюмінійовий стоп АМГ6 із хемічним складом, наведеним у табл. 1. Були виготовлені циліндричні зразки висотою 10 мм та діаметром 18 мм зі стопу АМГ6 та проведено додатковий відпал за температури $320^{\circ}C$ із годинною витримкою за температури $250^{\circ}C$ та поступове охолодження до кімнатної температури разом із піччю з метою зняття внутрішніх напружень.

Електроіскрове легування зразків проведено [21, 22] на повітрі із використанням W аноду, із питомою тривалістю обробки 1 хв./см^2 ,

ТАБЛИЦЯ 1. Хемічний склад стопу АМг6, % ваг.

TABLE 1. Chemical composition of Al-6Mg (5056) alloy, % wt.

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

тривалістю, енергією та частотою прикладення електричних імпульсів, які становили 200 мкс, 1 Дж і 50 ± 3 Гц, відповідно.

Вибір Вольфраму як легувального елемента обумовлений тим, що даний метал володіє низкою високих механічних та фізичних властивостей, а саме високою жароміцністю, твердістю та зносостійкістю. Метою даного оброблення було створення легованого шару товщиною 25 мкм–50 мкм, тому було підібрано відповідні режими. Контроль шорсткості поверхні проведено на профілографі П-210, котра після легування складала R_z близько 10 мкм.

Додаткове ультразвукове ударне оброблення зразків із налегованими шарами, яке застосовувалося з метою одержання комплексу підвищених механічних властивостей, було проведено на установці УЗГ-300 за семибойковою контактною схемою. Опис даної методики детально викладено в роботах [7, 22–24]. Було емпірично підібрано режими УЗУО задля забезпечення максимальної мікротвердості та мінімальної шорсткості поверхні зразків, амплітуда складала 15 мкм, а час оброблення — 30 с.

Дослідження фазового складу проведено за допомогою методи рентгенівської фазової аналізи на дифрактометрі Rigaku Ultima IV у мідному випроміненні ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5418 \text{ \AA}$) за наступних умов: інтервал кутів зйомки $2\theta = 20^\circ\text{--}120^\circ$, крок — $0,04^\circ$, час витримки у точці — 2 с, загальна тривалість зйомки одного зразка складала 90 хв. З метою дослідження напруженого стану композитного покриття зразків на різній глибині від поверхні застосували дві схеми фокусування обладнання: у геометрії Бреґґа–Брентано ($\theta\text{--}2\theta$) та геометрії «ковзного променя» (GIXRD), за якою кут падіння рентгенівського випромінювання становив 3° [17].

МікродюрOMETрична аналіза синтезованих покриттів та поверхневих шарів стопу виконувалася на приладі ПМТ-3 методом Вікерса за навантаження 100 г, причому зміна мікротвердості за товщиною модифікованого стопу — з навантаженням 20 г.

Така відмінність величин навантаження обумовлювалася тим фактором, що на величину мікротвердості має впливати лише модифікований шар, тобто виключаючи вклад із боку матеріалу основи. За співвідношенням середнього значення мікротвердості H_μ^{sl} зміцненого шару до мікротвердості вихідного стопу АМг6 H_μ^{in} визначено ступінь зміцнення k_{hard} поверхневих шарів після комбінованого оброблення за формулою:

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

Інтенсивність зміцнення модифікованих шарів визначено за формулою [22, 24]:

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

Експериментально доведено, що внаслідок УЗУО відбувається формування зон інтенсивного подрібнення структурних елементів для різних металів та сплавів (їх середня товщина — 50 мкм) [3, 6, 22–24]. Саме тому для визначення інтенсивності зміцнення I_{hard} було використано значення товщини шару h_{sl} 50 мкм.

Також було проведено дослідження мікроструктурних змін у модифікованих шарах методом електронної мікроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопу TESCAN Mira 3 LMU із вбудованим енергодисперсійним мікроаналізатором OXFORD X-MAX за прискорювальної напруги 30 кВ та збільшення до 10^4 разів.

Додатковим способом електронно-мікроскопічних досліджень структури була трансмісійна електронна мікроскопія на приладі JEM-100 CX-II при значенні прискорюючої напруги 200 кВ за методикою тонких фольг. Зразки для цих досліджень були виготовлені методом механічного шліфування до товщини ~ 30 мкм. Подальше потоншення зразків проводилося за допомогою одностороннього електrolітичного полірування в розчині універсального електроліту.

Корозійна поведінка алюмінійового стопу АМГ6 після комбінованого оброблення досліджувалася за трьохелектродною схемою у 3,5% водному розчині NaCl із застосуванням каломельного та платинових електродів [22, 27].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Рисунок 1 демонструє РЕМ-зображення мікроструктури поверхні стопу АМГ6 після комбінованого оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО. Можна констатувати, що деформаційна складова комбінованого оброблення забезпечує незначну шерсткість рівномірно модифікованої поверхні, в певних областях якої видно напливи деформаційної природи. Поверхневий шар переважно суцільний (рис. 1, б), хоча зрідка спостерігаються області композитної природи (рис. 1, в).

Таблиця 2 містить дані щодо хемічного складу характерних областей модифікованої поверхні, що позначені на рис. 1, в. Видно, що поверхневий шар містить області/частинки алюмінідів Вольфраму і оксидів Алюмінію (спектри 2, 3) та зрідка майже чистого Вольфраму (спектер 1), розподілені у твердому розчині Al–W (спектер 4).

РЕМ-зображення поперечного перерізу дослідженого зразку модифікованого Вольфрамом методами ЕІЛ та ультразвукове ударне оброблення (УЗУО), а також концентраційний розподіл елементів за глибиною представлені на рис. 2 та рис. 3.

Концентраційні профілі (рисунок 2) та концентраційні мапи рентгенівських відображень основних матричних елементів (Al, Mg) та Вольфраму (рис. 3) свідчать, що комбінація метод електроіскрового легування вольфрамовим електродом із наступним УЗУО дозволяє сформувати поверхневий шар товщиною близько 20 мкм–25 мкм із підвищеним вмістом Вольфраму із поодинокими включеннями W.

Глибина проникнення окремих атомів/кластерів Вольфраму складає близько 40 мкм від поверхні. Тобто, крім формування на поверхні суцільного шару із підвищеним вмістом Вольфраму вна-

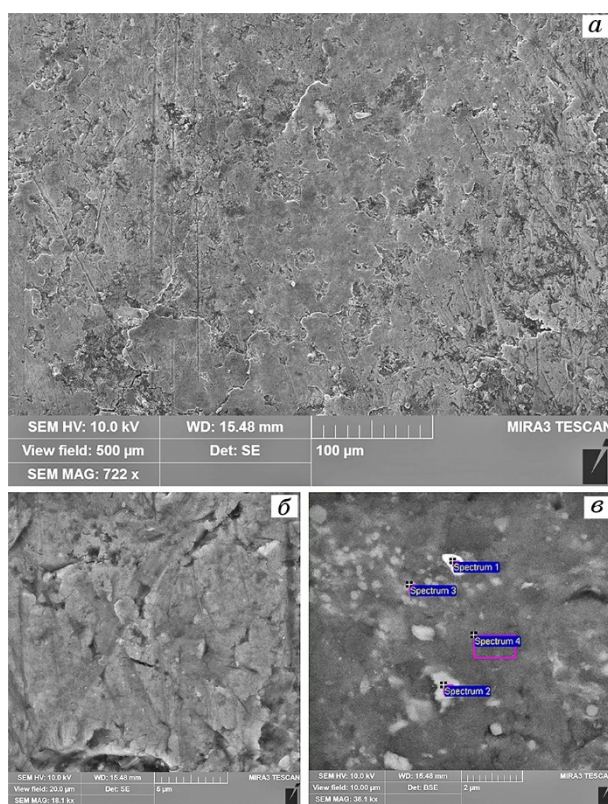


Рис. 1. РЕМ-зображення поверхні зразка АМг6 після комбінованого оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО за різних збільшень.

Fig. 1. SEM-images of the surface of Al-6Mg alloy specimen after combined treatment by EDSA (W) + UIT at various magnifications.

ТАБЛИЦЯ 2. Хемічний склад (% ваг.) областей модифікованої поверхні, наведених на рис.1, *в*.**TABLE 2.** Chemical composition (% wt.) of the areas of the modified surface shown in Fig. 1, *в*.

Спектер	C	O	Mg	Al	Fe	Cu	Zn	W	Всього
1	1,84	5,01	0,89	5,44	0,71	0,56	0,11	76,43	100,00
2	2,32	25,79	5,96	53,51	1,32	1,53	0,18	9,39	100,00
3	2,05	26,44	5,56	51,53	1,64	2,53	0,21	9,98	100,00
4	1,02	5,72	5,45	64,07	2,17	3,78	0,13	17,66	100,00

слідок дифузійних процесів, інтенсифікованих за рахунок локального розтолення та наступного нагрівання глибших шарів матричного стопу, може відбуватися проникнення Вольфраму вглиб зразка. Наявність Fe можна пояснити високою твердістю інтерметалідного шару Al–W, що може сприяти перебігу масоперенесення Fe із залізного бойка у модифіковані поверхневі шари зразка у процесі фінішного УЗУО.

За допомогою рентгенівської фазової аналізи поверхневих шарів за схемою « $\theta-2\theta$ » встановлено, що крім рефлексів Алюмінію та слідів фази Al_3Mg_2 (з характерним кутовим розташуванням її дифракційних максимумів у околі рефлексу (111) Al) можна спостерігати лише сліди рефлексів, які за кутовими положеннями збігаються із рентгенівськими максимумами Вольфраму (рис. 4, *а*). Це свідчить про незначну кількість (< 3–5%) інтерметалідних включень у модифікованому поверхневому шарі.

Лише застосування геометрії ковзного променя (GIXRD), яка дозволяє одержувати інформацію щодо структурно-фазового стану тонкого поверхневого шару, дозволило зареєструвати наявність у модифікованому шарі досліджуваних зразків інтерметалідних фаз Al_4W та $Al_{12}W$, а також оксиду алюмінію Al_2O_3 (рис. 4, *б*). Це узгоджується з літературними даними, адже інтерметаліди системи Al–W перехідного складу (Al_3W , Al_7W_3 , Al_2W) є високотемпературними та зазнають за повільного охолодження евтектоїдного та перитектичного розпаду за температур близько 1300°C та 650°C, відповідно. Так, авторам роботи [33] вдалося зафіксувати інтерметалідні фази Al_4W та $Al_{12}W$ методами вакуумної індукційної плавки та її поєднання із плазмовим дуговим отопленням, тобто за високої температури та дуже низької швидкості охолодження. Подібні міркування щодо існування стабільних інтерметалідних фаз W та Al висловили автори роботи [32], котрі змогли зафіксувати $Al_{12}W$ внаслідок одержання порошку Al–*x*W шляхом термічного відновлення та газового розпилення. Також було встановлено, що формування

цього інтерметаліду спостерігалось лише за певних умов (концентрації, температури та середовища), адже у більшості випадків переважно одержувались оксидні сполуки Al_2O_3 та WO_3 . Формування інтерметалідної фази Al_4W зафіксовано за умов лазерного легування у роботі [35]. Встановлено, що за рахунок напилення W на Al підкладинку та подальшого отоплення поверхні за допомогою ітербійового лазера відбувається легування поверхневого шару, що містить інтерметалід Al_4W , товщина якого сягала 100–160 мкм у залежності від інтенсивності застосованого лазерного променя.

У нашому випадку за умов багатократної дії електричного розряду між вольфрамовим електродом та поверхнею зразка відбувається їх топлення та взаємне масоперенесення [21,36]. По-перше, у розтопі, що локально утворюється у місцях дії електроіскрового розряду, відбувається інтенсивне перемішування матричного стопу з продуктами ерозії вольфрамового електрода за рахунок інтенсивних вихрових течій. По-друге, після твердіння модифікованої поверхні за рахунок теплових ефектів широкого радіуса дії за рахунок високої теплопровідності алюмінійового стопу, відбуваються інтенсивні дифузійні процеси та формування твердого розчину Al–W. Про це свідчить аналіза періоду ґратниці алюмінію у вихідному стані (0,4068 нм) та після ЕІЛ (0,4078 нм). У самому поверхневому шарі період ґратниці твердого розчину ще більший (0,4091 нм), що,

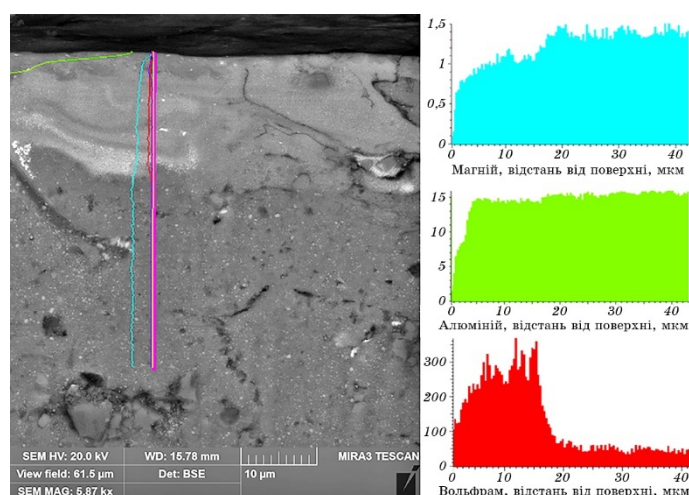


Рис. 2. РЕМ-зображення поперечного перерізу зразка стопу АМг6 після ЕІЛ (W) + УЗУО та концентраційний розподіл складових (Al, Mg, W) за глибиною.

Fig. 2. SEM-image of the cross-section of the Al–6Mg (5056) alloy after combined EDSa (W) + UIT process and depth distribution profiles of constituent elements (Al, Mg, W).

очевидно, пов'язано із частковим заміщенням атомів Алюмінію у твердому розчині атомами Вольфраму. Крім того, багатократною дією електричного розряду та нерівномірністю процесів легування та перемішування можна пояснити спостережуване формування у твердому розчині Al–W певної кількості інтерметалідних фаз (рис. 4, б). Їх кутові положення найбільш інтенсивних додаткових рефлексів збігаються із максимумами, характерними для Al_4W [35] та $Al_{12}W$ [28, 31].

Загалом за даними рентгенівської дифрактометрії та растрової електронної мікроскопії можна підсумувати, що процес комбінованої ЕІЛ (W) + УЗУО внаслідок локального отоплення легуючого матеріалу й механічно та термічно індукваного перемішування продуктів ерозії вольфрамового електрода із матричним стопом приводить до утворення модифікованого шару товщиною $\sim 20\text{--}25$ мкм, що має ознаки поверхневого композиту з матрицею твердого розчину атомів Вольфраму в Алюмінії та втіленими частинками інтерме-

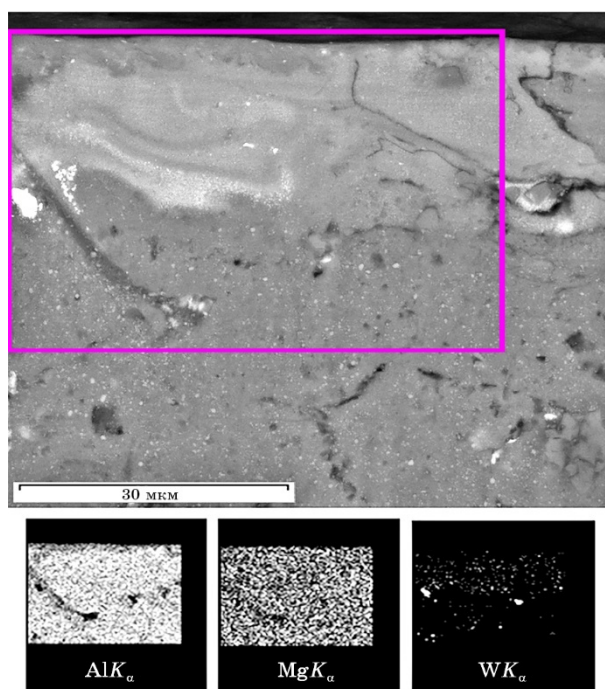


Рис. 3. РЕМ-зображення поперечного перерізу зразка стопу АМг6 після ЕІЛ (W) + УЗУО та рентгенівські мапи розподілу елементів (Al, Mg, W).

Fig. 3. SEM-image of the cross-section of the Al–6Mg (5056) alloy and X-ray distribution maps of the constituent elements (Al, Mg, W) after EDSA (W) + UIT.

талідів Al_4W та $Al_{12}W$. Більш глибокі шари ($\sim 40\text{--}50$ мкм) також містять підвищену концентрацію атомів Вольфраму (рис. 2, 3) за рахунок масоперенесення, інтенсифікованого підвищеною температурою, теплопровідністю Алюмінію та високим ступенем деформації матричного алюмінійового стопу.

Відомо, що наявність зміцнювальних інтерметалідних частинок є додатковим чинником подрібнення зеренної структури поверхнього шару за умов його інтенсивної пластичної деформації під час високочастотного ударного навантаження [4, 6–9, 11, 22, 24]. У нашому випадку, УЗУО поверхні модифікованого ЕІЛ (W) стопу АМг6 також обумовлює утворення фрагментованої мікроструктури, яка містить суміш субмікроскопічних зерен ($0,3\text{--}0,7$ мкм) та ультрадисперсних субзерен (< 100 нм) із частинками другої фази,

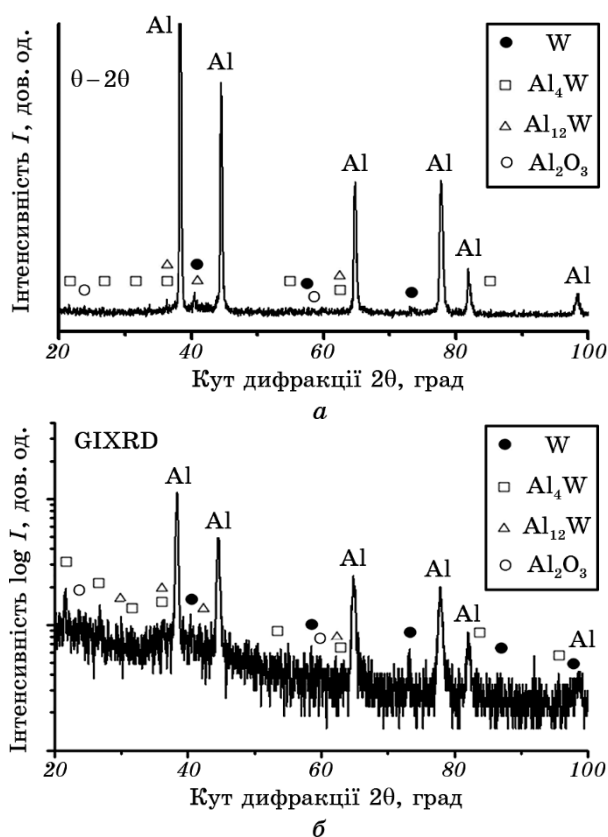


Рис. 4. Дифрактограми стопу АМг6 після ЕІЛ (W) + УЗУО, зареєстровані за схемою $\theta\text{--}2\theta$ (а) та за геометрії «ковзного променя» (б).

Fig. 4. The diffraction patterns of the Al–6Mg alloy after EDSA (W) + UIT registered using the ' $\theta\text{--}2\theta$ ' scheme (a) and GIXRD (b).

які формують міжзеренні прошарки (рис. 5, *в*). Про це свідчить порівняння ТЕМ-зображень мікроструктури та електронної дифракції ступу АМГ6 після УЗУО (рис. 5, *а*) та після комбінованого оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО (рис. 5, *б, в*). Наявність у поверхневому шару частинок другої фази (інтерметалідів Al_4W та/або $Al_{12}W$) підтверджується і світлопольними ТЕМ зображеннями, а також появою додаткових рефлексів на картині електронної дифракції (рис. 5, *б*).

Зареєстровані рентгенівською дифрактометриєю, растровою та трансмісійною електронною мікроскопією особливості мікроструктурного та фазового стану модифікованого комбінованим обробленням ЕІЛ (W) + УЗУО поверхневого шару пояснюють зростання мікротвердості у порівнянні з окремо обробленою УЗУО поверхнею. Дійсно, крім суто дислокаційних механізмів деформаційного зміцнення ступу АМГ6 пластична деформація композитного шару, сформованого впродовж ЕІЛ (W), спричиняє додаткове зміцнення через наявність додаткових перешкод руху дислокацій у вигляді атомів Вольфраму або їх кластерів, а також частинок інтерметалідів. Відомо, що зміцнення нанорозмірними (< 50 нм) частинками другої фази може бути описане механізмом Орована [39].

Значне підвищення мікротвердості поверхневих шарів промислового ступу АМГ6, виявлене мікродюриметричною аналізою після модифікації комбінованим обробленням, показано на рис. 6. Можна бачити, що послідовне застосування комбінації метод ЕІЛ та УЗУО для модифікації поверхневих шарів дозволяє підвищити мікротвердість поверхні приблизно у чотири рази порівняно із вихід-

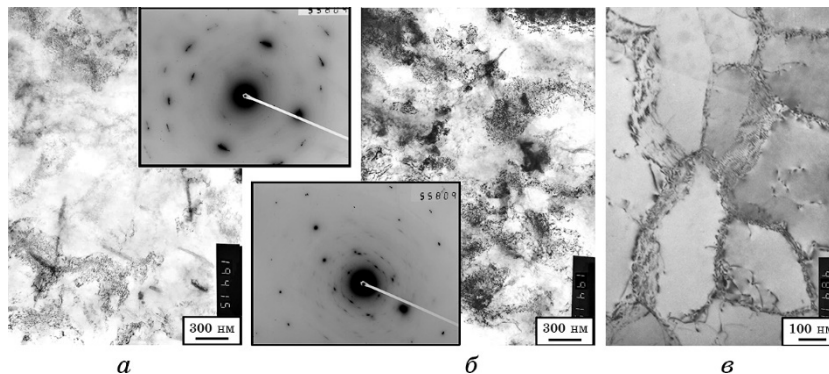


Рис. 5. ТЕМ-зображення та картини електронної дифракції мікроструктури поверхневого шару зразка АМГ6 до (*а*) та після (*б, в*) комбінованого оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО.

Fig. 5. TEM-images and selective area diffraction patterns of the microstructure in the surface layer of Al-6Mg alloy specimens before (*a*) and after (*б, в*) combined treatment by EDSA (W) + UIT.

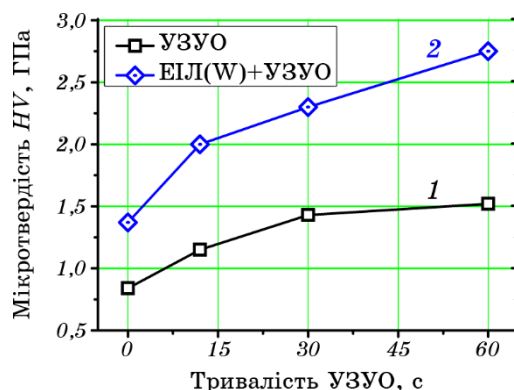


Рис. 6. Залежність мікротвердості від часу УЗУО вихідного зразка і зразка, модифікованого попередньо ЕІЛ (W).

Fig. 6. Dependences of the surface microhardness of samples on the duration of UIT (1) an initial sample and after EDSA (W) pre-treatment (2).

ним зразком (рис. 6, крива 2) та у два рази порівняно із зразком, який піддавався виключно УЗУО (рис. 6, крива 1).

Ступінь зміцнення k_{hard} модифікованих шарів стопу АМг6 та інтенсивність зміцнення I_{hard} після ультразвукового ударного та комбінованого оброблення показано у табл. 3. Встановлено, що k_{hard} та I_{hard} значно підвищуються внаслідок модифікації поверхні стопу АМг6 обома способами. А попереднє електроіскрове легування W позитивно впливає на ефективність подальшого УЗУО, адже вищезгадані параметри підвищуються майже вдвічі. Як зазначено вище, зміцнення поверхневих шарів стопу АМг6 впродовж послідовної дії ЕІЛW та фінішного УЗУО відбуваються за сприяння дифузійних процесів між матричним матеріалом та продуктами ерозії вольфрамового аноду, збільшення ступеню дефектності структури, подрібнення зерен та, відповідно, збільшення кількості меж зерен, утворення бімодальної структури, а також появи великокутових меж.

ТАБЛИЦЯ 3. Властивості стопу АМг6 після різних обробок.

TABLE 3. Properties of Al-6Mg (5056) alloy after different treatments.

Матеріал (оброблення)	Мікротвердість HV, ГПа	Ступінь зміцнення k_{hard}	Інтенсивність зміцнення I_{hard} , МПа/мкм
АМг6 (вихідний стоп)	0,84	1	0
АМг6 (УЗУО 30 с)	1,43	1,70	11,8
АМг6 (ЕІЛ (W) + УЗУО 30 с)	2,31	2,75	29,4

Перелічені фактори також впливають на корозійну поведінку та захисні властивості поверхневого шару стопу. На рисунку 7 наведені залежності поляризації у відкритій комірці від часу перебування у розчині NaCl зразків після вихідного термічного оброблення, УЗУО, а також після комбінованого оброблення ЕІЛ (W) та УЗУО. Рисунок 8 демонструє криві циклічної поляризації після різних режимів деформаційного та комбінованого оброблення.

Аналіза результатів поляризації у відкритій комірці підтверджує підвищення рівня корозійних властивостей поверхні стопу АМГ6 після УЗУО порівняно із відпаленим та необробленим зразком (рис. 7). Це проявляється у більш електропозитивному значенні потенціалу корозії обох модифікованих зразків у порівнянні із вихідним станом.

Криві циклічної поляризації та критичні точки на них (рис. 8) дозволяють більш детально проаналізувати перебіг електрохімічних процесів на досліджуваних поверхнях. Додатково до потенціалу корозії E_k , визначеному за потенціалом насичення на часових залежностях потенціалу у відкритій комірці (рис. 7), за положенням перегину на анодній гілці кривої поляризації (рис. 8) може бути визначений потенціал пітингу E_{pit} (локальної корозії). Електрохімічні характеристики, визначені за критичними точками на поляризаційних кривих, наведені у табл. 4. Видно, що після деформаційного оброблення відповідні потенціали набувають менш негативних значень. Комбінована дія ЕІЛ (W) та фінішне УЗУО сприяє подальшому зміщенню E_k у бік менш негативних потенціалів на 30 мВ порівняно із окремо проведеним УЗУО (табл. 3). Що стосується потенціалу то-

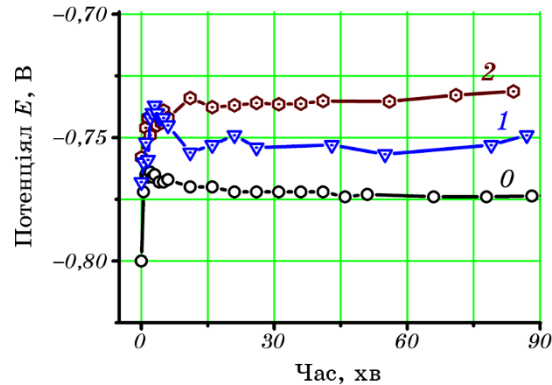


Рис. 7. Поляризаційні криві залежності потенціалу відкритої комірки від часу витримки у розчині NaCl зразків стопу АМГ6 у вихідному стані (0), після УЗУО (1), а також після ЕІЛ (W) + УЗУО (2).

Fig. 7. Time dependences of the open circuit potential of the Al-6Mg alloy specimens in the initial state (0), after UIT (1), and EDSA (W) + UIT (2).

чкової корозії $E_{\text{піт}}$, то він дещо знижується ймовірно через вищу дефектність поверхні та наявність частинок інтерметалідних фаз. Оскільки електрохімічні характеристики фаз і матриці різняться, то сегрегації вольфрамових включень у поверхневих шарах матеріалу можуть утворювати гальванічні мікроелементи із Al чи Mg на обробленій поверхні досліджуваного зразка, у результаті електрохімічних реакцій на яких формуються локальні заглиблення корозійної природи. Дійсно, атоми Алюмінію та Магнію мають подібний електропотенціал ($-1,66$ В), тоді як електропотенціал W значно вищий ($+0,68$ В), тобто існує висока імовірність утворення гальванічних пар, які стануть аналогами центрів корозії. Тобто, включення Вольфраму та інтерметалідів WAl_4 та/або WAl_{12} будуть відігравати роль катодів [34–36], тоді як метал-матриця виступатиме у ролі аноду, як наслідок — корозійні процеси будуть проходити значно інтенсивніше. Додатковими факторами можуть також бути шорсткість поверхні, велика кількість границь зерен та висока густина дислокацій внаслідок інтенсивного деформаційного впливу.

Відомо, що матеріали, котрим властиві менш негативні значення потенціалу корозії, зазвичай, є більш корозійно стійкими, ніж матеріали із більш негативним потенціалом [10, 14, 15, 19]. Іншим фактором, котрий вказує на корозійну стійкість є величина густини струму корозії (вона характеризує величину деградації матеріалу безпосередньо під час корозійної реакції), отже, менший струм — вища корозійна стійкість.

Одержані результати дозволяють судити, що величина корозійного струму для зразка після ЕІЛ (W) + УЗУО зростає порівняно із зразком після УЗУО, тобто модифікована комбінованим оброблен-

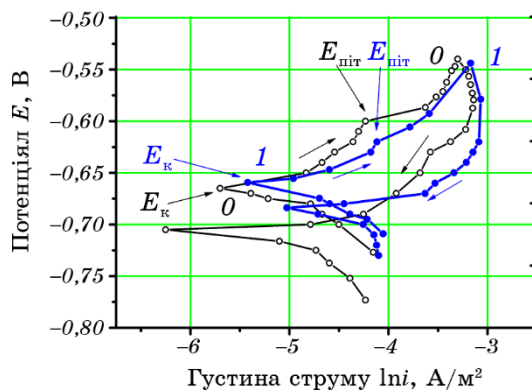


Рис. 8. Залежності потенціалу корозії від густини струму корозії при циклічних корозійних випробуваннях після УЗУО (0) та ЕІЛ (W) + УЗУО (1).

Fig. 8. Cyclic polarization curves of the Al-6Mg alloy after UIT (0) and after EDSA (W) + UIT (1).

ТАБЛИЦЯ 4. Електрохімічні характеристики твердих розчинів і фаз, наявних у стопах АМГ6 у 3,5% водному розчині NaCl.**TABLE 4.** Electrochemical characteristics of solid solutions and phases in Al–6Mg alloy.

Матеріал	E_k , мВ (vs. SCE)	$E_{\text{піт}}$, мВ (vs. SCE)	Джерело
АМГ6	-775	-695	Дана робота
АМГ6 + УЗУО	-730	-605	
АМГ6 + ЕІЛW	-755	-	
АМГ6 + ЕІЛ (W) + УЗУО	-700	-630	
Al–3,6W	-700	-	[34]
Al–W + лазер	-730	-730	[35]

ням поверхня кородує швидше, ніж інші. Така ж тенденція спостерігається і для характеристик точкової корозії: потенціал точкової корозії $E_{\text{піт}}$ після ЕІЛ (W) + УЗУО більш негативний, а струм точкової корозії $I_{\text{піт}}$ дещо зростає у порівнянні з характеристиками деформованої поверхні без ЕІЛ. Позитивним наслідком швидшої корозії є пришвидшене формування оксидної плівки, яка надалі виконує захисну функцію. Це узгоджується з літературними даними щодо корозійної поведінки та формування окисних плівок у стопах системи Al–W, які показують, що збагачені Вольфрамом шари у системі стопів Al–W діють як бар'єр для окиснення та розчинення Алюмінію, в результаті чого стійкість до точкової корозії значно зростає [34–36]. Поясненням підвищеної корозійної стійкості є явище репасивації, за якого зруйнована під впливом корозії оксидна плівка заліковується дуже швидко за рахунок наявності розчиненого елемента, і це заліковування відбувається швидше, ніж утворена корозійна западина досягне певного критичного розміру, обумовленого швидкістю корозії.

Варто також обговорити роботу [34], де вказано, що магнетронно осаджені покриття системи Al–W демонструють підвищену стійкість до точкової корозії, що було обумовлено ефектами інгібування та репасивації ямок (pits) у середовищах із низьким рН. Проте, за магнетронного осадження поверхневі шари стопу не зазнавали деформаційного впливу. Напилення шару W та подальше оброблення лазерним променем також сприяли суттєвому підвищенню корозійної стабільності стопів Al–W [35]. Вказано, що «флюктуаційний» характер залежності потенціалу відкритої комірки від часу обумовлений саме періодичним утворенням мікрогальванічних комірок та їх зникненням в результаті подальшої репасивації. Дослідження корозійної поведінки напилених покриттів [37] Al–W із різною концентрацією останнього (0,6, 3,5 та 11 ат.%) показало сут-

теве підвищення корозійної стійкості. Ступінь підвищення антикорозійних властивостей залежний від вмісту W та морфології поверхні. Встановлено, що пасивувальна оксидна плівка збагачена окисненим Al та неокисненим W. Однак в агресивному середовищі відбувається гальванічна корозія за рахунок локальної композиційної (Al–W пари) та структурної неоднорідності, при чому даний ефект посилюється з підвищенням вмісту W.

Варто вказати, що утворення ультрадисперсної структури внаслідок інтенсивного ударного деформаційного впливу впродовж УЗУО позитивно впливає на корозійну стійкість поверхневих шарів завдяки подрібненню зерен, а отже й високій об'ємній частці меж зерен, які разом із міжфазними межами модифікованого Вольфрамом шару та інтерметалідними включеннями сприяють пришвидшеному утворенню пасивувальних оксидних плівок із підвищеною корозійною стійкістю.

4. ВИСНОВКИ

Проведена аналіза морфології поверхні, мікроструктури, фазового і хемічного стану, мікротвердості та корозійних властивостей комплексно модифікованого поверхневого шару алюмінійового стопу АМг6 послідовним застосуванням електроіскрового легування Вольфрамом та фінішною високочастотною ударною деформацією дали можливість зробити наступні висновки:

1. Доведено, що модифікований комбінованим обробленням ЕІЛ (W) + УЗУО поверхневий шар товщиною ~ 20 мкм стопу АМг6 характеризується суттєво (від 2 до 4 разів) підвищеною порівняно із зразками у вихідному та деформованому УЗУО станах мікротвердістю, що обумовлено формуванням твердого розчину AlW та суміші субмікроскопічних (~ 0,7 мкм) зерен і ультрадисперсних міжзеренних прошарків із дисперсними частинками інтерметалідних фаз Al₄W та/або Al₁₂W.

2. Встановлено, що комбіноване оброблення ЕІЛ (W) + УЗУО сприяє додатковому підвищенню корозійної стійкості алюмінійового стопу АМг6 за рахунок пришвидшеного формування пасивувальної оксидної плівки, яка за подальшого перебування в агресивному хлорвмісному середовищі (у водному розчині 3,5% NaCl) відіграє захисну роль. Це проявляється у підвищенні потенціалу корозії E_k на 50–80 мВ та стабілізації залежності потенціалу відкритої комірки від часу порівняно із вихідним зразком.

Роботу виконано за підтримки МОН України у межах держбюджетної теми Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» № 2405ф (0121U109752) та НАН України (0119U001167).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. K. Dai, J. Villegas, Z. Stone, and L. Shaw, *Acta Mater.*, **52**: 5771 (2004).
2. U. Trdan, M. Skarba, and J. Grum, *Mater. Characterization*, **97**: 57 (2014).
3. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 9: 1269 (2015).
4. R. S. Mishra, Z. Y. Ma, and I. Charit, *Mater. Sci. Eng. A*, **341**: 307 (2003).
5. В. Г. Ефременко, К. Шимизу, Т. В. Пастухова, Ю. Г. Чабак, К. Кусумото, А. В. Ефременко, *Трение и износ*, **38**, № 1: 24 (2017).
6. М. О. Васильев, Б. М. Мордюк, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, М. В. Кіндрачук, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 4: 545 (2016).
7. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, and A. V. Sameljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **563**: 138 (2013).
8. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
9. B. N. Mordyuk, V. V. Silberschmidt, G. I. Prokopenko, Y. V. Nesterenko, and M. O. Iefimov, *Mater. Characterization*, **61**: 1126 (2010).
10. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**: 324 (2018).
11. M. A. Muñoz-Morris, N. Calderyn, I. Gutierrez-Urrutia, and D. G. Morris, *Mater. Sci. Eng. A*, **425**: 131 (2006).
12. M. Reboul and B. Baroux, *Mater. Corrosion*, **62**: 215 (2011).
13. J. Skrovan, A. Alfantazi, and T. Troczynski, *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 1695 (2009).
14. Z. Szklarska-Smialowska, *Corros. Sci.*, **41**: 1743 (1999).
15. J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys* (ASM International (OH): 1999).
16. O. V. Maksakova, O. D. Pogrebnjak, and V. M. Beresnev, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, No. 1: 25 (2018).
17. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. O. Kruhlov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coat. Technol.*, **361**: 413 (2019).
18. І. П. Шацький, Л. Я. Поп'як, М. М. Маковійчук, *Проблеми міцності*, № 5: 163 (2016).
19. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 1780 (2021).
20. Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, В. В. Могилко, М. М. Ворон, *Металлофиз. новейшие технол.*, **41**, № 8: 1067 (2019).
21. В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, С. А. Бобыр, В. М. Миронов, Д. В. Миронов, *Искровой разряд и диффузионные процессы в металлах* (Киев: Наукова думка: 2014).
22. Б. М. Мордюк, С. М. Волошко, А. П. Бурмак, Д. С. Малахов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **42**, № 7: 997 (2020).
23. 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).
24. В. В. Могилко, А. П. Бурмак, С. М. Волошко, С. І. Сидоренко, Б. М. Мордюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **44**, № 2: 223 (2022).
25. N. Stoloff, C. Liu, and S. Deevi, *Intermetallics*, **8**: 1313 (2000).
26. E. Principe, B. Shaw, and G. Davis, *Corrosion*, **59**: 295 (2003).
27. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, K. E. Grinkevych, N. A. Piskun, and

- T. V. Popova, *Surf. Coat. Technol.*, **309**: 969 (2017).
28. H. Zhang, P. Feng, and F. Akhtar, *Sci. Rep.*, **7**: 12391 (2017).
 29. D. Chen, Z. Chen, J. Cai, and Z. Chen, *J. Alloy. Compd.*, **461**: L23 (2008).
 30. C. Unuvar, D. Fredrick, U. Anselmi-Tamburini, B. Shaw, A. Manerbino, J. Guigné, and Z. Munir, *Intermetallics*, **15**: 294 (2007).
 31. S. Varam, P. V. S. L. Narayana, M. D. Prasad, D. Chakravarty, K. V. Rajulapati, and K. B. S. Rao, *Phil. Mag. Lett.*, **94**: 582 (2014).
 32. A. Hu and S. Cai, *J. Mater. Res. Technol.*, **13**: 311 (2021).
 33. T. Cegan, D. Petlak, K. Skotnicova, J. Jurica, B. Smetana, and S. Zla, *Molecules*, **25**: 2001 (2020).
 34. G. D. Davis, B. A. Shaw, B. J. Rees, and M. Ferry, *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 951 (1993).
 35. R. S. Rajamure, H. D. Vora, S. G. Srinivasan, and N. B. Dahotre, *Appl. Surf. Sci.*, **328**: 205 (2015).
 36. L. Iglesias-Rubianes, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, and K. Shimizu, *Phil. Mag. A*, **81**: 1579 (2001).
 37. D. K. Merl, P. Panjan, and J. Kovač, *Corros. Sci.*, **69**: 359 (2013).
 38. Н. И. Лазаренко, *Электроискровое легирование металлических поверхностей* (Москва: Машиностроение: 1976).
 39. Z. Zhang and D. L. Chen, *Scripta Mater.*, **54**: 1321 (2006).

REFERENCES

1. K. Dai, J. Villegas, Z. Stone, and L. Shaw, *Acta Mater.*, **52**: 5771 (2004).
2. U. Trdan, M. Skarba, and J. Grum, *Mater. Characterization*, **97**: 57 (2014).
3. M. O. Vasyl'yev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 9: 1269 (2015) (in Ukrainian).
4. R. S. Mishra, Z. Y. Ma, and I. Charit, *Mater. Sci. Eng. A*, **341**: 307 (2003).
5. V. G. Efremenko, K. Shimizu, T. V. Pastukhova, Yu. G. Chabak, K. Kusumoto, and A. V. Efremenko, *Trenie i Iznos*, **38**, No. 1: 24 (2017) (in Russian).
6. M. O. Vasyl'yev, B. M. Mordyuk, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and M. V. Kindrachuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 4: 545 (2016) (in Ukrainian).
7. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, and A. V. Sameljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **563**: 138 (2013).
8. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and I. V. Tkachenko, *Wear*, **319**: 84 (2014).
9. B. N. Mordyuk, V. V. Silberschmidt, G. I. Prokopenko, Y. V. Nesterenko, and M. O. Iefimov, *Mater. Characterization*, **61**: 1126 (2010).
10. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, and A. P. Burmak, *Surf. Eng.*, **34**: 324 (2018).
11. M. A. Muñoz-Morris, N. Calderyn, I. Gutierrez-Urrutia, and D. G. Morris, *Mater. Sci. Eng. A*, **425**: 131 (2006).
12. M. Reboul and B. Baroux, *Mater. Corrosion*, **62**: 215 (2011).
13. J. Skrovan, A. Alfantazi, and T. Troczynski, *J. Appl. Electrochem.*, **39**: 1695 (2009).
14. Z. Szklarska-Smialowska, *Corros. Sci.*, **41**: 1743 (1999).

15. J. R. Davis, *Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys* (ASM International (OH): 1999).
16. O. V. Maksakova, O. D. Pogrebnjak, and V. M. Beresnev, *Usp. Fiz. Met.*, **19**, No. 1: 25 (2018).
17. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, S. I. Sidorenko, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, I. O. Kruhlov, and V. I. Zakiev, *Surf. Coat. Technol.*, **361**: 413 (2019).
18. I. P. Shats'kyi, L. Ya. Rop'yak, and M. M. Makoviychuk, *Problemy Mitsnosti*, No. 5: 163 (2016) (in Ukrainian).
19. B. N. Mordyuk, S. M. Voloshko, V. I. Zakiev, A. P. Burmak, and V. V. Mohylko, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**: 1780 (2021).
20. B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, V. V. Mohylko, M. M. Voron, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 8: 1067 (2019) (in Ukrainian).
21. V. F. Mazanko, D. S. Gertsriken, S. A. Bobyr', V. M. Mironov, and D. V. Mironov, *Iskrovoy Razryad i Diffuzionnye Protsessy v Metallakh* [Spark Discharge and Diffusion Processes in Metals] (Kyiv: Naukova Dumka: 2014) (in Russian).
22. B. M. Mordyuk, S. M. Voloshko, A. P. Burmak, and D. S. Malakhov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 7: 997 (2020) (in Ukrainian).
23. M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. P. Bevz, S. M. Voloshko, and O. B. Mordiyuk, *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, **14**, No. 1: 1 (2020).
24. V. V. Mohylko, A. P. Burmak, S. M. Voloshko, C. I. Sydorenko, and B. M. Mordyuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **44**, No. 2: 223 (2022) (in Ukrainian).
25. N. Stoloff, C. Liu, and S. Deevi, *Intermetallics*, **8**: 1313 (2000).
26. E. Principe, B. Shaw, and G. Davis, *Corrosion*, **59**: 295 (2003).
27. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, K. E. Grinkevych, N. A. Piskun, and T. V. Popova, *Surf. Coat. Technol.*, **309**: 969 (2017).
28. H. Zhang, P. Feng, and F. Akhtar, *Sci. Rep.*, **7**: 12391 (2017).
29. D. Chen, Z. Chen, J. Cai, and Z. Chen, *J. Alloy. Compd.*, **461**: L23 (2008).
30. C. Unuvar, D. Fredrick, U. Anselmi-Tamburini, B. Shaw, A. Manerbino, J. Guigné, and Z. Munir, *Intermetallics*, **15**: 294 (2007).
31. S. Varam, P. V. S. L. Narayana, M. D. Prasad, D. Chakravarty, K. V. Rajulapati, and K. B. S. Rao, *Phil. Mag. Let.*, **94**: 582 (2014).
32. A. Hu and S. Cai, *J. Mater. Res. Technol.*, **13**: 311 (2021).
33. T. Cegan, D. Petlak, K. Skotnicova, J. Jurica, B. Smetana, and S. Zla, *Molecules*, **25**: 2001 (2020).
34. G. D. Davis, B. A. Shaw, B. J. Rees, and M. Ferry, *J. Electrochem. Soc.*, **140**: 951 (1993).
35. R. S. Rajamure, H. D. Vora, S. G. Srinivasan, and N. B. Dahotre, *Appl. Surf. Sci.*, **328**: 205 (2015).
36. L. Iglesias-Rubianes, P. Skeldon, G. E. Thompson, H. Habazaki, and K. Shimizu, *Phil. Mag. A*, **81**: 1579 (2001).
37. D. K. Merl, P. Panjan, and J. Kovač, *Corros. Sci.*, **69**: 359 (2013).
38. N. I. Lazarenko, *Elektroiskrovoe Legirovanie Metallicheskih Poverkhnostey* [Electric Spark Alloying of Metallic Surfaces] (Moscow: Mashinostroenie: 1976) (in Russian).
39. Z. Zhang and D. L. Chen, *Scripta Mater.*, **54**: 1321 (2006).