

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОЛЬЯТТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Институт машиностроения

Кафедра Нанотехнологии, материаловедение и механика

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Коррозионная стойкость и механизм коррозии наноструктурированного
алюминиевого сплава

Направление подготовки 22.04.01

Материаловедение и технологии материалов

Магистерская программа - Материаловедение и технологии наноматериалов
и покрытий

Студент _____ Хейлик С.А.
(подпись, дата)

Научный руководитель д.т.н., доцент _____ Клевцова Н.А.
(ученая степень, звание) (подпись, дата)

Руководитель программы д.т.н., профессор _____ Клевцов Г.В.
(ученая степень, звание) (подпись, дата)

Заведующий кафедрой к.ф.-м.н., доцент _____ Прасолов С.Г.
(ученая степень, звание) (подпись, дата)

Тольятти 2016

Аннотация

Пояснительная записка содержит 72 страницы, в том числе 25 рисунков, 8 таблиц, 64 источника, 1 приложение.

Во введении приведены цели и задачи работы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована научная новизна.

Первый раздел посвящен аналитическому обзору литературных источников по теме диссертации. В частности, рассмотрены методы получения с помощью интенсивной пластической деформации и свойства наноструктурированных материалов, физические основы, механизмы коррозии, факторы, влияющие на тип и скорость коррозионного разрушения, а также исследования, посвященные коррозионным свойствам объемных наноструктурированных материалов.

Во втором разделе приведена методика исследования. Подробно описаны проведенные эксперименты, их последовательность, указано оборудование для экспериментов.

В третьем разделе приведено обсуждение результатов экспериментов. Показаны результаты экспериментов, подробно рассмотрено значение каждого из них, выдвинуты гипотезы касательно факторов, повлиявших на результаты исследования, а также проведен сравнительный анализ коррозионных характеристик для материала в трех исследуемых состояниях.

Содержание

Введение.....	4
1 Аналитический обзор.	6
1.1 Общие сведения о получении наноструктурированных сплавов	6
1.2 Механизмы и типы коррозии.....	16
1.2.1 Коррозия алюминиевых сплавов.....	25
1.3 Коррозия наноструктурных материалов.....	28
2 Материал и методики исследования	42
2.1 Исследуемый материал	42
2.2 Методики исследования структуры и механических свойств	42
2.3 Методика определения скорости коррозии.....	43
2.4 Методика исследования поверхности образцов	46
3 Результаты исследования	49
3.1 Исследование структуры и свойств сплава	49
3.2 Определение скорости коррозии	52
3.3 Визуальное исследование поверхности образцов после коррозии	53
3.4 Исследование поверхности образцов при помощи КЛСМ	55
Заключение	64
Список использованной литературы	65
Приложение А	72

Введение

По всему миру широко используются алюминиевые неизолированные кабели электропередач. Эти провода испытывают постоянное воздействие погодных условий (температура, влажность, сила ветра и т.д.), подвергаются вибрациям и амплитудным колебаниям под действием ветра и льда. Для них крайне важно сочетание низкого веса и высокой прочности. В связи с этим в их конструкции для достижения высокой удельной прочности используются высокопрочные электротехнические алюминиевые сплавы. Однако, полностью проблему прочности это не решает. Дополнительное упрочнение таким материалам возможно придать посредством измельчения структуры, т.к. материалы с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой отличаются высокими прочностными характеристиками [1-6]. С другой стороны, прочность является не единственной важной характеристикой, поскольку кабели работают в неблагоприятных условиях внешней среды, не менее важна и коррозионная стойкость. Коррозионные свойства УМЗ материалов может существенно отличаться от [1-5]. Таким образом, *актуальность* данной работы заключается в исследовании коррозионных свойств ультрамелкозернистого алюминиевого сплава, применяемого для неизолированных кабелей электропередач.

Цель работы:

Определение скорости и механизмов коррозии наноструктурированного алюминиевого сплава 6201, полученного путем интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК).

Задачи исследования:

1. Провести термическую обработку Т6 (закалка + старение) сплава.
2. Подготовить образцы и определить механические свойства сплава в состоянии Т6 и после различных режимов ИПДК.
3. Подготовить образцы для коррозионных испытаний.

4. Провести коррозионные испытания, согласно ГОСТ 9.913-90.
5. Определить влияние различных режимов ИПДК на скорость коррозии в сравнении со стандартной обработкой (Т6) сплава
6. Определить влияние различных режимов ИПДК на механизм коррозии в сравнении со стандартной обработкой (Т6) сплава

Объектом исследования является алюминиевый сплав 6201 с ультра-мелкозернистой (УМЗ), полученной с помощью интенсивной пластической деформации (ИПД) кручением под гидростатическим давлением (ИПДК) при двух различных температурных режимах.

Научная новизна:

1. Установлено влияние УМЗ структуры на коррозионные свойства сплава 6201.
2. Определено влияние температурного режима ИПДК на стойкость к различным механизмам коррозии.

Теоретическая значимость

Экспериментально показана влияние измельчения зерна методом ИПД на коррозионные свойства сплава 6201.

Практическая значимость

Изучено влияние конкретных температурных режимов ИПДК на сопротивление сплава различным видам коррозии.

1 Аналитический обзор.

Получение наноструктурированных материалов и механизмы коррозии металлов и сплавов

1.1 Общие сведения о получении наноструктурированных сплавов

Нанотехнологии – одно из эффективных направлений развития конструкционных материалов. Обусловлено это наличием у объемных наноструктурированных материалов уникальных свойств [1,5]. Любые наноструктурные материалы, в том числе и конструкционные, можно классифицировать по геометрическому признаку, т.е. в соответствии с размерностью характерных для них наноструктурных единиц. Основные структурные единицы наноматериалов, такие, как зерна, кристаллиты, слои и т.д. имеют размер от десятков до сотен нанометров. Для объемных наноструктурных материалов такими единицами являются трехмерные зерна и кристаллиты, для двумерных структур ими служат наноструктурированные поверхностный слой и слоистая структура характерны, для одномерных – волоконная наноструктура. Включения, поры, сегрегации, порошки позиционируются как нульмерные наноструктуры.

Получение объемных наноструктурных материалов осуществляется, в основном, двумя методами [1-4]:

1. Кристаллизации из аморфного состояния;
2. Метод интенсивной пластической деформации.

В первом методе нанокристаллическая структура создается в аморфном сплаве путем его кристаллизации. Во втором, ее получают подвергая материал интенсивной пластической деформации, наподобие равноканального углового прессования или кручения под давлением, тем самым измельчая зерно материала.

Поскольку в данной работе рассматриваются в первую очередь наноструктурированные алюминиевые сплавы, то основным направлением для дискуссии следует выбрать наиболее применяемый для данной категории сплавов метод интенсивной пластической деформации (далее – ИПД). Данные методы получения наноструктурных материалов основаны на подвергании материала пластической деформации с большими степенями деформации в условиях высокого приложенного давления при относительно низких температурах [5, 6]. Данные условия деформирования обеспечивают сильное измельчение зерна вплоть до наноразмерного диапазона. Для разработки таких методов существует ряд требований: преимущественное формирование наноразмерных структур с большеугловыми границами (что обеспечивает качественные изменения свойств материалов), однородность формирования наноструктур по всему объему материала, а также в материале должны отсутствовать механические повреждения и трещины. Методы ИПД позволяют получать объемные непористые металлические наноматериалы. Однако, необходимо заметить, что диапазон размеров зерен материалов, получаемых указанными методами, обычно превышает 100 нм [1,6]. Получаемая с помощью ИПД структура отличается большой неравновесностью из-за низкой плотности свободных дислокаций и преимущественно большеуглового характера границ зерен. В связи с этим возникает необходимость в применении дополнительной термообработки или дополнительного пластического деформирования при повышенных температурах и большой степени деформации.

В настоящее время наиболее изучены три следующих метода:

Метод кручения под высоким давлением (ИПДК) базируется на принципе наковален Бриджмена. В них образец находится между бойками и сжимается под прикладываемым давлением в несколько ГПа, после чего прилагается деформация с высокими степенями (10 и более). Один из бойков вращается, и силы поверхностного трения принуждают образец к сдвиговой деформации (рисунок 1.1, а). Образец имеет дисковую геометрическую форму с диаметром 10-20 мм и толщиной 0,2-0,5 мм, что в свою очередь способно обеспечивать условия гидростатического сжатия для основного объема материала и выполнение условия неразрушения образца. Ввиду особенностей геометрической формы основной объем материала деформируется в условиях гидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоев заготовки. Это обеспечивает условие неразрушения, несмотря на большие степени пластической деформации. Измельчение структуры начинается уже после деформации на пол-оборота образца. Образование УМЗ структуры может быть достигнуто после деформации в несколько оборотов образца. Средний размер кристаллитов достигает порядка 100-200 нм и зависит от условий деформации – давления, температуры, скорости деформации и вида обрабатываемого материала.

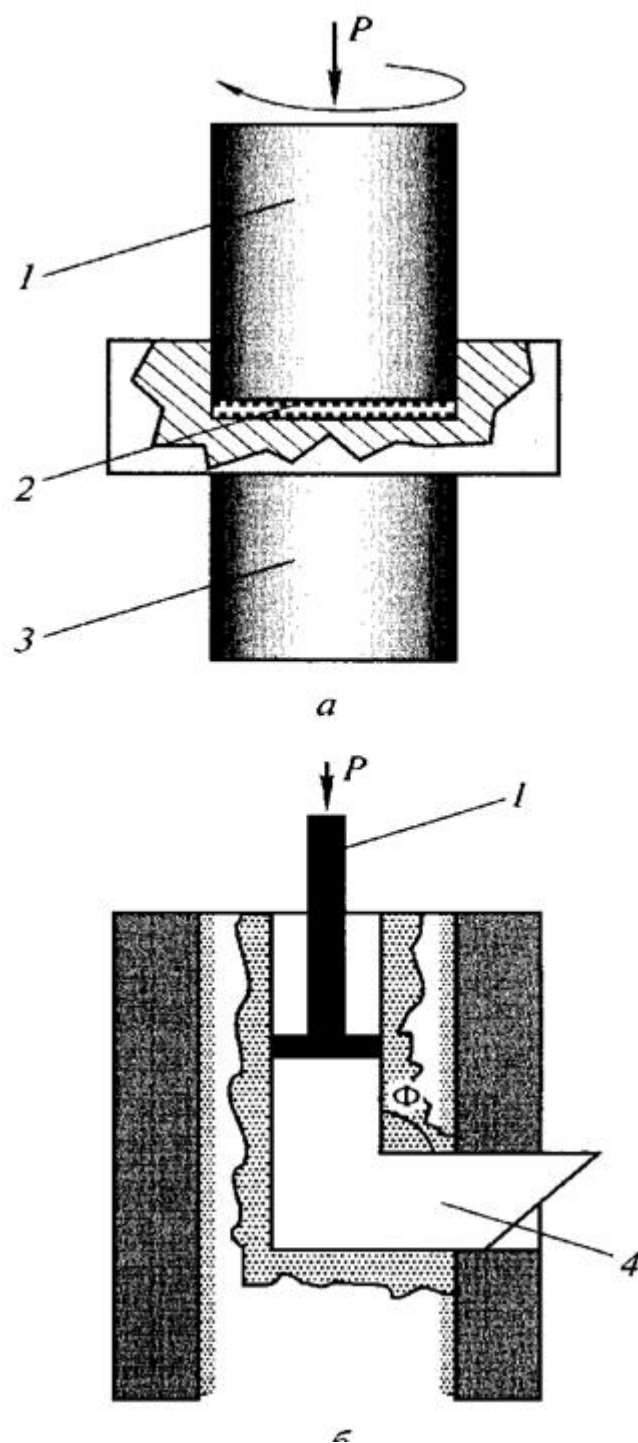


Рисунок 1.1 - Схема методов интенсивной пластической деформации: а- метод кручения под высоким давлением, б- метод равноканального углового прессования, 1- пуансон, 2- образец, 3- суппорт, 4- заготовка

Многочисленные исследования демонстрируют [4], что при использовании данной схемы ИПД структура в центре заготовки также измельчается после определенного числа оборотов, что приводит к однородности материала по радиусу. Это подтверждают результаты измерений микротвердости в нескольких точках поверхности (центр, полурадиус, периферия). Чтобы рассчитать степень деформации сдвигом используется такая же формула, как и при расчете степени сдвиговой деформации на расстоянии R от оси образца в форме диска при обычном деформировании кручением (1.1):

$$e_c = 2\pi R \frac{N}{h} \quad (1.1)$$

где N — число оборотов; h — толщина образца

Относительно уравнения этой формулы справедливы два замечания [4]: первое — расчеты с помощью данной формулы приводят к выводу о том, что деформация должна меняться линейно: быть нулевой в центре образца и достигать максимума на концах его диаметра, однако, на самом деле экспериментально это не выявляется; второе — при деформации образца его исходная толщина под действием высокого сжимающего давления уменьшается (приблизительно в два раза), поэтому использование, исходной толщины образца занижает рассчитанные значения деформации.

Оба этих замечания свидетельствуют о том, что степени деформации, рассчитанные с помощью уравнений лишь примерно равны реальным степеням деформации. Более того, формирование наноструктуры при ИПД происходит под действием не только внешних, но и внутренних напряжений [1, 4]. Вместе с тем между величиной последних и истинными деформациями нет жесткой связи. В связи с этим при исследовании процессов эволюции микроstructures в ходе ИПД кручением часто более правильно рассматривать число оборотов, а не величину деформации, рассчитанную с помощью аналитических выражений. Это положение становится особенно важным при обра-

ботке труднодеформируемых или хрупких материалов, где возможно проскальзывание между бойками и образцом или растрескивание последнего. Для устранения последних двух нежелательных эффектов необходимо повышение приложенного давления, но это создает дополнительные технологические трудности в подборе более прочного материала бойков, оптимизации конструкции оснастки [4].

Метод равноканального углового прессования (РКУП) обеспечивает получение более крупных размеров деталей с диаметром до 60 мм и длиной до 200 мм (рисунок 1.1, б). Этот метод также основан на использовании деформации сдвигом. Для этого заготовка многократно продавливается в специальной оснастке через два пересекающихся канала с одинаковыми поперечными сечениями. Чаще всего используется угол между каналами равный 90° , при котором за одно продавливание материала обеспечивается степень истинной деформации ≈ 1 . Температура процесса в зависимости от обрабатываемого материала выбирается комнатной или слегка повышенной [6]. Важной проблемой является сохранение целостности получаемых образцов для малопластичных и трудно деформируемых материалов. Метод позволяет формировать ультрамелкозернистую структуру со средним размером зерен в диапазоне от 100 до 500 нм (рисунок 1.2).

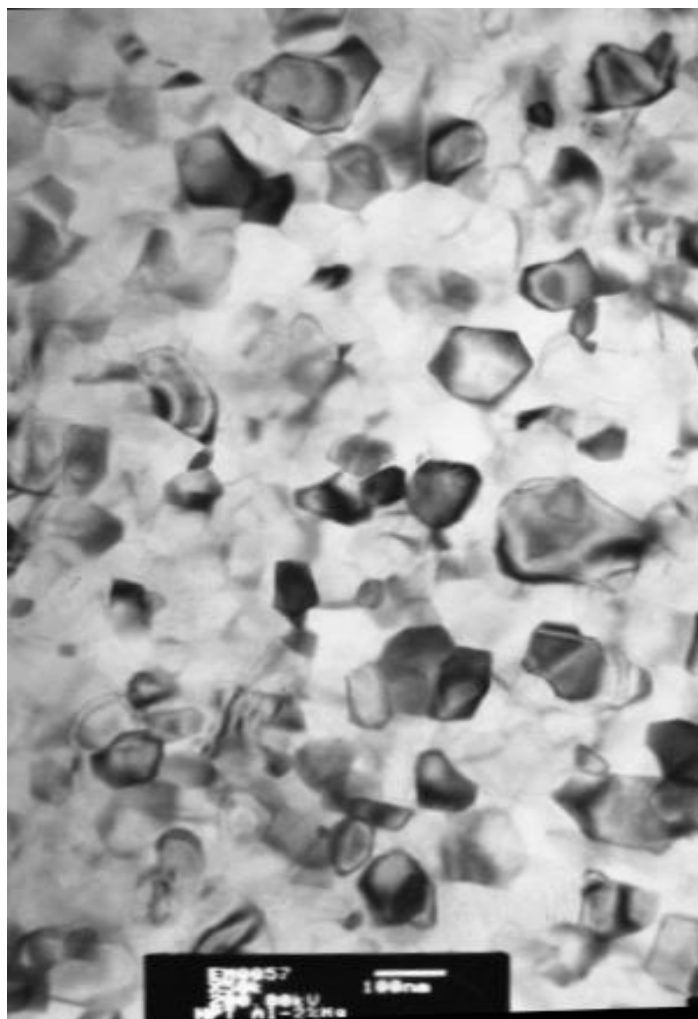


Рисунок 1.2 – Алюмо-магниевый сплав 1570 после РКУП

Способ РКУ прессования, реализующий деформацию массивных образцов простым сдвигом, был разработан В.М. Сегалом с сотрудниками в 70-х годах прошлого столетия, чтобы подвергать материалы пластическим деформациям без изменения поперечного сечения образцов, что создает возможность для их повторного деформирования [4]. В начале 90-х годов XX в. данный способ был развит и впервые применен как метод ИПД для получения структуры субмикrokристаллическим и нанометрическим размером зерен. Приращение степени деформации $\Delta \varepsilon_i$ при сдвиге в ходе каждого прохода через каналы может быть рассчитано с использованием выражения (1.2)

$$\frac{P}{\sigma_T} = \Delta\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{3}} \cot\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (1.2)$$

где P - приложенное давление, σ_T - напряжение течения деформируемого материала.

Поскольку при РКУ прессовании заготовка продавливается через пересекающиеся каналы несколько раз, то общая степень деформации (1.3)

$$\varepsilon_N = N\Delta\varepsilon \quad (1.3)$$

где N – количество циклов

Отдельно стоит выделить «конформ-РКУП» метод – метод, при котором материал продавливается не по двум пересекающимся каналам, а по круговой траектории, между подвижной и неподвижной матрицами [4,6]. Этот метод является наиболее эффективной модификацией непрерывного метода РКУП, позволяющей получать длинномерные заготовки с УМЗ структурой (Рисунок 1.3).

При реализации совмещенного процесса РКУП - «конформ» для создания силы трения, обеспечивающей проталкивание заготовки, используется та же идея, что и в случае традиционного «конформ»-процесса. Проведенные исследования показали [1,4,6], что в результате реализации данного метода формирование УМЗ структуры и уровень прочностных свойств типичны для традиционного метода РКУП [6-10]. РКУП-«конформ» может быть эффективно использован для формирования УМЗ структуры и повышения свойств металлических длинномерных изделий в виде прутков и проволок.

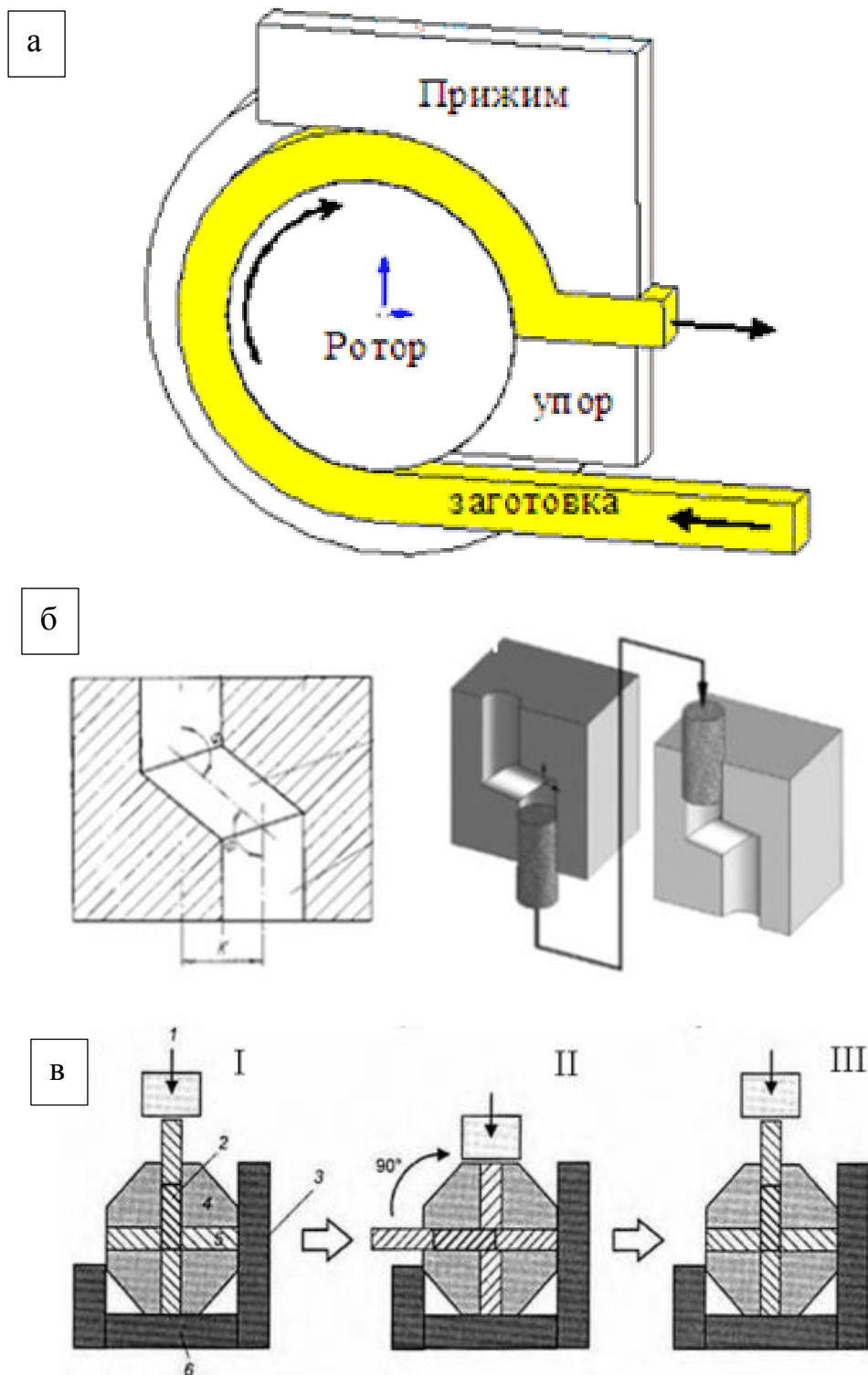


Рисунок 1.3 – Разновидности РКУП: а - «Конформ»-РКУП метод, б- РКУП в параллельных каналах, в – РКУП во вращающейся оснастке

Винтовая экструзия. В этом методе ИПД совмещены процессы экструзии и ИПД кручением. При этом заготовка продавливается через оснастку, осью канала которой является винтовая линия (Рисунок 1.4).

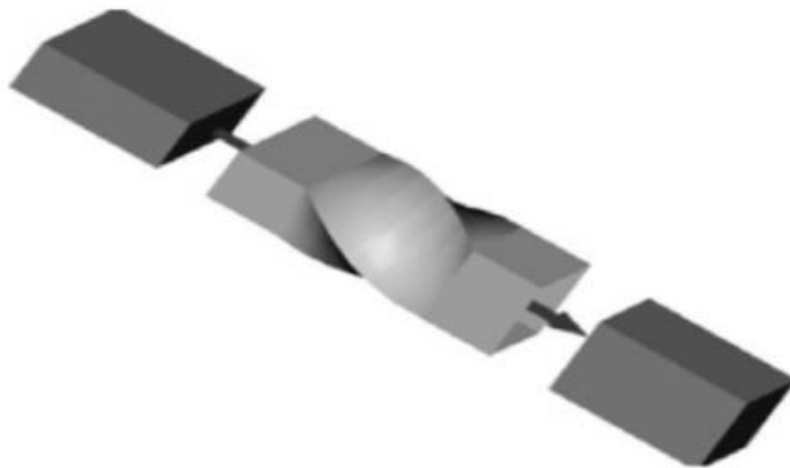


Рисунок 1.4 – Метод винтовой экструзии

Специфические микроструктуры в объемных наноматериалах определяют их необычные свойства, многие из которых уникальны и весьма привлекательны для практического использования. Эти специфические качества связаны с изменением некоторых фундаментальных свойств материала при уменьшении размера частиц или зерна, а также с изменением соотношения некоторых объемных и поверхностных свойств. Наноструктурные металлы и сплавы могут обладать высокой коррозионной стойкостью. В частности, эксперименты демонстрируют возможность получения обычных углеродистых сталей в наноструктурном состоянии с более высокими коррозионными свойствами, чем у специальных нержавеющих сталей [5, 6, 11,12].

1.2 Механизмы и типы коррозии

Классифицировать коррозию принято по 3 направлениям: по условиям протекания процесса коррозии, по характеру разрушения и по механизму протекания процесса коррозии [12, 14, 16].

По *механизму протекания* процесса коррозии принято выделять химическую и электрохимическую коррозию. **Химическая** коррозия - это вид коррозионного разрушения, связанный с взаимодействием металла и коррозионной среды, при котором одновременно окисляется металл и происходит восстановление коррозионной среды. *Электрохимическая* коррозия - процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором восстановление окислительного компонента коррозионной среды протекает не одновременно с ионизацией атомов металла и от электродного потенциала металла зависят их скорости.

По условиям протекания процесса коррозию принято разделять на [12-14] (рисунок 1.5):

- *атмосферная коррозия* - наиболее распространенный вид коррозии, связанный с разрушением металлов в атмосфере воздуха;
- *газовая* - коррозионное разрушение металла под воздействием газов при высоких температурах;
- *жидкостная* - вид коррозии металла в жидкой среде, который подразделяется на коррозию в электролитах и неэлектролитах;
- *почвенная* - коррозия металла в грунтах и почвах;
- *биокоррозия* - вид коррозии, связанный с разрушением под влиянием живых микроорганизмов;
- **структурная** - связанная с неоднородностью структуры металлов;

- **коррозия блуждающими токами** - вид электрохимического разрушения под воздействием блуждающих токов;
- **внешним током** - электрохимическое разрушение металла под влиянием тока от внешнего источника;
- **контактная коррозия** - возникает при контакте разнородных металлов (имеющих разные стационарные потенциалы в данном электролите);
- **щелевая коррозия** - явление повышения скорости коррозионного разрушения в зазорах и щелях в металле;
- **коррозия под напряжением** - разрушение металла при одновременном воздействии агрессивной среды и механических напряжений;
- **кавитация** - разрушение металла при одновременном воздействии ударного воздействия внешней среды и коррозионного процесса;
- **фреттинг-коррозия** - вид коррозии, возникающий при колебательных перемещениях двух поверхностей относительно друг друга в условиях коррозионной среды;
- **коррозия при трении** (коррозионная эрозия) - происходит при одновременном воздействии на металл трения и коррозионной среды;

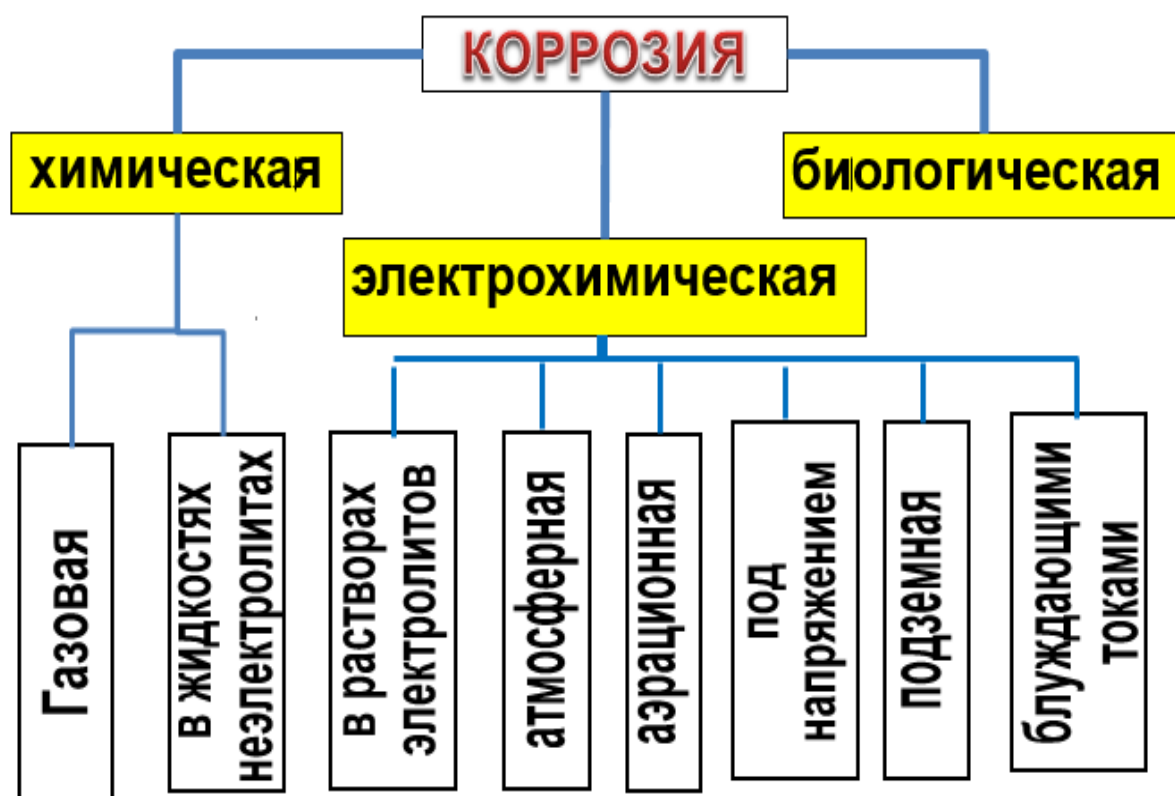
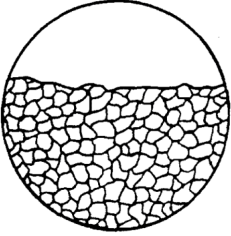
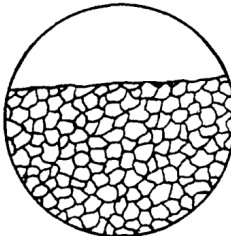
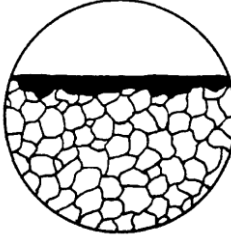


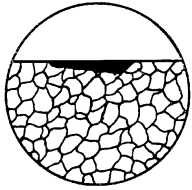
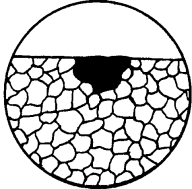
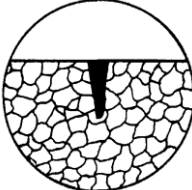
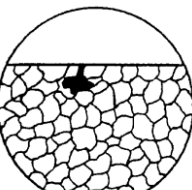
Рисунок 1.5 – Классификация основных видов коррозии по условиям протекания процесса коррозионного разрушения

Также существуют и другие классификационные признаки, в частности очень часто используется разделение видов коррозии в зависимости от самого механизма ее протекания. Классификация коррозии по механизму разрушения представляет в данной работе наибольший интерес, она представлена в таблице 1.1.

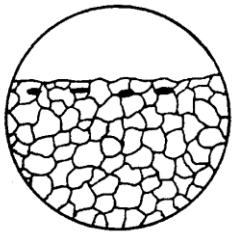
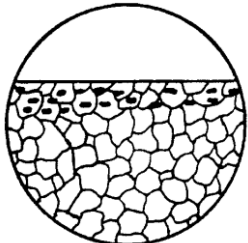
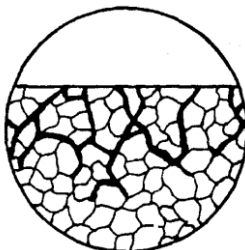
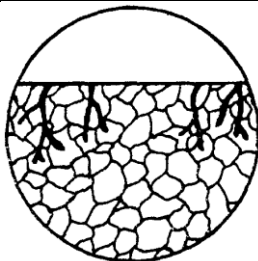
Таблица 1.1 – Классификация коррозии по механизму разрушения [17]

Тип коррозии	Характеристика формы коррозионного поражения	Схема типичного вида коррозионного поражения
1. Сплошная (равномерная) коррозия	Формы коррозионного поражения 1а и 1б отличаются только неровностью поверхности. По изменению формы поверхности до и после коррозионного испытания выявляют наличие коррозии: она определяется изменением массы и размеров образцов до и после коррозионного испытания	 1а  1б
	Форма 1в может быть переходной между сплошной и избирательной коррозией, например, 10в, 10г и 10е Тип коррозии может быть уточнен по изменениям ее формы в зависимости от времени воздействия коррозионной среды, а также по структуре металла	 1в

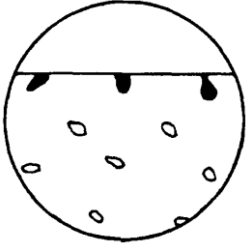
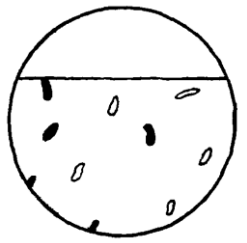
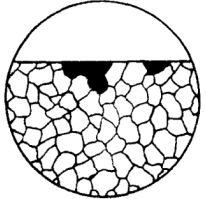
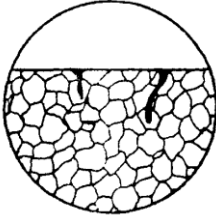
Продолжение таблицы 1.1

2. Местная (неравномерная) коррозия	По форме соответствует сплошной коррозии, но отличается тем, что коррозии подвержена часть поверхности или коррозия протекает с разной скоростью на его отдельных участках	-
3. Коррозия пятнами	Мелкое коррозионное поражение неправильной формы; размер его площади в случае небольшого увеличения может превышать размер поля зрения	 3
4. Коррозионная язва	Коррозионное поражение глубиной приблизительно равной ширине	 4
5. Питтинговая коррозия	Коррозионное поражение глубиной значительно больше ширины	 5
6. Подповерхностная коррозия	Коррозионное поражение, характерное тем, что занимает на поверхности небольшую площадь и преимущественно сосредоточена под поверхностью металла	 6а

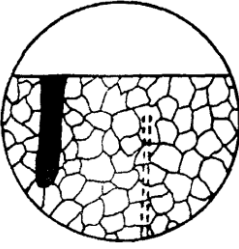
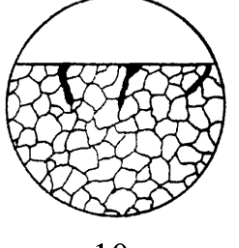
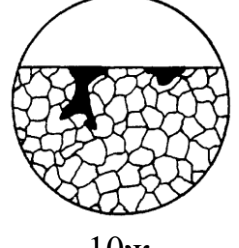
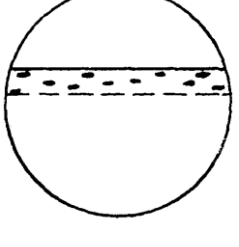
Продолжение таблицы 1.1

	Форма коррозионного поражения, отдельные зоны которого находятся под поверхностью и обычно не имеют заметного прямого выхода на поверхность	 6б
	Форма коррозионного поражения, отдельные зоны которого находятся под поверхностью и обычно не имеют заметного прямого выхода на поверхность	 6в
7. Слойная коррозия	Коррозионное поражение, внутренние слои которого включают зерна различного размера, различные фазы, включения, выделения и др.	 7
8. Межкристаллитная коррозия	Коррозионное поражение характерно наличием прокорродировавшей зоны вдоль границ зерен металла, причем может затрагивать границы всех зерен или только отдельных зерен	 8
9. Транскристаллитная коррозия	Коррозионное поражение характерно наличием большого количества транскристаллитных трещин	 9

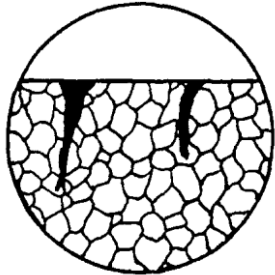
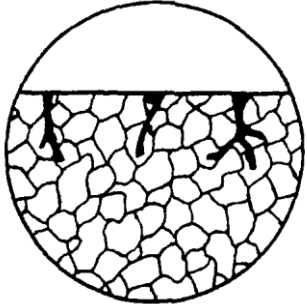
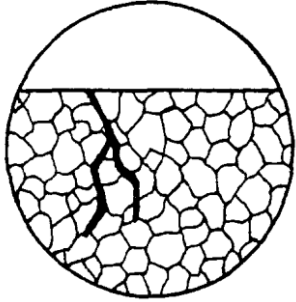
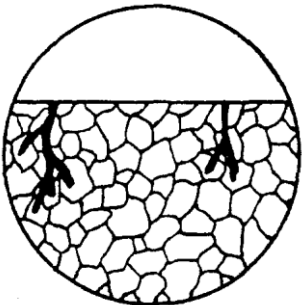
Продолжение таблицы 1.1

10. Избирательная коррозия	Коррозионное поражение, которому подвергнута определенная структурная фаза или компонент; если фаза образована эвтектикой, определяют, прокорродирована вся эвтектика или некоторая ее составляющая, например, цементит	 10а
	Коррозионное поражение, которому подвергнута определенная фаза металла без прямого контакта с прокорродировавшей поверхностью. В этом случае определяют, корродируют ли фазы по границам зерен или внутри зерен основной структуры. Далее определяют, не отличаются ли границы между корродирующими фазами от остальных границ (наличие фазы, трещин). Из этого заключают, проникает ли коррозионная среда по границам зерен или диффузией по всему объему зерен	 10б
	Коррозионное поражение, которому подвергнуты только отдельные зерна, физическое состояние которых изменилось, например, вследствие деформации	 10в
	Коррозионное поражение, которому подвергнуты только деформируемые части зерен, при этом образующаяся зона коррозионного поражения уже, чем одно зерно и проходит через несколько зерен.	 10г

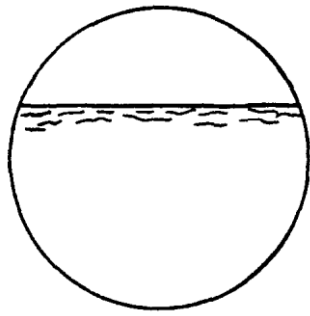
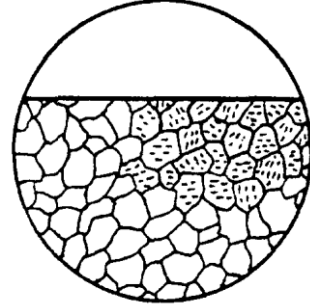
Продолжение таблицы 1.1

	Коррозионное поражение в виде зоны с рядами выделенных включений; при этом определяют возможное изменение структуры в данной зоне	 10д
	Коррозионное поражение в виде широкой зоны вдоль границы зерна. Данная форма может быть временной и ее нельзя относить к межкристаллитной коррозии; она характерна тем, что не проникает в глубину металла. Более точно ее можно определить по изменениям формы поражения коррозией в зависимости от времени коррозионного воздействия и по выделению структурных частиц в корродирующем сплаве	 10е
	Коррозионное поражение, в результате которого образуется новая фаза металлического вида, обладающая способностью понижать стойкость металла	 10ж
	Коррозионное поражение, в результате которого изменяется химический состав фазы при сохранении ее формы и местоположения, например, графитизация пластин цементита в чугунах, обесцинкование латуни и др. В зоне этого изменения могут образовываться и другие продукты коррозии, например, окислы	 10з

Продолжение таблицы 1.1

11. Коррозия в виде редких трещин	Коррозионное поражение, в результате которого образуется глубокая, немного ветвистая трещина, широкая вблизи поверхности с постепенным переходом в незначительную ширину; трещина заполнена продуктами коррозии	 11a
	Коррозионное поражение в виде глубокой трещины незначительной ширины, исходящей из коррозионной язвы на поверхности; трещина может иметь ветвистую форму	 11б
	Коррозионное поражение, в результате которого образуется межкристаллитная трещина незначительной ширины при отсутствии продуктов коррозии. По сравнению с межкристаллитной коррозией имеет вид единичных (редких) трещин	 11в
	Коррозионное поражение, в результате которого образуется транскристаллитная трещина незначительной ширины со значительным разветвлением. По сравнению с транскристаллитной коррозией имеет вид единичных (редких) трещин. Некоторые трещины могут иметь тип частично транскристаллитного и частично межкристаллитного коррозионного поражения	 11г

Продолжение таблицы 1.1

	Коррозионное поражение, в результате которого образуются трещины незначительной ширины, имеющие вид нитей, преимущественно параллельные поверхности и создающие зону определенной глубины. Их нельзя относить к аналогичным трещинам, образующимся вследствие деформации или плохой обработки образца	 11д
	Коррозионное поражение в виде мелких преимущественно коротких трещин внутри отдельных зерен. Трещины могут образоваться, например, вследствие действия молекулярного водорода, большого напряжения, коррозии определенной фазы	 11е

1.2.1 Коррозия алюминиевых сплавов

Обычно алюминий и алюминиевые сплавы имеют хорошее сопротивление коррозии в следующих средах: атмосфере, пресной и морской воде, большинстве почв, большинстве продуктов питания и многих химических веществах. Выражение «хорошее сопротивление коррозии» означает, что в большинстве случаев изделия или детали из алюминиевых сплавов можно использовать без специальной защиты поверхности в течение длительного срока службы.

Степень воздействия коррозии на алюминиевое изделие зависит от степени агрессивности среды, в которой оно работает, а также особенностей его функций и ожидаемого срока службы. При необходимости принимают меры по предотвращению или ограничению воздействия коррозии алюминия и алюминиевых сплавов, в том числе, применение защитных покрытий поверхности, таких как, например, порошковая окраска и анодирование.

Легирующие элементы алюминиевых сплавов оказывают влияние на их коррозионные свойства. Поэтому для каждой коррозионной среды необходимо выбрать наиболее подходящий сплав. Главными легирующими элементами, которые применяются в алюминиевых сплавах, являются медь, магний, марганец, кремний и цинк, а также неизбежные примеси промышленных сплавов – железо и кремний. Влияние, которое эти элементы оказывают на коррозию алюминия и алюминиевых сплавов, заключается в следующем:

- медь снижает коррозионную стойкость больше, чем любой другой легирующий элемент;
- железо снижает коррозионную стойкость и его содержание нужно держать низким, если требуется максимальное сопротивление коррозии;
- магний оказывает положительное влияние на коррозионную стойкость;
- марганец производит на коррозионную стойкость небольшой положительный эффект;
- кремний оказывает на коррозионную стойкость небольшое отрицательное влияние;
- цинк в большинстве сред мало влияет на коррозионную стойкость.

Сверхчистый алюминий (более 99,9 % Al) показывает наибольшую коррозионную стойкость. Она резко падает с увеличением содержания примесей, особенно меди и железа.

Сплавы Al—Mn имеют очень хорошую коррозионную стойкость и применяются на открытом воздухе без какой-либо защиты.

В общем случае сплавы Al—Mg имеют самую лучшую коррозионную стойкость среди всех деформируемых алюминиевых сплавов. При содержании магния более 4 % на коррозионную стойкость изделий из этих сплавов большое влияние оказывает технология изготовления. После длительной выдержки при температуре выше 60 °C сплавы с большим содержанием магния становятся подверженными коррозии под напряжением и подповерхностной коррозии.

Сплавы с содержанием меди больше 0,25 % — все дюралюмины (дюралюминии, дюралю дуралюмины) имеют низкую коррозионную стойкость и не применяются в агрессивных средах морского воздуха или промышленной атмосферы без защитных покрытий. Раньше одной из самых частых ошибок было применение дюралей в коррозионно-агрессивных средах без адекватного защитного покрытия.

Сплавы, содержащие цинк, магний и медь, по коррозионному поведению аналогичны сплавам Al—Cu и также требуют защиты в коррозионно-агрессивных средах.

Для этого семейства сплавов критическую важность для коррозионной стойкости играют технологические методы, особенно термическая обработка, а также химический состав сплава. Алюминиевые сплавы Al—Zn—Mg могут быть чувствительными к коррозионному растрескиванию под напряжением и подповерхностной коррозии.

Для алюминиевых отливок коррозия обычно является намного меньшей проблемой, чем, скажем, для листовых изделий, так как обычно поперечное сечение отливок значительно толще и можно допустить больше поверхностной коррозии.

- Литейные алюминиевые сплавы Al—Mg обычно имеют хорошую коррозионную стойкость и применяются в морской среде.
- Литейные алюминиевые сплавы Al—Si обычно относят к сплавам, которые имеют хорошую коррозионную стойкость в различных воздушных и водных средах.
- Литейные алюминиевые сплавы Al—Cu и Al—Si—Cu требуют защитного покрытия при работе в коррозионной среде.

1.3 Коррозия наноструктурных материалов

Несмотря на впечатляющий рост большинства механических характеристик [1-6], влияние наноструктурирования на коррозионную стойкость остается предметом научных изысканий. В работе Б. Хадзимы «Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel» [21] было выявлено, что наноструктурирование методом РКУП не приводит к значительному изменению характеристик, связанных с коррозией. По результатам исследований, образцы, подвергнутые РКУП, имеют чуть большую чувствительность к воздействию сред, содержащих хлорид-ионы Cl^- , однако, насыщение хлорид-ионами способствует созданию более плотного защитного слоя, чем у стали в обычном состоянии, при чем исследователями была выявлена зависимость роста стабильности защитного слоя от числа циклов РКУП.

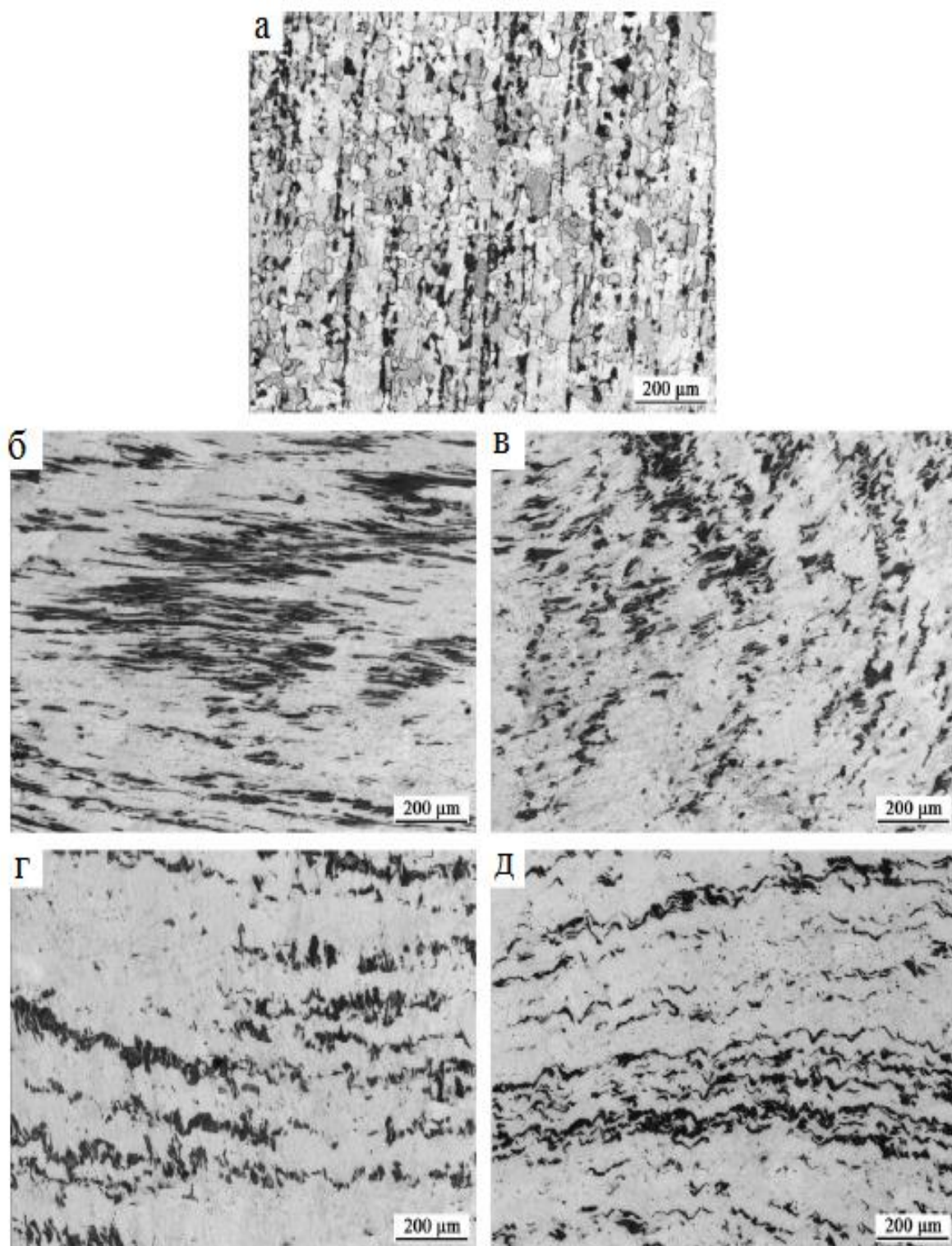


Рисунок 1.6 – Структура образцов из работы Л. Жанга, а – не деформированный материал, б – 4 цикла РКУП, в – 8 циклов, г – 12 циклов, д – 16 циклов [22]

В работе Л. Жанга «Sulphuric acid corrosion of ultrafine-grained mild steel processed by equal-channel angular pressing» [22], также посвященной наноструктурированным сталям, описывается влияние на наноструктурированные материалы сред, содержащих сульфат-ионы SO_4^{2-} . В экспериментах использовалась малоуглеродистая сталь, с химическим составом 0.10–0.13% С, 0.11–0.15% Si, 0.38–0.45% Mn, 0.027% S, 0.024–0.028% P, 0.01% Cr, 0.01% Ni, 0.02% Cu. Образцы прошли РКУП 4, 8, 12 и 16 раз (рисунок 1.6). Коррозионные испытания проводили в растворе серной кислоты 0,5 моль/л в дистиллированной воде, под напряжением от 700 до 1700 мВ, со скоростью изменения напряжения порядка 0,7 мВ/с.

Результаты данного исследования показали, что на образцах подвергшихся РКУП образовалась значительно более плотная защитная пленка, предотвращающая коррозию, как при пассивации. Также пленка на образцах, подвергшихся РКУП, образуется быстрее, чем на контрольных.

Существуют работы и отечественных исследователей, посвященные скорости коррозии данной стали в наноструктурированном состоянии [23]. В данной работе исследовалась скорость коррозии стали 10:

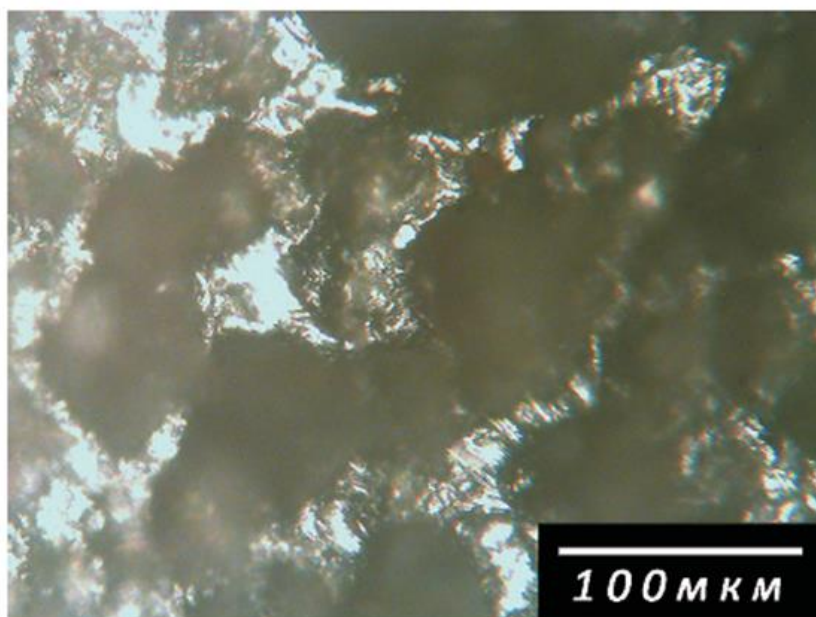
1. после РКУП и в исходном состоянии;
2. с алмазоподобным покрытием и без него

В качестве исследуемого материала использовали промышленную сталь 10 (0,11 % С) в исходном состоянии (средний размер зерна $d_{\text{ср}} = 45$ мкм) и после РКУП при 200 °С, 4 прохода, маршрут Вс, угол $\varphi = 120^\circ$ (средний размер зерна $d_{\text{ср}} = 300$ нм). Исследователями были получены данные по механическим характеристикам (таблица 1.2).

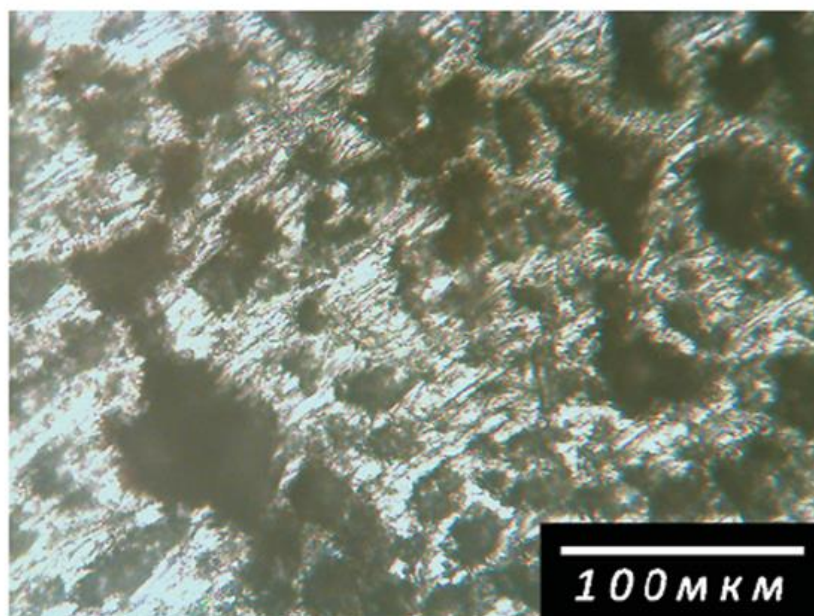
Таблица 1.2 – Механические характеристики материала [23]

Состояние стали	НВ	$\sigma_{\text{в}}$, МПа	$\sigma_{\text{т}}$, МПа	δ , %
Исходное состояние	121	460	350	25
После РКУП	235	1028	989	8

В работе было установлено, что скорость коррозии наноструктурированной стали ($3,615 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$) в 1,4 раза меньше, чем у стали в исходном состоянии ($5,104 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$). Коррозионные испытания состояли в погружении образцов в испытательный раствор (5 %-й раствор NaCl по ГОСТ 4233 + 0,5 %-й раствор CH_3COOH по ГОСТ 19814, насыщенный сероводородом, $\text{pH} \sim 3,5$; $T = 297 \text{ K}$). Время коррозионного воздействия составляло 96 часов. Скорость коррозии ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) определяли по разности масс образцов до и после коррозионных испытаний. Изображения образцов после испытания представлены на рисунке 1.7.



а



б

Рисунок 1.7 – Образцы после испытаний после испытаний: а – в исходном состоянии, б – после РКУП [23]

Однако, стоит учитывать, что алюминий и его сплавы значительно отличаются от сталей, поэтому свойства, показанные в вышеописанных исследованиях, могут не относиться к алюминиевым сплавам. В работе Д. Сонга «Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP»

[24] использовался чистый промышленный алюминий (0,15%-Fe, 0,5%-Si), прошедший наноструктурирование методом РКУП (16 циклов), полученный материал имел размер зерна порядка 200-500 нм, в то время, как изначальный материал – 150-600 мкм (рисунок 1.8).

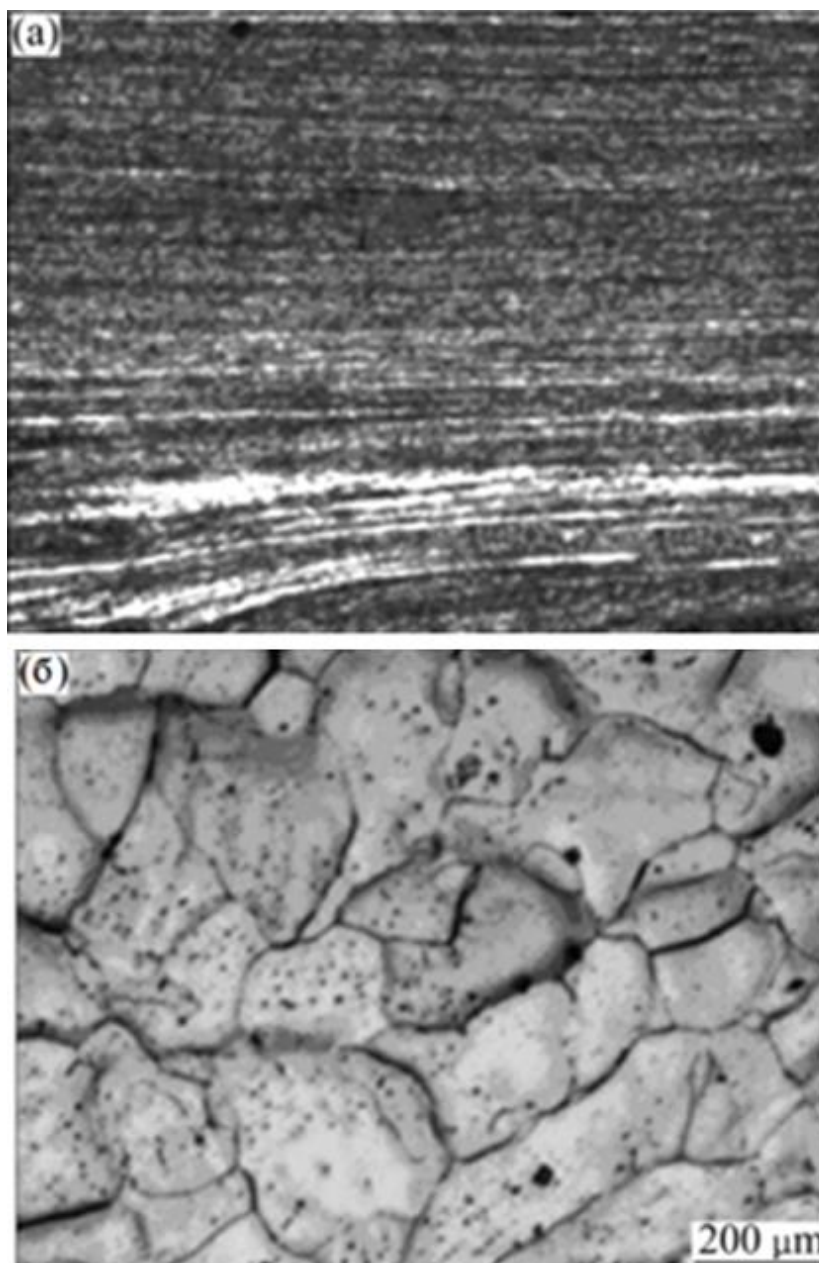


Рисунок 1.8 – Фотографии образцов чистого алюминия, а – прошедшего РКУП, б – в изначальном состоянии [24]

Сонгом было установлено, что сопротивление точечной коррозии у наноструктурированных образцов возросло в несколько раз (рисунок 1.9), а образующаяся на образцах защитная оксидная пленка, сопротивление которой больше в 5 раз, чем у пленки материала в обычном состоянии. Авторы утверждают, что более плотная оксидная пленка является следствием большого количества границ зерна, а также наличия остаточных напряжений в образцах, прошедших РКУП.

В другой своей работе [25] Сонг объясняет меньшую восприимчивость РКУП-образцов также тем, что имеющиеся в них примеси в процессе получения наноструктуры выйдут на поверхность и не будут способствовать развитию язвенной коррозии в защитной пленке. Автор полагает, что находясь непосредственно в пленке в условиях агрессивной внешней среды, частицы примесей являются центрами язвенной коррозии, из-за чего защитная пленка быстро разрушается, способствуя дальнейшему развитию коррозии. Данная проблема решается после РКУП, когда частицы примесей выходят на поверхность, предотвращая развитие язвенной коррозии внутри пленки.

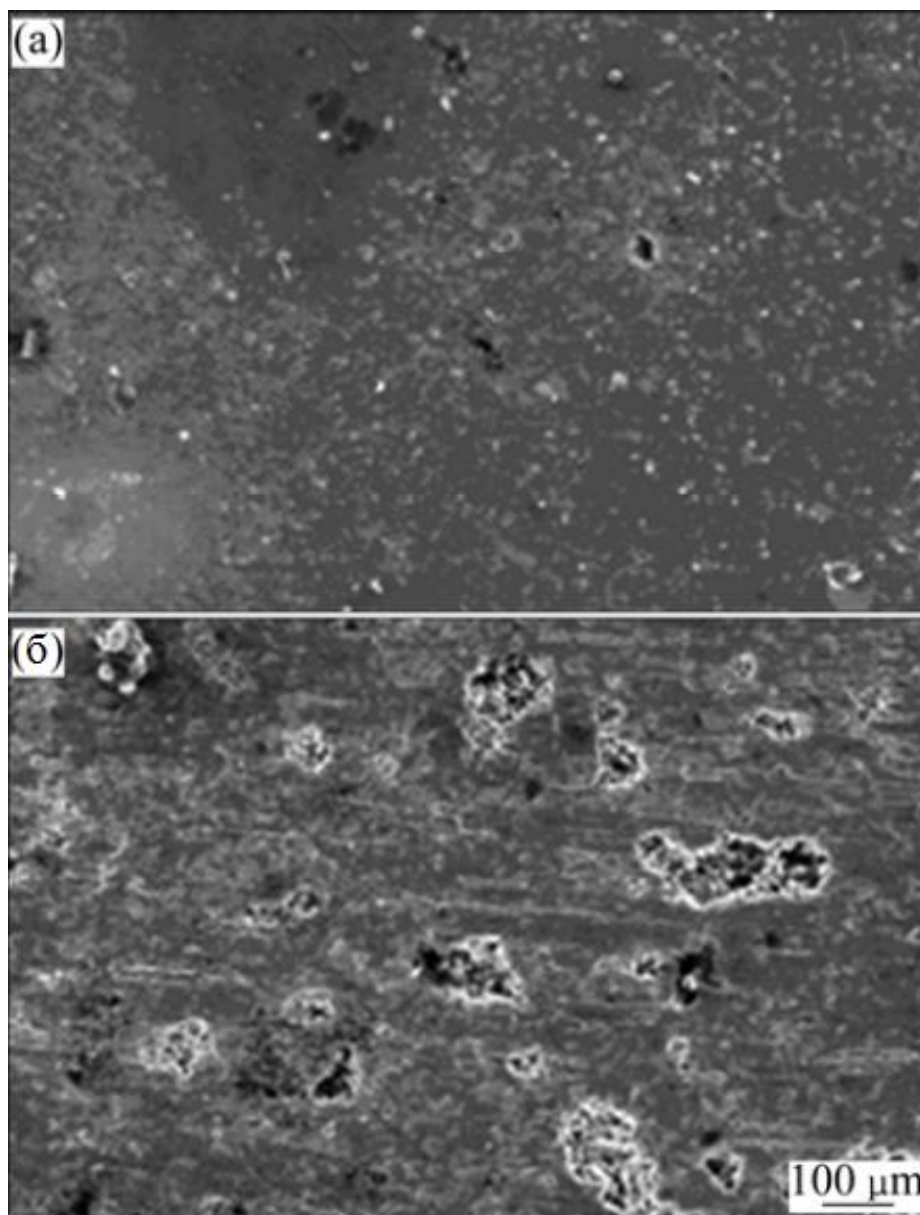


Рисунок 1.9 – Фотографии образцов после испытаний, а – образец, прошедший РКУП, б – образец в изначальном состоянии [24]

В работе Клевцова Г.В., Валиева Р.З. и др [26] «скорость и механизмы коррозии наноструктурированного алюминиевого сплава в сероводородосодержащей среде» исследовался сплав АК4-1 после РКУП. Исследователями было доказано, что скорость коррозии УМЗ сплава почти в 2 раза больше, чем его же после стандартной обработки (закалка+старение, Т6). Результаты приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Механические характеристики материала [26]

Состояние	K, г/м ² , сут.	K1, г/м ² , час
AK4-1 после T6	0,066±0,03	2,750*10 ⁻³ ±0,001
AK4-1 после РКУП	0,127±0,03	5,292*10 ⁻³ ±0,001

Однако, анализ посредством конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) поверхности образцов показал, что в отличие от материала после T6, на образцах после РКУП не было коррозионных язв, что согласуется с результатами Сонга. Следует также упомянуть, что анализ шероховатости поверхности показал, что поверхность после T6 была более гладкой.

Если продолжить тему исследования коррозии алюмо-кремниевых сплавов, то интересна будет работа Никеля и Дитриха [27]. В своей работе они изучали питтинговую коррозию алюминиевого сплава AlMgSi0.5, подвергнутого РКУП. Исследователи поставили себе задачу определить влияние РКУП на коррозию алюминиевого сплава AlMgSi0.5, а также выяснить как степень деформации влияет на показатели коррозии. Для этого были взяты слабдеформированные образцы (пруток 110 мм в диаметре продавливался через отверстие до получения сечения 50х50 мм) и после РКУП.

Структура исследованного ими материала показана на рисунках 1.10 и 1.11.

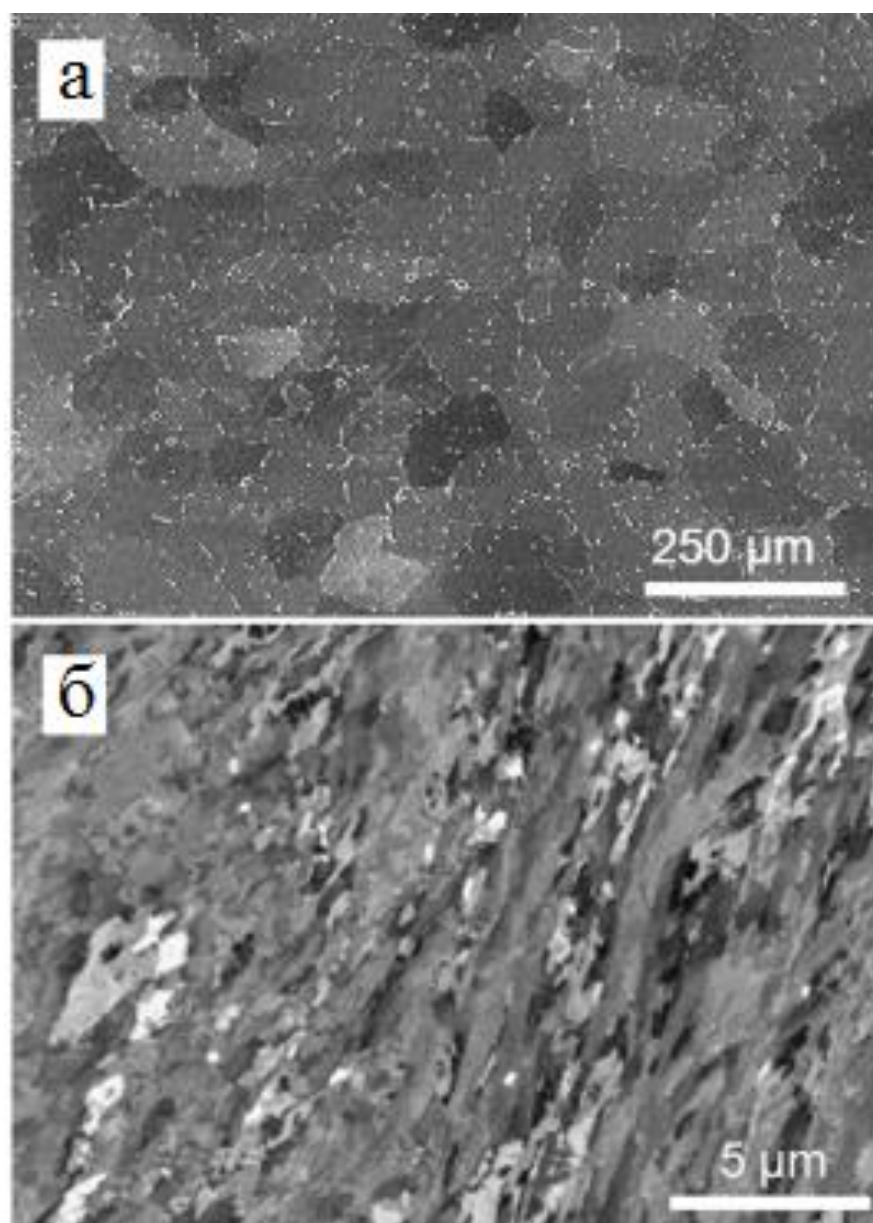


Рисунок 1.10 – Микроструктура исследованного материала (СЭМ), а – исходный, б – после РКУП [27]

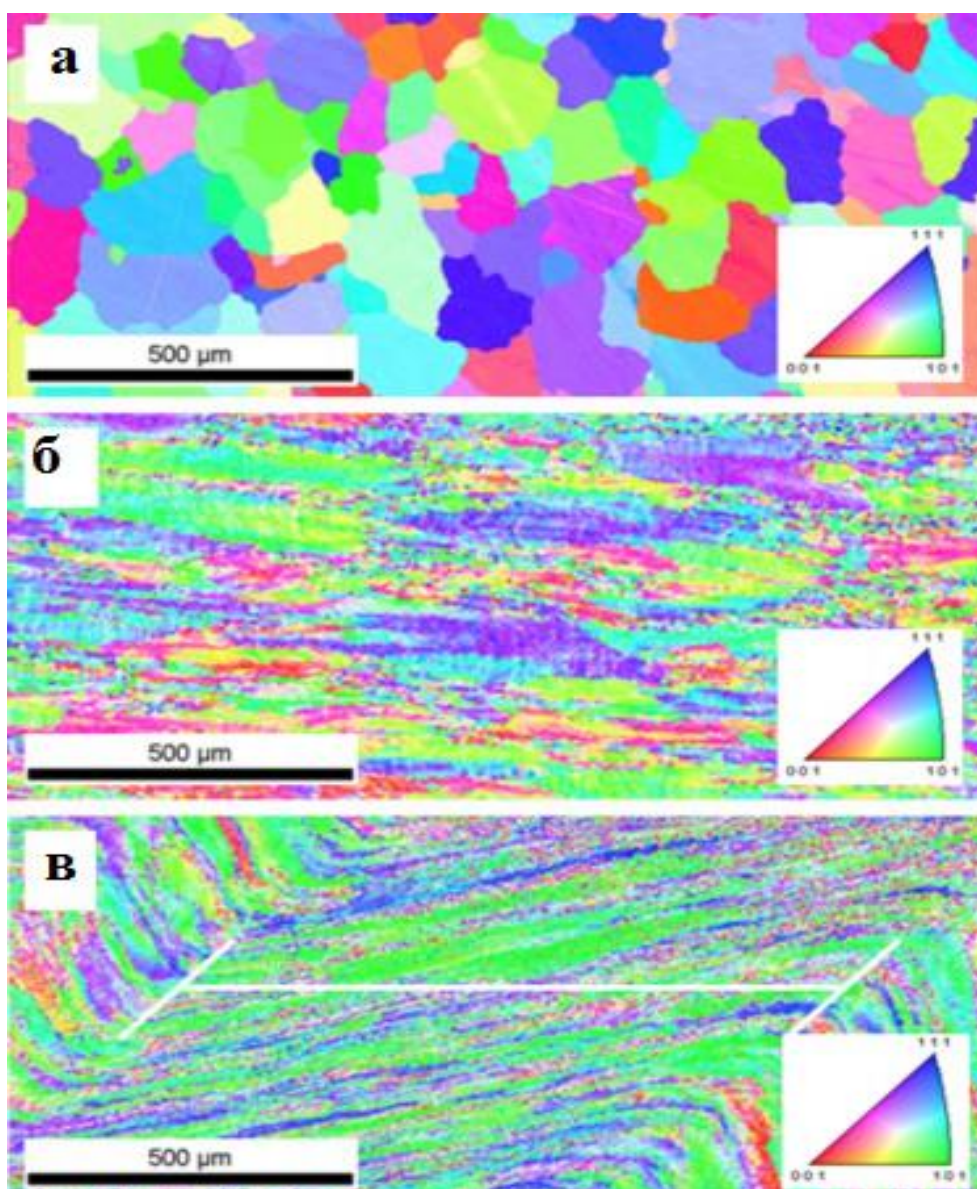


Рисунок 1.11 – Ориентация зерен (EDSD) исходного (а), слабодеформированного (б) материала и после РКУП(в) [27]

В результате анализа микроструктуры исследователями была составлена схема изменения структуры в алюминиевых сплавах после РКУП при различных степенях деформации (рисунок 1.12).

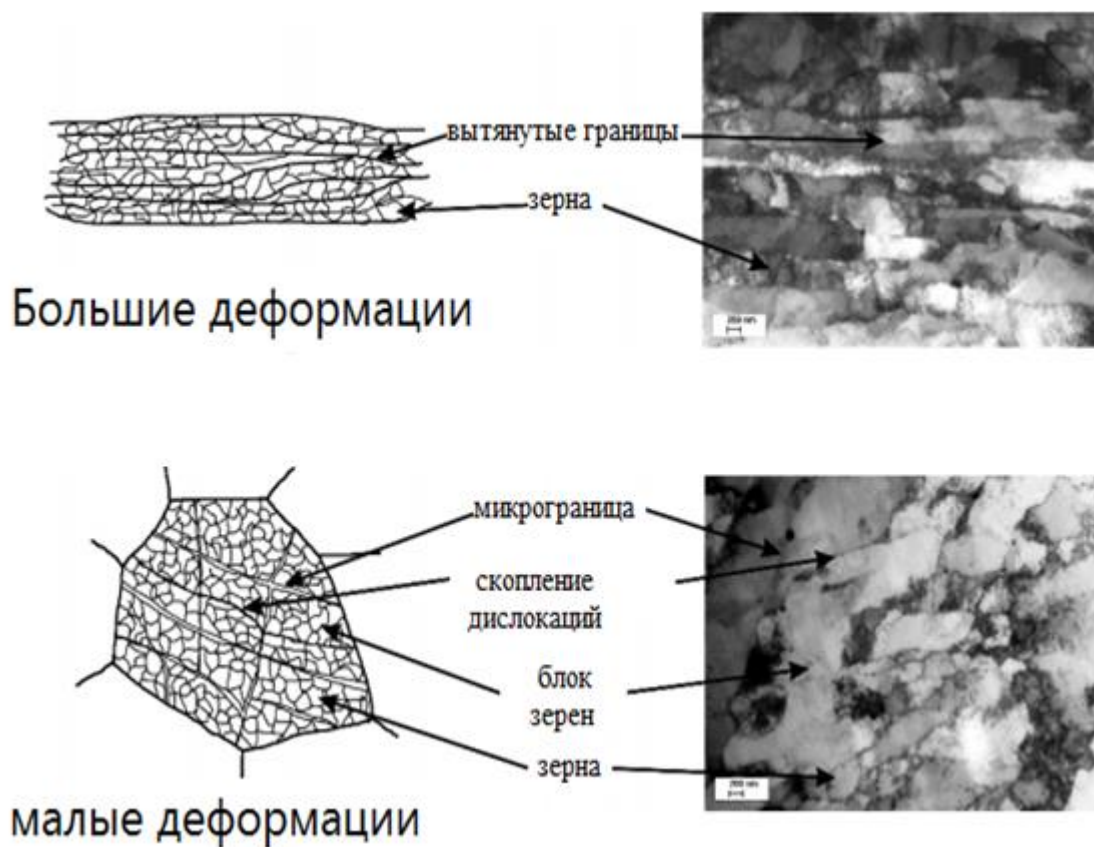


Рисунок 1.12 – Схематическое изображение отличия структуры алюминиевого сплава после малых и больших (длительных) деформаций [27]

Результаты коррозионных испытаний показаны в таблице 1.3 и на рисунке 1.13. Испытания проводились в водном растворе NaCl (pH7), при комнатной температуре в течение 15 минут.

Таблица 1.3 – Коррозионные испытания (СД – слабодеформированное)

Состояние	Площадь коррозии, %	Объем коррозии, мм ³	Сред. глубина коррозии, мкм	Макс. Глубина питтинга, мкм	Сред. Глубина питтинга, мкм	Плотность питтинга, шт/мм ²
Исходное	34	0.57	7.3	100	19.6	4.6
СД	37	0.75	9.6	120	28.1	3.9
РКУП	38	0.43	5.1	75	13.6	8.7

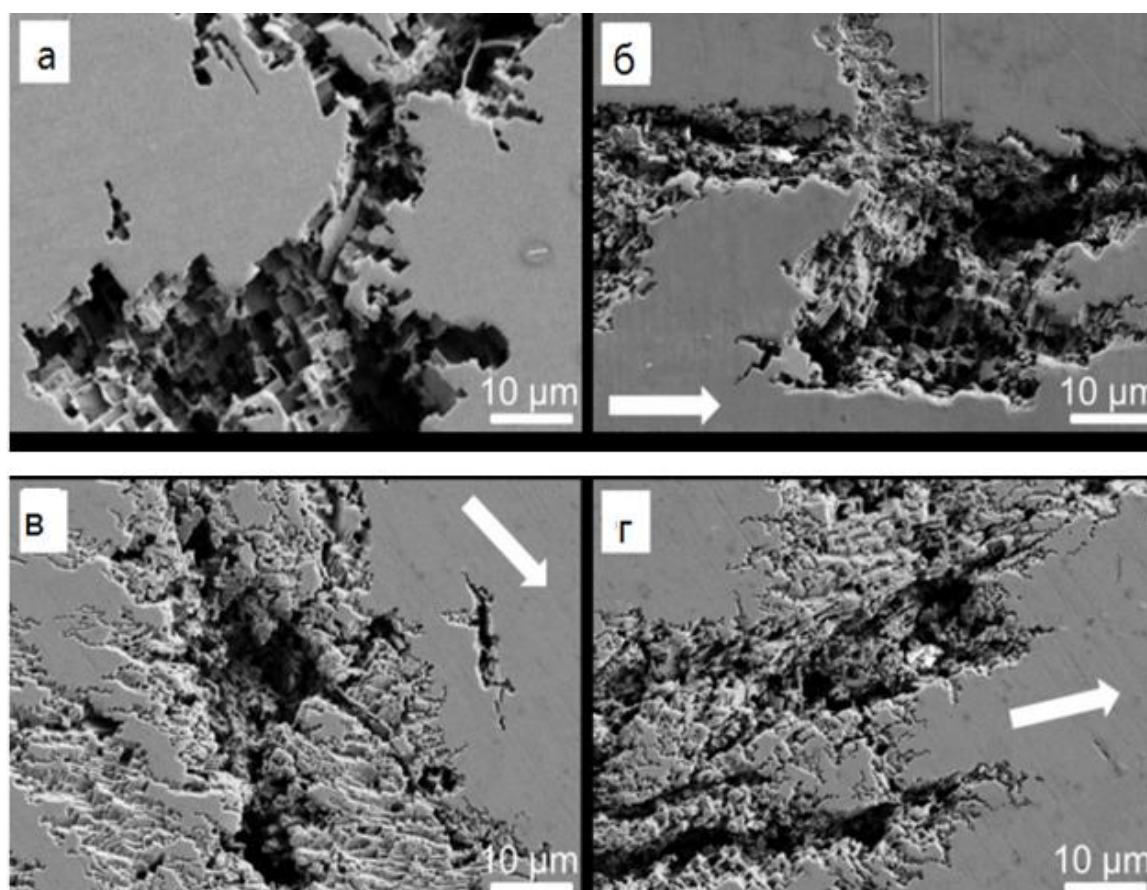


Рисунок 1.13 – Микрофотографии коррозионного разрушения образцов в исходном состоянии (а), слабодеформированном (б), после РКУП (в – разрушение матричного зерна, г – разрушение по границе раздела), стрелками показано направление деформации [27]

Таким образом, авторы доказали следующее: деформация материала облегчает развитие коррозии и образование питтингов, при чем чем выше степень деформации, тем легче образование новых питтингов и больше площадь коррозии. С другой стороны, большая степень деформации затрудняет продвижение коррозии вглубь (меньше глубина питтингов).

2 Материал и методики исследования

2.1 Исследуемый материал

В качестве исследуемого материала использовали алюминиевый сплав 6201 (таблица 2.1). Сплав исследовали в трех состояниях: после стандартной обработки Т6 (закалка + старение), после ИПДК при 130°C и после ИПДК при 180°C ¹).

Таблица 2.1 – Химический состав сплава 6201 (в % по массе)

Mg	Si	Fe	Cu	Zn	Cr	Mn	Al
0.6–0.9	0.5–0.9	<0.50	<0.10	<0.10	<0.03	<0.03	Ост.

Стандартная обработка Т6 включала в себя: нагрев до температуры 550°C, закалка в воде + старение при температуре 160°C в течение 12 часов. Перед ИПДК сплав подвергали нагреву до температуры 550°C и закалке в воде. ИПДК проводили при температурах 130 и 180 °C, приложенном давлении 6 ГПа, с количеством оборотов подвижной наковальни 20.

2.2 Методики исследования структуры и механических свойств

Структуру сплава в состоянии Т6 исследовали в металлографическом микроскопе; тонкую структуру после различных режимов ИПДК – в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOLJEM 2100 (рисунок 2.1) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Испытания сплава на микротвердость проводили на скрэтч-тестере Nanovea (рис. 2.1) с нагрузкой 0,025 Н.

¹ ИПДК алюминиевого сплава и исследование тонкой структуры сплава были проведены сотрудниками ИФПМ УГАТУ



Рисунок 2.1 – Скрэтч-тестер Nanovea

2.3 Методика определения скорости коррозии

При подготовке образцов для коррозионных испытаний с исследуемой поверхности сошлифовывали слой металла около 0.3 мм, так как в результате ИПДК возможно образование микродефектов, в частности образование микропор на межфазной границе интерметаллидная частица - алюминиевая матрицы (рисунок 2.2). Такие дефекты становятся очагами коррозии. Финишная полировка производилась как на алмазных пастах, так и с использованием

специальных суспензий, добиваясь идентичности всех исследуемых образцов.

Испытания проводили по ГОСТ 9.913-90 «Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий, магний и их сплавы. Методы ускоренных коррозионных испытаний»².

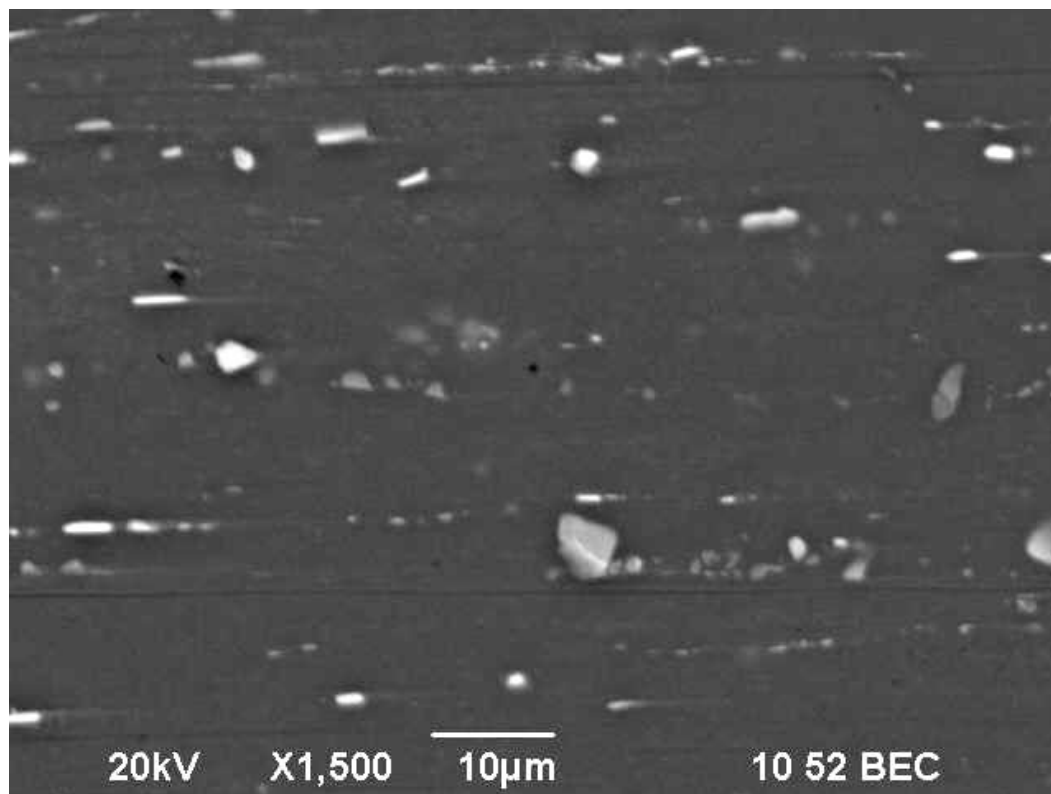


Рисунок 2.2 – Интерметаллидные частицы на поверхности образца после ИПДК (РЭМ)

В качестве коррозионной среды применяли раствор: 3% раствор NaCl+ 0,1% раствор H₂O₂, температура раствора T = 20°C.

Рабочую часть образцов обезжиривали органическими растворителями, ацетоном и промывали дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой по ГОСТ 12026, после чего брали их только за нерабочую часть.

²) Коррозионные испытания были проведены сотрудниками ОГУ

Перед постановкой на испытания образцы осматривали и протирали марлевым тампоном, смоченным этиловым спиртом марки А по ГОСТ 17299. Затем образцы помещали в ячейки и подводили раствор. Объем испытательного раствора составлял 10 см³ на 1 см² поверхности образца. Среду меняли два раза через каждые 10 дней. Время выдержки образцов в растворе – 720 часов.

Перед испытаниями, а также после испытаний и удаления продуктов коррозии с поверхности, промывки дистиллированной водой и высушивания в сушильном шкафу при температуре (100±2)°С в течение 3-5 минут, выдержки в эксикаторе над осушителем в течение 24 часов, образцы взвешивали на аналитических весах с погрешностью ± 0,0001 г и определяли потерю массы (Δm), г/м², по формуле (2.1):

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S} \quad (2.1)$$

где m_0 – масса образца до испытания, г; m_1 – масса образца после испытания и удаления продуктов коррозии, г; S – площадь поверхности образца, м².

Скорость коррозии (K), (г/м²) · час, определяли по формуле (2.2):

$$K = \frac{\Delta m}{\tau}, \quad (2.2)$$

где τ – продолжительность испытаний, час.

Глубинный показатель скорости коррозии (Π), выражающий глубину коррозионного поражения в единицу времени, проводили по формуле (2.3) (ГОСТ 13819-68 «Единая система защиты от коррозии и старения»):

$$\Pi = 8.76 \cdot K / \gamma, \quad (2.3)$$

где K - массовый показатель, $\text{кг}/\text{м}^2\text{-год}$; γ - плотность металла, $\text{кг}/\text{м}^3$.

2.4 Методика исследования поверхности образцов

После проведения коррозионных испытаний и вычисления скорости коррозии производили исследование поверхности образцов при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Lext OLS4000 (Olympus) (рисунок 2.3). Данный микроскоп позволяет производить реконструкцию трехмерного рельефа поверхности исследуемого объекта за счет использования конфокальной оптической схемы, а также высокоточной системы сканирования с разрешением по оси Z до 10 нм и 100 нм в плоскости XY . Программное обеспечение микроскопа позволяет вычислять площадь получаемых поверхностей, а также параметры линейной шероховатости в соответствии с известными международными стандартами ISO 4287, ISO 4288 и т.д. и 3D-параметры поверхностной шероховатости в соответствии со стандартом ISO25178.



Рисунок 2.3 – КЛСМ Lext OLS4000 (Olympus)

В данной работе для анализа поверхностей с коррозионными повреждениями был выбран ряд 3D параметров поверхностной шероховатости, представляющих собой интегральные характеристики поверхности заданной площади (площади снимка при данном увеличении). В качестве таких параметров использовали:

- среднеквадратичное отклонение профиля Sq ;
- среднее арифметическое значение высоты профиля Sa ;
- объем впадин увеличенной глубины V_{vv} ;
- объем впадин опорной поверхности V_{vc} ,

вычисляемые из кривой опорной поверхности Abbot-Firestone в соответствии со стандартом ISO 25178. Параметр V_{vv} характеризует объем глубоких впадин, которыми могут являться, например, отдельные питтинги, язвы или глубокие коррозионные пятна, тогда как в V_{vc} скорее описывает объем впадин, возникших в результате общей коррозии. При этом сумма этих двух параметров (V_{cor}) ($V_{cor}=V_{vv}+V_{vc}$) фактически пропорциональна объему потерянного металла в результате коррозионных испытаний. Следует, однако, отметить, что данные параметры также учитывают любые другие несовершенства поверхности, имеющие не коррозионную природу, в том числе риски и бороздки, появление которых вызвано механическим воздействием на образец. Тем не менее, все образцы были одинаково отшлифованы перед коррозионными испытаниями, а затем одинаково зачищены для удаления продуктов коррозии, поэтому погрешность, связанную с механическим воздействием на образец можно считать одинаковой для всех образцов. Для корректного сравнительного анализа в работе использовали параметр V_{cor} приведенный к площади данного кадра.

Кроме того, оценивали изменение площади поверхности вследствие коррозионных испытаний в зависимости от типа образца. Поскольку разви-

тие коррозионного поражения поверхности сопровождается увеличением развитости ее рельефа, данный параметр также может служить для оценки степени коррозионного повреждения. Для корректного сравнительного анализа в работе использовали значения площади поверхности, вычисленные с данного кадра и приведенные к площади этого кадра.

Съемку производили при помощи объектива 20x с результирующим увеличением $\times 400$; шаг сканирования составлял 0,8 мкм. Размер одного кадра при данном увеличении всегда составлял 640x640 мкм. В центре всех образцов, где наблюдалась только общая коррозия, а следы язв и питтингов отсутствовали, производили съемку панорамного снимка размером 2x2 кадра. Также на всех образцах после коррозионных испытаний производили съемку отдельных язв. Далее для каждого отдельного кадра из каждой панорамы вычисляли значения площади поверхности и 3D-параметров шероховатости указанных выше (S_q , S_a , V_{cor}), а затем вычисляли средние их значения и стандартные отклонения для каждой панорамы и для всего образца.

3 Результаты исследования

3.1 Исследование структуры и свойств сплава

Микроструктура образцов сплава 6201 после различных видов обработки показана на рисунке 3.1. После стандартной упрочняющей обработки Т6 сплав имеет крупнозернистую структуру (рисунок 3.1 а). Средний размер зерна составляет 65 ± 7 мкм. В результате искусственного старения при 160°C в алюминиевой матрице образовались наноразмерные частицы имеющие форму игл длиной от 50 до 120 нм (рисунок 3.1 б). Судя по морфологическим признакам и данным ранее проведенных исследований [34, 37-39] эти частицы относятся к упрочняющим метастабильным фазам β'' . Именно они обеспечивают упрочнение КЗ материала за счет реализации такого механизма упрочнения как дисперсионное твердение [36].

После обработки ИПДК при повышенных температурах в образцах сплава сформировалась однородная УМЗ структура. Средний размер зерна после ИПДК при 130°C и 180°C составил 280 ± 10 и 440 ± 15 нм соответственно. Также, после ИПДК в алюминиевой матрице образовались наноразмерные частицы, имеющие сферическую форму. Их размер зависит от температуры ИПДК и изменяется в диапазоне от 10 до 40 нм. Судя по результатам исследований микроструктуры алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si схожего химического состава подвергнутых ИПД, данные частицы относятся к метастабильной фазе β' [38-39]. Они образуются в процессе деформационной обработки преимущественно в приграничных областях ультрамелких зерен.

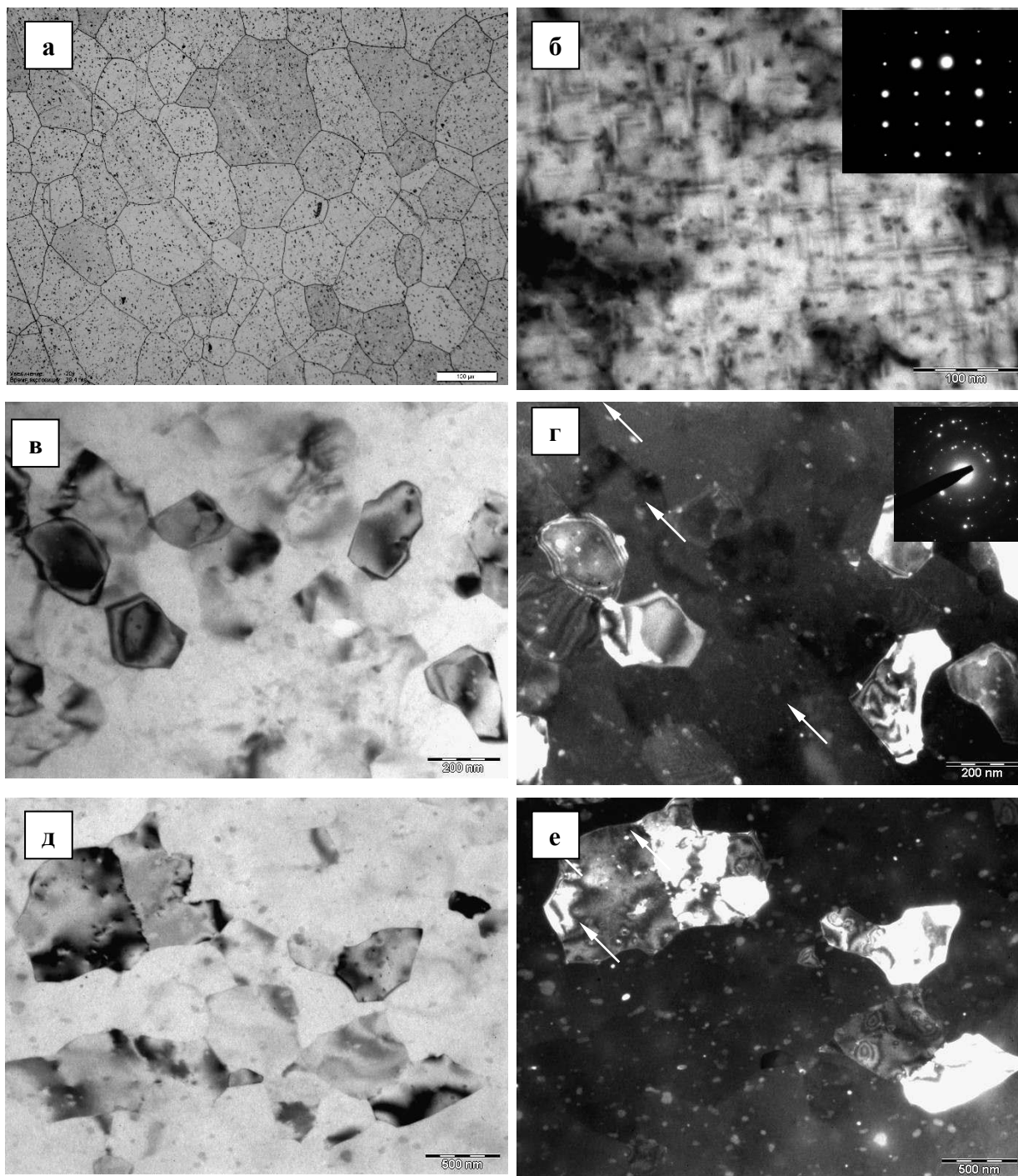


Рисунок 3.1 – Микроструктура образцов алюминиевого сплава 6201 после стандартной упрочняющей обработки Т6 (а, б), и после ИПДК при 130°С (в, г) и 180°С (д, е) (б, в, д – светлопольные изображения; г, е – темнопольное изображение; на г и е стрелками указаны частицы метастабильной фазы β' светло-серого цвета)

Механические характеристики сплава 6201 после различных видов обработки представлены в таблице 3.1. Видно, что ИПДК повышает прочностные свойства одновременно снижая пластичность. Однако, величина таких изменений свойств зависит от температуры ИПДК.

Таблица 3.1 – Механические свойства сплава в различном состоянии

Состояние стали	$d_{\text{ср.}}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{ МПа}$	$\sigma_{0,2}, \text{ МПа}$	$\delta, \%$
Т6 (закалка + старение)	65 мкм	315	274	11
ИПДК при 130 °С ⁴⁾	280 нм	412	366	5
ИПДК при 180 °С ⁴⁾	440 нм	365	328	9

Результаты механических испытаний также показали, что микротвердость сплава 6201 после ИПДК имеет зависимость от температуры деформации и расстояния до центра образца (рисунок 3.2). Можно видеть, что микротвердость сплава после ИПДК при 130 °С выше, чем при 180 °С. При этом, микротвердость сплава после ИПДК при исследуемых температурах в центральной части образцов даже ниже, чем микротвердость сплава в состоянии Т6 (84 HV_{0,025}).

⁴⁾Свойства получены на микрообразцах из средней части дисковых образцов

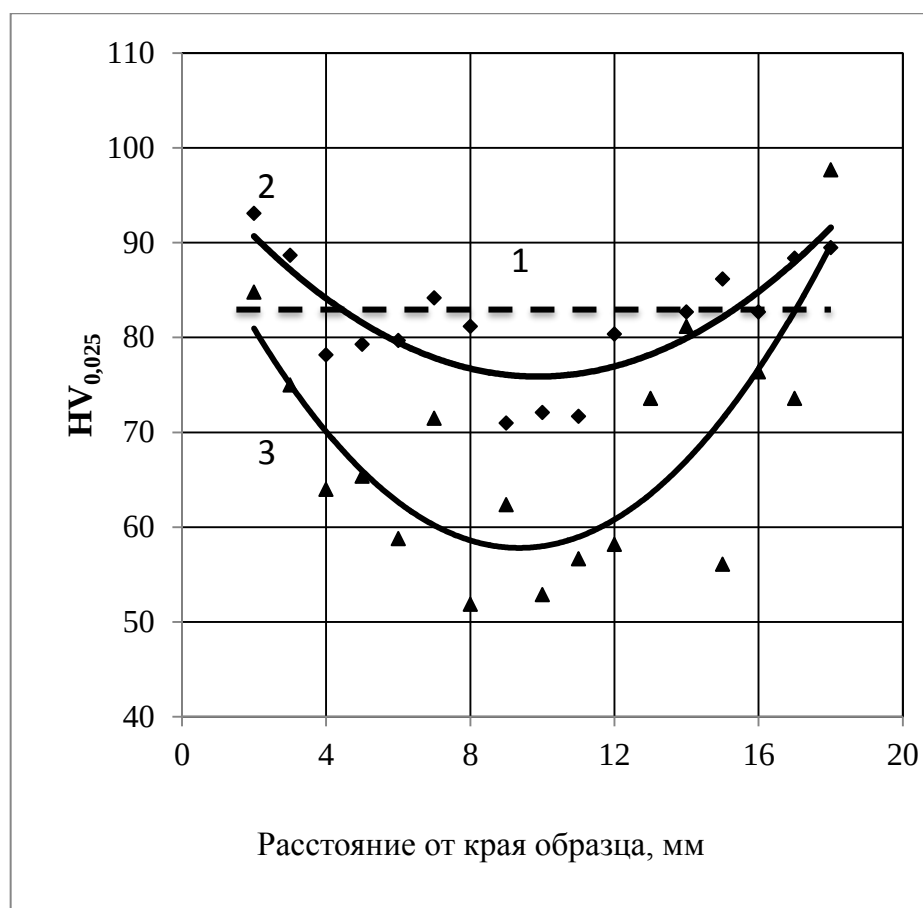


Рисунок 3.2 – Изменение микротвердости сплава 2001 по радиусу образцов: 1- в состоянии Т6; 2- после ИПДК при 130⁰С; 3- после ИПДК при 180 ⁰С

3.2 Определение скорости коррозии

Результаты определения средней скорости коррозии образцов из сплава 6201 показаны в таблице 3.2. Можно заметить, что самую низкую скорость коррозии имеют образцы из сплава в состоянии Т6; самую высокую (примерно в 2,3 раза выше) – после ИПДК при 130 ⁰С. Скорость коррозии образцов из сплава после ИПДК при 180 ⁰С примерно в 2 раза выше, по сравнению с состоянием Т6.

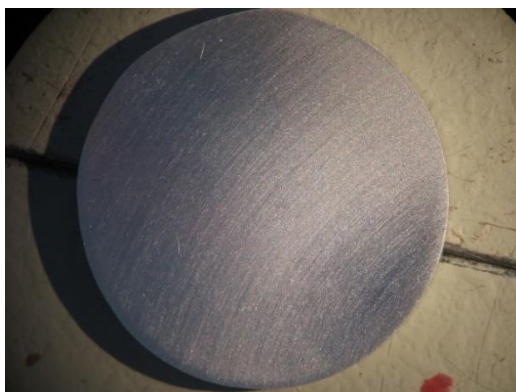
Таблица 3.2 - Результаты определения скорости коррозии сплава

Состояние сплава	К, г/м ² ·ч (кг/ м ² ·год)	П, м/год
Т6 (закалка + старение)	$1,458 \cdot 10^{-4}$	$4,730 \cdot 10^{-7}$
ИПДК при 130 °С	$3,333 \cdot 10^{-4}$	$10,814 \cdot 10^{-7}$
ИПДК при 180 °С	$2,917 \cdot 10^{-4}$	$9,464 \cdot 10^{-7}$

Следует отметить, что представленные результаты оценки скорости коррозии алюминиевого сплава после ИПДК отражают среднее значение скорости коррозии образцов без учета распределения структурного состояния сплава по диаметру образцов.

3.3 Визуальное исследование поверхности образцов после коррозии

Поверхность всех образцов, независимо от состояния сплава, перед коррозионными испытаниями подверглись шлифованию по одинаковому режиму (рисунок 3.3 а). На поверхности образцов из сплава в состоянии Т6 после коррозионного воздействия (рисунок 3.3 б) можно видеть отдельные участки коррозионного повреждения разной интенсивности. Поверхность образцов подвергнутых ИПДК при 130 °С и коррозионному воздействию (рисунок 3.3 в, г) почти полностью покрыта следами коррозии. При этом видны отдельные участки глубокого язвенного повреждения поверхности, которые, в основном (хотя и не всегда), располагаются в средней и периферийной части образцов, концентрически по отношению к центру (рисунок 3.3 в, г).



(a)



б)



в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.3 – Вид шлифованной поверхности образцов до коррозионного воздействия (а) и характерный вид поверхности образцов после коррозии (б-е). б- Т6 + коррозия; в, г- ИПДК при 130 °С + коррозия; д, е- ИПДК при 180 °С + коррозия

В средней и периферийной части образцов из сплава после ИПДК при 180 °С и коррозионного воздействия (рисунок 3.3 д, е) также заметны участки язвенного повреждения поверхности концентрической формы. Однако крупные язвы встречаются реже, чем в случае ИПД при 130 °С.

Исходя из всего этого, можно заключить, что в пределах всего образца наиболее сильно поврежден коррозией сплав 6201 после ИПДК при 130 °С; в меньшей степени – после ИПДК при 180 °С; в состоянии Т6 сплав поврежден коррозией меньше, чем после ИПДК. Данные результаты полностью согласуются со значениями скорости коррозии, определенными весовым методом (таблица 3.2).

3.4 Исследование поверхности образцов при помощи КЛСМ

Как было показано в предыдущем разделе, наиболее однородную часть поверхности после коррозии можно наблюдать в центре образцов независимо от состояния (Т6, ИПДК при 130 °С или ИПДК при 180 °С). На рисунке 3.4 представлен микрорельеф поверхности центральной части образцов до коррозионного воздействия и характерный микрорельеф после коррозии. Кроме того, в данной части образцов оценивали такие параметры как Sa и Sq, характеризующие шероховатость поверхности и V_{cor}, характеризующий относительный объем потерянного металла в процессе коррозии (рисунок 3.5), а также относительную площадь поверхности центральной части образцов сплава (отношение развернутой площади поверхности к площади кадра) (рисунок 3.6).

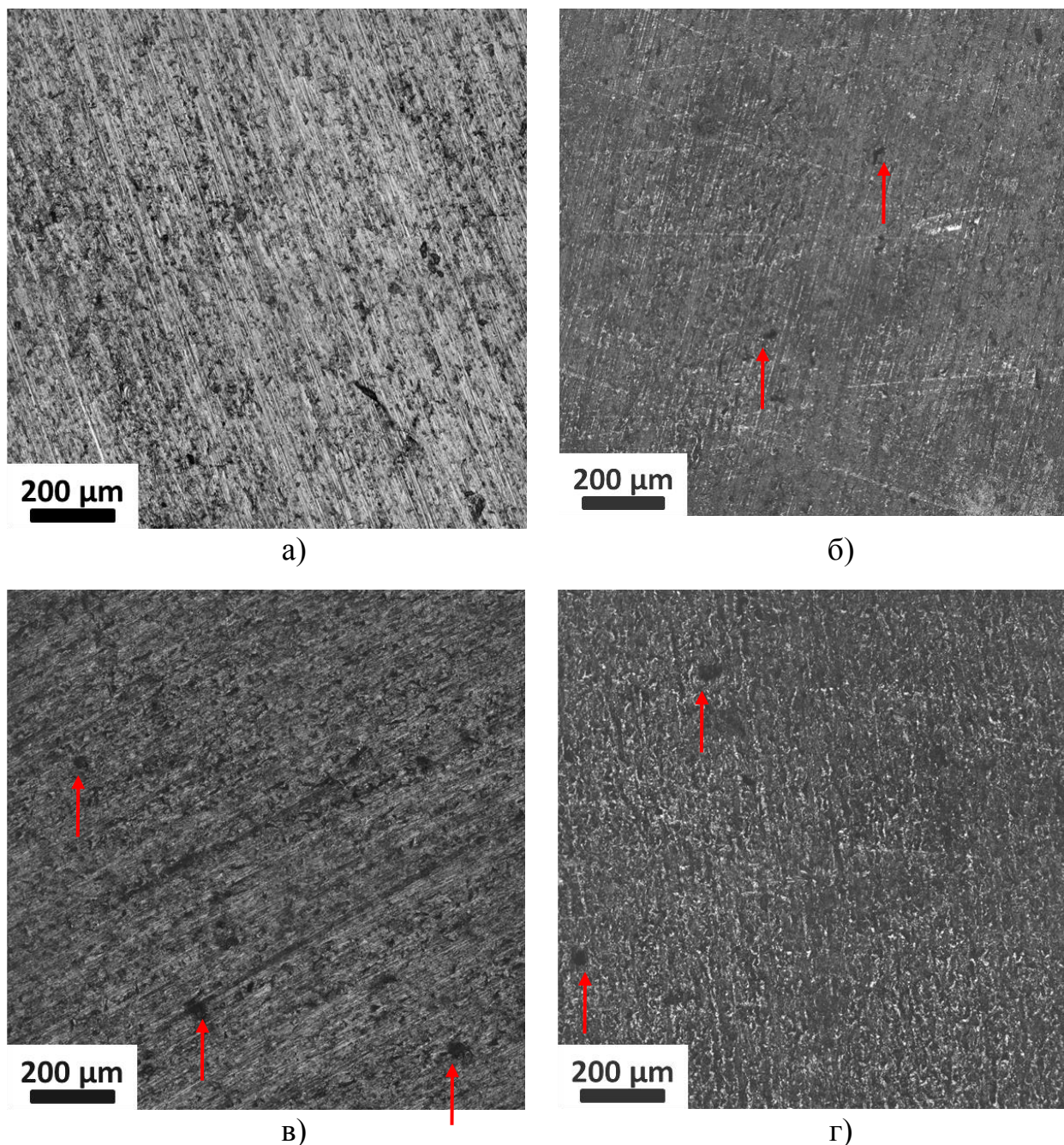


Рисунок 3.4 – Характерный микрорельеф (КЛСМ) поверхности центральной части образцов до (а) и после коррозии (б-г). б- Т6 + коррозия; в- ИПДК при 130 °С + коррозия; г- ИПДК при 180 °С + коррозия. Увеличение кадра х400

Из рисунка 3.4 а видно, что поверхность центральной части образцов до коррозионного воздействия (исходное состояние) характеризуется вполне определенным микрорельефом, образовавшимся после шлифовки поверхности образцов.

Поверхность образцов, подвергнутых коррозионным испытаниям более темная (рисунок 3.4 б-г), по-видимому, из-за появившейся окисной пленки. В центральной части образцов сплава в состоянии Т6 после коррозии (рисунок 3.4 б); видны одиночные коррозионные язвы (некоторые отмечены стрелкой), возможно образовавшиеся на месте пор или других несплошностей.

Микрорельеф центральной части образцов сплава после ИПДК при 130 и 180 °С и последующей коррозии сильно отличается друг от друга (рисунок 3.4 в, г). Микрорельеф поверхности после ИПДК при 130 °С + коррозия напоминает исходный микрорельеф; видны язвы различной формы (отмечены стрелкой) (рисунок 3.4 в), размер которых несколько больше по сравнению с образцом в состоянии Т6 (рисунок 3.4 б). Микрорельеф центральной части образцов сплава после ИПДК при 180 °С и последующей коррозии (рисунок 3.4 г) характеризуется еще более высокой шероховатостью, где, как и в предыдущем случае, видны язвы различной формы (некоторые отмечены стрелкой).

Из рисунка 3.5 и таблицы 3.3 видно, что параметры шероховатости поверхности образцов (S_q , S_a и V_{cor}) сплава после Т6 и последующей коррозии не очень значительно (в 1,05 раза) повышаются по сравнению с исходным состоянием (Т6), а разброс значений становится меньше, что, вероятно, объясняется сглаживанием рельефа из-за стравливания неровностей в коррозионной среде.

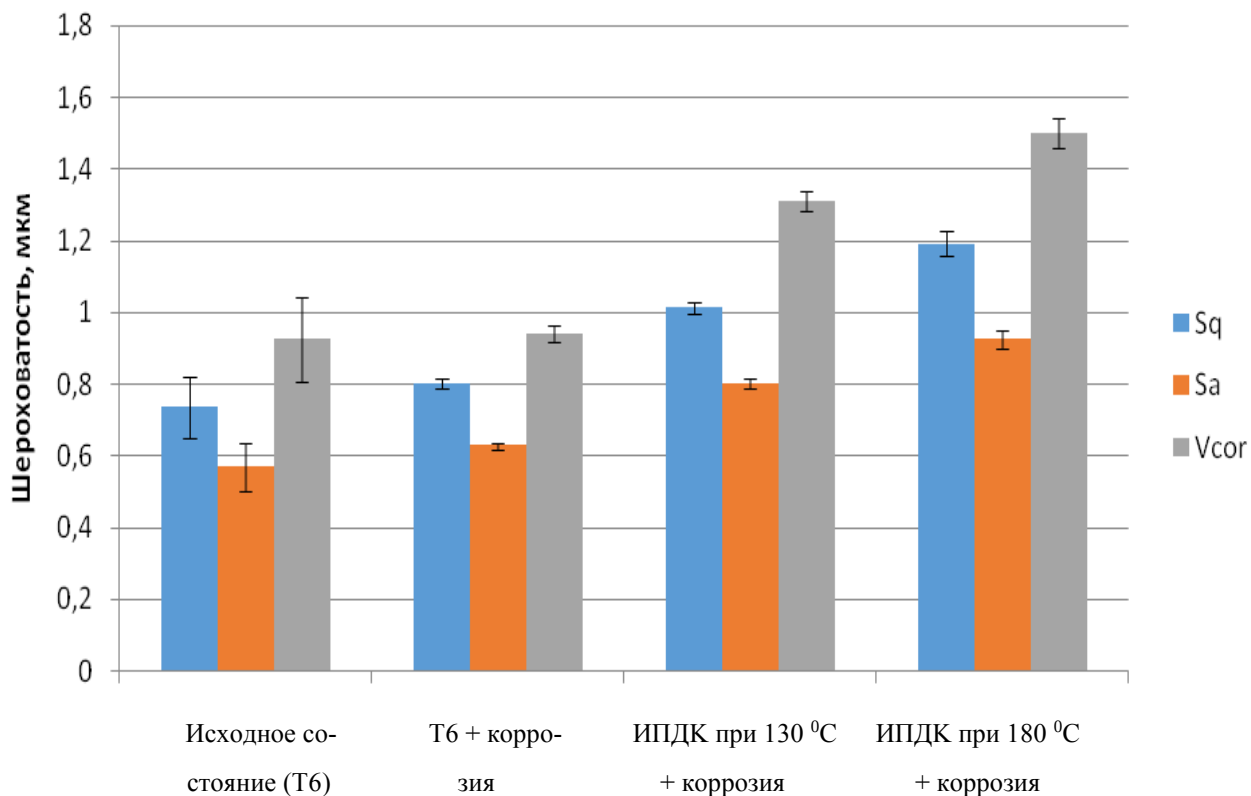


Рисунок 3.5 – Параметры шероховатости поверхности S_a , S_q и V_{cor} центральной части образцов сплава в различном состоянии

В то же время площадь «развернутой поверхности» превышает ее значение в исходном состоянии (рисунок 3.6).

Данный эффект объясняется наличием локальных коррозионных язв, появление которых, по-видимому, вносит существенный вклад в суммарную площадь поверхности, являющуюся интегральным параметром, и при этом, вследствие небольшого их количества, оказывает незначительное влияние на усредненные параметры шероховатости.

Сопоставив отношение параметров шероховатости поверхности образцов сплава после ИПДК при различных температурах и последующей коррозии к параметрам шероховатости поверхности исходного образца (в состоянии Т6), видим, что данное соотношение выше в случае ИПДК при 180 °С (в

среднем, 1,60 против 1,39) (таблица 3.3). Аналогичную закономерность видим при оценке соотношения параметров шероховатости поверхности образцов сплава после ИПДК при различных температурах и последующей коррозии к параметрам шероховатости поверхности исходного образца (Т6) и последующей коррозии (в среднем, 1,52 против 1,32) (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Отношение параметров Sq, Sa и Vcor поверхности образцов из сплава 6201 в состоянии Т6 и после ИПДК до и после коррозии

Со- стоя- ние	Т6+корро- зия Т6	ИПДК (130 °С) + кор- розия Т6	ИПДК (180 °С) + корро- зия Т6	ИПДК (130 °С) + коррозия Т6 + корро- зия	ИПДК (180 °С) + корро- зия Т6 + корро- зия
Sq	1,07	1,37	1,61	1,27	1,49
Sa	1,05	1,37	1,56	1,32	1,49
Vcor	1,04	1,43	1,64	1,37	1,59

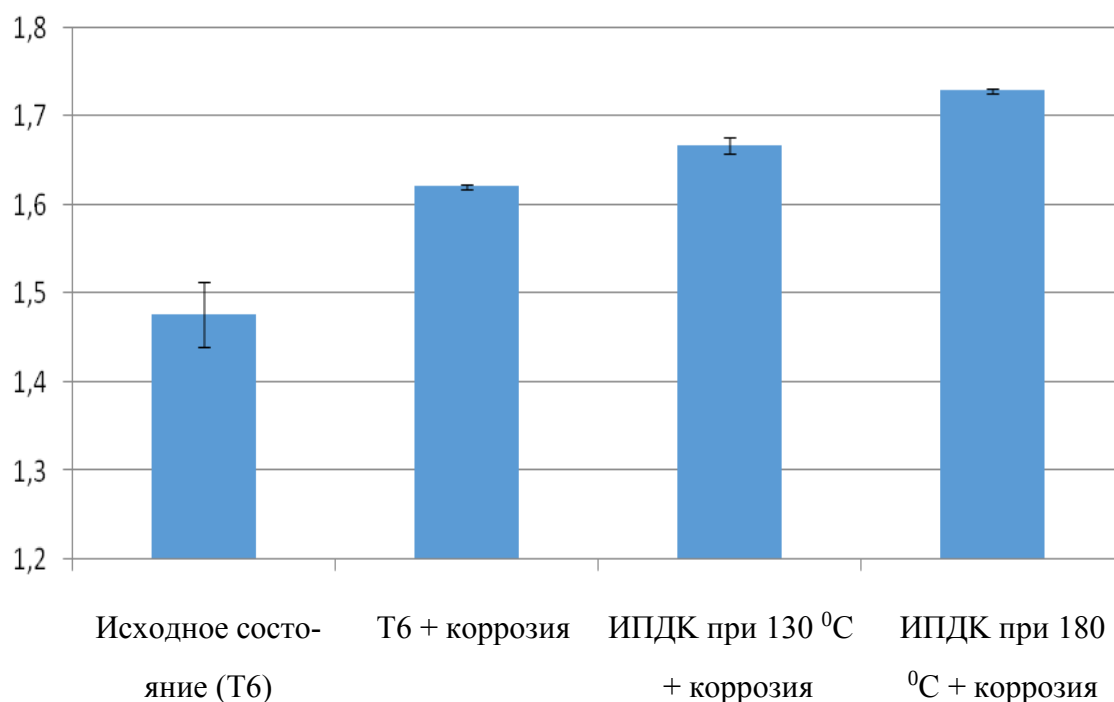


Рисунок 3.6 – Относительная площадь «развернутой поверхности» центральной части образцов сплава в различном состоянии

Поскольку описанные выше данные получены при исследовании центральной части образцов, где степень повреждений от локализованной язвенной коррозии была минимальной, то они, в основном, характеризуют степень повреждения образцов от равномерной коррозии. Следовательно, полученные результаты свидетельствуют о том, что образцы после ИПДК сильнее подвержены влиянию равномерной коррозии, причем степень повреждений увеличивается с повышением температуры нагрева, применяемой при проведении операции ИПДК.

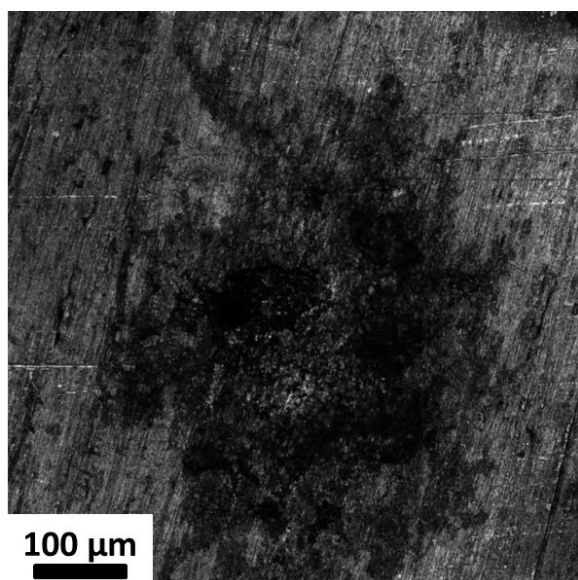
Как уже было отмечено выше, поверхность образцов после ИПДК в средней и периферийной части образцов отличалась от центральной части тем, что наряду с общей коррозией, здесь наблюдались множественные глубокие коррозионные повреждения в виде пятен и язв (рисунок 3.4 в, г). Поскольку полный интегральный анализ поверхности занятой такими дефекта-

ми с использованием КЛСМ был затруднен, были проанализированы лишь отдельные наиболее характерные язвы. В таблице 3.4 представлена максимальная глубина 5-6 наиболее глубоких язв в средней части образцов. Видно, что наиболее глубокие коррозионные язвы имеют место в случае обработки сплава ИПДК при 130 °С. В то же время после ИПДК при 180 °С максимальная глубина язв в два раза меньше, чем в предыдущем случае, а в состоянии Т6 глубина язв еще меньше (таблица 3.4).

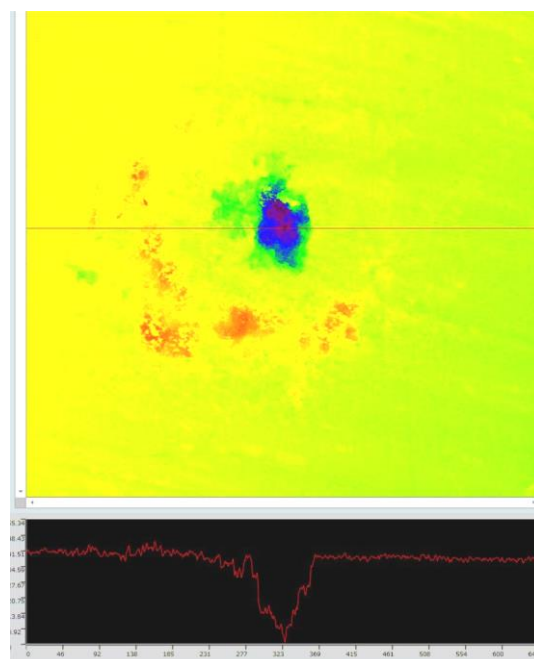
Таблица 3.4 – Максимальная глубина язв в средней части образцов

Состояние сплава	Т6 (закалка + старение)	ИПДК при 130 °С	ИПДК при 180 °С
$H_{\max}$, МКМ	35	90	45

На рисунках 3.7 – 3.9 представлен внешний вид вышеуказанных язв, карты высот и профили поверхности. Видно, что язвы не имеют правильной формы или гладкой поверхности.

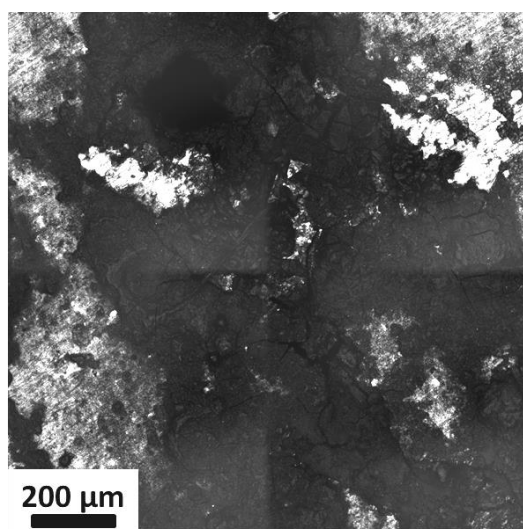


а)

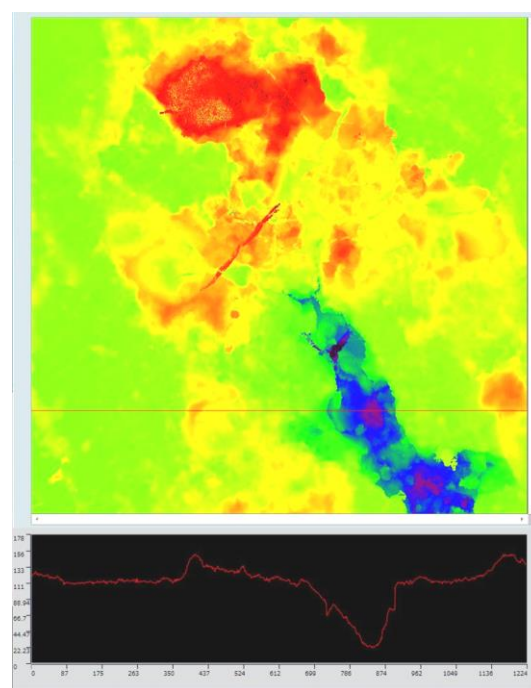


б)

Рисунок 3.7 – Снимок язв (а), карта высот и профиль (б) поверхности образца в состоянии Т6 + коррозия. Увеличение кадра x400



а)



б)

Рисунок 3.8 – Снимок язв (а), карта высот и профиль (б) поверхности образца после ИПДК при 130 °С + коррозия. Увеличение кадра x400

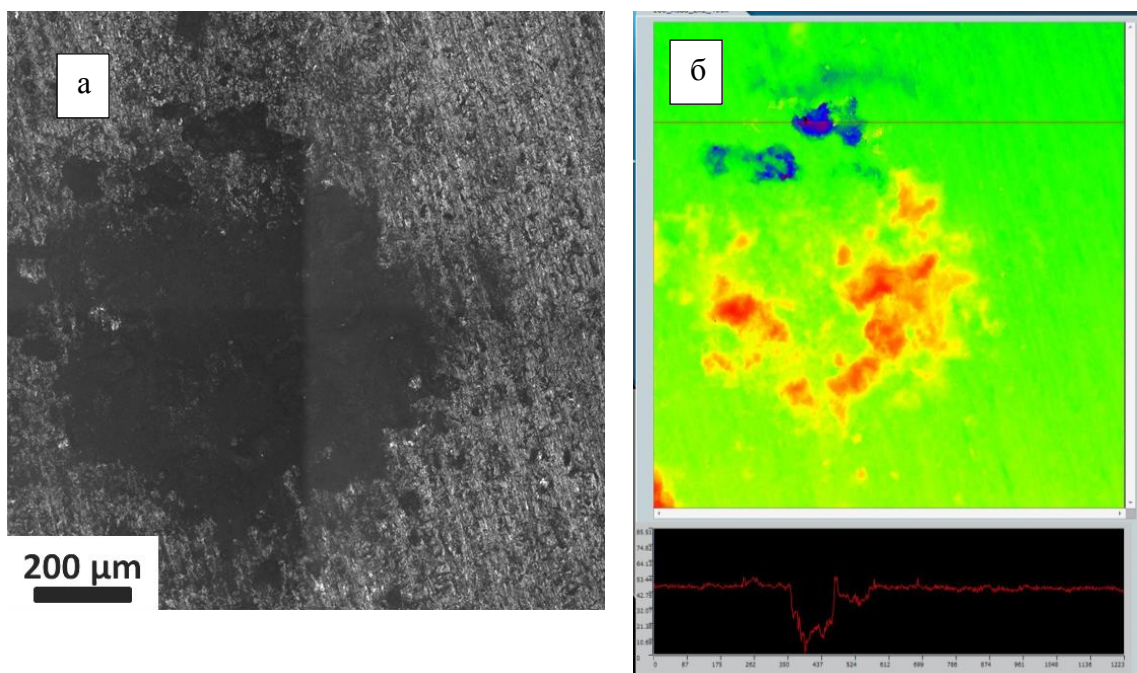


Рисунок 3.9 – Снимок язв (а), карта высот и профиль (б) поверхности образца после ИПД при 180 °С + коррозия. Увеличение кадра х400

Заключение

На основании анализа полученных результатов можно заключить:

1. Коррозионная стойкость образцов из алюминиевого сплава 6201 после ИПДК ниже, по сравнению с образцами в состоянии Т6. Причем ИПДК приводит к увеличению интенсивности как равномерной, так и язвенной коррозии.

2. Температура ИПДК по-разному влияет на стойкость образцов к равномерной и язвенной коррозии. Так, при увеличении температуры ИПДК от 130 до 180 °С интенсивность равномерной коррозии повышается, однако степень повреждения язвенной коррозии снижается.

Список использованной литературы

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Уч. пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 117 с.
2. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и применение. // Перспективные материалы. 2001. №6. С.5–11.
3. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2002, т. XLVI, №5, с. 50-56.
4. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. – М: «Академика», 2007 – 397 с.
5. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. – М.: «Машиностроение – 1», 2003 – 112 с.
6. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2004. – 32 с.
7. Алымов М.И., Зеленский В.А. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. - М.: МИФИ, 2005. – 52 с.
8. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.// Acta mater., 2000. V.48. P.1-29.
9. Новые материалы. Под ред. Ю.С. Карабасова – М.: МИСИС, 2002 – 736 с.
10. Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А. и др. Наноматериалы и нанотехнологии. // Нано- и микросистемная техника. 2003. №8. С.3-13.
11. Алфимов С.М., Быков В.А., Гребенников Е.П. и др. Развитие в России работ в области нанотехнологий. // Нано- и микросистемная техника. 2004. №8. С.2-8.

- 12.Балезин С. А. Отчего и как разрушаются металлы. М., 1971; Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: «Металлургия», 1985;
- 13.Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. М., «Металлургия», 1973.
- 14.Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат,1967, 442 с.; Защита металлов, 1984, №4, с.634).
- 15.Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас. Справ. Изд. / Сокол И.Я. и др. М.: Металлургия. 1989. 400 с.
- 16.Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. М.: Металлургия, 1973.
- 17.ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости.
- 18.Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974;
- 19.Герасимов В.В., Герасимова В.В. Коррозионное растрескивание аустенитных нержавеющей сталей, М.: Металлургия, 1976, 173с.;
- 20.Погодин В.П. и др. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах. М.: Атомиздат, 1970, 422 с.;
- 21.Hadzima B., Janecek M. Microstructure and corrosion properties of ultrafine-grained interstitial free steel // Materials Science and Engineering A 462, 2007, pp 243–247.
- 22.Zhang L., Ai-bin M., Jing-hua J. Sulphuric acid corrosion of ultrafine-grained mild steel processed by equal-channel angular pressing // Corrosion Science 75, 2013, pp 434–442.

23. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Клевцова Н.А., Ильичев Л.Л., Кушнарченко Е.В., Кашапов М.Р., Рааб А.Г., Ганеев А.В., Коррозионная стойкость наноструктурированной стали 10 с алмазоподобным покрытием / Клевцов Г. В. [и др.] // Фундаментальные исследования, 2012. - № 6-2. - С. 441-443
24. Song D., Ai-bin M., Jing-hua J. Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP // Trans. Nonferrous Met., China, 2009, pp 1065-1070.
25. Song D., Ai-bin M., Jing-hua J. Overview on the Corrosion Behavior of Ultra-Fine Grained Materials Fabricated by Equal-Channel Angular Pressing // Trans Tech Publications, Materials Science Forum Vols, Switzerland, 2011, pp 1131-1136.
26. Nickel D., Dietrich D., Mehner T., Frint P., Spieler P., Lampke T., Effect of Strain Localization on Pitting Corrosion of an AlMgSi0.5 Alloy, Metals 2015, 5, 172-191
27. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Кушнарченко В.М., Клевцова Н.А., Мерсон Е.Д., Пигалева И.Н., Фролова О.А. Скорость и механизмы коррозии наноструктурированного алюминиевого сплава в сероводородосодержащей среде // XXIII Уральская школа материаловедов-термистов «Актуальные проблемы физического материаловедения сталей и сплавов», сборник тезисов, С. 23-25
28. Son I.J, Nakano H., Oue S., Kobayashi S., Fukushima H., Horita Z. Pitting corrosion resistance of anodized aluminum alloy processed by severe plastic deformation // Mater. Trans. 48, 2007, pp 21–28.
29. Park J.W., Kim J.W. Grain refinement of steel plate by continuous equal-channel angular process // Scr. Mater. 51, 2004, pp 181–184.

30. Wang J.T., Xu C., Du Z.Z., Qu G.Z., Langdon T.G. Microstructure and properties of a low-carbon steel processed by equal-channel angular pressing // Mater. Sci. Eng., 2005, pp 312–315.
31. Kim J., Kim I., Shin D.H. Development of deformation structures in low carbon steel by equal channel angular pressing // Scr. Mater. 45, 2001, pp 421–426.
32. Nagato K., Sugiyama S., Yanagida A., Yanagimoto J. Single-pass severe plastic forming of ultrafine-grained plain carbon steel // Mater. Sci. Eng. , 2008, pp 376–383.
33. Park K.T., Kim Y.S., Lee J.G., Shin D.H. Thermal stability and mechanical properties of ultrafine grained low carbon steel // Mater. Sci. Eng. , 2000, pp 165–172.
34. Min-Kyong Chung, Yoon-Seok Choi, Jung-Gu Kima, Young-Man Kimb, Jae-Chul Lee Effect of the number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloys // Materials Science and Engineering A366 (2004), P. 282–291.
35. K.D. Ralston^a, N. Birbilis^a, M.K. Cavanaugh^b, M. Weyland^{b,d}, B.C. Muddle^a, R.K.W. Marceau^a. Role of nanostructure in pitting of Al–Cu–Mg alloys // Electrochimica Acta 55 (2010), P. 7834–7842.
36. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. - М.: «Металлургия», 1979. 640 с.
37. Valiev, R.Z.; Murashkin, M.Yu.; Sabirov, I. A nanostructural design to produce high-strength Al alloys with enhanced electrical conductivity. // Scripta Materialia (2014) 76, P. 13–16.
38. Murashkin, M.; Sabirov, I.; Kazykhanov, V.; Bobruk, E.; Dubravina, A.; Valiev, R.Z. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in

- ultra-fine grained Al alloy processed via ECAP-PC. // J. Mater. Sci. 2013, 48, Issue 13, P. 4501–4509.
39. Sauvage, X.; Bobruk, E.V.; Murashkin, M.Yu.; Nasedkina, Y.; Enikeev, N.A.; Valiev R.Z. Optimization of electrical conductivity and strength combination by structure design at the nanoscale in Al-Mg-Si alloys. // Acta Materialia (2015) 98, P. 355-366.
40. Valiev R.Z., Langdon T.G.. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement. Progress in Materials Science. 51 (2006) 881-981.
41. Valiev R.Z., Alexandrov I.V., Zhu Y.T., et al., Paradox of strength and ductility in metals processed by severe plastic deformation. J. Mater. Res., v.17, № 5 (2002), p.5-8.
42. Kimura Y., Inoue T., Yin F., Tsuzaki K. Inverse temperature dependence of toughness in an ultrafine grain-structure steel. Science, v.320, 2008, pp.1057-1059.
43. Валиев Р.З., Рааб Г.И., Гундеров Д.В., Семенова И.П., Мурашкин М.Ю. Развитие методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных материалов с уникальными механическими свойствами // Нанотехника, 2006.- № 2.- С. 32-42.
44. Ralston K.D., Birbils N., Davies C.H.J. Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals, Scr. Mater. 63 (2010) 1201–1204.
45. Liu L., Li Y., Wang F.H. Electrochemical corrosion behavior of nanocrystalline materials, review, J. Mater. Sci. Technol. 26 (2010) 1–14.
46. Oguzie E.E., Wang S.G., Li Y., Wang F.H. Corrosion and corrosion inhibition characteristics of bulk nanocrystalline ingot iron in sulphuric acid, J. Solid State Electrochem. 12 (2008) 721–728.

- 47.Oguzie E.E., Wang S.G., Li Y., Wang F.H. Influence of iron microstructure on corrosion inhibitor performance in acidic media, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 8420–8429.
- 48.Oguzie E.E., Li Y., Wang F.H. Effect of surface nanocrystallization on corrosion and corrosion inhibition of low carbon steel: synergistic effect of methionine and iodide ion, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6988–6996.
- 49.Sherif E.S.M., Seikh A.H. Effects of grain refinement on the corrosion behavior of microalloyed steel in sulphuric acid solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 7569–7578.
- 50.Sabirov I., Murashkin M.Yu., Valiev R.Z. Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: new horizons in development, *Materials Science & Engineering A*, vol. 560 (2013), pp. 1-24
- 51.Ye W., Li Y., Wang F.H. Effects of nanocrystallization on the corrosion behavior of 309 stainless steel, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4426–4432.
- 52.Balusamy T., Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel, *Corros. Sci.* 52 (2010) 3826–3834.
- 53.Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов. М.: Металлургиздат, 1946, 463 с.;
- 54.Балезин С. А. Отчего и как разрушаются металлы. М., 1971; Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. М.: «Металлургия», 1985;
- 55.Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: «Химия», 1973;
- 56.Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М., «Металлургия», 1976;
- 57.Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Коррозия и коррозионно-стойкие сплавы. М., «Металлургия», 1973.

- 58.Siegel R.W., Fougere G.E. Mechanical properties of nanophase metals. Nanostr.Mat. 1995, V.6, № 1-4, p.205.
- 59.Zherebtsov S.V., Salishchev G.A., Galejev R.M., Valiakhmetov O.R., Mironov S.Yu, Semiatin S.L., Production of submicrocrystalline structure in large-scale Ti-6Al-4V billet by warm severe deformation processing. Scripta Materialia, 51, 2004, p.1147-1151.
- 60.Столяров В.В. Деформационные методы измельчения структуры. // Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН. 2013. №8 – 36 с.
- 61.Бейгельзимер Я.Е. и др. // Физика и техника высоких давлений. 1999. №9 (3), 109 с.
- 62.Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. Специальные стали: Учебник для вузов — М.: Металлургия, 1985. — 408 с.
- 63.Сорокин В.Г. Марочник сталей и сплавов / В. Г. Сорокин, А. В. Волосникова, С. А. Вяткин и др.; Под общ. ред. В. Г.Сорокина.— М.: Машиностроение, 1989. — 640 с.
- 64.Сокол И.Я. Структура и коррозия металлов и сплавов / Справочное издание / Сокол И. Я., Ульянин Е. А., Фельдгандлер Э. Г. и др. — М.: Металлургия, 1989. — 400 с.

Приложение А

Список публикаций по результатам выполнения магистерской диссертации:

1. Клевцов Г.В., Валиев Р.З., Мурашкин М.Ю., Клевцова Н.А., Кушнарченко В.М., Белов П., Мерсон Е.Д., Пигалева И.Н., **Хейлик С.А.** Исследование коррозии алюминиевого сплава 6201 после интенсивной пластической деформации кручением. VI Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 10-13 ноября 2015 г./ Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2015.- С. 152.