

М.О. Красовський, В.О. Лавренко

**ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ Al–Zn–Mg–Cu, МІКРОЛЕГОВАНИХ Sc, Zr, Cr, Mn, В ВОДНИХ РОЗЧИНАХ NaCl**

*Досліджено особливості електрохімічної корозії деформівних алюмінієвих сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu, мікролегованих Sc, Zr, Cr, Mn, у розчинах NaCl. Встановлено неоднозначний вплив скандію на корозійні властивості сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu. Розчинений в матриці скандій знижує щільність струму пасивації і, таким чином, сприяє підвищенню опору корозії, а при термомеханічній обробці формуються крупні зерна фази  $Al_3Sc_xZr_{1-x}$ , яка знижує потенціал пітингоутворення, що обумовлює зменшення стійкості опору корозії.*

**Ключові слова:** електрохімічна корозія, розчин NaCl, деформівні та ливарні алюмінієві сплави, мікролегування, Sc, Zr, Cr, Mn.

*Рис. 3. Літ. 7.*

М.А. Красовский, В.А. Лавренко

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМ Al–Zn–Mg–Cu и Al–Mg–Si, МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ Sc, Zr, Cr, Mn, В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ NaCl**

*Исследованы особенности электрохимической коррозии деформируемых алюминиевых сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu в растворах хлорида натрия. Установлено двойственное влияние Sc на коррозионные свойства сплавов системы Al–Zn–Mg–Cu. Растворенный в матрице скандий снижает плотность тока пассивации и, таким образом, вызывает повышение сопротивления коррозии, а при термомеханической обработке образуются крупные зерна фазы  $Al_3Sc_xZr_{1-x}$ , которая снижает потенциал питтингообразования, что снижает устойчивость к коррозионному сопротивлению.*

**Ключевые слова:** электрохимическая коррозия, раствор NaCl, деформируемые алюминиевые сплавы, микролегирующие, Sc, Zr, Cr, Mn.

M. Krasovskyi, V. Lavrenko

**ELECTROCHEMICAL CORROSION OF ALUMINUM ALLOYS OF SYSTEMS Al–Zn–Mg–Cu MICROALLOYED Sc, Zr, Cr, Mn, IN WATER SOLUTION OF NaCl**

*It has been established that scandium influences the corrosion properties of Al–Zn–Mg–Cu alloys in two ways. Scandium solved in the matrix lowers passivation current density and, thus, causes the corrosion resistance to rise.*

**Keywords:** Electrochemical corrosion, solutions of NaCl, microcapillary technique, wrought aluminum alloys, microalloying by Sc, Zr, Cr, Mn.

**Постановка проблеми.** Механізми процесів електрохімічного окиснення алюмінієвих сплавів мають як наукове, так і прикладне значення, оскільки лежать в основі методів боротьби з процесами корозії, що спостерігаються при їх довготривалому застосуванні в якості сучасних конструкційних матеріалів, зокрема, в суднобудуванні та авіабудуванні. Широке використання високоміцних деформівних алюмінієвих сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu в авіабудуванні, беручи до уваги їхній контакт з киснем повітря та парами морської води, робить актуальним вивчення корозійного руйнування цих сплавів під дією невисокої анодної поляризації з погляду мікроструктури.

Недостатньо вивчені особливості електрохімічної корозії та морфології корозійного руйнування в розчинах NaCl та  $Na_2SO_4$  інтерметалідних фаз та матриці деформівних алюмінієвих сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu, легованих Sc, Zr, Cr та Mn [1]. Робота є актуальною оскільки розглянуті сплави є сучасними високоміцними конструкційними матеріалами нового покоління [2]. Легування скандієм дозволило різко подрібнити зерно цих сплавів і відкрити напрямки щодо вирішення питання зростання їх міцності, проте відсутність всебічних корозійних досліджень цих сплавів, за наявності легування Sc, Zr, Cr та Mn різної концентрації, стримує їх широке впровадження в суднобудуванні та авіабудуванні [2–7].

**Мета дослідження.** Встановлення механізмів та кінетики електрохімічної корозії та морфології корозійного руйнування в водних розчинах NaCl нових деформівних сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu, легованих Sc, Zr, Cr, Mn в різних комбінаціях.

У роботі досліджено сплав 1, до складу якого входять 7,65 мас.% Zn, 2,46 мас.% Mg, 1,70 мас.% Cu, 0,16 мас.% Mn, 0,17 мас.% Cr, 0,005 мас.% Ti, 0,121 мас.% Zr, 0,082 мас.% Si та 0,120 мас.% Fe, решта – алюміній, а також сплав 2, який містить 6,46 мас.% Zn, 2,37 мас.% Mg, 1,71 мас.% Cu, 0,002 мас.% Mn, 0,002 мас.% Cr, 0,006 мас.% Ti, 0,131 мас.% Zr, 0,007 мас.% Sc, 0,091 мас.% Si та 0,097 мас.% Fe, решта – алюміній. Основною відмінністю у хімічному складі цих високоміцних алюмінієвих сплавів є те, що до складу сплаву №1 входить по 0,17 % (мас.) хрому та

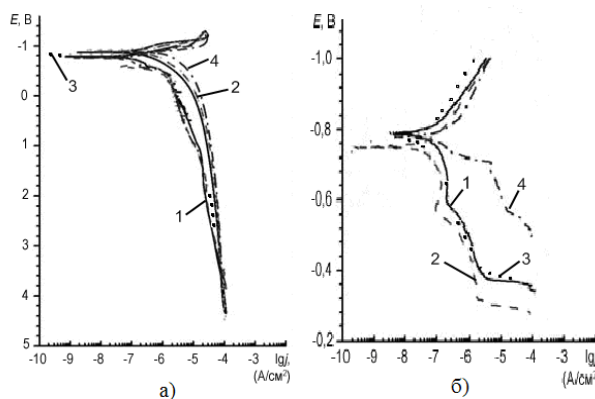
мангану, на відміну від сплаву №2, який цих легуючих елементів не містить. Вміст кремнію та заліза знаходиться на рівні  $\sim 0,1$  % (мас.) кожного, тоді як концентрація цирконію становить близько 0,12 % (мас.). Сплави № 1 та № 2 містять 1,7 % (мас.) міді, близько 2,5 % (мас.) магнію і також 7,65 та 7,79 % (мас.) цинку, відповідно. Окрім того, також проводилося додаткове легування сплаву № 2 скандієм на рівні 0,25 ... 0,26 % (мас.).

Сплави системи Al–Zn–Mg–Cu було піддано трьом режимам термообробки (ТО): Т1 (гартування з 738 К, старіння при 393 К протягом 24 год.) – ТО на найвищу міцність сплаву; Т3 (гартування з 738 К, старіння при 393 К протягом 3 год. та при 433 К протягом 3 год.) – антикорозійна ТО: хоча дещо знижує міцність, проте досягається вища корозійна стійкість сплаву; Т4 являє собою гартування з 738 К і природне старіння (при кімнатній температурі) протягом місяця.

**Результати дослідження.** Потенціодинамічні дослідження у присутності кисню повітря проводилися на семи модифікаціях сплавів систем Al–Zn–Mg–Cu, мікролегованих Sc, Cr, Mn. Сплави попередньо були піддані термообробці за трьома різними режимами- для того, щоб виявити стійкість до електрохімічної корозії цих сплавів, коли вплив оточуючого середовища помітно відрізняється.

На рис.1 наведено анодні поляризаційні криві модифікацій сплаву 1, що знаходяться у термообробленому стані Т1, які отримано в 0,1 М розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (рис.1 а), що не викликають пітингову корозію. На кривих видно досягнення струму пасивації і пробій не спостерігається. Для цього випадку показано залежність густини струму від потенціалу при розгортанні останнього як в анодному, так і катодному напрямках. Так, у розчині 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,010 М NaCl потенціал пробою сплаву 1-Т1 становить  $-0,78$  В відносно ртутно-сульфатного електроду порівняння, потенціал пробою сплаву 1 + 0,25 мас.% Sc (модифікація 1В-Т1) складає  $-0,74$  В; струм пасивації, котрий відповідає цим потенціалам, дорівнює  $\sim 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>; стаціонарний потенціал сплаву 1  $-0,83$  В, а стаціонарний потенціал сплаву 1 + 0,25 мас.% Sc  $-0,94$  В (на рисунку 3.1 відповідні криві не показано).

На поляризаційних кривих (рис. 1б) при потенціалі приблизно  $-0,6$  В, незважаючи на присутність  $\text{Cl}^-$  іонів, спостерігається раптове зростання густини струму за рахунок активації міжкристалітної корозії, що підтверджується мікроструктурними дослідженнями.



**Рис. 1. Поляризаційні криві модифікацій сплаву 1 у термообробленому стані Т1, які отримано у 0,1 М розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (а) та у розчині 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,002 М NaCl (б): 1 (суцільна лінія) – сплав 1, 2 (штрихова лінія) – сплав 1 + 0,128 мас.% Sc + 0,146 мас.% Mn + мас.% 0,159 Cr, 3 (пунктирна лінія) – сплав 1 + 0,25 мас.% Sc + 0,152 мас.% Mn + 0,147 мас.% Cr, 4 (штрих-пунктирна лінія) – сплав 1 + 0,144 мас.% Sc + 0,010 мас.% Mn + 0,011 мас.% Cr**

Починаючи з цього потенціалу розчиняються виділення  $\eta$ -фази ( $\text{MgZn}_2$ ) по границях зерен, та області, прилеглі до границь зерен. Показано, що концентрація іонів  $\text{Cl}^-$  сильно впливає на положення потенціалу пробою. При малих концентраціях іонів  $\text{Cl}^-$  можна легко відокремити стаціонарний потенціал від потенціалу пробою.

Режим попередньої термообробки алюмінієвих сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu суттєво впливає на їх корозійні властивості, особливо на  $\eta$ -фазу ( $\text{MgZn}_2$ ).

З результатів потенціодинамічних досліджень сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu, мікролегованих скандієм, за присутності кисню повітря було встановлено наступне: із збільшенням концентрації Sc до 0,128 мас.% потенціал пітингоутворення зсувається в анодну

область, підвищуючи стійкість до корозії. Причому густина струму в пасивній області також знижується. З подальшим збільшенням концентрації Sc до 0,25 мас.% відбувається зниження потенціалу пітингоутворення, що пов'язано із виділенням із твердого розчину  $\alpha$ -Al кристалів первинної фази  $\text{Al}_3\text{Sc}_x\text{Zr}_{1-x}$ . Стійкість до пітингової корозії сплавів системи Al-Zn-Mg-Cu із слідами Mn та Cr (сплав 2) навіть у присутності Sc ще нижча (рис.1, крива 4). Отже Sc має позитивний вплив на стійкість до пітингоутворення лише знаходячись у твердому розчині (в концентраціях не більше  $\sim 0,13$  мас.%) за наявності в сплаві Cr та Mn.

В роботі встановлено, що, перебуваючи у твердому розчині, хром та манган покращують корозійні властивості сплаву, а входячи до складу інтерметалідних фаз, особливо тих, що містять залізо, обидва ці елементи погіршують опір корозії.

З потенціодинамічних поляризаційних кривих, наведених на рис.2, видно, що у 0,1 М розчині  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , особливо при додаванні до нього 0,002 моль/л іонів  $\text{Cl}^-$  при потенціалі  $-0,6$  В спостерігається пробій, тобто густина струму раптово підвищується більш, ніж на порядок, відносно пасивного стану. З наведених результатів потенціодинамічних досліджень сплавів системи Al-Zn-Mg-Cu, мікролегованих скандієм у присутності кисню повітря, помітна чітка залежність потенціалу пробою, або пітингової корозії, від концентрації скандію.

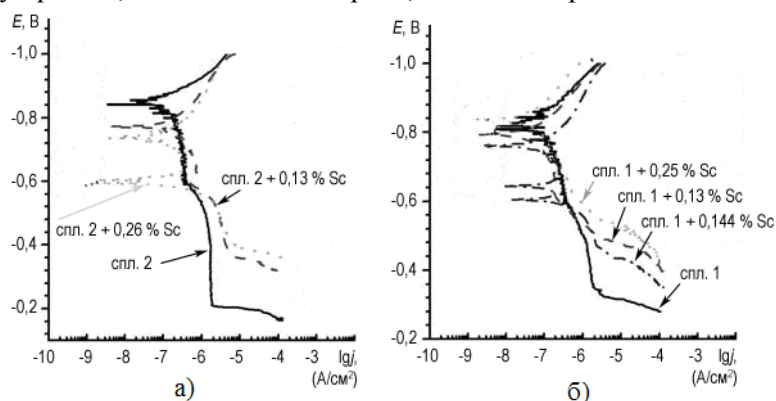


Рис. 2. Поляризаційні криві модифікацій сплавів 1 та 2, які знаходяться у термообробленому стані Т3, зняті у розчині 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,002 М NaCl

Із збільшенням вмісту скандію потенціал пітингової корозії зсувається у катодну область, що означає швидше настання пітингової корозії. Чітко проявляється відмінність морфології корозійного ураження після поляризації у розчині 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,01 М NaCl. У випадку сплаву 2 кородує тільки матриця навколо інтерметалідних фаз, тоді як на сплаві 1 спостерігається неоднорідна картина уражень (рис. 3). Поряд із слабким руйнуванням оточуючої інтерметалідної фази матриці місцями зустрічаються глибокі пітинги.

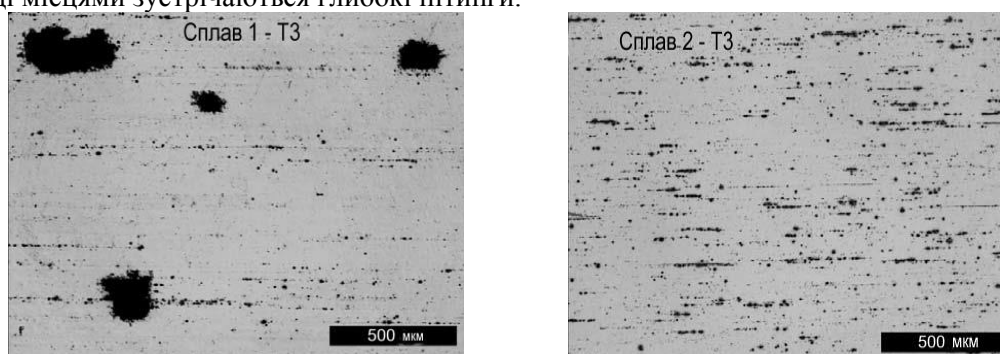


Рис. 3. Морфологія корозійного руйнування сплавів 1-Т3 та 2-Т3, окиснених у розчині 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,01 М NaCl при поляризації зі швидкістю розгортання потенціалу 1 мВ/с

Вплив скандію на потенціал пробою помітний не тільки при низьких концентраціях іонів  $\text{Cl}^-$ ; він чітко проявляється також в 1 М розчині NaCl.

З проведених досліджень випливає, що пробій скандіймістких модифікацій відбувається раніше, ніж пробій модифікацій, які не містять скандій. До того ж, скандіймісткі модифікації, термооброблені за режимом Т1, характеризуються подальшим пробоем якраз перед закінченням поляризації.

З рис. 4 випливає, що пробій скандіймістких модифікацій відбувається раніше, ніж пробій модифікацій, які не містять скандію.

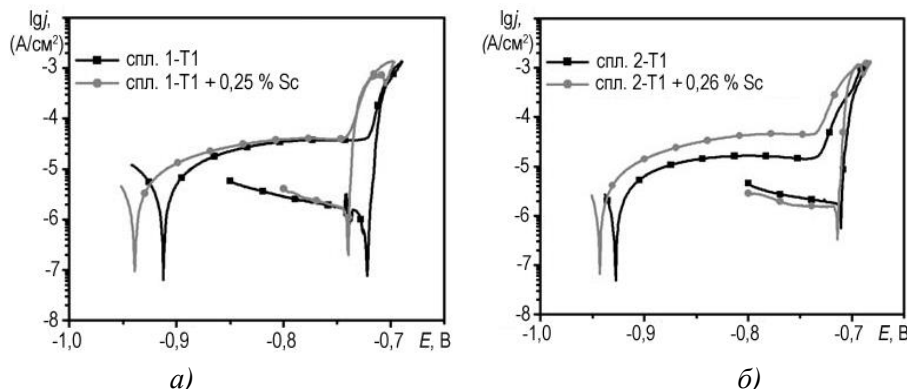


Рис. 4. Циклічні поляризаційні криві сплавів 1-T1 (а) та 2-T1 (б) з високим вмістом скандію та без такого, зняті в 1 М розчині NaCl, через який попередньо було продуто повітря; швидкість розгортки потенціалу – 1 мВ/с

До того ж, скандіймісткі модифікації, термооброблені за режимом T1, характеризуються подальшим пробоем якраз перед закінченням поляризації.

Скандій двояко впливає на корозійні властивості сплавів системи Al-Zn-Mg-Cu. Розчинений у матриці скандій знижує густину струму пасивації й у такий спосіб спричиняє підвищення опору корозії. Однак, в процесі термомеханічної обробки утворюються крупні зерна фази  $Al_3Sc_xZr_{1-x}$ , яка знижує потенціал пітингоутворення й внаслідок цього сприяє корозійному руйнуванню.

Перебуваючи у твердому розчині, хром та манган покращують корозійні властивості, а входячи до складу інтерметалідних фаз, особливо тих, що містять залізо, обидва ці елементи погіршують опір корозії.

На жаль, немає однотипної картини впливу хрому та мангану на характеристичні величини поляризаційної кривої. При малих концентраціях іонів  $Cl^-$  обидва елементи зсувають потенціал пітингоутворення в анодний бік, у той час як при високих концентраціях іонів  $Cl^-$  не можна встановити будь-якого впливу.

**Висновки.** Виявлено рівномірне утворення зародків пітингів на кристалітах фази  $Al_7Cu_2Fe$  в сплавах системи Al-Zn-Mg-Cu, які не містять хром та манган. За присутності хрому та мангану спостерігається утворення окремих пітингів, при цьому руйнування благородної інтерметалідної фази  $Al_7Cu_2Fe$  не спостерігається.

В залежності від характеру розподілу у фазових складових сплавів системи Al-Zn-Mg-Cu скандій за присутності Cr та Mn може підвищувати або знижувати корозійний опір в хлоридвмісних розчинах. В концентраціях до 0,13%мас. Sc, розчиняючись в матриці сплаву, знижує густину струму пасивації та сприяє зсуву потенціалу пітингоутворення в анодну сторону. В концентраціях від 0,13%мас. до 0,25%мас. Sc, будучи зв'язаним в інтерметалідну фазу

$Al_3Sc_xZr_{1-x}$ , сприяє зниженню стійкості до пітингової корозії за рахунок зсуву потенціалу пітингоутворення в катодний бік.

1. Ганиев И.Н. Коррозия алюминиевых сплавов с кальцием, стронцием и барием в морской воде / Ганиев И.Н., Красноярский В. В., Жукова Т.И. // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68. – № 7. – С. 1146-1149.
2. Milman Y.V. 'Sc-Effect' of Improving Mechanical Properties in Aluminium Alloys / Y.V. Milman, D.V. Lotsko, O.I. Sirko // Materials Science Forum. – 2000. – V. 331-337. – P. 107-1112.
3. Захаров В.В. Алюминиевый высокопрочный свариваемый коррозионно-стойкий сплав для несущих строительных конструкций / В.В. Захаров, Т.Д. Ростова, И.А. Фисенко // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 8. – С. 30-35.
4. Соколовская Е.М. Взаимодействие алюминия с хромом и скандием / Е.М. Соколовская, Е.Ф. Казакова, Е.И. Подьякова // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1989. – № 11. – С. 29-31.
5. Røyset J. Scandium in aluminium alloys / J. Røyset, N. Ryum // International Materials Reviews. – 2005. – Vol. 50. – P. 19-44.
6. Davydov V.G. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys / V.G. Davydov, T.D. Rostova, V.V. Zakharov, Y.A. Filatov, V.I. Yelagin // Materials Science and Engineering. – 2000. – Issue A280. – P. 30-36.
7. Røset J. The Effect of Sc on the Recrystallisation Resistance and Hardness of an Extruded and Subsequently Cold Rolled Al-Mn-Mg-Zr Alloy / J. Røset, Y.W. Riddle // Materials Forum. – 2004. – Vol. 28. – P. 1210-1215.

Стаття надійшла до редакції 27.04.2013.