

УДК 620.193: 546.621

М.О.Красовський, В.О.Лавренко

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

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ ФАЗИ  $Mg_2Si$  В НОВИХ ДЕФОРМІВНИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ  $Al-Zn-Mg-Cu$** 

*За допомогою методів поляризаційних кривих з використанням мікрокапіляру, оптичної мікроскопії поверхонь зразків до та після поляризації та мікрорентгеноспектрального аналізу вивчено особливості електрохімічної корозії алюмінієвих сплавів системи  $Al-Zn-Mg-Cu$  в 0,1 М розчині  $NaCl$ . Встановлено, що на початковому етапі поляризації відбувається селективне розчинення магнію з фази  $Mg_2Si$  у вигляді іонів  $Mg^{2+}$ , а також між матрицею сплаву та фазою  $Mg_2Si$  утворюється мікро шпарина. Після досягнення потенціалу пробиття фази  $Mg_2Si$  має місце інтенсивніше корозійне руйнування цієї фази, яке починається по границях зерен між цією фазою та матрицею з наступним окисненням збідненої на магній фази  $Mg_2Si$ . Потім руйнується матриця сплаву за механізмом пітингової корозії. Встановлено, що при селективному розчиненні магнію з фази  $Mg_2Si$  на поверхні зразку утворюється певна кількість оксиду  $SiO_2$ .*

Ключові слова: анодне окислення, електрохімічна корозія, дисиліцид магнію  $Mg_2Si$ , алюмінієвий сплав, 0,1 М розчин  $NaCl$ .

В теперішній час активно розробляються деформівні алюмінієві сплави на основі відомої системи  $Al-Zn-Mg-Cu$  модифіковані скандієм, цирконієм, залізом, в яких високі характеристики міцності досягаються при дисперсійному твердінні завдяки виділенню інтерметалевих нанорозмірних часточок ( $\sim 5nm$ )  $Al_3Sc$  [1]. Однак залишається нез'ясованим питання щодо корозійних властивостей окремих фаз вказаної системи, у даному випадку фази  $Mg_2Si$ , при електрохімічному окисненні в 0,1 М розчині  $NaCl$ .

Метою роботи було вивчення електрохімічної поведінки в 0,1 М розчині  $NaCl$  фази  $Mg_2Si$  у порівнянні з матрицею сплаву.

Фаза  $Mg_2Si$ , яка утворюється при кристалізації розплаву, має найбільш від'ємний потенціал корозії серед потенціалів фаз, що зустрічаються у сплавах системи  $Al-Zn-Mg-Cu$ . Це призводить до переважного розчинення даної фази, яке повільно протікає завдяки малій густині струму розчинення. За допомогою метода SKPFM (Scanning Kelvin Probe Force Microscopy), який ґрунтується на атомній силовій мікроскопії із застосуванням растрового зонду для вимірювання різниці потенціалів, була виміряна різниця потенціалів від -100 до -180 мВ для фази  $Mg_2Si$  відносно оточуючої матриці, що підтверджує анодний характер цієї фази [2]. В роботі [1,3] показано, що після витримки сплаву в хлорид-місткому розчині відбувається утворення пітингів при повному розчиненні вказаної фази або селективне розчинення магнію, коли має місце контакт з водою. Фаза  $Mg_2Si$  в сплаві AA7075 характеризується вольта-потенціалом вищим за вольта-потенціал матриці після дифузійного відпалу на 100 – 340 мВ [2]. При дифузійному відпалі кристаліти  $\eta$ -фази ( $MgZn_2$ ) розчиняються із збагаченням матриці на цинк та магній. При цьому розчинений цинк знижує потенціал пробиття [4, 5]. Навіть при 10 %-ному вмісті цинку, який обумовлює утворення  $\eta$ -фази ( $MgZn_2$ ), в матриці потенціал фази  $Mg_2Si$   $E_{кор} = -1538$  мВ і мав би бути на 500 мВ позитивнішим за потенціал матриці  $E_{кор} = -1030$  мВ [4], що не узгоджується з різницями вольта-потенціалів. Це обмежує значущість вимірювань методом SKPFM [2] або вимірювань, проведених на синтезованих тонкоплівкових зразках [1], що потребує подальших досліджень.

У роботі досліджено корозійну поведінку двох фазових складових нових високоміцних деформівних алюмінієвих сплавів системи  $Al-Zn-Mg-(Cu)$ , легованих скандієм. Цими складовими є фази  $Mg_2Si$  та 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/PGSTAT302 з використанням скляного мікрокапіляру з силіконовим ущільненням на кінці. Мікрокапіляр заповнювали розчином  $NaCl$ ,

концентрація якого становила 0,1 М, а його кінець під'єднували до полірованої поверхні сплаву в тому місці, де знаходилася досліджувана фаза.

Основною відмінністю у хімічному вмісті нових високоміцних алюмінієвих сплавів є те, що до складу сплаву №1 входить по 0,17 % (мас.) хрому та мангану, на відміну від сплаву №2, який не містить цих легуючих елементів. Вміст кремнію та заліза знаходиться на рівні приблизно 0,1 % (мас.) кожного, тимчасом як концентрація цирконію становить близько 0,12 % (мас.). Сплави № 1 та № 2 містять 1,7 % (мас.) міді, близько 2,5 % (мас.) магнію, а також 7,65 та 7,79 % (мас.) цинку, відповідно. Окрім того, проводилося також додаткове легування сплаву № 2 скандієм на рівні 0,25 ... 0,26 % (мас.).

Відомо, що фаза  $Mg_2Si$  є досить активною з погляду анодного розчинення. Дослідники в роботі [2] вказують на те, що при поліруванні із застосуванням водних суспензій абразивних часток, ця фаза розчиняється, залишаючи після себе порожнини, що можуть виступати в якості зародків пітінгів. За даними роботи [1] для фази  $Mg_2Si$  потенціал корозії становив -1,538 В відносно насиченого каломельного електроду. Серед інтерметалевих фаз, що зустрічаються у промислових сплавах системи легування Al-Zn-Mg-Cu, її потенціал корозії виявився найбільш від'ємним. З проведених нами досліджень (рис.1) можна зробити висновок, що після контакту (приблизно 10 хв.) закінчується характерний підйом стаціонарного потенціалу, який пояснюється розчиненням фази  $Mg_2Si$ . Зйомка представлених на рис.1 поляризаційних кривих починалася після встановлення стаціонарного потенціалу зразка протягом більше, ніж 15 хв.

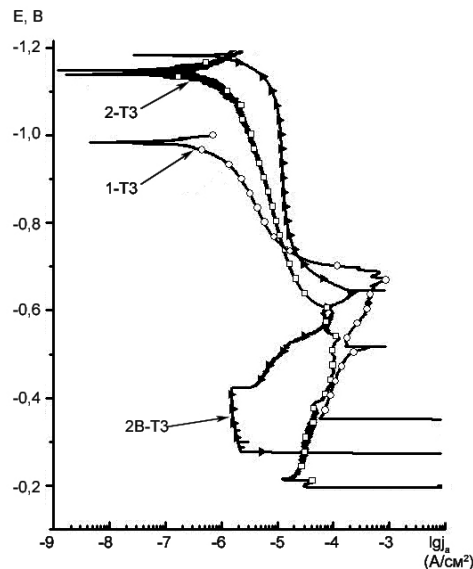


Рис. 1 Типові анодні поляризаційні криві, зняті на кристалітах фази  $Mg_2Si$ , які знаходилися в контакті з оточуючою матрицею сплаву (швидкість розгортки потенціалу 1 мВ/с, 0,1 М розчин NaCl, діаметр поверхні контакту 40 мкм). Обидва сплави знаходилися у стані ТЗ - після антикорозійної термообробки: 1 – сплав 1; 2 – сплав 2; 2В – сплав 2 + 0,26 мас.% Sc. Потенціал наведено відносно хлор-срібного електроду порівняння.

Аналізуючи наведені поляризаційні криві, можна дійти висновку, що у порівнянні з поведінкою чистої матриці стаціонарні потенціали тут мають значно більш від'ємні величини. Згідно з теорією про компромісний потенціал вони пояснюються вищими анодними густинами струму, характерними для даного випадку. Далі звертає на себе увагу та обставина, що при -650 мВ констатується відтворюваний підйом густини струму. У порівнянні з матрицею потенціали пробиття на сплаві 2 є підвищеними, а на сплаві 1 – заниженими. Звісно, і розсіяння потенціалів пробиття тут є більшим. У табл. 1 наводиться статистика характеристичних значень, які можна взяти з поляризаційних кривих.

Таблиця 1

Характеристичні величини, отримані на основі поляризаційних кривих, знятих на часточках  $Mg_2Si$

Номер сплаву	$E_{ст}$ , мВ	$E_{пик}$ , мВ	$E_{пу}$ , мВ	$i$ при -0,9 В, $10^{-6}$ А/см <sup>2</sup>	$i_{пас}$ при -0,5 В, $10^{-6}$ А/см <sup>2</sup>
№1	$-940 \pm 83$	$-612 \pm 81$	$-419 \pm 80$	$0,98 \pm 2,32$	$5,98 \pm 26,7$
№2	$-1038 \pm 184$	$-638 \pm 37$	$-210 \pm 126$	$7,98 \pm 10,0$	$10,4 \pm 7,20$
№2+0,25 % (мас.)Sc	$-1205 \pm 33$	$-668 \pm 28$	$-263 \pm 138$	$12,29 \pm 2,42$	$1,84 \pm 0,23$

$E_{ст}$  – стаціонарний потенціал,  $E_{пик}$  – потенціал піку струму,  $E_{пу}$  – потенціал пітінгоутворення,  $i_{пас}$  – густина струму пасивації.

На рис. 2 представлені отримані за допомогою оптичної мікроскопії знімки відповідних місць до та після поляризації. У всіх випадках відбувається розчинення фази  $Mg_2Si$  і має місце корозійне руйнування по границях зерен цієї фази. Детальне дослідження показало, що фаза  $Mg_2Si$  не розчиняється повністю. Як стверджують автори [2], після анодної поляризації фаза  $Mg_2Si$  включає ще й часточки  $SiO_2$  (рис. 3). Результатом анодної поляризації є руйнування оточуючої дану фазу матриці й утворення чітко вираженої шпарини між матрицею сплаву і фазою  $Mg_2Si$ .

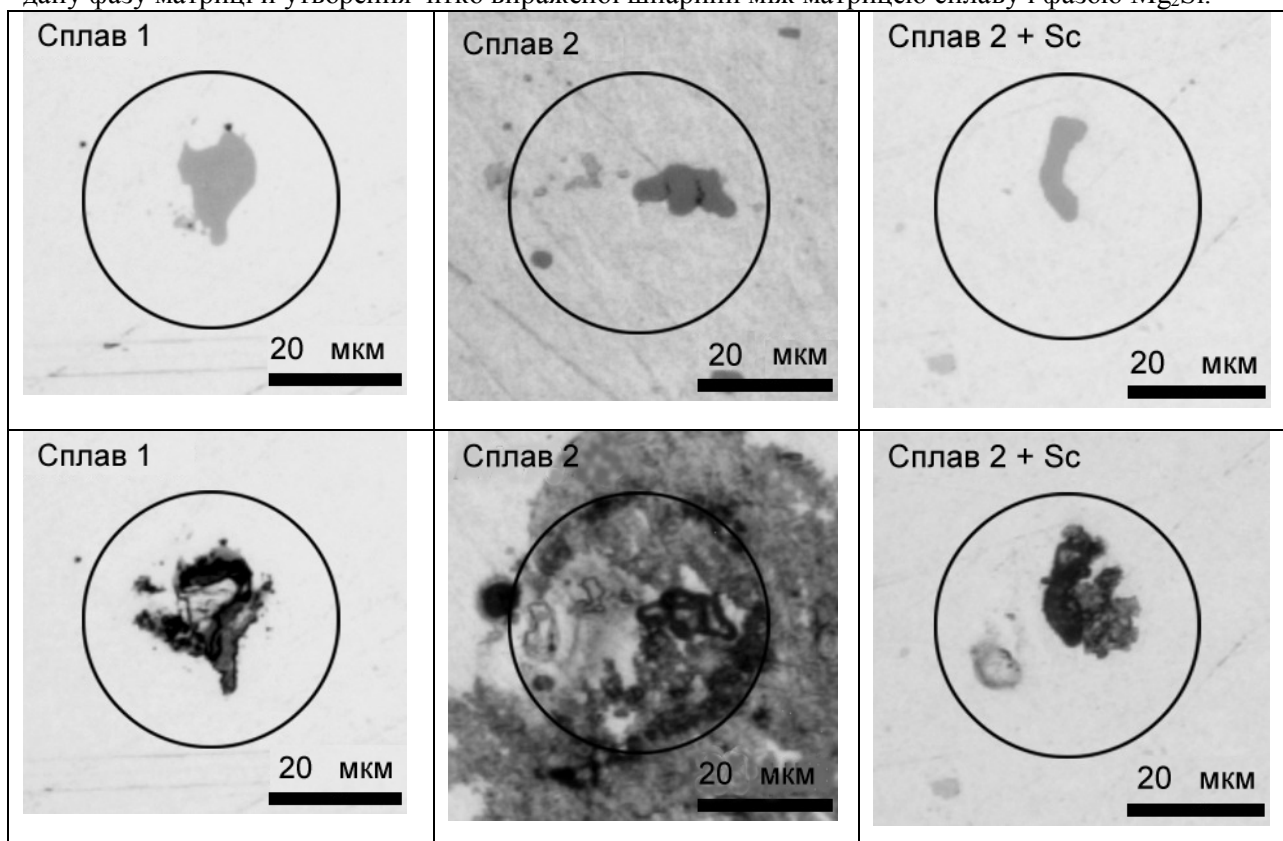


Рис. 2. Морфологія поверхні сплавів до та після корозійного руйнування. В нижньому ряду наведено мікрофотографії сплавів, що зазнали поляризації до потенціалу пробиття (відповідні криві див. на рис. 1).

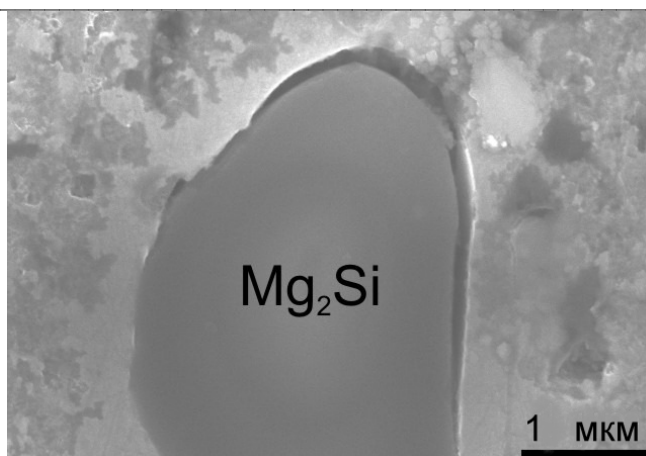


Рис. 3. Фаза  $Mg_2Si$  з граничною шпариною після поляризації.

Дослідження методом мікрорентгеноспектрального аналізу часточок  $Mg_2Si$  після зняття поляризаційної кривої показали, що до складу цих часточок магній практично не входить. На користь цього свідчить вміст досить великої кількості кисню і, до того ж, зареєстровано досить високий рівень сигналу від силіцію.

В нашому випадку це вказує на те, що магній селективно розчиняється з фази  $Mg_2Si$ , що вже спостерігалось і для S-фази ( $Al_2CuMg$ ) [6]. В роботі [6] при обговоренні результатів ходу стаціонарного потенціалу також виходили з явища вибіркової корозії магнію. Якщо б протікала саме вона, то електрохімічна поведінка матриці повинна була б мати вигляд, подібний рис. 1, а пік розчинення магнію при потенціалі  $-650$  мВ мав би зникнути. Для підтвердження цього фазу  $Mg_2Si$  було приведено в контакт з електролітом протягом 1 год. в умовах стаціонарного потенціалу (рис. 5.23). Проведене потім потенціодинамічне вимірювання (рис. 4), не виявляє піку струму при потенціалі  $-650$  мВ, і при цьому можна спостерігати поведінку, подібну до поведінки матриці. Дещо більш раннє пробиття можна пояснити утворенням шпарини.

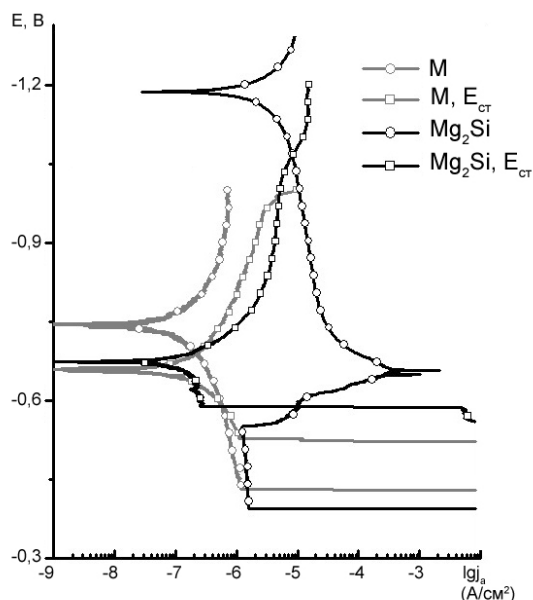


Рис. 4 Поляризаційні криві, зняті в 0,1 розчині NaCl на фазі  $Mg_2Si$  та для системи “фаза  $Mg_2Si$  – матриця сплаву 2 + 0,26 мас.% Sc”. Діаметр площі поверхні контакту - 40 мкм. Потенціал наведено відносно хлор-срібного електроду порівняння. М – матриця сплаву;  $E_{ст}$  – попередня витримка твердої фази в контакті з електролітом протягом 1 год. при стаціонарному потенціалі.  
©М.О.Красовський, В.О.Лавренко

У присутності ж зерен фази  $Mg_2Si$  пік струму розчинення має місце при вельми від'ємних потенціалах (рис. 5), при яких на чистій матриці слід очікувати катодний струм.

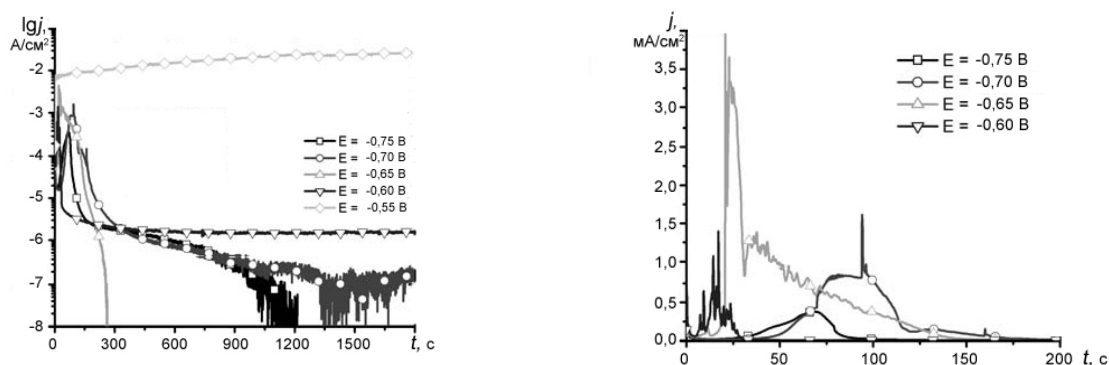
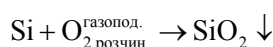


Рис. 5 Хроноамперометричні криві, зняті на фазі  $Mg_2Si$  сплаву 2 при різних потенціалах в 0,1 М розчині NaCl. Діаметр площі поверхні контакту- 40 мкм.

З огляду на те, що потенціостатичні дослідження проводилися без попередньої витримки при стаціонарному потенціалі, величина частки, що розчинялася, має визначатися на основі заряду, розрахованого виходячи зі згаданого піку струму. З урахуванням піку струму розчинення магнію слід припустити наступні основоположні реакції розчинення  $Mg_2Si$ , взявши до уваги те, що при густині струму  $10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> на сплавах системи  $\alpha-Al - Mg_2Si$  стає візуально помітним виділення водню.



У випадку молекули  $Mg_2Si$  з трьома атомами переноситься два електрони. Усі розміри часток, розрахованих при цьому припущенні, мали відповідний порядок величини. Розміри, розраховані згідно з цим методом, добре узгоджуються з виміряними величинами. Однак оцінка глибини частки завжди є проблематичною: саме з її визначенням пов'язана найбільша похибка.

Автори роботи [2] виходять з того, що порожнина, яка виникає завдяки переходу компонентів фази  $Mg_2Si$  у розчин, веде себе як зародок пітингу. Отримані ж у цій роботі результати свідчать на користь того, що мікрошпарина між зерном збідненої на магній фази  $Mg_2Si$  і оточуючою це зерно матрицею сплаву є місцем виникнення корозійного руйнування. Однак для макроскопічної поведінки досліджених сплавів системи легування Al-Zn-Mg-(Cu) це має скоріше підпорядковане значення, оскільки корозія починається більшою мірою на більш благородних виділеннях. Позитивна дія скандію на пасиваційні властивості матриці сплаву 2 виявляється й при дослідженні процесу розчинення  $Mg_2Si$ . Хоча тут анодний ділянки поляризаційної кривої притаманний досить великий струм, він, однак, як вже обговорювалося вище, пояснюється переходом у розчин магнію і частковим окисненням силіцію. Коли цей процес завершується (при потенціалі біля - 450 мВ), величина струму знижується до рівня струму пасивації чистої матриці. Потім, після короткої витримки в області пасивації, настає пробиття лише при потенціалі приблизно -300 мВ.

#### Висновки.

Досліджено корозійну поведінку фази  $Mg_2Si$  та твердого розчину  $\alpha-Al$ , які є складовими нових високоміцних деформівних алюмінієвих сплавів системи Al-Zn-Mg-(Cu), легованих скандієм. Показано, що при потенціодинамічній поляризації фаза  $Mg_2Si$  зазнає пробиття при потенціалі -0,21 В, коли входить до складу сплаву №2, який не містить хрому, мангану та скандію. Цей потенціал є найвищим порівняно з потенціалами пробиття сплаву № 1 (-0,419 В), легованого хромом та манганом, та № 2 + 0,25 мас.% (-0,263 В).

Встановлено, що на початковому етапі поляризації між матрицею сплаву та фазою  $Mg_2Si$  утворюється шпарина, має місце корозійне руйнування по границях зерен цієї фази і матриці з наступним розчиненням фази  $Mg_2Si$ .

1. Birbilis N. Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys / N. Birbilis und R. G. Buchheit // J. Electrochem. Soc.—2005.— **152**.—P. B140—B151.
2. Andreatta F. Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6 / F. Andreatta, H. Terryn und J. H. W. de Wit // Corr. Sci.—2003.—**45**.—P. 1733—1746.
3. Mattsson E. Mechanism of Exfoliation (Layer Corrosion) of Al-5%Zn-1%Mg / E. Mattsson, L.-O. Gullman, L. Knutsson, R. Sundberg und B. Thundal // British Corrosion Journal.—1971.—**6**.—P. 73—83.
4. Mondolfo L. Aluminum Alloys: Structure and Properties / L. F. Mondolfo.—London: Butterworth & Co Ltd., 1976.
5. Richter J. Untersuchungen über den Einfluß der Mikrostruktur auf die interkristalline und Kornflächenkorrosion von reinen Aluminium-Zink-Magnesium-Legierungen in 1M Natriumchloridlösung / J. Richter, H. Kaesche // Werkstoffe und Korrosion.—1981.—**32**.—P 174—182.
6. Yoon Y. Dissolution Behavior of Al<sub>2</sub>CuMg (S-Phase) in Chloride and Chromate Conversion Coating Solutions / Y. Yoon und R. G. Buchheit // J. Electrochem. Soc.—2006.—**153**.—P. B151—B155.