

УДК 620.193: 546.621

Корозійна поведінка фазових складових деформівних алюмінієвих сплавів системи $Al - Zn - Mg - Cu$, мікролегованих скандієм

М. О. Красовський

В. О. Лавренко, доктор хімічних наук, професор

С. М. Чернега*, доктор технічних наук, професор

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

*Національний технічний університет України «КПІ», Київ

Досліджено електрохімічну поведінку інтерметалідних фаз в двох сплавах системи $Al - Zn - Mg - Cu$. Показано, що інтерметалідна фаза $Al_3Sc_xZr_{1-x}$ може проявляти анодну поведінку відносно матриці сплаву в 1 М розчині $NaCl$ при введенні в сплав сумісно хрому і мангану і катодну поведінку за відсутності цих елементів.

Деформівні алюмінієві сплави системи $Al - Zn - Mg - Cu$ містять вказані компоненти у співвідношеннях, що забезпечують різні значення міцності.

Легування сплавів скандієм призводить до утворення сполуки $Al_3Sc_xZr_{1-x}$, яка входить до складу сплаву у вигляді первинної фази та дисперсійних включень, які вносять у поверхневий шар нові поверхні розділу. Введення скандію призводить до дисперсійного твердіння сплаву за рахунок виділення часток розміром приблизно 5 нм когерентно зв'язаних з матрицею. Проте не з'ясованими залишаються корозійні властивості фази Al_3Sc , легованої цирконієм. Цирконій вводять для зменшення необхідної кількості скандію і в такий спосіб здешевлюють сплав. Однак роль окремих фазових складових в процесі корозійного руйнування цих сплавів докладно не вивчена.

Метою роботи було дослідити корозійну поведінку трьох фазових складових нових високоміцних деформівних алюмінієвих сплавів системи $Al - Zn - Mg - Cu$, мікролегованих скандієм та цирконієм. Цими складовими є фази $Al_3Sc_xZr_{1-x}$ та Al_7Cu_2Fe , а також матриця сплаву, яка являє собою твердий розчин $\alpha-Al$ з нанорозмірними включеннями інших фаз. Вивчення корозійної поведінки та електрохімічних властивостей цих фаз здійснювалося на основі поляризаційних кривих, які реєструвалися за допомогою потенціостату-гальваностату AutoLab/PSTAT302 з використанням скляного мікрокапіляру з силіконовим ущільненням на кінці. Мікрокапіляр заповнювали розчином для випробування, концентрація якого становила 0,1 або 1 М $NaCl$, а його кінець під'єднували до полірованої поверхні сплаву в тому місці, де знаходилася досліджувана фаза. Всі потенціали, якщо це окремо не зазначено, наведені відносно насиченого хлоросрібного електрода порівняння.

Основною відмінністю нових алюмінієвих сплавів є те, що до складу сплаву № 1 входить по 0,17 % (тут і далі – мас. частка) хрому та мангану, на відміну від сплаву № 2, який не містить цих легуючих елементів. Вміст силіцію та заліза знаходиться на рівні приблизно 0,1 % кожного, концентрація цирконію становить близько 0,12 %. Сплави № 1 та № 2 містять 1,7 % міді, близько 2,5 % магнію, а

також 7,65 та 7,79 % цинку, відповідно. Окрім того, проводили також додаткове легування цих сплавів скандієм на рівні 0,25 – 0,26 %.

Первинна фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ виникає при твердненні розплаву за евтектичною реакцією $P \rightarrow \alpha\text{-Al} + \text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$. В ході наступних етапів термомеханічної обробки її розмір виростає до величини приблизно 20 – 30 мкм.

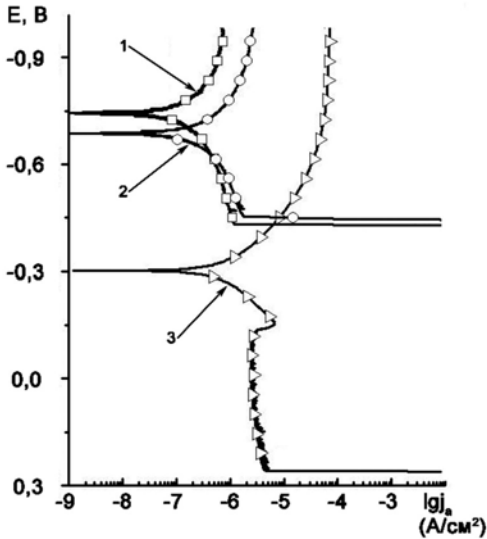


Рис. 1. Поляризаційні криві матриці та фаз $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ і $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ сплаву № 2 + 0,26 % Sc (діаметр капіляра 40 мкм). 1 – матриця сплаву, 2 – фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$, 3 – фаза $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.

На рис. 1 наведено типові поляризаційні криві матриці, фаз $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ і $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$ у сплаві № 2. Відзначимо, що катодна густина струму приблизно втричі більша на фазі $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ порівняно з матрицею сплаву; катодна густина струму для фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ лежить нижче, ніж для фази $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$.

Оскільки густина струму пасивації фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ лише у півтора рази більша за густину струму пасивації чистої матриці, то стаціонарний потенціал незначно зсувається у катодному напрямку. Внаслідок підвищених катодної та анодної парціальних густин струму густина струму корозії при потенціалі корозії лежить вище, але все ж таки знаходиться нижче відповідного значення для фази $\text{Al}_7\text{Cu}_2\text{Fe}$. Потенціал пробиття фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ добре зпівставляється з потенціалом пробиття матриці. Середні значення та стандартні відхилення характеристичних величин наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Характеристичні величини, отримані на основі поляризаційних кривих сплаву № 2 + 0,26 % Sc

Місце дослідження	$E_{\text{ст}}$, мВ	$E_{\text{пр}}$, мВ	$i_{\text{кат}}$ при $-0,9$ В, 10^{-6} А/см ²	$i_{\text{пас}}$ при $-0,5$ В, 10^{-6} А/см ²
матриця	-738 ± 56	-473 ± 35	$-0,79 \pm 0,26$	$0,94 \pm 0,13$
матриця + $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$	-690 ± 14	-462 ± 36	$-2,49 \pm 0,38$	$1,49 \pm 0,22$
$E_{\text{ст}}$ – стаціонарний потенціал, $E_{\text{пр}}$ – потенціал пробиття, $i_{\text{кат}}$ – катодна густина струму, $i_{\text{пас}}$ – густина струму пасивації.				

Отримані величини стаціонарного потенціалу та потенціалу пітингоутворення дуже добре узгоджуються з найновішими даними, які були отримані на зернах чистої фази Al_3Sc у подвійних сплавах Al – Sc [1].

Корозійне руйнування бере початок на поверхні розділу $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ | матриця сплаву або поблизу фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ (рис. 2); це підтверджують також макроскопічні дослідження. Незначну відмінність у динамічно визначеному потенціалі пробиття на чистій матриці та на матриці з включеннями фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ можна пояснити утворенням пітингу на поверхні матриці в обох випадках.

Як показує крива залежності густини струму від потенціалу (рис. 1), фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ має відносно матриці сплаву № 2 злегка катодну поведінку. Дію цієї

властивості на процес ініціювання корозійного руйнування визначали у потенціостатичних експериментах з використанням стрибка потенціалу. Деякі хроноамперометричні криві зображено на рис. 3.

Струм активного розчинення при поляризації при сталому потенціалі $-0,6$ В складає у випадку включення первинної фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ лише біля 80 % струму чистої матриці. Фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ не руйнується, але руйнується оточуюча матриця.

Катодна властивість фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ особливо дається взнаки під час процесу ініціювання корозійного руйнування. З рис. 3 визначаємо, що протягом перших 10 хв виміряна густина струму в присутності фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ є значно меншою, ніж у випадку чистої матриці. Протягом цього часу матриця перебуває у пасивному стані і зумовлює

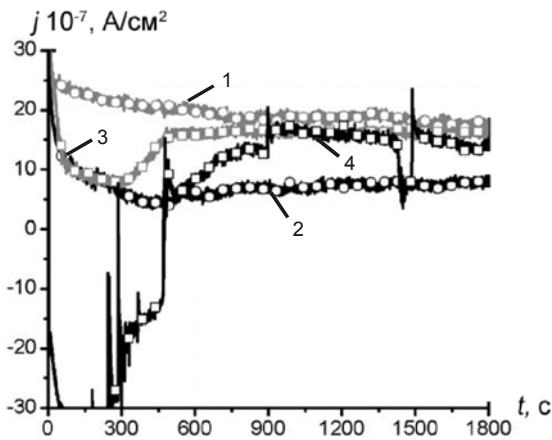


Рис. 3. Хроноамперометричні криві матриці без дисперсійних виділень та оточеної цією матрицею фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ сплаву № 2 + 0,26 % Sc (діаметр капіляру 40 мкм). 1 – матриця сплаву при $E = -0,65$ В, 2 – матриця сплаву при $E = -0,70$ В, 3 – фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ при $E = -0,65$ В, 4 – фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ при $E = -0,70$ В.

При порівнянні катодних густин струму, зображених на рис. 4, з катодними густинами струму, взятими з рис. 1, видно, що порядок величини катодних струмів, виміряних з використанням 28 мкм капіляру вищий приблизно на одиницю, ніж у випадку використання 40 мкм капіляру. Це пояснюється тим, що у випадку меншого капіляру підвід кисню до місця контакту швидко проходить через тонке силіконове ущільнення і збіднений на кисень дифузійний шар уже не може стати більшим, ніж радіус капіляру. З цієї причини ми маємо право порівнювати катодні густини струму (у випадку, якщо вони знаходяться під дифузійним контролем) лише у тому разі, якщо вони вимірювалися за допомогою одного і того ж капіляру. Чим менший діаметр

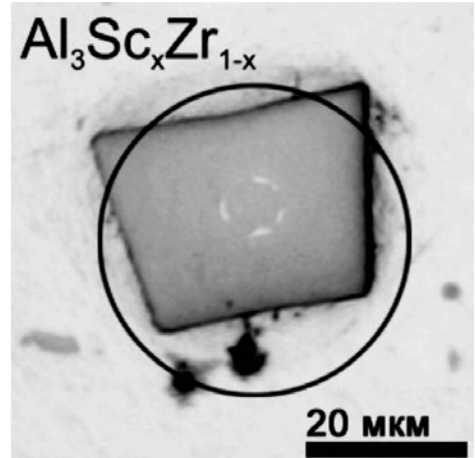


Рис. 2. Морфологія корозійного руйнування фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ після поляризації до потенціалу пробиття.

анодний струм, в той же час до фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ надходить катодний струм. Виміряна сумарна густина струму при потенціалі $-0,65$ В ще є анодною, а при потенціалі $-0,7$ В вже є катодною, що добре узгоджується з поляризаційною кривою, представленою на рис. 1.

Згідно з роботою [2] у фазі Al_3Sc розчиняється до 11 % хрому. Оскільки, незважаючи на малий вміст хрому та мангану в сплаві № 1, все ж можна показати деякий вплив цих елементів на електрохімічну поведінку даної катодної фази, то залишається дослідити питання, чи можна встановити також вплив цих елементів на фазу $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$. З цією метою було знято криві густини струму – потенціал на кристалітах первинної фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ у сплавах № 1 та № 2, представлені на рис. 4, із застосуванням 28 мкм капіляру.

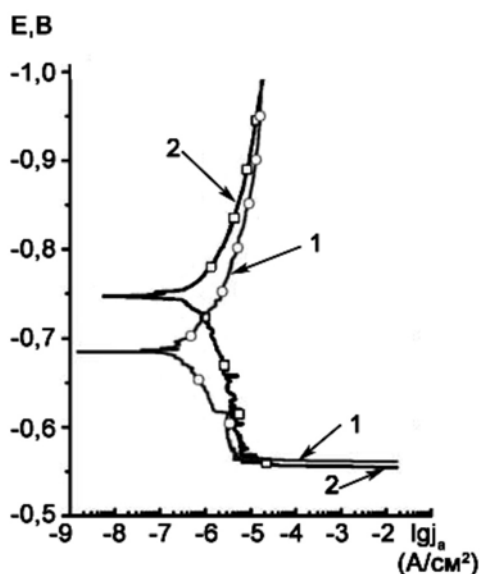


Рис. 4. Поляризаційні криві двофазної системи – кристаліти $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ та оточуюча матриця (діаметр капіляру 28 мкм). 1 – сплав № 2, 2 – сплав № 1.

капіляру, тим вища швидкість переходу кисню з повітря у розчин через шпарину між шліфом сплаву та силіконовим ущільненням капіляру. У катодній області кисень взаємодіючи з водою продуктує іони гідроксиду, що приводить до підлужнювання розчину.

На підставі рис. 4 можна зробити висновок, що катодна густина струму на зернах первинної фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$, яка входить до фазового складу сплаву № 1, виявляється меншою, ніж у випадку сплаву № 2. Згідно з теорією про змішаний потенціал, потенціал корозії лежить нижче. Це зумовлено також вищим рівнем струму пасивації сплаву № 1. Проте при потенціалі пробиття навряд чи виявляються будь-які відмінності. Хоча в зернах фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ може розчинятися до 11 % хрому [2], не можна за допомогою цього методу показати наявність хрому та марганцу у досліджених тут первинних фазах.

В електролітах, які містять іони хромової кислоти, реєструються значно нижчі катодні густини струму [3]. Аналогічно повідомляється, що часу занурення тривалістю 10 с достатньо для того, аби сильно знизити катодну активність сплаву AA6060, що пояснюється швидким утворенням оксиду на зернах катодної фази $\alpha\text{-Al(Fe,Mn)Si}$ [4]. З вищенаведених причин слід прийняти, що сповільнення катодної реакції проявляється при додатковому легуванні хромом, особливо при збагаченні ним катодних інтерметалідних фаз. Так можна пояснити нижчий рівень катодної густини струму на інтерметалідних фазах у сплаві № 1 порівняно зі сплавом № 2.

Далі розрізняються ефекти гальванічного з'єднання в обох досліджуваних сплавах. Завдяки більш позитивному стаціонарному потенціалу матриці сплаву № 1 (табл. 2) фазу $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ можна класифікувати як анодну відносно матриці сплаву. Це аргументується потенціалом корозії фази Al_3Zr [5], який складає $-0,776 \text{ В}^*$, та потенціалом корозії фази Al_3Sc [1], що складає $-0,7 \text{ В}^*$, які є більш від'ємними, ніж стаціонарний потенціал матриці сплаву № 1 ($-0,69 \text{ В}^*$ табл. 2). Слід прийняти, що потенціал корозії фази $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ знаходиться між обома цими крайніми значеннями і залежить від вмісту цирконію. Навпаки, стаціонарний потенціал матриці сплаву

Таблиця 2

Характеристичні величини, отримані на основі поляризаційних кривих для режиму термообробки ТЗ

Сплав	$E_{\text{ст}}$, мВ	$E_{\text{пу}}$, мВ	$i_{\text{кат}}$ при $-0,9 \text{ В}$, 10^{-6} А/см^2	$i_{\text{пас}}$ при $-0,5 \text{ В}$, 10^{-6} А/см^2
№ 2	-720 ± 49	-408 ± 50	$-1,82 \pm 0,46$	$1,62 \pm 0,40$
№ 1	-656 ± 44	-315 ± 40	$-8,91 \pm 2,19$	$1,39 \pm 0,94$
№ 2 + 0,25 % Sc	-738 ± 56	-473 ± 35	$-0,79 \pm 0,26$	$0,94 \pm 0,13$
$E_{\text{ст}}$ – стаціонарний потенціал, $E_{\text{пу}}$ – потенціал пітінгоутворення, $i_{\text{кат}}$ – катодна густина струму, $i_{\text{пас}}$ – густина струму пасивації.				

№ 2, складаючи $-0,755 \text{ В}^*$, є достатньо низьким для того, аби фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ була більш благородною, ніж матриця. Таким чином, фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ виявилася вельми хімічно пасивною. Відносно матриці сплаву № 2 її слід класифікувати як катодну, а відносно матриці сплаву № 1 – як анодну фазу. (*потенціали наведені відносно насиченого каломельного електроду порівняння).

Висновки Встановлено, що інтерметалідна фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ в сплавах системи $\text{Al} - \text{Zn} - \text{Mg} - (\text{Cu})$ може проявляти катодну чи анодну поведінку в залежності від додаткового легування сплавів хромом та манганом. При легуванні сплавів хромом та манганом фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ в 1 М розчині NaCl є анодною відносно матриці – α -фази, без додаткового легування – катодною.

Показано, що стаціонарний потенціал фази фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ залежить від вмісту цирконію та знаходиться між потенціалами корозії фаз Al_3Sc та Al_3Zr .

Металографічними дослідженнями виявлено, що корозійне руйнування матриці сплаву, не легованого хромом та манганом, відбувається на границі розділу з інтерметалевою фазою фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$.

Література

1. Cavanaugh M.K., Birbilis N., Buchheit R.G. Investigating localized corrosion susceptibility arising from Sc containing intermetallic Al3Sc in high strength Al-alloys. // Scripta Materialia. – 2007. – 56, 11. – P. 995 – 998.
2. Соколовская Е. М., Казакова Е.Ф., Поддьякова Е.И. Взаимодействие алюминия с хромом и скандием. // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1989. – № 11. – С. 29 – 31.
3. Lee W.-J. Pyun S.-I. The effect of chromate addition to a chloride solution on crack growth in pre-pitted samples of Al-Zn-Mg alloy. // Materials Science and Engineering. – 2000. – A279. – P. 172 – 178.
4. Lunder O., Walmsley J.C., Mack P. Formation and characterisation of a chromate conversion coating on AA6060 aluminium. // Corrosion Science. – 2005. – № 47. – P. 1604 – 1624.
5. Birbilis N. Buchheit R.G. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. // Journal of The Electrochemical Society. – 2005. – № 152. – P. 140 – 151.

Одержано 04.03.11

М. А. Красовский, В. А. Лавренко, С. М. Чернега

**Коррозионное поведение фазовых составляющих деформированных
алюминиевых сплавов системы $\text{Al} - \text{Zn} - \text{Mg} - \text{Cu}$, микролегированных скандием**
Резюме

Исследовано электрохимическое поведение интерметаллидных фаз в двух сплавах системы $\text{Al} - \text{Zn} - \text{Mg} - \text{Cu}$. Показано, что интерметаллидная фаза $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ может проявлять анодное поведение относительно матрицы сплава в 1 М растворе NaCl при введении в сплав совместно хрома и марганца и катодное поведение – в отсутствие этих элементов.

М. А. Krasovsky, V. A. Lavrenko, S. M. Chernega

**Corrosion behavior of phase constituents of wrought aluminium $\text{Al} - \text{Zn} - \text{Mg} - \text{Cu}$
alloys with minor scandium additions**

Summary

Electrochemical behavior of individual components – the primary phases in the two alloys of $\text{Al} - \text{Zn} - \text{Mg} - \text{Cu}$ system was studied. The intermetallic phase $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ was shown to be anodic with respect to the matrix of an alloy in 1 M of NaCl solution when chromium and manganese were jointly added. It manifests cathodic behavior in the absence of these elements.