



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Коррозионные характеристики композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т, полученных двухпроводочным электронно-лучевым аддитивным производством

Виктор Семин ^a, Александр Панфилов ^b, Вероника Утяганова ^c, Андрей Воронцов ^d, Анна Зыкова ^e*

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Академический проспект, 2/4, Томск, 634055, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0003-0410-3667>,  viktor.semin.tsk@gmail.com; ^b  <https://orcid.org/0000-0001-8648-0743>,  alexpl@ispms.ru;
^c  <https://orcid.org/0000-0002-2303-8015>,  veronika_ru@ispms.ru; ^d  <https://orcid.org/0000-0002-4334-7616>,  vav@ispms.ru;
^e  <https://orcid.org/0000-0001-8779-3784>,  zykovaap@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 539.51

История статьи:

Поступила: 18 апреля 2024

Рецензирование: 15 мая 2024

Принята к печати: 01 июня 2024

Доступно онлайн: 15 сентября 2024

Ключевые слова:

Алюминиевая бронза

Нержавеющая сталь

Электронно-лучевое аддитивное производство

Композит

Коррозия

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, номер темы: FWRW-2024-0001.

АННОТАЦИЯ

Введение. Разработка новых композиционных материалов на основе медных сплавов и нержавеющей стали и определение оптимальных параметров их получения дают возможность расширить области их применения, повысить эффективность и увеличить срок службы изделий и конструкций. Силовые механизмы морского оборудования (подшипник, цилиндр-поршень, насос, клапан, шестерня, гребной винт и др.), выполненные из сталей аустенитного класса или алюминиевой бронзы, находятся в прямом контакте с морской водой, поэтому проблема повышения их коррозионной стойкости в присутствии сильных окислителей (анионов Cl⁻, F⁻) является актуальной. Одним из эффективных и активно исследуемых способов получения композиционных материалов на основе медных сплавов и стали представляются аддитивные технологии, позволяющие создавать сложные детали посредством послойного выращивания и обладающие множеством преимуществ по сравнению с традиционными технологиями производства. Так, композиты на основе алюминиевой бронзы и стали могут быть получены методом двухпроводочного электронно-лучевого аддитивного производства. Для применения полученных с помощью аддитивных технологий композиционных материалов во влажном (морском) климате требуется обеспечить не только высокие прочностные, но и коррозионные свойства. **Целью данной работы** являлось исследование коррозионной стойкости композитов на основе алюминиевой бронзы БрАМц9-2 и нержавеющей стали 06Х18Н9Т, полученных двухпроводочным электронно-лучевым аддитивным производством. **Методы исследования.** Исследование поверхности композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т до и после коррозионных испытаний проводили методами вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии с использованием потенциостата-гальваностата. **Результаты и обсуждение.** С помощью комплекса электрохимических методов анализа было выявлено, что композиты БрАМц9-2/06Х18Н9Т с объемной долей стали 06Х18Н9Т не менее 25 % демонстрируют значительное снижение плотности анодных токов и одновременное повышение сопротивления переносу заряда. Композиты БрАМц9-2/06Х18Н9Т с содержанием стали 75 об. % характеризуются самыми высокими коррозионными свойствами в растворе 3,5 масс. % NaCl, что отражается на снижении скорости коррозии в 9,5 раза по сравнению с алюминиевой бронзой БрАМц9-2. Показано, что основными процессами на поверхности сформированных композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т являются анодное окисление Cu и Fe, приводящее к образованию продуктов коррозии – Cu₂O и FeCl₂.

Для цитирования: Коррозионные характеристики композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т, полученных двухпроводочным электронно-лучевым аддитивным производством / В.О. Семин, А.О. Панфилов, В.Р. Утяганова, А.В. Воронцов, А.П. Зыкова // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2024. – Т. 26, № 3. – С. 163–178. – DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.3-163-178.

Введение

Хорошо известно, что алюминиевые бронзы среди медных сплавов выделяются высокими механическими, коррозионными и антифрикционными свойствами [1, 2] и широко исполь-

зуются в морской отрасли (клапаны, фитинги, судовые гребные винты, валы насосов, штоки клапанов, водяные камеры теплообменников и др.) [3]. Бронза, легированная ~10 вес. % Al, демонстрирует наилучшие комплексные свойства и является одним из наиболее часто используемых материалов семейства алюминиевых бронз. С увеличением содержания Al до предела растворимости (9,4 вес. %) коэффициент трения снижается, но увеличиваются потери на износ при изнашивании по стали [4, 5]. Микроструктура,

*Адрес для переписки

Зыкова Анна Петровна, зав. ЛСДПМ, с.н.с.

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Академический проспект, 2/4,
634055, г. Томск, Россия

Тел.: 8 (3822) 286-866, e-mail: zykovaap@ispms.ru

коррозионная стойкость и износостойкость алюминиевых бронзовых сплавов сложны и сильно зависят от состава и скорости охлаждения при производстве. В этой системе сплавов возможно сформировать структуры, испытывающие упорядочение, мартенситные превращения и образующие интерметаллические соединения [6–8]. Наличие многофазной системы в сплаве сильно влияет на микроструктуру, трибологические и коррозионные характеристики сплава [3], поэтому исследованиям микроструктуры и свойств данных материалов уделяется повышенное внимание.

Одним из высокотехнологических и активно исследуемых способов получения композиционных материалов на основе медных сплавов и стали являются аддитивные технологии, позволяющие создавать сложные детали посредством послойного выращивания и обладающие множеством преимуществ по сравнению с традиционными технологиями производства [1, 9–12].

В основном в литературе исследуются покрытия или биметаллические изделия из алюминиевой бронзы и стали [10–12]. Так, например, в работе [1] были исследованы трибокоррозионные свойства аддитивно выращенной нержавеющей стали 316 (316SS), пропитанной бронзой, в морской воде. Трибологические испытания показали, что полученный композит имел предел текучести и характеристики трения, сравнимые с традиционной сталью 316SS, в то время как значительное улучшение износостойкости было достигнуто при испытательных нагрузках до 80 Н и частоте возвратно-поступательных движений до 20 Гц. Предполагается, что размазанная по следам износа бронза действовала как твердая смазка, а образовавшаяся пассивная оксидная пленка действовала как трибопленка, тормозившая абразивный износ при высоких нагрузках. При этом результаты оценки коррозионных свойств бронз различного типа [1, 2] не позволяют однозначно ответить на вопрос о природе появления коррозионных повреждений, а также о механизмах формирования продуктов коррозии (CuO , Cu_2O и пр.) в медных сплавах при погружении в хлоридсодержащие растворы.

В настоящее время получение композитов на основе алюминиевой бронзы и стали оказывается возможным с помощью современных металлургических методов аддитивного произ-

водства, например электронно-лучевой плавкой. В частности, данная технология реализована на базе двухпроволочного электронно-лучевого метода аддитивного производства (ЭЛАП) [13–15]. Ранее авторами настоящей работы с помощью ЭЛАП были получены композиты на основе алюминиевой бронзы БрАМц9-2 и нержавеющей стали 06X18H9Т [13, 16]. Было установлено, что при различном соотношении БрАМц9-2 и 06X18H9Т изменяются структурно-фазовые состояния композитов, а также повышаются их механические характеристики. Настоящее исследование направлено на продолжение изучения эксплуатационных характеристик композитов БрАМц9-2/06X18H9Т. Кинетика переноса зарядов на границе раздела фаз и факторы, отвечающие за общее сопротивление протеканию коррозионных токов между микрогальваническими элементами – фазами на основе меди и железа, остаются малоизученными вопросами.

Целью работы являлось исследование коррозионной стойкости композитов на основе алюминиевой бронзы БрАМц9-2 и нержавеющей стали 06X18H9Т, полученных двухпроволочным электронно-лучевым аддитивным производством. Научные задачи данного исследования включают в себя (i) комплексную оценку электрохимического поведения композитов БрАМц9-2/06X18H9Т в индифферентном электролите (3,5 масс. % NaCl); (ii) определение фазового состава продуктов коррозии и типа коррозионных повреждений; (iii) выявление преимущественного механизма коррозии.

Методика исследования

В качестве сырья для получения композитов использовали проволоки диаметром 1,6 мм из алюминиевой бронзы БрАМц9-2 и нержавеющей стали 06X18H9Т. В качестве подложки была выбрана пластина из нержавеющей стали 06X18H9Т толщиной 10 мм. Для получения композитов «бронза-сталь» применили установку электронно-лучевой аддитивной технологии, оснащенную двумя подачиками проволоки (рис. 1). Использовали следующие параметры печати: ускоряющее напряжение пучка 30 кВ, ток пучка от 44 до 77 мА, скорость печати (перемещение стола) составляла 400 мм/мин. Необходимое процентное соотношение бронзы и стали

во время печати поддерживалось постоянным с помощью автоматического регулирования соответствующего соотношения скоростей подачи проволок. В результате были получены композиты размером 80×120×8 мм с объемным соотношением БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т, равным 90:10, 75:25, 50:50 и 25:75 соответственно. Более подробная методика получения композитов представлена в ранних работах [13, 16].

Для металлографических исследований образцы вырезали на электроэрозионном станке согласно схеме на рис. 1. Далее образцы подвергали абразивной обработке наждачной бумагой с последующей полировкой алмазной пастой. Для оценки механических свойств образцы испытывали на одноосное статическое растяжение, а микротвердость измеряли методом Виккерса [13, 16].

Исследования электрохимических (коррозионных) свойств образцов проводили методами вольтамперометрии и электрохимической

импедансной спектроскопии с использованием потенциостата-гальваностата PalmSens 4. Электрохимическая ячейка представляла собой трехэлектродную систему, в которой рабочим электродом выступал исследуемый образец. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, заполненный 1 М KCl. Вспомогательным электродом был графитовый электрод. Для измерений методом линейной поляризации устанавливали следующие параметры: диапазон потенциалов от –0,5 до 0 В, скорость развертки 1 мВ/с. В методе циклической вольтамперометрии (ЦВА) скорость развертки составляла 20 В/с, а потенциал изменялся в пределах от –1,2 В до +1,2 В. С помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) были выявлены электрохимические процессы, связанные с переносом зарядов (ионов, электронов) и их диффузией в двойном электрическом слое – на границе раздела между поверхностью композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т и электролитом. Обработку результатов ЭИС проводили путем построения эквивалентных электрических схем, моделирующих общий импеданс системы «электролит/композит». При измерениях импеданса напряжение постоянного тока E_{dc} устанавливали равным потенциалу разомкнутой цепи. Амплитуда синусоидального сигнала E_{ac} составляла 0,01 В. Диапазон частот изменяли в пределах от 0,1 до 10^5 Гц. Все измерения проводились в растворе 3,5 масс. % NaCl. Критерий согласия Пирсона (χ^2), используемый для выбора эквивалентных схем, находился в пределе от 10^{-4} до 10^{-3} , а ошибки в определении элементов электрических схем не превышали 10 %.

Для расчета коррозионных параметров применялось программное обеспечение PSTrace 5.8. Количественная оценка коррозионной стойкости композитов включала в себя расчет поляризационного сопротивления R_p из уравнения Штерна – Гири:

$$R_p = (\beta_a \beta_c) / (2,303 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)),$$

где β_a – наклон анодной ветви; β_c – наклон катодной ветви; i_{corr} – плотность тока коррозии.

Морфологию поверхности образцов после вольтамперометрических измерений анализировали с помощью растрового электронного микроскопа LEO EVO 50 (Zeiss, Германия),

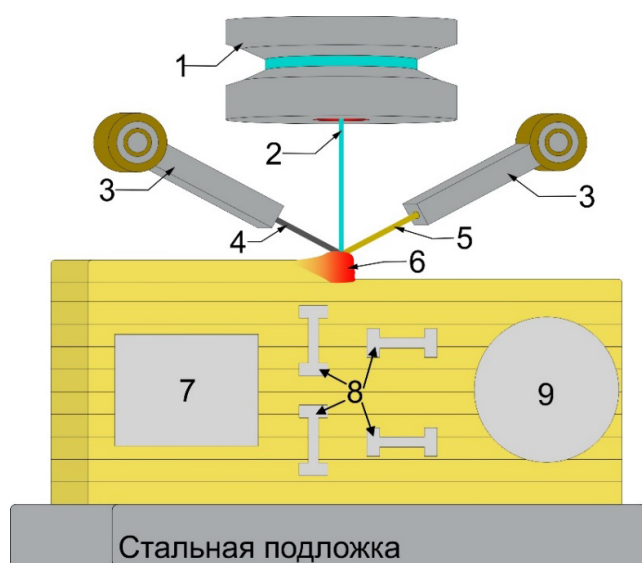


Рис. 1. Схема процесса ЭЛАП композитов и схема вырезки образцов:

1 – электронно-лучевая пушка; 2 – электронный луч; 3 – податчики проволок; 4 – проволока 06Х18Н9Т; 5 – проволока БрАМц9-2; 6 – ванна расплава; 7 – образец для структурных исследований; 8 – образцы для испытаний на статическое растяжение; 9 – образец для коррозионных испытаний

Fig. 1. Scheme of EBAM process for composites and test specimens cut-up sketch:

1 – electron beam gun; 2 – electron beam; 3 – wire feeders; 4 – ER 321 wire; 5 – CuAl9Mn2 wire; 6 – melt pool; 7 – specimen for structural studies; 8 – specimens for tensile test; 9 – specimen for corrosion testing

оснащенного приставкой для энергодисперсионного анализа INCA Energy (Oxford instruments, Великобритания).

Результаты и их обсуждение

Структурно-фазовое состояние и механические характеристики композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т

Ранее авторами были получены сведения об особенностях формирования структурно-фазовых состояний алюминиевой бронзы, нержавеющей стали и композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т, полученных методом ЭЛАП. Установлено, что алюминиевая бронза, полученная методом ЭЛАП, характеризуется столбчатой дендритной структурой [8]. По границам ячеек α -Cu располагается мартенситная β' -фаза (рис. 2, а). Микроструктура аддитивно изготовленной нержавеющей стали 06Х18Н9Т характеризуется вытянутыми аустенитными зернами с длинными и прямыми дендритными колониями (рис. 2, б) [17]. По границам γ -Fe наблюдается δ -Fe (рис. 2, б).

При соотношении БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т = 90:10 в структуре композита по сравнению с алюминиевой бронзой происходит уменьшение размеров зерен α -Cu, объемная доля β' -фазы значительно уменьшается, наблюдается выделение глобулярных частиц α -Fe(Cr) и дисперсных частиц κ_{IV} -фазы (Fe_3Al) (рис. 2, в) [13]. В α -Cu-твердом растворе содержится ~1 ат. % Ni. Увеличение концентрации стали 06Х18Н9Т до 25 и 50 об. % приводит к полному подавлению β' -фазы, формируются зерна α -Fe(Cr), внутри которых наблюдаются мелкодисперсные частицы, имеющие структуру ядро/оболочка β'/AlNi (рис. 2, з, д). При этом в твердом растворе на основе α -Fe(Cr) наблюдаются выделения дисперсных частиц κ_{IV} -фазы, средний размер которых растет с увеличением концентрации стали в алюминиевой бронзе [13].

При соотношении БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т = 25:75 формируется трехфазная структура, состоящая из 44 об. % γ -Fe, 32 об. % α -Fe и 24 об. % α -Cu (рис. 2, е). Неравновесные условия охлаждения приводят к выделению вто-

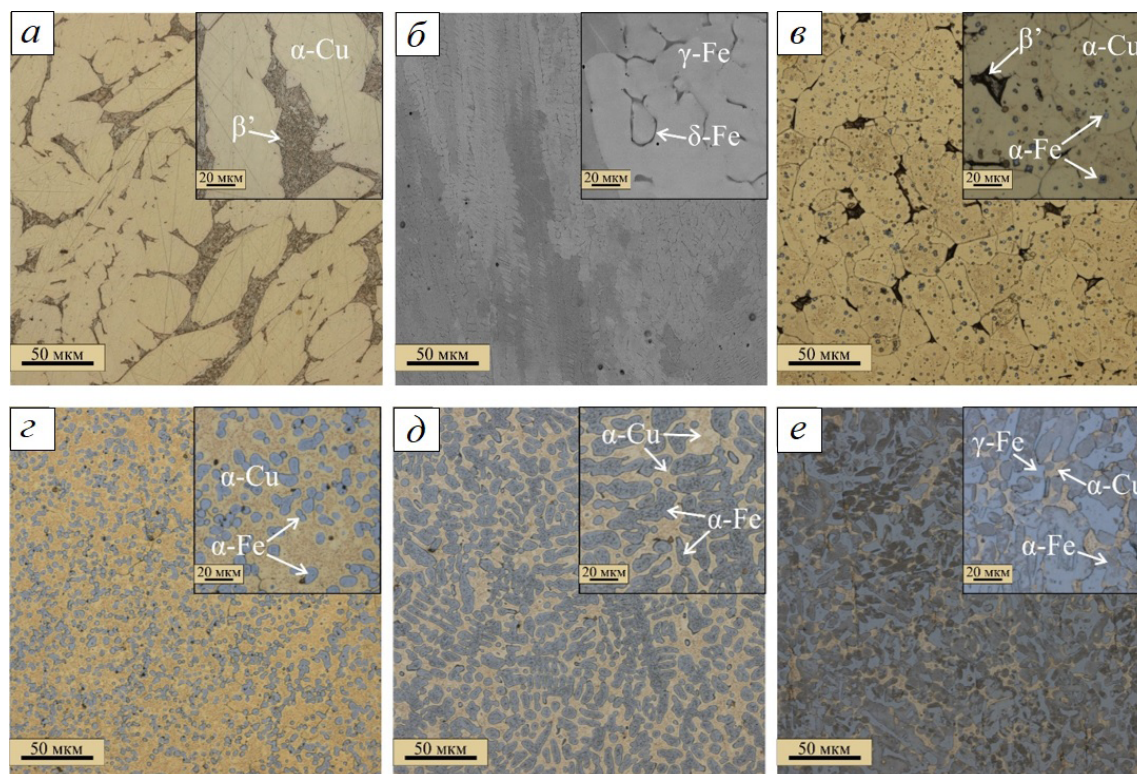


Рис. 2. Микроструктура БрАМц9-2 (а), 06Х18Н9Т (б) и композитов с соотношением БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т = 90:10 (в), 25:75 (з), 50:50 (д) и 25:75 (е)

Fig. 2. Microstructure of CuAl9Mn2 (a), ER 321 (б) and composites with a ratio of $\text{CuAl9Mn2} : \text{ER 321} = 90:10$ (в), 25:75 (з), 50:50 (д) and 25:75 (е)

ричных дисперсных частиц меди и NiAl в γ -Fe и α -Fe соответственно [16].

Испытания на статическое растяжение показали, что значения предела текучести для БрАМц9-2 и 06Х18Н9Т составляют 148 и 440 МПа, а предела прочности – 300 и 610 МПа соответственно (табл. 1). Композит с соотношением БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т = 90:10 имеет значения предела текучести и предела прочности, сопоставимые с чистой сталью 06Х18Н9Т, что гораздо больше, чем у чистой алюминиевой бронзы (табл. 1). Введение нержавеющей стали до 50 об. % в алюминиевую бронзу в процессе ЭЛАП приводит к значениям, превышающим предел текучести и предел прочности сплавов БрАМц9-2 и 06Х18Н9Т

(табл. 1). При этом в композите с соотношением БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т = 25:75 наблюдается снижение предела текучести и прочности на 240 и 160 МПа соответственно по сравнению с композитом БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т = 50:50. Тем не менее сталь 06Х18Н9Т, разбавленная алюминиевой бронзой, имеет повышенные механические характеристики по сравнению с чистой сталью 06Х18Н9Т (табл. 1) и не уступает по своим свойствам композитам на основе 316SS и оловянистой бронзы [1]. Микротвердость композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т увеличивается при повышении объемного содержания нержавеющей стали до 50 об. % с 1,4 до 2,33 ГПа и уменьшается при соотношении БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т = 25:75 до 2,16 ГПа (табл. 1).

Таблица 1

Table 1

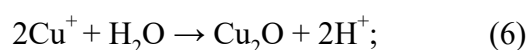
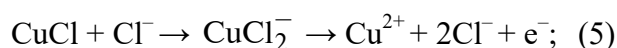
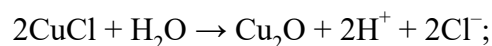
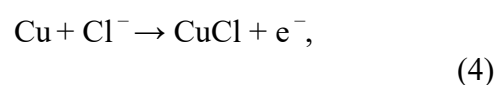
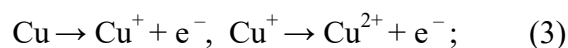
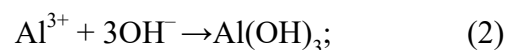
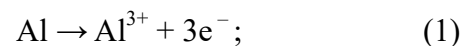
**Механические свойства, полученные при измерении микротвердости
и при испытаниях на статическое одноосное растяжение
Mechanical properties obtained by microhardness measuring
and static uniaxial tensile tests**

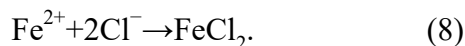
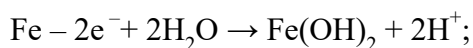
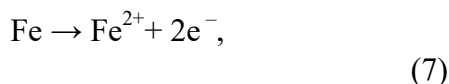
Материал	Механические характеристики			
	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_B , МПа	ε , %	HV, ГПа
БрАМц9-2	148 ± 25	440 ± 101	62	1,4 ± 0,17
06Х18Н9Т	300 ± 42	610 ± 136	35	1,63 ± 0,09
БрАМц9-2 – 10 % 06Х18Н9Т	296 ± 43	640 ± 145	28	1,46 ± 0,19
БрАМц9-2 – 25 % 06Х18Н9Т	321 ± 49	635 ± 130	25	1,75 ± 0,09
БрАМц9-2 – 50 % 06Х18Н9Т	610 ± 97	813 ± 183	12	2,33 ± 0,1
БрАМц9-2 – 75 % 06Х18Н9Т	370 ± 55	652 ± 145	33	2,16 ± 0,12

**Оценка коррозионных свойств
композиционных образцов методами
вольтамперометрии**

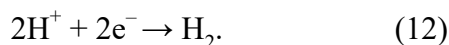
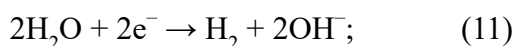
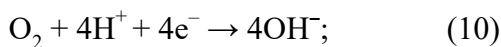
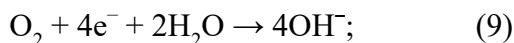
На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА), отражающие происходящие на поверхности рабочих электродов обратимые окислительно-восстановительные реакции и необратимые анодные процессы. Анодное окисление металлов (Fe, Cu, Al) наблюдается при потенциалах, выходящих за пределы областей пассивного состояния, заключенных между $E_1 = -1,20$ В и $E_2 = -0,05$ В. В положительной области потенциалов (от +0,0 В до +1,2 В) для всех образцов, включая БрАМц9-2, наблюдает-

ся резкое возрастание плотности токов вследствие протекающих анодных процессов, наиболее вероятными из которых являются следующие [18, 19]:





На катодном участке вольтамперометрических кривых, отвечающем области от +0,05 В до –0,80 В, фиксируются пики восстановления меди (отмечены черными стрелками на рис. 3), которые смещены друг относительно друга в образцах с различной объемной долей стали. В образце БрАМц9-2 реакция катодного восстановления меди ($\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$) реализуется при самом высоком потенциале $E = -0,29$ В (отн. Ag/AgCl), а в образце БрАМц9-2 + 50 об. % 06Х18Н9Т – при самом низком: $E = -0,51$ В. Закономерно, что при повторных съемках ЦВА наблюдаются те же пики окисления и восстановления меди, что указывает на обратимый характер реакции $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^{-}$. Помимо этого, в водных растворах можно ожидать протекания следующих катодных процессов, в которых фаза α -Cu будет выступать в качестве восстановителя:



В образцах, содержащих от 50 до 75 об. % 06Х18Н9Т, электрохимически активными компонентами композита будут выступать фазы γ -Fe, α -Fe и α -Cu. Поэтому справедливо предположить, что в растворе 3,5 масс. % NaCl инициируются реакции, связанные с образованием гальванопары Fe/Cu. В присутствии сильных окислителей (Cl^{-}) оба металла (Fe, Cu), входящие в состав этих фаз, окисляются. В этом случае высвобождающиеся в реакциях (3) и (7) электроны будут захватываться медью, выполняющей в гальванопаре Fe/Cu роль катода ввиду существенной разницы в стандартных потенциалах восстановления ($E_{\text{Cu}(2+)/\text{Cu}} = +0,34$ В; $E_{\text{Fe}(2+)/\text{Cu}} = -0,44$ В). Таким образом, из анализа ЦВА следует, что основными процессами на поверхности сформированных композитов (БрАМц9-2 + 06Х18Н9Т) являются анодное окисление меди и железа, образование хлоридов (FeCl_2 ; CuCl_2), разряд окислителя (кислорода) и восстановление меди (обратимая реакция).

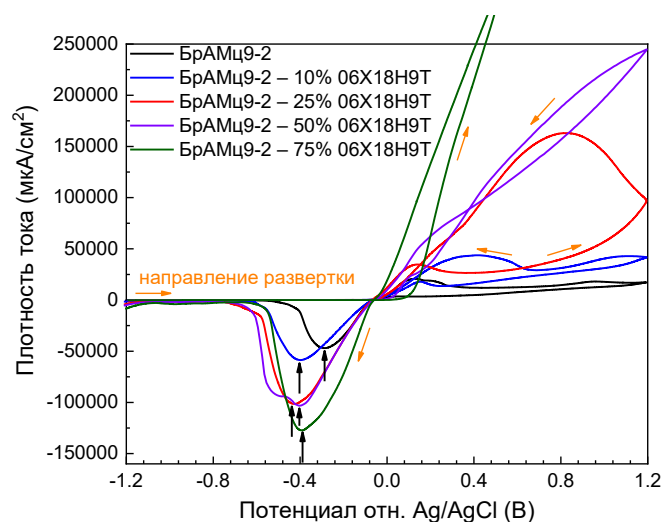


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (20 мВ/с) образцов, полученные в растворе 3,5 масс. % NaCl. Черными стрелками отмечены максимумы плотности тока на катодной ветке, отвечающие реакции восстановления меди

Fig. 3. Cyclic voltammograms (20 mV/s) of specimens obtained in 3.5 wt. % NaCl solution. The black arrows indicate peaks of the current density in the cathode branch corresponding to the copper reduction reaction

Оценку скорости коррозии образцов проводили с использованием линейной развертки потенциала. В отличие от ЦВА (рис. 3) на поляризационных кривых фиксируются (рис. 4) только необратимые анодные процессы, приводящие к появлению коррозионных разрушений на поверхности рабочих электродов. Для всех типов образцов характерно наличие области пассивного состояния, ограниченной более узким окном потенциалов: от –0,3 В до –0,1 В для исходной бронзы БрАМц9-2 и БрАМц9-2 + 10 об. % 06Х18Н9Т (рис. 4, а); от –0,4 В до –0,2 В для композитов, содержащих 25, 50 и 75 об. % 06Х18Н9Т (рис. 4, б). Резкое возрастание анодных токов сопровождается интенсивным растворением наружного поверхностного слоя при $E = -0,1$ В. Важно отметить, что композиты с объемной долей стали ≥ 25 % демонстрируют более низкие значения анодных токов (рис. 4, б), что указывает на формирование на поверхности этих композитов защитной оксидной пленки с выраженными диэлектрическими свойствами.

На рис. 5 представлены вольтамперометрические зависимости, перестроенные в логарифмических координатах, этих же образцов в растворе 3,5 масс. % NaCl. Экстраполяция данных

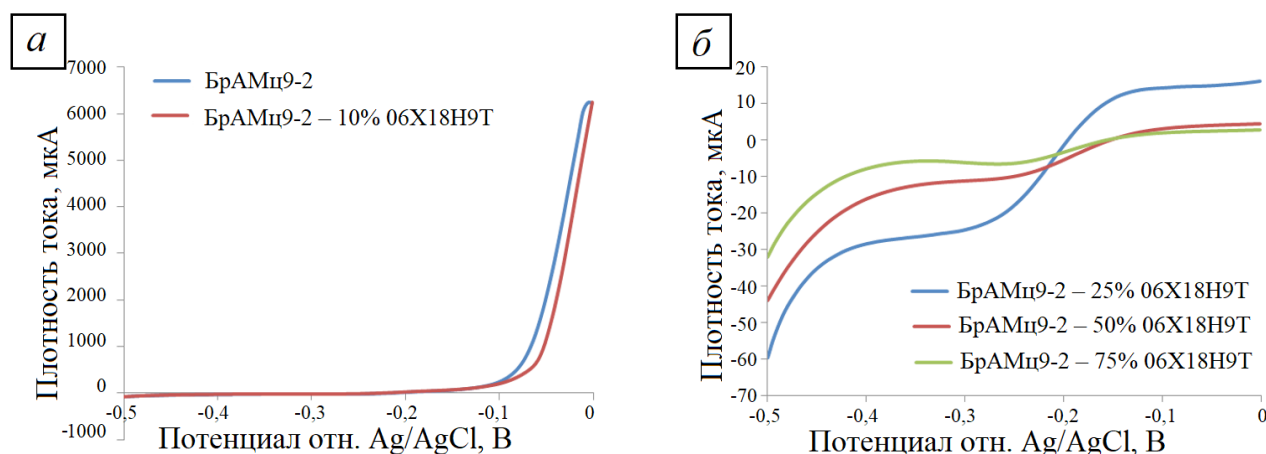


Рис. 4. Вольтамперограммы, полученные в растворе 3,5 масс. % NaCl, для БрАМц9-2 и композитов с 10 об. % (а) и 25, 50, 75 об. % 06Х18Н9Т (б)

Fig. 4. Voltammograms obtained in 3.5 wt. % NaCl solution for CuAl9Mn2 and composites exhibiting 10 vol. % (a) and 25, 50, 75 vol. % ER 321 (б)

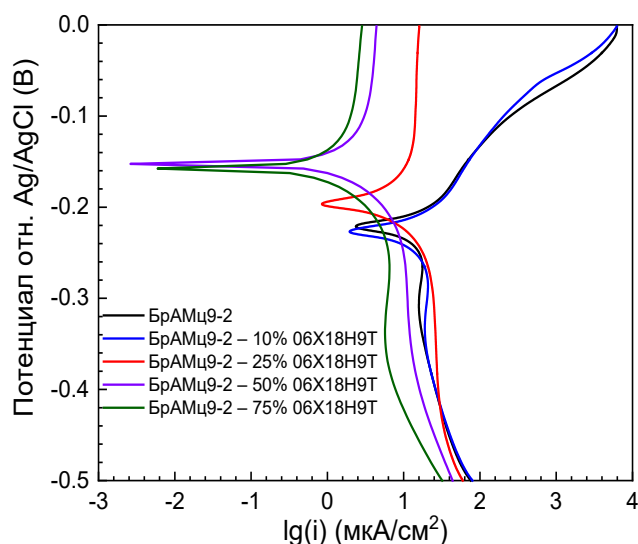


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в том же фоновом электролите (раствор 3,5 масс. % NaCl), образцов из бронзы БрАМц9-2 и композитов

Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves obtained in the same electrolyte (3.5 wt. % NaCl solution) for the CuAl9Mn2 and composites

кривых функцией Тафеля, учитывающей наклоны касательных к катодной (b_k) и анодной (b_a) веткам, позволила рассчитать плотности тока коррозии и поляризационные сопротивления (R_p) по уравнению Штерна – Гири [20]. Коррозионные параметры приведены в табл. 2. Из вида тафелевских кривых следует два важных вывода. С увеличением содержания стали в композитах потенциал коррозии ($E_{кор}$, табл. 2) смещается в область положительных потенциа-

лов. Предположительно, это связано с тем, что поверхность образцов оказывается пассивирована не оксидами меди, а соединениями никеля и хрома. В пользу этого говорит тот факт, что стандартные потенциалы восстановления Ni и Cr оказываются ниже ($E_{Cr(3+)/Cr} = -0,744$ В; $E_{Ni(2+)/Ni} = -0,257$ В), чем у меди ($E_{Cu(2+)/Cu} = +0,34$ В). Во-вторых, плотности коррозионных токов закономерно уменьшаются с 11,010 до 0,512 мкА/см² для композитов, полученных при соотношениях БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т 90:10, 25:75, 50:50 и 25:75, а поляризационное сопротивление, напротив, увеличивается почти на порядок (табл. 2). Можно заключить, что формирование аустенитной фазы γ -Fe в поверхностном слое образцов с объемной долей стали ≥ 50 % более эффективно препятствует развитию коррозионных процессов, чем легирование фазы α -Cu никелем и хромом. Таким образом, с применением электронно-лучевой аддитивной технологии удастся получать композиты, характеризующиеся более низкой (в $\sim 9,5$ раза) скоростью коррозии в морской среде.

Исследование электрохимического поведения образцов методом импедансной спектроскопии

Для исследования электрохимических свойств композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т были получены импедансные спектры относительно потенциала разомкнутой цепи в координатах Найквиста до и после съемки потенциодинами-

Таблица 2

Table 2

Коррозионные параметры, определенные по поляризационным кривым методом экстраполяции функцией Тафеля, образцов БрАМц9-2 и композитов

Corrosion parameters determined from polarization curves by Tafel extrapolation of the CuAl9Mn2 and composites

Образец	Коррозионные параметры				
	$E_{кор}$, В	$I_{кор}$, мкА/см ²	β_a , В	β_c , В	R_p , Ом·см ²
БрАМц9-2	-0,207	11,390	0,066	0,287	2048
БрАМц9-2 – 10 % 06X18H9T	-0,218	11,010	0,071	0,209	2091
БрАМц9-2 – 25 % 06X18H9T	-0,194	4,945	0,125	0,098	4810
БрАМц9-2 – 50 % 06X18H9T	-0,147	1,043	0,125	0,098	16 300
БрАМц9-2 – 75 % 06X18H9T	-0,149	0,512	0,039	0,061	20 100

ческих поляризационных кривых (рис. 6). Точками на диаграммах обозначены экспериментальные значения импеданса (действительной и мнимой части), а сплошными линиями отмечена аппроксимация моделью – эквивалентной электрической схемой (рис. 6, е).

Важно отметить, что в сильном электролите (3,5 масс. % NaCl) электрохимическая активность композитов к протеканию анодных реакций регулируется соотношением БрАМц9-2 : 06X18H9T. Действительно, импеданс исходных образцов из бронзы (рис. 6, а) до коррозионных испытаний описывается относительно простой эквивалентной схемой, включающей элемент постоянной фазы (Q_1), сопротивления раствора (R_s) и переноса заряда (R_{ct}) и элемент Варбурга (W), значения которых приведены в табл. 3. Из данных табл. 3 следует, что образец БрАМц9-2 показывает высокую электрохимическую активность, поскольку обладает достаточно низким сопротивлением переноса заряда (рис. 3, а; табл. 3). Наличие элемента Варбурга говорит о диффузии зарядов (e^- , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+}) через двойной электрический слой в раствор. Интересно отметить, что после коррозионных испытаний величина R_{ct} уменьшается в ~4,3 раза. Это можно объяснить тем фактом, что анодные процессы (окисление меди до Cu^{2+}) инициируют растворение природной оксидной пленки и перепассивацию поверхности, что приводит к изменению кинетики переноса зарядов в двойном электрическом слое (рис. 6, а, табл. 3).

Для композита, полученного при соотношении БрАМц9-2 : 06X18H9T = 90:10 (рис. 6, б), вид эквивалентной схемы сохраняется прежним, а значение R_{ct} уменьшается в ~3 раза (табл. 3), что обусловлено перепассивацией поверхностного слоя. С возрастанием доли стали в композите до 25 об. % диаграмма Найквиста представляет собой полуокружность без линейной части в области низких частот, поэтому эквивалентная схема не включает в себя элемент Варбурга, отвечающий за диффузию зарядов. Значение R_{ct} увеличивается с 7269 до 13 210 Ом·см² (рис. 6, в; табл. 3) после проведенных испытаний в потенциодинамическом режиме, что указывает на более высокую пассивирующую способность данного композита, чем образца с 10 об. % 06X18H9T. Композит с соотношением БрАМц9-2 : 06X18H9T = 50:50 обладает довольно высоким значением сопротивления переноса заряда как до, так и после коррозионных испытаний (табл. 3). Наличие полуокружности на диаграмме Найквиста (рис. 6, г) и линейного участка при значениях действительной и мнимой частей более 10 000 Ом указывает на окисление материала и выход (диффузию) заряженных частиц с поверхности образца.

На импедансных спектрах композита с соотношением БрАМц9-2 : 06X18H9T = 25:75 присутствует лишь часть полуокружности (рис. 6, д), что свидетельствует о значительном по величине сопротивлении R_{ct} (~177 000 Ом·см²), при котором не происходит разрядки двойного электрического слоя и диффузии зарядов вглубь раствора

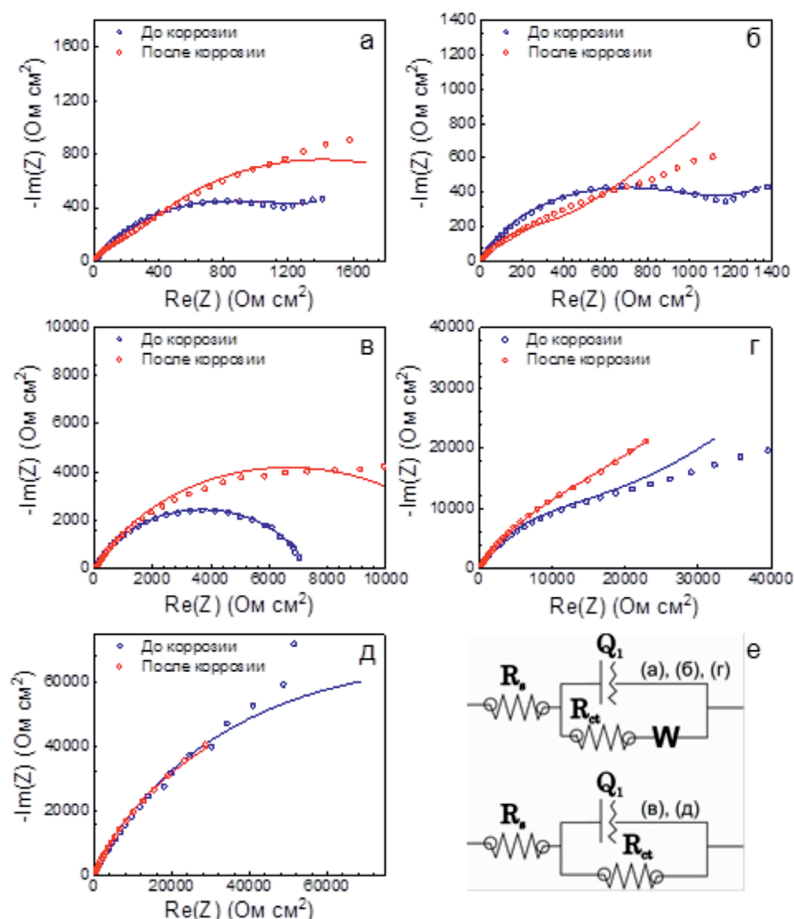


Рис. 6. Диаграммы Найквиста БрАМц9-2 (а) и композитов с соотношением БрАМц9-2: 06Х18Н9Т = 90:10 (б), 25:75 (в), 50:50 (г), 25:75 (д) и эквивалентные электрические схемы (е)

Fig. 6. Nyquist plots of $CuAl9Mn2$ (a) and composites with a ratio of $CuAl9Mn2$: ER 321 = 90:10 (б), 25:75 (в), 50:50 (г), 25:75 (д) and equivalent electrical circuits (e)

Таблица 3

Table 3

Параметры эквивалентных электрических схем для БрАМц9-2 и композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т до и после съемки потенциодинамических поляризационных кривых

Parameters of equivalent electrical circuits for $CuAl9Mn2$ and $CuAl9Mn2/ER\ 321$ composites before and after potentiodynamic polarization

До коррозии					
Элемент	БрАМц9-2	БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т			
		90:10	75:25	50:50	25:75
Сопротивление раствора, $\Omega \cdot cm^2$	5	5	70	4	67
Сопротивление переноса заряда, $\Omega \cdot cm^2$	1385	1158	7269	21 630	177 000
Элемент Варбурга, $k\Omega / s^{-0.5}$	0,21	0,26	—	15,75	—
После коррозии					
Сопротивление раствора, $\Omega \cdot cm^2$	5	4,9	69	43	71
Сопротивление переноса заряда, $\Omega \cdot cm^2$	324	396	13 210	25 510	154 200
Элемент Варбурга, $k\Omega / s^{-0.5}$	1,05	0,64	—	16,50	—

через двойной электрический слой (рис. 6, в; табл. 3). Как видно из табл. 3, сопротивление переноса заряда у данного образца немного уменьшается после электрохимической коррозии. В этом случае анодное окисление железа и меди будет затруднено, если имеет место перепассивация поверхностного слоя в местах образования коррозионных разрушений. заключаем, что наименее электрохимически активным является образец, полученный при соотношении БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т = 25:75, поскольку он характеризуется максимальным значением R_{ct} , которое, в свою очередь, обратно пропорционально плотности коррозионных токов. Обобщая данные электрохимических экспериментов (ЭИС, ЦВА, линейная поляризация), мы заключаем, что наиболее устойчивым к коррозии можно считать композит с 75 об. % 06Х18Н9Т, а наименьшую коррозионную стойкость демонстрируют образцы БрАМц9-2 и композит с 10 об. % 06Х18Н9Т.

Опираясь на электрохимические реакции (1–12) и данные из литературных источников по коррозионным свойствам Fe-Cu-сплавов [21] и бронзы [22, 23], мы можем ожидать, что наиболее вероятными продуктами коррозии исследуемых композитов БрАМц9-2/06Х18Н9Т будут являться нерастворимые или плохо растворимые соединения – оксиды меди и железа. На рентгенограммах образцов БрАМц9-2 (рис. 7, а) и композита БрАМц9-2 + 10 % 06Х18Н9Т (рис. 7, б), подвергшихся коррозионным испытаниям в режиме циклической развертки потенциала, фиксируются основные дифракционные линии от матричных фаз (α -Cu, β' , α -(Fe,Cr), Cu₃Al), обнаруженных ранее в работе [13]. При этом определяются и дополнительные рефлексы, принадлежащие фазам Cu₂O и FeCl₂ (рис. 7, а, б). Эти фазы (Cu₂O, FeCl₂) могут быть образованы вследствие микрогальванических процессов, реализующихся преимущественно на межзеренных границах между ферритными частицами α -(Fe,Cr) и матрицей α -Cu в хлоридсодержащих электролитах.

Анализ коррозионных повреждений (рис. 7, в, г) на поверхности этих же образцов показал, что в сплаве БрАМц9-2 реализуется механизмы местной коррозии, приводящие к появлению неглубоких язв и избирательному разрушению медных фаз. Растворение меди по реакциям (3–6), вероятно, лимитируется защитной

оксидной пленкой, затрудняющей распространение очагов коррозии по всей поверхности. Поэтому морфология поверхности БрАМц9-2 после измерений ЦВА характеризуется выступами («чешуйками»), которые сменяются участками, свободными от коррозионных язв (рис. 7, в). Напротив, в образце БрАМц9-2 + 10 % 06Х18Н9Т наблюдаются интенсивные коррозионные повреждения (рис. 7, г), имеющие питтинговый характер. Преобладают многочисленные и более глубокие питтинги, образующие сеть из пористых структур. На наш взгляд, природа коррозионных повреждений в композитах БрАМц9-2 + 06Х18Н9Т связана с контактным и щелевым механизмами коррозии. При контакте фаз α -Cu и α -(Fe,Cr) образуется гальванопара Fe/Cu, изменяющие кинетику окислительно-восстановительных процессов вследствие перемещения зарядов между разнородными металлами (Fe, Cu) с различающимися электрохимическими потенциалами. В результате контактной коррозии преимущественными местами зарождения питтингов выступают межфазные границы α -Cu/ α -(Fe, Cr) за счет образования коррозионных пар (рис. 7, д). В этом случае рабочая поверхность композита БрАМц9-2 + 10 % 06Х18Н9Т разделяется на катодные (матричные зерна α -Cu) и анодные (частицы α -(Fe,Cr)) участки.

Важно отметить, что вследствие спонтанной пассивации ферритной фазы (предположительно, оксидами никеля и хрома) ее растворение в растворе 3,5 масс. % NaCl ограничено, тогда как Cu-содержащие фазы подвержены непрерывному анодному окислению (меди) с образованием ионов Cu⁺ и Cu²⁺. Дополнительно на поверхности медных фаз возможны катодные процессы, описываемые реакциями (9, 10), которые частично затрудняют ее ионизацию. Таким образом, в присутствии сильных окислителей (Cl⁻) процессы образования коррозионных язв и питтингов в композитах на основе алюминиевой бронзы и нержавеющей стали будут ускоряться, если не предотвратить образование микрогальванических пар Fe/Cr (рис. 7, д). Для повышения коррозионных свойств данных композитов требуется проводить поверхностные обработки, приводящие к формированию сплошных и диэлектрических оксидных пленок на поверхности фаз α -Cu, α -(Fe,Cr) и γ -(Fe,Ni,Cr), препятствующих прямому электрохимическому контакту Fe/Cr на межфазных границах.

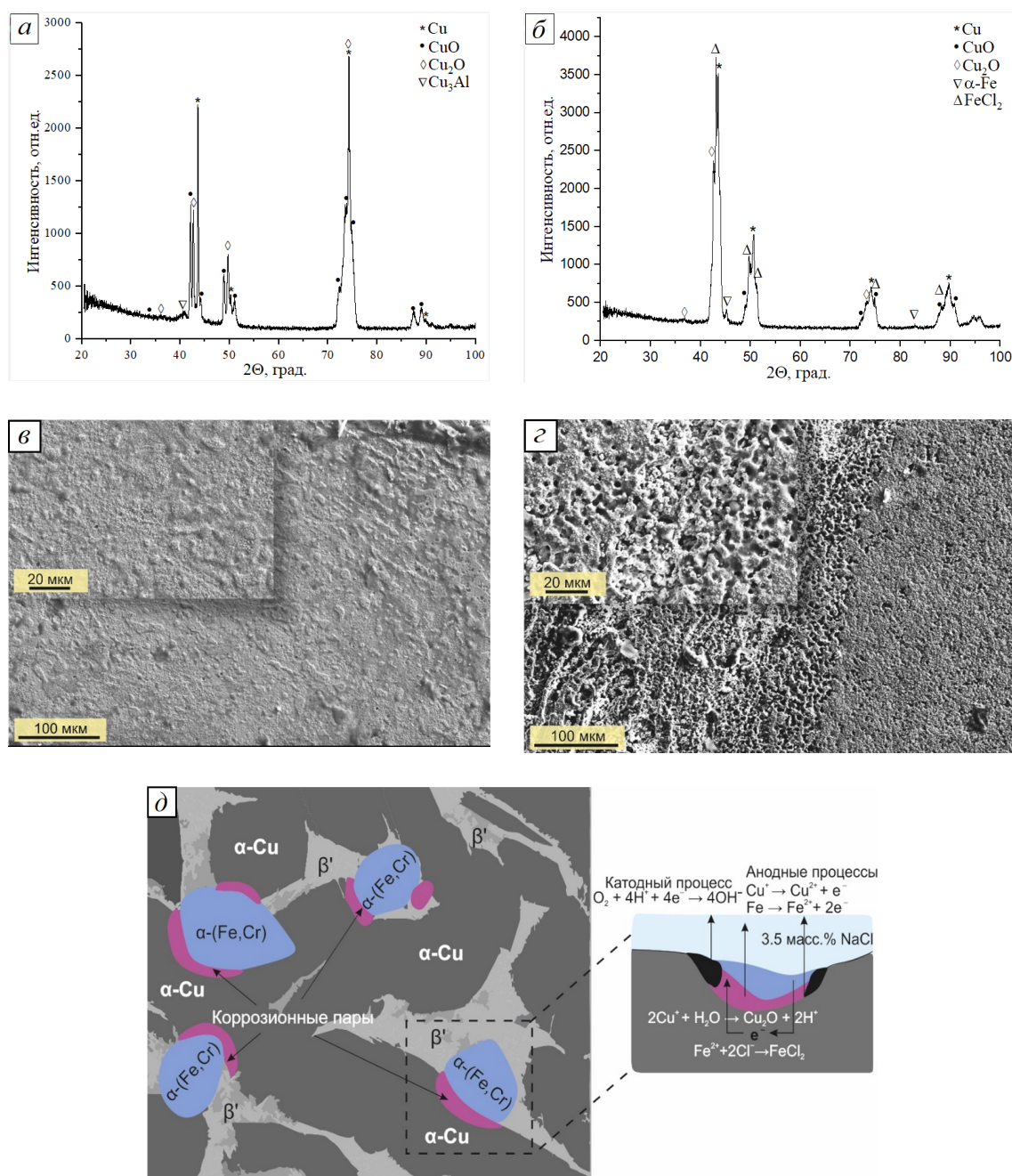


Рис. 7. Рентгенограммы и РЭМ-изображения поверхности после коррозионных испытаний образцов БрАМц9-2 (а, в) и композита БрАМц9-2 – 10% 06Х18Н9Т (б, г); д – схема формирования питтинговых повреждений на поверхности композита вследствие гальванической коррозии

Fig. 7. XRD patterns and SEM images of the surface after corrosion tests of *CuAl9Mn2* (а, в) and composite *CuAl9Mn2* – 10% ER 321 (б, г); д – scheme of the formation of pitting damage on the composite surface due to galvanic corrosion

Выводы

В работе представлены экспериментальные результаты исследований электрохимического поведения композитов БрАМц9-2/12Х18Н9Т, полученных аддитивным электронно-лучевым методом. С увеличением объемной доли стали

в алюминиевой бронзе микротвердость, предел текучести и прочности композитов меняются немонокотным образом и достигают наибольших значений в образце, содержащем 50 об. % 06Х18Н9Т. Коррозионная стойкость образцов в растворе 3,5 масс. % NaCl была оценена с помощью метода экстраполяции Тафеля. Установле-

но, что плотности коррозионных токов монотонно уменьшаются для композитов, полученных при соотношениях БрАМц9-2 : 06Х18Н9Т = 90:10, 75:25, 50:50 и 25:75, а поляризационное сопротивление, обратно пропорциональное скорости коррозии, увеличивается на порядок. Комплексная оценка электрохимических свойств образцов методами импедансной спектроскопии и циклической вольтамперометрии показала, что наиболее устойчивым к коррозии является композит с 75 об. % 06Х18Н9Т, а наименьшую коррозионную стойкость демонстрируют образцы БрАМц9-2 и композит с 10 об. % 06Х18Н9Т. Показано, что основными процессами на поверхности композитов являются анодное окисление Cu и Fe, приводящее к образованию продуктов коррозии – Cu_2O и FeCl_2 . Сделано предположение, что основным механизмом коррозионных разрушений в композитах БрАМц9-2/12Х18Н9Т выступает контактная коррозия, обусловленная образованием гальванических пар Fe/Cr на межфазных границах между ферритными частицами α -(Fe,Cr) и матрицей α -Cu.

Список литературы

1. Sliding wear behavior and electrochemical properties of binder jet additively manufactured 316SS/bronze composites in marine environment / L. Wang, A.K. Tieu, S. Lu, S. Jamali, G. Hai, Q. Zhu, H.H. Nguyen, S. Cui // *Tribology International*. – 2021. – Vol. 156. – P. 106810. – DOI: 10.1016/j.triboint.2020.106810.
2. Ateya B.G., Ashour E.A., Sayed S.M. Corrosion of α -Al bronze in saline water // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1994. – Vol. 141 (1). – P. 71. – DOI: 10.1149/1.2054712.
3. Copper and copper alloys / ed. by J.R. Davis; prepared under the direction of the ASM International Handbook Committee. – Materials Park, OH: ASM International, 2001. – 869 p.
4. Blau P.J. Investigation of the nature of micro-indentation hardness gradients below sliding contacts in five copper alloys worn against 52100 steel // *Journal of Materials Science*. – 1984. – Vol. 19. – P. 1957–1968. – DOI: 10.1007/BF00550266.
5. Unlubricated rolling-sliding wear mechanisms of complex aluminium bronze against steel / Z. Shi, Y. Sun, A. Bloyce, T. Bell // *Wear*. – 1996. – Vol. 193 (2). – P. 235–241. – DOI: 10.1016/0043-1648(95)06773-6.
6. Kwarciak J., Bojarski Z., Morawiec H. Phase transformation in martensite of Cu-12.4% Al // *Journal of Materials Science*. – 1986. – Vol. 21. – P. 788–792. – DOI: 10.1007/BF01117355.
7. Adorno A.T., Guerreiro M.R., Benedetti A.V. Isothermal aging kinetics in the Cu–19 at.%Al alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 315 (1–2). – P. 150–157. – DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01268-8.
8. Formation of microstructure and mechanical characteristics in electron beam additive manufacturing of aluminum bronze with an in-situ adjustment of the heat input / A.P. Zykova, A.O. Panfilov, A.V. Chumaevskii, A.V. Vorontsov, S.Yu. Nikonov, E.N. Moskvichev, D.A. Gurianov, N.L. Savchenko, S.Yu. Tarasov, E.A. Kolubaev // *Russian Physics Journal*. – 2022. – Vol. 65. – P. 811–817. – DOI: 10.1007/s11182-022-02701-6.
9. Preparation, mechanical properties and wear behaviours of novel aluminum bronze for dies / W.S. Li, Z.P. Wang, Y. Lu, Y. Gao, J.L. Xu // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2006. – Vol. 16 (3). – P. 607–612. – DOI: 10.1016/S1003-6326(06)60107-6.
10. Wire-arc additive manufacturing of nickel aluminum bronze/stainless steel hybrid parts – Interfacial characterization, prospects, and problems / C. Dharmendra, S. Shakerin, G.D. Janaki Ram, M. Mohammadi // *Materialia*. – 2020. – Vol. 13. – P. 100834. – DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100834.
11. Metallurgical process analysis and microstructure characterization of the bonding interface of QAl9-4 aluminum bronze and 304 stainless steel composite materials / L. Dong, W. Chen, L. Hou, Y. Liu, Q. Luo // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2016. – Vol. 238. – P. 325–332. – DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.07.041.
12. Specific aspects of the transitional layer forming in the aluminium bronze–stainless steel functionally graded structures after laser metal deposition / K. Makarenko, O. Dubinin, P. Shornikov, I. Shishkovsky // *Procedia CIRP*. – 2020. – Vol. 94. – P. 346–351. – DOI: 10.1016/j.procir.2020.09.143.
13. In-situ dispersion hardened aluminum bronze/steel composites prepared using a double wire electron beam additive manufacturing / A. Zykova, A. Panfilov, A. Chumaevskii, A. Vorontsov, E. Moskvichev, S. Nikonov, D. Gurianov, N. Savchenko, E. Kolubaev, S. Tarasov // *Progress in Additive Manufacturing*. – 2023. – Vol. 8. – P. 1067–1082. – DOI: 10.1007/s40964-022-00378-4.
14. Microstructures and phases in electron beam additively manufactured Ti-Al-Mo-Zr-V/CuAl9Mn2 alloy / A. Zykova, A. Nikolaeva, A. Panfilov, A. Vorontsov, A. Nikonenko, A. Dobrovolsky, A. Chumaevskii, D. Gurianov, A. Filippov, N. Semenchuk, N. Savchenko, E. Kolubaev, S. Tarasov // *Materials*. – 2023. – Vol. 16 (12). – P. 4279. – DOI: 10.3390/ma16124279.

15. Aluminum Bronze/Udimet 500 composites prepared by electron-beam additive double-wire-feed manufacturing / A. Zyкова, A. Chumaevskii, A. Panfilov, A. Vorontsov, A. Nikolaeva, K. Osipovich, A. Gusarova, V. Chebodaeva, S. Nikonov, D. Gurianov, A. Filippov, A. Dobrovolsky, E. Kolubaev, S. Tarasov // *Materials*. – 2022. – Vol. 15 (18). – P. 6270. – DOI: 10.3390/ma15186270.

16. Электронно-лучевое аддитивное производство композиционного сплава из нержавеющей стали и алюминиевой бронзы: микроструктура и механические характеристики / А.П. Зыкова, А.О. Панфилов, А.В. Чумаевский, А.В. Воронцов, С.Ю. Тарасов // *Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия*. – 2023. – Т. 66 (2). – С. 197–205. – DOI: 10.17073/0368-0797-2023-2-197-205.

17. The microstructure, phase composition and tensile properties of austenitic stainless steel in a wire-feed electron beam melting combined with ultrasonic vibration / A. Vorontsov, S. Astafurov, E. Melnikov, V. Moskvina, E. Kolubaev, E. Astafurova // *Materials Science and Engineering: A*. – 2021. – Vol. 820. – P. 141519. – DOI: 10.1016/j.msea.2021.141519.

18. Ravichandran R., Nanjundan S., Rajendran N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution //

Journal of Applied Electrochemistry. – 2004. – Vol. 34. – P. 1171–1176. – DOI: 10.1007/s10800-004-1702-4.

19. Standard potentials in aqueous solution / ed. by A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan. – New York: CRC Press, 1985. – 366 p.

20. Stern M., Geary A.L. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1957. – Vol. 104. – P. 33–63. – DOI: 10.1149/1.2428496.

21. Alaneme K.K., Odoni B.U. Mechanical properties, wear and corrosion behavior of copper matrix composites reinforced with steel machining chips // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. – 2016. – Vol. 19 (3). – P. 1593–1599. – DOI: 10.1016/j.jestch.2016.04.006.

22. Electrochemical study of the corrosion behavior of bronze under acetic acid-containing thin electrolyte layers / Y. Yan, W. Hua, S. Zhong, L. Zhang, L. Dai, H. Zhou, L. Wu, L. Cai // *Materials Research Express*. – 2019. – Vol. 6. – P. 0965b7. – DOI: 10.1088/2053-1591/ab1545.

23. Corrosion behavior of heat-treated nickel-aluminum bronze alloy in artificial seawater / A.V. Takaloo, M.R. Daroonparvar, M.M. Atabaki, K. Mokhtar // *Materials Sciences and Applications*. – 2011. – Vol. 2. – P. 1542–1555. – DOI: 10.4236/msa.2011.211207.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2024 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov -

Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Corrosion properties of CuAl9Mn2/ER 321 composites formed by dual-wire-feed electron beam additive manufacturing

Viktor Semin ^a, Aleksander Panfilov ^b, Veronika Utyaganova ^c, Andrey Vorontsov ^d, Anna Zyкова ^{e, *}

Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0003-0410-3667>, viktor.semin.tsk@gmail.com; ^b <https://orcid.org/0000-0001-8648-0743>, alexpl@ispms.ru;
^c <https://orcid.org/0000-0002-2303-8015>, veronika_ru@ispms.ru; ^d <https://orcid.org/0000-0002-4334-7616>, vav@ispms.ru;
^e <https://orcid.org/0000-0001-8779-3784>, zykovaap@mail.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 18 April 2024

Revised: 15 May 2024

Accepted: 01 June 2024

Available online: 15 September 2024

Keywords:

Aluminum bronze

Stainless steel

Electron Beam Additive Manufacturing

Composite

Corrosion

Funding

The work was performed according to the Government research assignment for ISPMS SB RAS, project FWRW-2024-0001.

ABSTRACT

Introduction. The development of novel materials based on copper alloys and stainless steel, as well as the determination of the optimal parameters for its processing make it possible to expand the area of its implementation, increase efficiency and service life of tools and constructions. The load-bearing parts of marine equipment (bearing constructions, piston cylinders, pumps, valves, gears, rotary instruments, etc.), made of austenitic steels or aluminum bronze, are in direct contact with sea water, so the problem of increasing its corrosion resistance in the presence of strong oxidizing agents (Cl^- , F^- anions) is relevant. One of the advanced and actively researched methods for producing copper/steel composites is additive manufacturing that allow fabricating complex parts through layer-by-layer growth. In particular, the synthesis of composites based on aluminum bronze and steel can be realized by wire-feed electron beam additive manufacturing. In order to implement composite materials produced via additive technologies in a humid (marine) climate, it is necessary to ensure not only high strength, but also corrosion properties. **The purpose of this work** is to study the corrosion resistance of composites, based on aluminum bronze CuAl9Mn2 and stainless steel ER 321 produced by dual-wire-feed electron beam additive manufacturing. **Research methods.** Examination of the surface of CuAl9Mn2/ER 321 composites before and after corrosion tests was carried out by methods of voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy using a potentiostat-galvanostat. **Results and discussion.** Using a complex of electrochemical methods, it is revealed that the developed composites with a volume fraction of steel ≥ 25 % demonstrate a significant decrease in anodic current densities and a simultaneous increase in charge transfer resistance. Composites with a steel content of 75 vol. % are characterized by the highest corrosion properties in 3.5 wt. % NaCl solution, which is referred to a reduction in corrosion rate by 9.5 times compared to aluminum bronze. It is shown that the main processes occurring on the surface of the composites (CuAl9Mn2 + ER 321) are anodic oxidation of copper and iron, leading to the formation of corrosion products – Cu_2O and $FeCl_2$.

For citation: Semin V.O., Panfilov A.O., Utyaganova V.R., Vorontsov A.V., Zyкова A.P. Corrosion properties of CuAl9Mn2/ER 321 composites formed by dual-wire-feed electron beam additive manufacturing. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2024, vol. 26, no. 3, pp. 163–178. DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.3-163-178. (In Russian).

References

1. Wang L., Tieu A.K., Lu S., Jamali S., Hai G., Zhu Q., Nguyen H.H., Cui S. Sliding wear behavior and electrochemical properties of binder jet additively manufactured 316SS /bronze composites in marine environment. *Tribology International*, 2021, vol. 156, p. 106810. DOI: 10.1016/j.triboint.2020.106810.
2. Ateya B.G., Ashour E.A., Sayed S.M. Corrosion of α -Al bronze in saline water. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994, vol. 141 (1), p. 71. DOI: 10.1149/1.2054712.
3. Davis J.R., ed. *Copper and copper alloys*. Materials Park, OH, ASM International, 2001. 869 p.

* Corresponding author

Zykova Anna P., Ph.D. (Physics and Mathematics), Head Laboratory
 Institute of Strength Physics and Materials Sciences SB RAS,
 2/4, pr. Akademicheskii,
 634055, Tomsk, Russian Federation
 Tel.: +7 3822 286866, e-mail: zykovaap@ispms.ru

4. Blau P.J. Investigation of the nature of micro-indentation hardness gradients below sliding contacts in five copper alloys worn against 52100 steel. *Journal of Materials Science*, 1984, vol. 19, pp. 1957–1968. DOI: 10.1007/BF00550266.
5. Shi Z., Sun Y., Bloyce A., Bell T. Unlubricated rolling-sliding wear mechanisms of complex aluminium bronze against steel. *Wear*, 1996, vol. 193 (2), pp. 235–241. DOI: 10.1016/0043-1648(95)06773-6.
6. Kwarciak J., Bojarski Z., Morawiec H. Phase transformation in martensite of Cu-12.4% Al. *Journal of Materials Science*, 1986, vol. 21, pp. 788–792. DOI: 10.1007/BF01117355.
7. Adorno A.T., Guerreiro M.R., Benedetti A.V. Isothermal aging kinetics in the Cu–19 at.%Al alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, vol. 315 (1–2), pp. 150–157. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01268-8.
8. Zykova A.P., Panfilov A.O., Chumaevskii A.V., Vorontsov A.V., Nikonov S.Yu., Moskvichev E.N., Gurianov D.A., Savchenko N.L., Tarasov S.Yu., Kolubaev E.A. Formation of microstructure and mechanical characteristics in electron beam additive manufacturing of aluminum bronze with an in-situ adjustment of the heat input. *Russian Physics Journal*, 2022, vol. 65, pp. 811–817. DOI: 10.1007/s11182-022-02701-6.
9. Li W.S., Wang Z.P., Lu Y., Gao Y., Xu J.L. Preparation, mechanical properties and wear behaviours of novel aluminum bronze for dies. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2006, vol. 16 (3), pp. 607–612. DOI: 10.1016/S1003-6326(06)60107-6.
10. Dharmendra C., Shakerin S., Janaki Ram G.D., Mohammadi M. Wire-arc additive manufacturing of nickel aluminum bronze/stainless steel hybrid parts – Interfacial characterization, prospects, and problems. *Materialia*, 2020, vol. 13, p. 100834. DOI: 10.1016/j.mtla.2020.100834.
11. Dong L., Chen W., Hou L., Liu Y., Luo Q. Metallurgical process analysis and microstructure characterization of the bonding interface of QA19-4 aluminum bronze and 304 stainless steel composite materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, vol. 238, pp. 325–332. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.07.041.
12. Makarenko K., Dubinin O., Shornikov P., Shishkovsky I. Specific aspects of the transitional layer forming in the aluminium bronze – stainless steel functionally graded structures after laser metal deposition. *Procedia CIRP*, 2020, vol. 94, pp. 346–351. DOI: 10.1016/j.procir.2020.09.143.
13. Zykova A., Panfilov A., Chumaevskii A., Vorontsov A., Moskvichev E., Nikonov S., Gurianov D., Savchenko N., Kolubaev E., Tarasov S. In-situ dispersion hardened aluminum bronze/steel composites prepared using a double wire electron beam additive manufacturing. *Progress in Additive Manufacturing*, 2023, vol. 8, pp. 1067–1082. DOI: 10.1007/s40964-022-00378-4.
14. Zykova A., Nikolaeva A., Panfilov A., Vorontsov A., Nikonenko A., Dobrovolsky A., Chumaevskii A., Gurianov D., Filippov A., Semenchuk N., Savchenko N., Kolubaev E., Tarasov S. Microstructures and phases in electron beam additively manufactured Ti-Al-Mo-Zr-V/CuAl9Mn2 alloy. *Materials*, 2023, vol. 16 (12), p. 4279. DOI: 10.3390/ma16124279.
15. Zykova A., Chumaevskii A., Panfilov A., Vorontsov A., Nikolaeva A., Osipovich K., Gusarova A., Chebodaeva V., Nikonov S., Gurianov D., Filippov A., Dobrovolsky A., Kolubaev E., Tarasov S. Aluminum Bronze/Udimet 500 composites prepared by electron-beam additive double-wire-feed manufacturing. *Materials*, 2022, vol. 15 (18), p. 6270. DOI: 10.3390/ma15186270.
16. Zykova A.P., Panfilov A.O., Chumaevskii A.V., Vorontsov A.V., Tarasov S.Yu. Electron beam additive manufacturing of composite alloy from stainless steel and aluminum bronze: Microstructure and mechanical properties. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2023, vol. 66 (2), pp. 197–205. DOI: 10.17073/0368-0797-2023-2-197-205.
17. Vorontsov A., Astafurov S., Melnikov E., Moskvina V., Kolubaev E., Astafurova E. The microstructure, phase composition and tensile properties of austenitic stainless steel in a wire-feed electron beam melting combined with ultrasonic vibration. *Materials Science and Engineering: A*, 2021, vol. 820, p. 141519. DOI: 10.1016/j.msea.2021.141519.
18. Ravichandran R., Nanjundan S., Rajendran N. Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2004, vol. 34, pp. 1171–1176. DOI: 10.1007/s10800-004-1702-4.
19. Bard A.J., Parsons R., Jordan J., eds. *Standard potentials in aqueous solution*. New York, CRC Press, 1985. 366 p.
20. Stern M., Geary A.L. Electrochemical Polarization: I. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. *Journal of the Electrochemical Society*, 1957, vol. 104, pp. 33–63. DOI: 10.1149/1.2428496.

21. Alaneme K.K., Odoni B.U. Mechanical properties, wear and corrosion behavior of copper matrix composites reinforced with steel machining chips. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2016, vol. 19 (3), pp. 1593–1599. DOI: 10.1016/j.jestch.2016.04.006.

22. Yan Y., Hua W., Zhong S., Zhang L., Dai L., Zhou H., Wu L., Cai L. Electrochemical study of the corrosion behavior of bronze under acetic acid-containing thin electrolyte layers. *Materials Research Express*, 2019, vol. 6, p.0965b7. DOI: 10.1088/2053-1591/ab1545.

23. Takaloo A.V., Daroonparvar M.R., Atabaki M.M., Mokhtar K. Corrosion behavior of heat-treated nickel-aluminum bronze alloy in artificial seawater. *Materials Sciences and Applications*, 2011, vol. 2, pp. 1542–1555. DOI: 10.4236/msa.2011.211207.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2024 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).