МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургії
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота (проєкт)

другий магістерський
(рівень вищої освіти)

на тему „Оцінка корозійної стійкості алюмінію марки АД-31"

Виконав: студент II курсу, групи 8.136О-мкм
спеціальності Металургія
(код і назва спеціальності)
освітньої програми Металургія кольорових металів
(код і назва освітньої програми)
спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)
Блищак О.С.
(ініціали та прізвище)
Керівник д.т.н. доцент Скачков В.О.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)
Рецензент д.т.н., професор Прутьков Д.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургії

Рівень вищої освіти другий магістерський

Спеціальність металургія
(код та назва)

Освітня програма Металургія кольорових металів
(код та назва)

Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри _____
«01.» 12 2021року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЄКТ) СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Близнюку Олексію Сергійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) „Оцінка корозійної стійкості алюмінію марки АД-31"

керівник роботи д.т.н. доцент Скачков В.О
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання),

затверджені наказом ЗНУ від «30» 06 2021 року № 344-с

2 Строк подання студентом роботи 01.02.2021р

3 Вихідні дані до роботи технічний склад марки АД-31, мікроінтерферометр МІІ-4, розчин для окислення зразків

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Сплави алюмінію: склад, властивості, застосування. Аналіз процесів корозії алюмінієвих сплавів. Методи захисту матеріалів від корозії. Оцінка корозійної стійкості сплаву АД-31

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Діаграми стану 6 серії. Хімічний склад алюмінієвих сплавів, що деформуються. Мікроструктура дюралюмінію. Види корозії. Оцінка міжкристалітної корозії алюмінієвого сплаву АД-31. Обчислення швидкості загальної корозії. Захист від корозії.

6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1	професор Скончев В.О		
2	професор Скончев В.О		
3	професор Скончев В.О		

7 Дата видачі завдання 25.06.2021

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Загальна частина	27.06-2.07.2021	
2	Захист від корозії алюмінієвих сплавів	2.07-10.07.2021	
3	Оцінка корозійної стійкості сплаву АД-31	12.11.-25.11.2021	
4	Оформлення графічного матеріалу	25.11-01.12.2021	

Студент _____ Блищук О.С.
(підпис) (ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) _____ Скончев В.О
(підпис) (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер _____ Волер Р.М.
(підпис) (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Розрахунково-пояснювальна записка: на 74 сторінках машинного тексту, з застосуванням 3 ілюстрації, 4 таблиці та 66 літературних посилань.

КОРОЗІЯ, АЛЮМІНІЄВІ СПЛАВИ, ТЕРМІЧНА ОБРОБКА, МІЖКРИСТАЛІЧНА КОРОЗІЯ, ОКИСЛЕННЯ, ШВИДКІСТЬ ПОВЕРХНЕВОЇ КОРОЗІЇ

Тема магістерської роботи «Оцінка корозійної стійкості алюмінію марки АД-31».

В загальній частині представлена властивості та застосування алюмінію та алюмінієвих сплавів. Достатньо повно розглянуто процеси корозії алюмінієвих сплавів.

У другій частині представлено методи захисту від корозії алюмінієвих сплавів та конструкції з них.

В третій частині розглянуто стійкість сплаву АД-31 у водному розчині NaCl. Досліджено механізми формування міжкристалічної корозії та визначено швидкість поверхневої корозії алюмінієвих сплавів.

ЗМІСТ

ВСТУП……...……..7
1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА…….....9
1.1 Властивості і застосування алюмінію.....…….....9
1.2 Сплави алюмінію: склад, властивості, застосування …….....11
1.2.1 Алюмінієві сплави, що деформуються.....13
1.2.2 Алюмінієві сплави, що деформуються, не зміцнюються термічною обробкою.....14
1.2.3 Алюмінієві сплави, що деформуються, зміцнюються термічною обробкою.....16
1.2.4 Сплави авіаль (АВ).....21
1.2.5 Високоміцні алюмінієві сплави.....22
1.3 Аналіз процесів корозії алюмінієвих сплавів.....23
1.3.1 Корозія алюмінію.....27
1.3.2 Корозія алюмінію і дюралюмінію.....29
1.3.3 Корозія силумінів.....32
1.3.4 Корозія алюмінієво-цинкових сплавів.....33
1.3.5 Контактна корозія сплавів.....34
1.3.6 Міжкристалітна корозія (мкк) алюмінієвих сплавів.....36
2 ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ І КОНСТРУКЦІЇ З НИХ.....42
2.1 Загальний підхід до захисту від корозії.....42
2.2 Методи захисту матеріалів від корозії.....43
2.3 Використання інгібіторів корозії.....44
2.4 Анодування алюмінієвих сплавів.....45
2.4.1 Архітектурне анодування.....47
2.4.2 Електрохімічне анодування.....48
2.5 Мікродугове оксидування алюмінієвих сплавів.....49
2.6 Тимчасовий захист і декоративна обробка алюмінієвих конструкцій.....56

3 ОЦІНКА КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ СПЛАВУ АД 31.....57
3.1 Стійкість сплаву АД31 Т1 у водному розчині NaCl.....57
3.2 Механізми формування параметрів міжкристалітної корозії.....59
3.3 Методика визначення параметрів міжкристалітної корозії.....61
3.4 Оцінка корозійної стійкості.....63
3.5 Визначення швидкості поверхневої корозії алюмінієвих сплавів.....65
ВИСНОВКИ……..…….....66
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ…….....67

ВСТУП

Алюміній і слпавы на його основі по обсягах виробництва і споживання займають друге місце після сталі, що пояснюється вдалим поєднанням физико - хімічних, физико - механічних і технологічних характеристик.

Алюміній є одним з найбільш поширених елементів на Землі, займаючи четверте місце після кисню, водню і кремнію і перше місце серед металів. На долю алюмінію припадає близько 5,5% загальної ваги атомів земної кори, запаси алюмінієвої сировини на Землі практично неограниченны.

Усе це ялвяется потужним стимулом для подальшого розширення застосування алюмінію і його сплавів, як в традиційних областях - авіакосмічній техніці (в основному за рахунок застосування нових, міцніших і довговічніших сплавів), так і в інших областях деятельност - автомобілебудуванні, наземному, водному і трубопровідному транспорті, будівництві, нафтогазовидобувній і медичній техніці, побутових приладах і устаткуванні, електротехніці, сільському господарстві та ін.

Мета роботи: Провети усебічний аналіз хімічного складу сплаву АД31 і оцінити залежність хімічної стійкості сплаву від окремих хімічних елементів.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:

1. Встановити вплив хімічних елементів на корозійну стійкість алюмінієвих сплавів.
2. Відпрацювати методику прямого визначення міжкристалітної корозії сплаву АД31.
3. Визначити значення міжкристалітної корозії сплаву АД31.

Об'єкт дослідження: Фізико-механічні процеси в умовах корозійного впливу навколишнього середовища.

Предмет дослідження: Методика оцінки міжкристалітної корозії і її залежність від хімічного складу сплаву АД31.

Методи дослідження: Оцінка кількісних значень міжкристалітної корозії сплаву АД31 із застосуванням мікроінторферометра Линника – МІІ-4.

Наукова новизна:

1. Розроблена методика прямого виміру значень міжкристалітної корозії сплаву АД31.
2. Встановлені граничні значення міжкристалітної і поверхневої корозії сплаву АД31.

Практичне значення:

1. Запропоновано дві методики визначення міжкристалітної і поверхневої корозії сплаву алюмінію.
2. Встановлені граничні значення міжкристалітної і поверхневої корозії сплаву АД31 можуть бути використані в процесі застосування сплаву в умовах корозійної дії довкілля.

Апробація результатів роботи: результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли на конференції кафедри металургії.

Структура і об'єм роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 66 найменувань, викладена на 74 сторінках машинописного тексту, включаючи 3 рисунки, 4 таблиці.

1 ЗАГАЛЬНА ЧАСТИНА

1.1 Властивості і застосування алюмінію

Вміст алюмінію в земній корі досить великий і складає майже 8,8 % (у бокситах, глинах, польових шпатах його міститься до 85%), тому алюміній по своїй поширеності займає перше місце серед конструкційних матеріалів, тоді як залізо займає друге місце, т. до. його зміст в земній корі за різними джерелами складає від 4 до 5,1 %, а вміст магнію - 2,1-2,4 (третє місце).

Алюміній легкий метал сріблясто-білого кольору з температурою плавлення 660 ^{o}C. Він характеризується низькою щільністю (2,7 г/см^{3}), високою електропровідністю ($37 \cdot 10^{6}$ Ом/м) і теплопровідністю (203,5 Вт/(м·К)).

Алюміній має гранецентровані кубічні грати, має високу хімічну активність, але при цьому має здатність покриватися тонкою плівкою (1-10 нм) оксиду алюмінію $A1_2O_3$, яка захищає його від подальшої дії довкілля в умовах вологого клімату, тобто оберігає його від корозії.

З газами - CO, CO_2, N_2 при звичайних температурах алюміній не взаємодіє. Також він має високу корозійну стійкість в морській воді. У багатьох органічних кислотах - оцтовій, масляній, лимонній, винній, пропіоновій, яблучній, глюконовій алюміній стійкий, а в щавлевій і мурашиній кислотах його стійкість мала.

Дія кислот на алюміній залежить від їх концентрації. Так, концентрована азотна кислота не розчиняє алюміній. А в розбавленій він швидко розчиняється. Трохи розчиняють алюміній розбавлена сірчана, фосфорна, хромова і борна кислоти.

У соляній, плавиковій, бромистоводневій, а також в концентрованій сірчаній кислоті алюміній розчиняється швидко. Нестійкий він і в розчинах їдких лугів, проте в газових середовищах і розчинах солей, що не руйнують захисну плівку, він стійкий (у аміаку, сірководні, сірчанокислих солях

багатьох елементів). В той же час в розчинах, що руйнують захисну плівку, у присутності солей ртуті, іонів хлору, в кислих копальневих водах алюміній швидко корродирует.

У алюмінію невисокі механічні властивості. Межа міцності - 150 МПа, відносне подовження - 50 %, модуль пружності - 71000 МПа, модуль зрушення - 26000 МПа. Тому в чистому вигляді як конструкційний матеріал алюміній застосовується обмежено.

Для підвищення физико-механических і технологічних властивостей алюміній легують різними елементами - міддю, магнієм, кремнієм, цинком та ін. Слід зазначити, що залізо і кремній є постійними домішками алюмінію. При цьому залізо викликає зниження пластичності і електропровідності алюмінію, а кремній, як і мідь, магній, цинк, марганець, нікель і хром, відноситься до легуючих добавок, що зміцнюють алюміній.

Залежно від вмісту постійних домішок розрізняють: - алюміній особливої чистоти марки А 999 (0,001 % домішок; 99,999 % Al); - алюміній високої чистоти А 995 (99,995 %), А 99 (99,99 %), А 97 (99,97 %), А 95 (0,005-0,5 % домішок; 99,95 %)); - технічний алюміній марок А8, А7, А5, А0 (99 %). Чим чистіше алюміній, тим нижче його межа міцності і твердість, але тим вище його пластичність.

Домішками в технічному алюмінії є залізо, мідь, марганець, титан та ін. Технічний алюміній добре зварюється, має високу пластичність. Його випускають у вигляді напівфабрикатів, які надалі переробляють у вироби : будівельні конструкції, малонавантажені деталі машин, оболонки високовольтних кабелів і дротів та ін.

Широко використовують алюміній в харчовій промисловості для виготовлення різних місткостей, тонкої фольги для упаковки продуктів. З фольги завтовшки більше 0,2 мм штампують різні коробки і кришки. Алюміній високої чистоти застосовують для виготовлення струмопровідних і кабельних виробів.

1.2 Сплави алюмінію: склад, властивості, застосування

Найбільше поширення в порівнянні з чистим алюмінієм отримали алюмінієві сплави. Вони характеризуються ще більшою різноманітністю властивостей і сфер застосування. Сплави алюмінію характеризуються високою питомою міцністю, здатністю чинити опір інерційним і динамічним навантаженням, хорошою технологічністю.

Їх ремінний опір досягає 500-700 МПа при щільності не більше 2850 кг/м^3. По питомій міцності деякі алюмінієві сплави наближаються або відповідають високоміцним сталям. Більшість алюмінієвих сплавів мають хорошу корозійну стійкість (за винятком сплавів з міддю), високу теплопровідність і електропровідність і хороші технологічні властивості (обробляються тиском, зварюються точковим зварюванням; спеціальні сплави зварюються зварюванням плавленням; в основному добре обробляються різанням). Більшість алюмінієвих сплавів перевершують магнієві сплави по пластичності і корозійній стійкості, пластмаси - по пластичності і стабільності властивостей.

Основними легуючими елементами в алюмінієвих сплавах є мідь, магній, кремній, марганець, цинк, рідше - літій, нікель, титан. Багато легуючих елементів утворюють з алюмінієм тверді розчини обмеженої змінної розчинності і проміжні фази $CuAl_2$, Mg_2Si та ін. Це дає можливість піддавати сплави зміцнюючій термічній обробці. Вона складається із загартування на пересичений твердий розчин і природного або штучного старіння.

Легуючі елементи, особливо перехідні, підвищують температуру рекристалізації алюмінію. При кристалізації вони утворюють з алюмінієм пересичені тверді розчини.

В процесі гомогенізації і гарячої обробки тиском відбувається розпад твердих розчинів з утворенням тонкодисперсних часток интерметаллидных фаз, що перешкоджають проходженню процесів рекристалізації сплави. Це

явище дістало назву структурного зміцнення, а стосовно пресованих напівфабрикатів воно називається пресс-эффектом. З цієї причини деякі алюмінієві сплави мають температуру рекристалізації вище за температуру загартування.

Для зняття залишкової напруги в нагартованных напівфабрикатах (деталях), отриманих холодною обробкою тиском, а також у фасонних відливаннях проводять низький відпал, температура якого знаходиться в межах 150-300^{o}C. Конструкційна міцність алюмінієвих сплавів залежить від домішок заліза і кремнію, які утворюють в сплавах нерозчинні в твердому розчині алюмінію фази $FeAl_3$, α - (Al, Fe, Si), β - (Al, Fe, Si) та ін.

Незалежно від форми (пластинчатою, голчастою та ін.) кристали цих фаз знижують пластичність, в'язкість руйнування, опір розвитку тріщин. Легування сплавів марганцем зменшує шкідливий вплив домішок заліза і кремнію, марганець зв'язує їх в четверту фазу α - (Al, Fe, Si, Mn), що кристалізується в компактній формі. Проте ефективнішим способом підвищення конструкційної міцності є зниження змісту домішок з 0,5-0,7 % до 0,1-0,3 (чистий сплав), а іноді і до сотих доль відсотка (сплав підвищеної чистоти).

Особливо значно підвищуються характеристики пластичності і в'язкості руйнування в напрямі, перпендикулярному пластичній деформації. Наприклад ударна в'язкість сплаву Д16ч (чистий сплав) після природного старіння зростає більше, ніж в 2 рази, а відносне подовження стає в 1,5 разів вище, ніж у сплаву Д16 після тієї ж обробки. Для сплаву Д16ч критичний коефіцієнт інтенсивності напруги $К_1С$ = 43–46 МПа·м $^{1/2}$, тоді як для сплаву Д16 він усе лише 35–36 МПа·м $^{1/2}$. Сплави підвищеної чистоти використовуються для відповідальних навантажених деталей, наприклад для силових елементів конструкцій пасажирських і транспортних літаків.

Найбільше поширення отримали алюмінієві сплави систем Al - Cu, Al - Si, Al - Mg, Al - Cu - Mg, Al - Cu - Mg - Si, AlMg - Si, а також Al - Zn - Mg - Cu. У рівноважному стані ці сплави є низьколегованим твердим розчином і

интерметаллидные фазами $CuAl_2$ (q -фаза), Mg_2Si, Al_2CuMg (S -фаза), Al_6CuMg_4 і $Al_2Mg_3Zn_3$ (T-фаза: фаза $Al_2Mg_3Zn_3$, ізоморфна фаза T (Al_6CuMg_4) в системі Al–Cu–Mg), Al_3Mg_2 та ін.

Усі сплави алюмінію за технологією виготовлення можна розділити на групи:

1) що деформуються, призначені для отримання напівфабрикатів, а також поковок і штампувань шляхом плющення, пресування, кування і штампування;

2) ливарні, призначені для фасонного литва;

3) отримувані методами порошкової металургії (САП - спечені алюмінієві порошки, САС - спечені алюмінієві сплави);

4) що напрямлено-закристалізовувалися евтектики.

1.2.1 Алюмінієві сплави, що деформуються

Ці сплави мають високу корозійну стійкість і високу пластичність, добре штампуються і зварюються, але мають невисоку міцність. З алюмінієвих сплавів, що деформуються, отримують усі відомі в техніці напівфабрикати: листи, фольгу, дріт, стрічки, прутки, ребристі панелі, поковки, штампування.

Первинні заготівлі можна отримувати методами гарячої і холодної обробки: пресуванням, екструдуванням, ковким, гарячим штампуванням, плющенням і волочінням. Надалі напівфабрикати йдуть на виготовлення конкретних виробів - бензинових баків, деталей вагонів, дроту, заклепок, зварних резервуарів для рідин і газів і т. д.

Але пластична деформація - це не лише засіб зміни форми виробу, але і спосіб зміцнення алюмінієвих сплавів. Серед алюмінієвих сплавів, що деформуються, розрізняють не зміцнювані термічною обробкою (зміцнювані тільки деформацією) і зміцнювані термічною обробкою.

У алюмінієвих сплавах, що деформуються, не зміцнюються термічною обробкою, зміст легуючих елементів менше межі насичення твердого розчину при кімнатній температурі. У термічно зміцнюваних алюмінієвих сплавах зміст легуючих елементів перевищує їх рівноважну концентрацію.

1.2.2 Алюмінієві сплави, що деформуються, не зміцнюються термічною обробкою

До незміцнюваних термічною обробкою сплавів відносяться сплави алюмінію з марганцем і алюмінію з магнієм, які також можуть містити легуючі добавки інших металів. Хімічний склад і властивості алюмінієвих сплавів, що деформуються, не зміцнюються термічною обробкою.

Ці сплави мають порівняно низьку міцність, але вищу пластичність і корозійну стійкість. Міцність алюмінію в даному випадку підвищується завдяки легуванню. Атоми марганцю і магнію істотно підвищують міцність, але знижують пластичність.

Так, кожен відсоток введеного магнію підвищує межу міцності алюмінію на 30 МПа. Але, якщо магній діє тільки як упрочнитель, то марганець і зміцнює сплав, і підвищує його корозійну стійкість. Ці сплави застосовують в стані, що відпалює, або зміцнюють холодною пластичною деформацією. Чим більше міра холодної деформації, тим значніше ростиме міцність і знижуватися пластичність. Залежно від міри зміцнення розрізняють сплави нагартованные і полунагартованные.

Ці сплави добре обробляються тиском і зварюються. Вироби з них зазвичай отримують глибоким витягом з листового матеріалу. Завдяки меншій щільності і достатній міцності сплави Al - Mg (магналії) застосовують частіше.

Для поліпшення прочностных характеристик їх легують хромом, марганцем, титаном, кремнієм або ванадієм. Домішки в сплави цієї системи

міді і заліза небажані, оскільки вони знижують їх корозійну стійкість і зварюваність.

При вмісті в сплаві більше 5 % магнію до його складу вводять добавку берилія, який оберігає алюмінієвий сплав від інтенсивного окислення під час плавки і литва, в процесі зварювання напівфабрикатів, при гарячій обробці тиском. Останнім часом розроблена серія нових сплавів системи Al - Mg з добавками скандію і вмістом магнію, що варіюється від 6 до 1 %. Цих сплавів відрізняються вищими прочностными характеристиками.

Напівфабрикати із сплавів Al - Mg піддаються тільки відпалу для зняття нагартовування і перекладу їх в м'який стан, що відпалює. Крім того, відпал як холоднодеформованих, так і горячедеформованих напівфабрикатів з вмістом магнію більше 5 % підвищує їх опір корозії, що розшаровується, і корозії під напругою. Сплави з нижчим вмістом магнію мають високу стійкість проти будь-яких видів корозії як в тому, що відпалює, так і в нагартованном стані.

Алюмінієво-магнієві сплави застосовуються у вагонобудівній промисловості для виробництва кузовів і рам вагонів, навантажених полиць, в кораблебудуванні - для виготовлення щогл, корпусів і вузлів підйомного устаткування, у будівництві - для виготовлення перегородок, деталей ліфтів. Зокрема, сплав АМг5 дуже популярний в суднобудуванні при виготовленні суцільнозварних судів, що мають товсті стінки при відносно невеликій загальній вазі конструкції.

Сплави алюмінію з марганцем добре зварюються аргонодуговой, газовим і контактним зварюванням. Оброблюваність різанням у цих сплавів незадовільна, особливо в стані, що відпалює. Ці сплави використовуються в різних галузях промисловості для малонавантажених деталей (зварні баки, бензино- і маслопроводи та ін.), що виготовляються глибоким витягом; для радіаторів тракторів і автомобілів, у будівництві, для пакувальних матеріалів, заклепок і т. д. Сплави АМг5 і АМг6 можуть використовуватися навіть при кріогенних температурах.

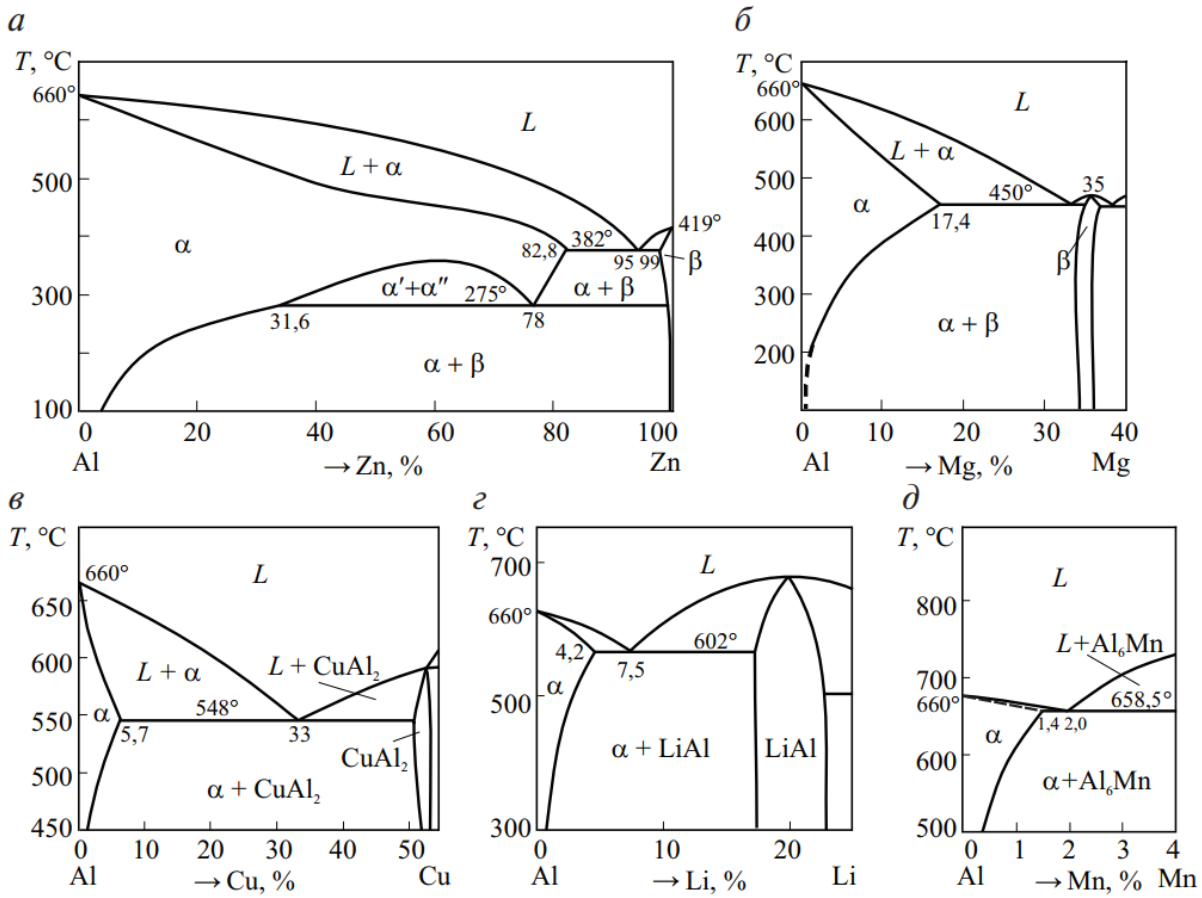
1.2.3 Алюмінієві сплави, що деформуються, зміцнюються термічною обробкою

Типовими представниками алюмінієвих сплавів, що деформуються, зміцнюються термічною обробкою, є дуралюмины (маркіруються буквою Д). Це сплави системи Al - Cu - Mg, в які додатково вводять марганець (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Хімічний склад алюмінієвих сплавів, що деформуються

Сплав	Масова частка елементів, %							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
АД31	0,2-0,6	0,5	0,1	0,1	0,45-0,9	0,1	0,2	0,15
6060	0,3-0,6	0,1-0,3	0,1	0,1	0,35-0,6	0,05	0,15	0,1
6063	0,2-0,6	0,35	0,1	0,1	0,45-0,9	0,1	0,1	0,1

З діаграми стану видно (рис. 1.1), що максимальна розчинність міді в алюмінії при евтектичній температурі (біля 600^{o}C) складає 5,65 %. З пониженням температури розчинність міді зменшується, досягаючи 0,1 % при 20^{o}C. Так, з твердого розчину при старінні виділяється q-фаза ($CuAl_2$ у сплавах системи Al - Cu), що містить ~54,1 % Cu, що має об'ємно-центровану кристалічну решітку тетрагональна і має порівняно високу твердість (530 НВ).



а — Al–Zn; б — Al–Mg; в — Al–Cu; г — Al–Li; д — Al–Mn

Рисунок 1.1 - Діаграми стану систем алюмінію з металами

У сплавах, додатково легованих Mg, окрім q-фази утворюється ще S-фаза (Al_2CuMg) з ромбічною кристалічною решіткою (564 НВ). Збільшення вмісту магнію призводить до підвищення міцності сплавів. Так, різниця у властивостях сплавів Д16 (1,2–1,8 % Mg) і Д18 (0,2–0,5 % Mg) особливо значна після зміцнюючої термічної обробки, що складається із загартування і природного старіння.

При загартуванні сплави Д16 і Д18 нагрівають до 495–505 °С, сплав Д1 — до 505–510 °С, потім охолоджують у воді при 40 °С. Після загартування структура складається з пересиченого твердого розчину і нерозчинних фаз, що утворюються домішками. При природному старінні відбувається утворення зон, багатих міддю і магнієм. Старіння триває 5-7 діб.

Тривалість старіння значно скорочується при збільшенні температури вище 40 °С і особливо — до 100 °С. Введення марганцю підвищує стійкість дуралюминов проти корозії, а присутність фази $Al_{12}Mn_2Cu$ у вигляді дисперсних часток підвищує температуру рекристалізації і покращує механічні властивості. В якості домішок в дуралюмине є присутнім залізо і кремній.

Залізо, утворюючи з'єднання $(Mn, Fe)Al_6$, що кристалізується у вигляді грубих пластинів, знижує міцність і пластичність дуралюмина. Крім того, залізо утворює з'єднання Al_2Cu_2Fe, нерозчинне в алюмінії. У цьому з'єднанні залізо зв'язує мідь, внаслідок чого знижується ефект зміцнення при старінні, тому зміст заліза не повинен перевищувати 0,5–0,7 %.

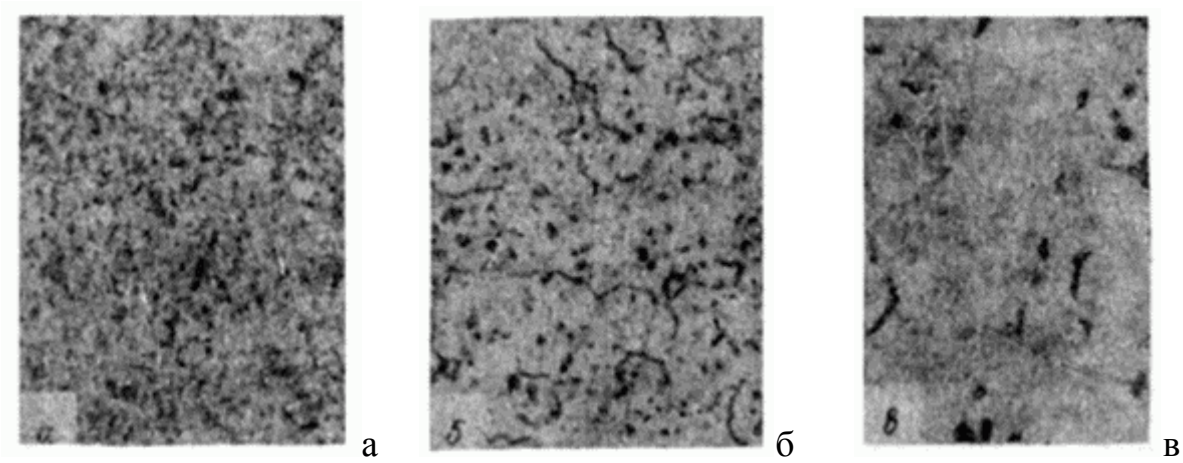
Кремній утворює фази Mg_2Si і $Al_2Mg_5Cu_4Si_4$ (W-фази), які розчиняються в алюмінії і при подальшому старінні зміцнюють сплав. Проте зміцнення від Mg_2Si і W-фаз невелико, тому домішка кремнію зменшує кількість основних зміцнюючих фаз і тим самим сприяє зниженню міцності.

При одночасній присутності Fe і Si (у десятих долях відсотка) утворюються хімічні сполуки α (Al-Fe-Si) і α (Al-Fe-Si-Mn), що не містять основних легуючих елементів (Cu і Mg). Ці з'єднання знижують пластичність дуралюміна, але у меншій мірі, ніж фази, що містять залізо.кому зміцненню сплаву.

Для зміцнення дуралюминов інших марок, як правило, теж застосовують загартування при 500 ^oC з подальшим охолодженням у воді. Нагрів до вищих температур викликає перепал, т. е. окислення і часткове оплавлення металу по межах зерен, що різко знижує міцність і пластичність.

При загартуванні дуралюмина важливо забезпечити високу швидкість охолодження, тому охолодження проводять в холодній воді. Загартуванням фіксується перенасичений твердий розчин на базі алюмінію. Навіть незначний розпад твердого розчину в процесі охолодження з виділенням интерметаллидных фаз по межах зерен знижує опір интеркристаллитной корозії.

Структура загартованого дуралюміна складається з пересиченого α-твердого розчину і нерозчинних з'єднань заліза (см. рис. 1.2, в). Загартовані дуралюмины піддаються природному старінню, якому передує двух-, тригодинний інкубаційний період, сприяючий збільшенню їх корозійної стійкості. Пониження температури загартування уповільнює старіння, а підвищення - навпаки, збільшує швидкість процесу, але знижує пластичність і опір корозії.



а б в

а — стан, після відпалу, Х 200;

б — загартований стан, Х 200;

в — перегрітий при загартуванні стан, Х 200

Рисунок 1.2 - Мікроструктура дюралюмінію

При старінні в початковий період в структурі сплаву утворюються зони підвищеної концентрації міді - так звані зони Гинье - Престона. У цих зонах кристалічна решітка алюмінію спотворена, через що в кристалах виникає велика напруга, що сприяє збільшенню міцності і твердості матеріалу.

Збільшення часу старіння (витримки) призводить до укрупнення зон Гиньє - Престона, а потім до виділення найдрібніших часток $CuA1_2$ (q -фазы) або часток Al_2CuMg (S -фазы), якщо сплав легований магнієм, і до завершення процесу дисперсійного зміцнення. Максимальна міцність досягається через 4-5 діб.

Дуралюмин, що виготовляється в листах, для захисту від корозії піддають плакируванию, т. е. покривають тонким шаром алюмінію високої чистоти (не нижче 99,5 %), Товщина шару повинна складати 4 % від товщини листа. Слід мати на увазі, що плакирование помітно знижує міцність дуралюмина.

Дуралюмін добре деформується в гарячому і холодному станах. Пресовані напівфабрикати із сплавів Д1 і Д16 значно міцніші, ніж листи, унаслідок прес-ефекта.

Для підвищення корозійної стійкості дуралюмин піддають електрохімічному оксидуванню (анодуванню). Дуралюміни задовільно обробляються різанням в загартованому і постареному стані, добре зварюються точковим зварюванням і не зварюються зварюванням плавленням через схильність до утворення тріщин.

Із сплаву Д16 виготовляють обшивки, шпангоути, стрингери і лонжерони літаків, силові каркаси, будівельні конструкції, кузови вантажних автомобілів і т. д. Застосування алюмінієвих сплавів істотно знижує масу машини (конструкції), тому вони широко застосовуються в авіабудуванні і автомобілебудуванні. Так, із сплаву Д1 виготовляють лопаті гвинтів, із сплаву Д16 - елементи фюзеляжів літаків, що несуть, а сплав Д18 є одним з основних заклепувальних матеріалів.

1.2.4 Сплави авіаль (АВ)

Назва сплавів авіаль пішло від скороченого - авіаційний алюміній. Це група сплавів системи Al - Mg - Si з невеликими включеннями інших елементів (Mn, Cr, Cu), які поступаються дуралюминам по міцності, але мають хорошу пластичність в холодному і гарячому станах (табл. 1.2).

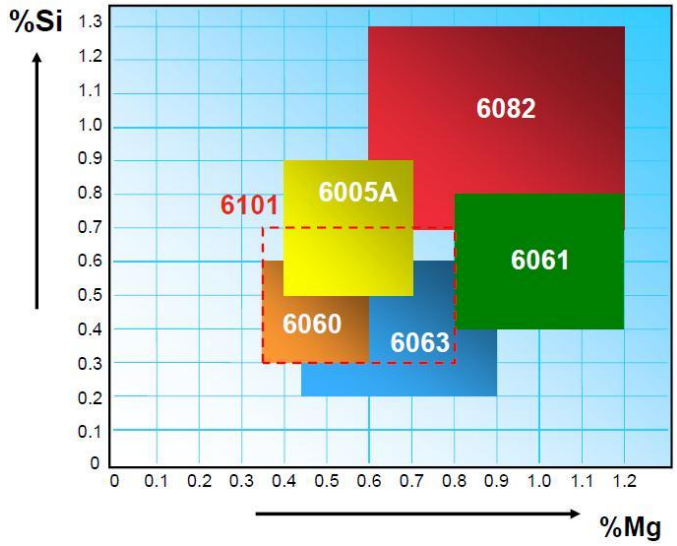


Рисунок 1.3 – Алюмінієві сплави 6 серії

Таблиця 1.2 –Механічні властивості алюмінієвого сплаву 6061 по EN 573-3

Стан	Товщина стінки, мм	Межа міцності на розтяг, МПа	Межа текучості, 0,2%	Подовження А, %
Т4	≤ 25	180	110	14
Т6	≤ 5	260	240	10

Авіаль задовільно обробляється різанням після загартування і старіння, зварюється контактним і дуговим зварюванням. Він має високу опірність корозії, але схильний до межкристаллитной корозії. При підвищених вимогах до корозійної стійкості зміст міді в сплаві знижують до 0,1К цим сплавам

застосовують загартування з 515-525 ^{o}C з охолодженням у воді, а потім їх піддають старінню природному або старінню штучному при 160 ^{o}C впродовж 12 годин.

При збільшенні перерви між часом загартування і початком штучного старіння міцність сплаву після старіння зменшується. Зміцнюючою фазою в авіале є з'єднання Mg_2Si. Із сплаву АВ виготовляють різні напівфабрикати (листи, труби і т. д.), використовувані для елементів конструкцій, що несуть помірні навантаження, а також лопаті гвинтів вертольотів, ковані деталі двигунів, рами, дверей і т. д., для яких потрібно високу пластичність в холодному і гарячому станах %.

1.2.5 Високоміцні алюмінієві сплави

До високоміцних алюмінієвих сплавів відносяться сплави системи Al - Zn - Mg - Cu, які можуть містити добавки марганцю, хрому або цирконію. Їх маркірують букой В. Типовими представниками цієї групи є сплави В93, В95, В96. Ці сплави відрізняються високим тимчасовим опором (600-700 МПа) і близьким до нього за значенням межею плинності.

Легуючі елементи утворюють фази, що мають змінну розчинність в алюмінії. При старінні після загартування з твердого розчину походить виділення зміцнюючих фаз $MgZn_2$, Al_2Mg_3Zn (Т-фаза), Al_2CuMg (S-фаза) та ін. у вигляді тонкодисперсних часток, які також збільшують корозійну стійкість і ефект старіння сплаву.

При збільшенні вмісту цинку і магнію міцність сплавів підвищується, а їх пластичність і корозійна стійкість знижуються. Добавки хрому і марганцю покращують корозійну стійкість.

Для досягнення необхідних властивостей міцності сплави гартують з 460–470 ^{o}C з подальшим охолодженням у воді і піддають штучному старінню при 135-145 ^{o}C впродовж 16 годин. В порівнянні з дуралюмінами ці сплави мають більшу чутливість до концентраторів напруги і знижену корозійну

стійкість під напругою. У них менше межа витривалості і опірність до повторних статичних навантажень.

Профілі із сплаву В95 значно міцніші за листи. Це результат прес-ефекта, який обумовлений присутністю в сплаві марганцю і хрому. Сплави мають хорошу пластичність в гарячому стані і легко деформуються в холодному стані після відпалу. Листи із сплаву В95 плакируют сплавом алюмінію з 0,9-1,3 % Zn для підвищення корозійної стійкості.

Сплав В95 добре обробляється різанням і зварюється точковим зварюванням. Його застосовують в літакобудуванні для навантажених конструкцій, таких як обшивка, стрингери, шпангоути, лонжерони, працюючих тривалий час при температурі 100-120 ^{o}C, а також для силових каркасів будівельних споруд. Сплав В96 використовують для виготовлення пресованих і кованих виробів. Він рекомендується для стислих зон конструкцій, для деталей без концентраторів напруги.

1.3 Аналіз процесів корозії алюмінієвих сплавів

Алюміній і його сплави відносяться до металів з великою хімічною активністю, які легко вступають в з'єднання з ки.слородом і утворюють на поверхні тонкі окисні плівки. Окисна плівка утворюється на поверхні металу миттєво. Товщина окисної плівки в природних умовах досягає 0,01-0,02 мк і може бути збільшена штучно до 5 або 50 мк відповідно шляхом хімічного або анодного оксидування.

При механічних ушкодженнях і подряпинах окисна плівка в кисневмісному середовищі швидко відновлюється. Корозійна стійкість алюмінію і його сплавів в різних агресивних середовищах багато в чому залежить від стійкості в цих; середовищах окисної плівки.

Корозійна стійкість алюмінієвих сплавів залежить в основному від хімічного складу, виду термічної обробки або міри нагартовування. По

опірності корозії алюмінієві сплави різних марок навіть в межах однієї системи нерівноцінні.

Відмінності між ними можуть мінятися залежно від складу агресивніше за середовище. Для отримання вищих характеристик міцності сплавів алюміній легується деякими елементами: Zn, Cu, Mg, Si, Mn. При цьому збільшується електрохімічна неоднорідність, обумовлена утворенням иитерметаллических з'єднань, відбувається зміна потенціалу твердого розчину, знижується корозійна стійкість сплавів.

Сплави системи Al - Mg при змісті Mg > 4% схильні до корозійного розтріскування і межкристаллитной корозії. Сплави системи A1 - Zn - Mg (з добавками Mn, Cr, Zr) схильні до корозійного розтріскування при (Zn+Mg) > 6%. Сплави системи Al - Mg - Si (у тому числі з невеликим вмістом міді) не схильні до корозійного розтріскування.

Для найбільш легованих сплавів характерна корозія, що розшаровує. Штучне старіння після загартування зазвичай знижує корозійну стійкість сплавів. Тривалі нагріви сплавів системи Al - Mg (при Mg > 5%), Al - Mg - Si; Al - Cu - Mg, Al - Zn - Mg (Zn + Mg > 6%) - при температурах більше 50°С можуть привести до появи або підвищення схильності до міжкристалітної корозії або до корозійного розтріскування.

Вплив агресивних газів на прискорення корозійних процесів пов'язаний в основному зі збільшенням електропровідності вологих плівок на поверхні металу, утворенням розчинних продуктів корозії і т. д. Вплив пилу на прискорення атмосферної корозії пов'язаний з її здатністю адсорбувати водяні пари і гази, а при розчиненні у вологій плівці збільшувати її електропровідність і корозійну активність.

Окремі види пилу (кокс, графіт, Fe_3C> 4) у присутності електроліту можуть грати роль катодних часток на поверхні алюмінію. Температура повітря робить двоякий вплив на протікання атмосферної корозії. З одного боку, з підвищенням температури збільшується швидкість електрохімічних

реакцій, з іншою зменшується розчинність газів у вологій плівці і прискорюється випар вологи з поверхні металу.

Підвищення температури повітря до 20°С зазвичай не робить істотного впливу на величину атмосферної корозії алюмінію. При негативних температурах корозійні процеси значно сповільнюються у зв'язку з переходом вологи в твердий стан (лід).

Для алюмінію і його сплавів найбільш характерним видом корозії є місцева корозія. Вид корозійних руйнувань (виразкова, міжкристалітна, шарова корозія), а також міра їх нерівномірності залежать від марки сплаву, його стани і в деякій мірі від складу агресивного середовища.

Для технічного алюмінію і сплавів марок АМЦ: АМГ2 характерна виразкова корозія, а для сплавів АД31, 01301, АВ (Cu < 0,l%), разом з виразковою можлива також, і міжкристалітна корозія.

Збільшення глибини корозійних виразок з часом у алюмінієвих сплавів сповільнюється в набагато більшій мірі, чим у сталі.

Проте залежно від марки сплаву і середовища можливі відхилення від вказаної залежності. Так, присутність в атмосфері CO, HCl, HF, а також інших галоїдів призводить до інтенсивної, не затухаючої з часом корозії алюмінієвих сплавів.

У більшості ж атмосферних умов помітні корозійні руйнування можуть з'являтися на алюмінієвих конструкціях в перші роки експлуатації, а потім їх ріст загальмовується.

Гальмування розвитку місцевої корозії в глибину не унеможливлює появи з часом нових місцевих вогнищ руйнувань на незайманих ділянках поверхні, ріст глибини яких надалі також загальмовується. Це призводить до того, що з часом корозійні руйнування розвиваються більше по поверхні, а не в глибину.

Руйнування алюмінієвих конструкцій в результаті корозії можуть відбуватися внаслідок:

а) зменшення перерізів конструктивних елементів, що викликається загальною, місцевою або міжкристалітною корозією, яке призводить до втрати несучої здатності або стійкості;

б) корозійного розтріскування у сплавів, що мають схильність до корозії під напругою;

в) порушення щільності з'єднань і стиків конструкцій при розпирань їх продуктами корозії, що збільшуються в об'ємі;

г) місцевих наскрізних поразок, що призводять до втрати конструкцій функцій, що захищають і гідроізоляційних, при збереженні несучої здатності.

Корозійна стійкість алюмінієвих конструкцій залежить від ряду чинників, основними з яких є:

а) склад виробничого середовища;

б) корозійні властивості матеріалу;

в) форма конструкції і перерізів її елементів;

г) різнорідні контакти;

д) вид і якість захисного покриття.

Вплив форми конструкцій і перерізів її елементів на корозійну стійкість визначається її здатністю по-разиому утримувати вологу, пил, утворювати проміжки, щілини, пилові кишені, важкодоступні і погано провітрювані місця.

Наявність в конструкції вузьких проміжків і щілин може привести до розвитку щілинної корозії, обумовленої тривалим збереженням вологи і нерівномірним доступом кисню до різних ділянок щілини.

Корозія алюмінієвих конструкцій може посилитися за наявності контактів з різнорідними металами, а також з деякими неметалічними матеріалами. У першому випадку корозійні процеси інтенсифікуються внаслідок відмінності електродних потенціалів контактируемых металів, в другому - за рахунок розчинних агресивних речовин, що містяться в неметалічних матеріалах, наприклад, в лузі, бетоні та ін.

При контакті двох металів з різними потенціалами руйнується метал, що має більше негативний потенціал. Небезпека контактної корозії зазвичай підвищується зі збільшенням різниці потенціалів між металами.

Виняток становить нержавіюча сталь, з якою, незважаючи на велику різницю потенціалів, контакти для алюмінію і його сплавів не небезпечні, внаслідок високої поляризуемости нержавіючої сталі.

У агресивних умовах можуть представляти небезпеку контакти алюмінієвих сплавів різних систем з одного боку A1 – Zr - Mn і A1 - Mg, а з іншої - систем Al - Mn, Al - Mg - Si. Міра небезпеки контактної корозії залежить від співвідношення площ анодного і катодного металів.

Небезпека контактної корозії зростає, коли площа анодного металу значно менше площі катодного металу, наприклад, алюмінієва заклепка, встановлена в конструкції із сталі.

1.3.1 Корозія алюмінію

Зростаюче виробництво і застосування алюмінію і його сплавів зумовило великі і різні методи їх корозійних досліджень. Серед робіт, присвячених вивченню загальних корозійних властивостей алюмінію, заслуговують на особливу увагу дослідження радянських учених, зокрема Н.А. Ізгаришева і В.М. Йорданського [1], аніонів, що вивчили вплив, на швидкість протікання корозії алюмінію в кислотних середовищах; В.М. Іофа і Ю.П. Аронсона [2], різних поверхнево-активних речовин, що з'ясували дію, на корозію алюмінію в соляній кислоті; І.Д. Нефедовой і А.І. Красильщикова [3], що вивчили корозію алюмінію в азотній кислоті.

У цих роботах, а також в дослідженнях Центнершвера [4] була встановлена корозійна пасивність алюмінію. Ця властивість алюмінію і його сплавів докладно вивчена у ряді робіт Акімова і його учнів [5]. Як випливає з цих робіт, пасивність алюмінію і його сплавів обумовлена утворенням на їх поверхні плівки з окислу алюмінію.

Причому в дослідженнях Томашева і Тюкиной [5] доведено, що безпосередньо прилегла до алюмінію плівка окислу - суцільна, а не контактируемая з ним - пориста. Таким чином, початкове корозійне руйнування алюмінію істотно залежить від попереднього стану названої плівки.

Попри те, що в згаданих роботах досить вичерпно з'ясовані питання корозійних властивостей алюмінію і його сплавів, проблема рівномірності протравлення алюмінієвої поверхні досі мало досліджена. Взагалі кажучи, кінцевий стан протравленої металевої поверхні передусім залежить від властивостей корозійного середовища домішок, що містяться в металі, і від умов корозійного процесу.

При правильному обліку цих чинників нами [6] досягалося порівняно рівномірне протравлення цинкової поверхні. В даному випадку внаслідок відносно хорошої взаємодії окисних з'єднань цинку з кислотами вплив індукційного періоду корозії на рівномірність протравлення був не істотним.

Мабуть, що особливість стану окисної плівки на алюмінії [5] і, можливо, різна міра її кристалічної освіти можуть ускладнити протравлення алюмінієвої поверхні. У зв'язку з цим обставиною в цій роботі ставилося завдання простежити рівномірність протравлення металевих поверхонь при корозії в соляній кислоті і лузі алюмінію і його сплавів з кремнієм до цинком. Позитивне рішення цієї задачі у вивченні наслідків кислотної корозії має, на нашу думку, не лише теоретичне, але і практичне значення.

1.3.2 Корозія алюмінію і дюралюмінію

Поверхня кожного активного металу є відносно неоднорідною, внаслідок утворених на ній окисних з'єднань. Фізико-хімічні властивості цих з'єднань, як сказано вище, визначають характер початкової корозії металів. Це підтверджується відмінністю часу індукційного періоду корозії цинку і алюмінію.

Зазвичай при травлінні цинку в 4-М соляній кислоті цей період дорівнює одній хвилині, а у алюмінію перевищує п'ять хвилин. Зокрема, впродовж першої хвилини з початку занурення зразка в 4-М соляну кислоту утворилося 0,5 мл водню, другою - 0,7 мл, третьою - 2,3 мл, четвертою 3,5 мл, п'ятою - 4,5 мл і, нарешті, після шостої хвилини відбувалося відносно рівномірне утворення об'єму водню за однакові проміжки часу.

Час інкубаційного періоду корозії алюмінію знаходиться в зворотній залежності від концентрації соляної кислоти, але з великим зниженням часу цього періоду в порівнянні зі збільшенням її концентрації, зокрема в 6-М соляній кислоті інкубаційний період дорівнює двом, а в 2-М соляній кислоті 50 хвилинам.

Таке значне зменшення часу індукційного періоду в 6-М соляній кислоті пояснюється збільшеною інтенсивністю взаємодії кислоти з окисною плівкою і механічним її руйнуванням, що збільшилося при цьому, в процесі відриву у пір плівки бульбашок водовода.

Загалом, початкове корозійне руйнування алюмінієвої поверхні є надзвичайно складним внаслідок одночасної в різній мірі вираженої взаємодії алюмінію і його окислу з кислотою різної концентрації. Якщо погодитися з думкою Мюллера [7], що поверхня пір одного квадратного сантиметра плівки досягає 10^{-3} $см^2$, то взагалі стає мало вірогідним корозійне руйнування алюмінієвої поверхні в слабких розчинах соляної кислоти.

Нам здається, що ці найдрібніші пори з першого ж моменту того, що труїть закупоряться дуже дрібними бульбашками водню і, отже, час

індукційного періоду визначатиметься відносно повільним протіканням реакції між окислом алюмінію і кислотою.

Стан пасивної плівки на поверхні алюмінію, як відзначається в роботі [8], істотно залежить від умов її освіти, з чим, поза сумнівом, пов'язана її будова, і тому думка Мюллера є умовною. Аргументи Мюллера повністю спростовуються дослідженням Томашева і Тюкиной [5], які встановили, що пористість анодної окисної плівки, получаемой'в строго контрольованих умовах, залежить від умов анодування.

Про вплив окисної плівки на рівномірність протравлення алюмінієвої поверхні доки немає експериментальних даних. Згідно теорії електрохімічної корозії [9], плівка окислу алюмінію є катодними ділянками на алюмінієвій поверхні, що труїться, але внаслідок хімічної стійкості цієї плівки травимая поверхня повинна протравлюватися нерівномірно.

Проте всупереч тому цілком правильному укладенню, за нашими спостереженнями, алюмінієва поверхня протравлюється більше рівномірно, ніж цинкова. Значить, рівномірність протравлення алюмінієвої поверхні обумовлена рядом дуже складних явищ, які супроводжують електрохімічну корозію.

Процес корозії алюмінію як в кислій, так і лужний середовищах супроводжується рівномірним виділенням дрібних бульбашок водню. Це явище зайвий раз підтверджує раніше викладені нами міркування, що в умовах водневої деполяризації між рівномірністю протравлення металевої поверхні і мірою дисперсності бульбашок водню, що виділяються при корозії металу, є прямий зв'язок.

Виникає питання, які причини обумовлюють виділення дрібних бульбашок водню при тому, що труїть алюмінієвої поверхні. Нам здається, що різна міра протравлення окремих ділянок алюмінієвої поверхні, що труїться, і, зокрема, переважний прилив бульбашок водню у алюмінію в порівнянні з його окислом є головною причиною диспертрования бульбашок водню.

Інакше кажучи, утворювані в кількості пір, що все збільшується, плівки бульбашки водню роз'єднані нею і тому не здатні до взаємного злиття для утворення великих бульбашок, які зазвичай утворюються при тому, що труїть цинку в аналогічних умовах.

Ці дані, мабуть, прийнятні для пояснення того, що труїть алюмінію при індукційному періоді - до повного розчинення окисної плівки. При глибшому протравленні зразка ми не помічали істотної зміни рівномірності протравлення алюмінієвої поверхні, що, повидимому, є наслідком малого перенапруження водню (0,57) на алюмінії.

Рівномірність протравлення алюмінієвої поверхні є наслідком ряду процесів, супроводжуючих корозію алюмінію в умовах діючих мікроелементів. Це положення отримало своє підтвердження при корозії алюмінію в 4-М, є наслідком малого перенапруження водню (0,57) на алюмінії.

Отже, рівномірність протравлення алюмінієвої поверхні є наслідком ряду процесів, супроводжуючих корозію алюмінію в умовах діючих мікроелементів. Це положення отримало своє підтвердження при корозії алюмінію в 4-М розчині соляної кислоти, 0,1% хлористого нікелю, що містить.

В даному випадку у присутності нікелю, що є катодною складовою мікроелемента, швидкість корозії збільшилася в два рази, але рівномірність протравлення поверхні алюмінію не змінилася. Якщо катодна складова, що виділяється з розчину (нікель), не змінює рівномірності протравлення алюмінієвої поверхні, то виникає питання про вплив нікелю, що входить в сплав алюмінію, на рівномірність протравлення поверхні алюмінію.

Це підтверджується дослідженням корозії дуралюмина в аналогічних з алюмінієм умовах. Корозія дуралюміна також супроводжувалася виділенням дрібних бульбашок водню і рівномірним протравленням поверхні, але з тією різницею, що ця поверхня була темносерой, тоді як алюмінієва протравлена поверхня - блискучою виразно вираженою кристалічністю.

Отже, незважаючи на відмінність електрохімічних властивостей катодної складової і умов її освіти при електрохімічній корозії, рівномірність протравлення поверхні не порушується. Подальшому поясненню сукупності даних явищ можуть послужити ці корозії алюмінієвих сплавів, що містять істотно різні за своїми електрохімічними характеристиками компоненти кремній і цинк.

1.3.3 Корозія силумінів

Відносно корозії алюмінієвих сплавів, що містять кремній, поки немає цілком певної думки навіть у одних і тих же авторів. Зокрема, І. Я. Клинов у своїй монографії [10] відмічає, що силуміни, що відносяться до багатофазних сплавів, мають високі антикорозійні властивості внаслідок невеликої електрорушійної сили в гальванічній парі, а також схильності кремнію, як і алюмінію, покриватися захисною плівкою.

У одній зі своїх ранніх робіт [11] він вважає, що кремній, що виділяється у вільній формі в сплаві алюмінію, негативно позначається на протикорозійних властивостях алюмінію. Ці суперечливі думки частково зумовили необхідність нашого дослідження корозії силумінів, що містять різну кількість кремнію в кислотній і лужній середовищах.

Корозія досліджуваних сплавів в соляній кислоті протікає інтенсивніше, ніж в лузі. При цьому спостерігається протилежний вплив кремнію при корозії силумінів в кислоті і лузі. В той же час ми не спостерігали чітко вираженого індукційного періоду при корозії силумінів в лузі, можливо, внаслідок малої відмінності в хімічній взаємодії алюмінію і його окислу в лузі.

Незважаючи на істотну відмінність інтенсивності корозії силумінів в соляній кислоті і лузі, обумовлене різною дією мікроелементів, корозійний процес супроводжувався відносно однаковим виділенням дрібних бульбашок водню.

У зв'язку з цим загальна протравлена поверхня в кислоті і лузі була рівномірною, але зі всюди розподіленими вогнищами, які відповідали місцям розподілу кремнію в сплаві. Вагові втрати зразків і об'єм водню, отриманого при корозії досліджуваних силумінів в соляній кислоті, дозволили вичислити товщину окисної плівки. За даними цих обчислень можна було зробити висновок, що у міру збільшення змісту кремнію в силуміні товщина окисної плівки збільшується.

1.3.4 Корозія алюмінієво-цинкових сплавів

Відособлений розподіл структурних складових в силумінах і істотна відмінність електрохімічних характеристик їх компонентів істотно позначається, як сказано вище, на кінцевому стані протравленої поверхні.

У алюмінієво-цинкових сплавах на відміну від силумінів на базі кожного компонента утворюється однофазний сплав типу твердого розчину, і тому стан мікроелементів при корозійному процесі повинен істотно змінюватися. При цьому доречно згадати, що про корозію алюмінієво-цинкових сплавів в літературі немає грунтовних відомостей.

Затвердження авторів роботи [8] про те, що цинк не збільшує швидкість корозії алюмінію в слабких розчинах сірчаною і соляною кислот, не може поширюватися на явища корозії алюмінієво-цинкових сплавів різних концентраційних співвідношень компонентою і з різною їх, як відомо, здатністю до самопассивированию.

Разом з цим близькі значення електродних потенціалів цинку і алюмінію і структурний стан цих металів в сплаві ускладнює аналіз дії мікроелементів при корозійному процесі [9].

Швидкість корозії цих сплавів поступово змінюється зі зміною їх складу, і на усьому діапазоні концентрацій компонентів не спостерігається різких коливань швидкості корозії, як це має місце при корозії сплавів з істотно відмінними електрохімічними характеристиками компонентів [12].

Причому у міру збільшення вмісту алюмінію в сплаві швидкість їх корозії зменшується в соляній кислоті і збільшується в лузі, Це явище свідчить про малу роль мікроелементів в утворюваних фазах алюмінієво-цинкових сплавів при корозії па, що відбувається, порівнянню з індивідуальними властивостями цинку і алюмінію, що проявляються.

Метал-розчинник в алюмінієво-цинкових сплавах визначає інтенсивність їх корозії, що підтверджується утворюваним при корозійному процесі об'ємом водню. Незважаючи на відмінність фазового стану сплавів і електрохімічного стану їх компонентів, корозія алюмінієво-цинкових сплавів, як і силумінів, супроводжувалася виділенням дрібних бульбашок водню.

Це явище додатково підтверджує особливі властивості алюмінію при корозії в умовах водневої деполяризації. У зв'язку з цим обставиною ми спостерігали рівномірне протравлення- алюмінієво-цинкових сплавів.

1.3.5 Контактна корозія сплавів

Контакт таких різнорідних матеріалів, як алюміній або його сплави, з нержавіючою сталлю або цирконієвим сплавом може привести до виникнення контактної (гальванічною) корозії. Якщо помістити два різнорідні струмопровідні матеріали в електроліт, між ними починає протікати електричний струм, який називається струмом корозії (гальванічним, анодним).

Гальванічна корозія є частиною загального корозійного процесу, що протікає на анодній стороні контактуючих матеріалів, і має безпосередній зв'язок із струмом корозії за законом Фарадея [13].

При утворенні гальванічної пари один з металів стає анодом; швидкість його корозії збільшується в порівнянні зі швидкістю корозії за відсутності гальванопари.

Швидкість корозії другого металу при цьому сповільнюється [14]. При контакті алюмінію або його сплавів з нержавіючою сталлю у воді спостерігається значне збільшення швидкості корозії анода (алюмінію, алюмінієвого сплаву), швидкість же корозії нержавіючої сталі змінюється трохи [15].

У гальванічній корозії важливу роль грає середовище (в даному випадку - чистота води). Гальванічна корозія алюмінію має місце у басейнах витримки і мокрих сховищах ядерного палива, що відпрацювало, коли алюміній контактує з нержавіючою сталлю або алюмінієвими сплавами у воді з високою електропровідністю - більше 100 мкСм/см [15, 16].

У середовищах, де алюмінієвий сплав залишається пасивним, допускається його контакт з нержавіючими сталями. У дуже чистій воді (1-3 мкСм/см) гальванічні ефекти не призводять до деградації експлуатаційної здатності алюмінієвих сплавів, за винятком щілинної корозії при контакті металів, яка сприяє зниженню водневого показника і накопиченню домішок в корозійному середовищі щілини [15].

Спільне застосування алюмінієвого і цирконієвого сплавів в ядерній енергетиці зустрічається рідше. При їх контакті корозія супроводжується двома явищами:

1) збільшенням швидкості корозії алюмінієвого сплаву;

2) катодним гідруванням цирконієвого сплаву [16].

Існує багато доказів того, що у разі катодної поляризації як в гальванічних парах (при контакті), так і потенціалі, що додається, сплави цирконію схильні до значного гідрування. Значне гідрування цирконієвих труб спостерігалося в тих місцях дослідницького реактора, де алюмінієві грати контактували з цирконієвими трубами [17].

Гідрування цирконієвого сплаву у контакті з алюмінієм спостерігали в ході експериментів по вивченню радіаційного росту сплавів типу циркалой при низьких температурах (близько 50 °С) у воді, які проводилися в реакторі ATR (США) [18].

Згідно з наявними літературними даними, у разі контакту алюмінію або його сплавів з іншими металами і сплавами у водному середовищі з високою електричною провідністю треба електрично розділити різнорідні мат матеріалом. Це не завжди можливо при використанні контактуючих матеріалів безпосередньо в активній зоні ректора під опроміненням.

У початковий момент занурення матеріалів в 3 % водний розчин NaCl стаціонарний потенціал як САВ-1, так і Х18Н10Т більше негативний. Через 1-3 хв. його значення зростає до стаціонарного і при подальшій витримці в цих умовах міняється слабо. У разі контакту сплаву САВ-1 і сталі Х18Н10Т їх потенціали завдяки поляризації зближуються, а струм корозії з часом зменшується, але при цьому відмінний від нульового значення.

Електричний струм, який протікає в гальванічному ланцюзі, має велике значення, оскільки саме він характеризує кількісний показник, що описує зміну маси зразка при корозії.

Згідно з отриманими даними, алюміній і сплав САВ-1 з вищим негативним значенням стандартного електродного потенціалу, окислюючись інтенсивніше, ніж метал з нижчим негативним або позитивним значенням стандартного електродного потенціалу і, знаходячись у контакті з цим металом, служитимуть анодом. Відмітимо, що один і той же матеріал з неокисленою і окисленою поверхнею має різний потенціал.

1.3.6 Міжкристалітна корозія (мкк) алюмінієвих сплавів

Основи теорії МКК сплавів на основі алюмінію були закладені Г. В. Акімовим [19] з використанням теорії багатоелектродних систем. Міжкристалітна корозія відноситься до електрохімічних процесів і обумовлена тим, що твердий розчин за певних умов може розшаровуватися з освітою по межах зерен фаз, збагачених одним з компонентів матеріалу, а ділянки, безпосередньо прилеглі до меж зерен, виявляються збідненими цим компонентом.

Під дією того або іншого агресивного середовища відбувається виборче анодне розчинення або збагачених, або сусідніх з ними збіднених зон. На основі результатів експериментів механізм МКК можна представити у вигляді розвитку пітингу, зосередженого внаслідок структурної неоднорідності по межах зерен. Розвиток МКК відбувається по механізму пітингової корозії поблизу меж (катодних фаз). Корозійне середовище у вузьких мікротунелях підкислюється.

В результаті відбувається розширення і об'єднання тунелів у більші формування, т. ч. у результаті відбувається безперервне поширення корозії поблизу меж зерен. Другий механізм МКК [20] - для сплавів, що мають безперервні анодні ділянки по межах зерен, наприклад, для сплавів системи Al - Mg з високим вмістом магнію, де β-фаза може виділятися на межах у вигляді безперервних ділянок. В цьому випадку необов'язковим є угрупування катодних мікроелементів безпосередньо на межах або поблизу них. При цьому вважають, що матриця має бути обов'язково ефективним катодом по відношенню до фази, що виділилася.

Збіднення вакансіями гальмує розпад твердого розчину при старінні і зони, вільні від виділень, залишаються збагаченими легуючими елементами. У сплавах системи Al - Zn - Mg залежно від режимів загартування і старіння можливе утворення зон, збіднених як вакансіями, так і елементами - цинком і магнієм. Детально види і особливості розвитку МКК в алюмінієвих сплавах приведені в роботі [21].

Чутливість до МКК залежить від міри розпаду при загартуванні, фазової і електрохімічної гетерогенності меж. Збільшуючи швидкість охолодження при загартуванні, можна досягти критичних значень, вище за яких фазова МКК не розвивається через відсутність структурно-електрохімічної гетерогенності меж.

Чутливість до структурної МКК при цьому збережеться, хоча вона буде менше, ніж у чистого алюмінію з урахуванням менших розмірів зерен [20]. Межкристаллитная корозія має свої індивідуальні особливості для різних

алюмінієвих сплавів. Наявність одиничних вогнищ МКК може свідчити про дефекти металургійного походження або обробки поверхні.

При множинних же вогнищах можна з упевненістю говорити про структурну схильність сплаву до МКК. Глибину МКК визначають по максимальному значенню поширення корозії, визначуваної не менше чим за трьома зразками, по краю мікрошліфа, виготовленому в поперечному напрямі [22].

До головних причин, що визначають міру схильності до МКК алюмінієвих сплавів, відносять головним чином особливості структурного стану, розмір, орієнтацію зерен і фазовий склад виділень по їх межах.

Далі приведені результати дослідження впливу геометричних розмірів і переважної орієнтації зерна п'яти сплавів на глибину МКК. Проведено не менше чим по 20 вимірів на кожен зразок показників вертикального і горизонтального розмірів зерна (відносно краю мікрошліфа), при цьому вертикальний розмір характеризував витягнутість зерна в глибину мікрошліфа, а горизонтальний - у напрямі краю мікрошліфа.

Під терміном "середня глибина МКК" в даному випадку розуміється усереднене значення глибини МКК після 2 років натурної експозиції на відкритому майданчику в умовах помірно теплого клімату ГЦКИ сплавів кожної системи.

Окрім глибини МКК також важливе значення має характер її поширення, під яким слід розуміти процентне відношення протяжності поверхні зразка по краю мікрошліфа, схильною МКК, до загальної протяжності краю мікрошліфа.

У роботі [27] приведена градація характеру поширення МКК за п’ятибальною шкалою по краю мікрошліфа (з одного боку):

I – МКК відсутній;

II – одиничні вогнища МКК (3–5 шт.);

III – вогнища МКК в цілому займають менше половини протяжності краю мікрошліфа;

IV – множинні вогнища МКК;

V – безперервне поширення МКК по усьому краю мікрошліфа.

Неодноразово доведено [23, 24], що МКК робить вплив головним чином на збільшення втрат механічних властивостей алюмінієвих сплавів.

Згідно ГОСТ 9.908-85 [25], втрати механічних властивостей є інтегральним показником межкристаллитной корозії (разом з корозійним розтріскуванням). При цьому параметр глибини МКК впливає безпосередньо на міру зниження показника механічних властивостей, характер же поширення МКК обумовлює вірогідність виникнення руйнування при механічних випробуваннях в максимальному вогнищі МКК.

З методичної точки зору при натурних випробуваннях - на відміну від натурноускоренных, при яких корозійне руйнування протікає більше рівномірно по поверхні зразка [26] корозійне руйнування зразків з алюмінієвих сплавів відбувається нерівномірно по поверхні з утворенням одиничних корозійних вогнищ, тому при виготовленні зразків-лопаток для випробувань на розтягування частенько ці корозійні вогнища не потрапляють в зону робочої частини зразка, зважаючи на що дані по зміні механічних властивостей можуть виходити завищеними.

Далі приведені особливості характеру поширення МКК по краю мікрошліфа для кожної системи сплавів, а також проведений розрахунок стандартного відхилення (σ) співвідношення "горизонталь/вертикаль" для дослідження впливу величини розкидів геометричних розмірів зерна, визначених по 20 значенням на кожен сплав, на міру схильності сплаву розвитку МКК.

Сплави системи Al - Cu - Li характеризуються самою дрібнопористою структурою з досліджених в цій роботі сплавів (співвідношення середніх геометричних розмірів зерна по горизонталі і вертикалі складає 4,7/2,7 мкм), для них характерний розвиток нечіткої сітки МКК (розчинення по межах зерен відбувається з утворенням дуже тонких "вусів" МКК) з гранями, що округляють, помітною при збільшенні не менше ×500.

Для сплавів цієї системи також характерна наявність більшою мірою растравов приповерхневих шарів, серед яких можна побачити рідкісні елементи МКК. Характер поширення МКК по краю мікрошліфа складає: II - III бал - при натурних випробуваннях, III - IV бал - при натурно-прискорених випробуваннях (залежно від конкретного сплаву), величина σ=0,326.

Для сплавів системи Al - Zn - Mg - Cu співвідношення "горизонталь/вертикаль" складає 14,44/6,56 мкм, характер поширення МКК по краю мікрошліфа при натурних і натурно-прискорених випробуваннях відповідає II - III балу, відзначається наявність растравов по поверхні, межі зерен - гострокутні.

Аналогічний характер поширення МКК відзначається і для сплавів системи Al - Cu - Mg при межах, що більше округляють, співвідношення "горизонталь/вертикаль" складає 16,29/10,06 мкм. Величина σ для сплавів систем Al - Zn - Mg - Cu і Al - Cu - Mg складає 0,12 і 0,295 відповідно.

Співвідношення геометричних розмірів зерна "горизонталь/вертикаль" для сплавів системи Al - Mg - Si складає 16,64/12,11 мкм, характер поширення МКК по краю мікрошліфа відповідає: II - III балу - при натурних випробуваннях, III - IV балу - при натурно-прискорених випробуваннях, межі зерен округляють, відзначається наявність растравов, величина σ складає 0,315.

При розгляді залежності глибини МКК, від величини середньоквадратичного відхилення геометричних розмірів зерна можна бачити, що ці параметри не пов'язані один з одним. Вплив на глибину МКК робить безпосередньо розмір зерна.

У роботі [23] показана можливість прогнозування росту глибини МКК з використанням статечної залежності за умови апеляції даними по тривалих натурно-прискорених випробуваннях, які згодом можуть бути використані для прогнозування зміни втрат механічних властивостей з використанням інтегрального коефіцієнта корозійного руйнування [27].

Далі приведені результати аналізу отриманих значень втрат механічних властивостей за показниками межі міцності при розтягуванні і відносного подовження для зразків алюмінієвих сплавів з листів завтовшки ~2 мм при проведенні натурних і натурно-прискорених випробувань. Показано, що отримані значення апроксимуються логарифмічною залежністю з найбільшим коефіцієнтом кореляції для натурно-прискорених випробувань, що пояснюється більше рівномірним корозійним руйнуванням поверхні зразків при проведенні випробувань з обливом.

Показано, що характеристика пластичності, що описується параметром відносного подовження, найбільшою мірою схильна до зміни при розвитку корозійних поразок при глибині МКК 0,4 мм (що складає 20% від товщини двохміліметрового листа) втрати відносного подовження досягають 80-85%, при цьому втрати відносного опору при розтягуванні не перевищують 20%.

2 ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ І КОНСТРУКЦІЇ З НИХ

2.1 Загальний підхід до захисту від корозії

Варіант захисту алюмінію від корозії відрізнятиметься залежно від того, в якому середовищі він використовується. Є декілька основних чинників, що впливають на вірогідність виникнення проблеми і потенційну швидкість її розвитку:

1. Рівень вологості середовища. Матеріал може спокійно переносити періодичне намокання у тому випадку, якщо загальний рівень вологості в решту часу буде в нормі. Якщо ж міра складає 80% і більше, ризик окислення значно посилюється.

2. Склад атмосфери. Чим більше домішок в повітрі, тим швидше починає окислюватися алюминиевій сплав. Особливо небезпечною є підвищена концентрація сульфатів - це часто спостерігається в промислових зонах. Також швидкість поширення корозії посилюється коли в повітрі розпорошені хлориди, тому загострюватися ситуація може в прибережних територіях.

3. Кількість електроліту на поверхні. У разі, якщо сплав алюмінію намокає і довго знаходиться в такому положенні, з'являється можливість його сильного окислення.

Грунт представляє загрозу для будь-якого металу і сплаву. Наступні факторі, які посилюють таку проблему окислення:

- високий рівень pH;
- сильна електропровідність;
- міра вологості;
- наявність мікроорганізмів, що виробляють сірководень;
- однорідність грунту і кількості повітря в нім.

Якщо в грунті є блукаючі струми, вона неоднорідна, є присутньою велика кількість кисню, небезпека окислення значно зростає.

Корозія алюмінію у воді починається у тому випадку, якщо хімічний склад виявляється каталізатором. Серед основних каталізаторів окислення являються:

- високий вміст хлоридів;
- висока концентрація важких металів;
- вміст магнію в сплаві більший 2,5%;
- збільшений вміст міді в сплаві.

Алюмінієві вироби можуть застосовуватися в різних умовах, як в прісній, так і в морській воді. При цьому необхідно враховувати склад сплаву і знаходження рядом елементів з нержавіючої або оцинкованої сталі.

Корозія алюмінію в кислому середовищі, в місцях з високим вмістом лугів дуже поширена. Приміром, дуже високим вмістом лугу зазвичай відрізняється бетон.

2.2 Методи захисту матеріалів від корозії

Алюміній відноситься до типу сплавів, які добре переносять небезпеку появи корозії в різних умовах, - в грунті, на відкритому повітрі, при контакті з водою.

Три рекомендації, що допомагають значно збільшити міру захищеності алюмінієвих сплавів:

1. Облік хімічного складу сплаву і області використання. Залежно від типу середовища різні елементи в сплаві можуть виступати як додаткові каталізатори корозії. Так підвищений вміст міді може збільшити ризик проблем при контакті з морською водою.

2. Виключення несприятливого сусідства. Зокрема, не варто використовувати рядом вироби, матеріали яких можуть створювати з алюмінієм катодно-анодні зв'язки.

3. Нанесення спеціальних покриттів. Вони не допускають контакту між основним сплавом і чинниками такими, що провокують виникнення окисних плівок. Використовуються різні мастики, порошкові, анодно-оксидні покриття. Важливо також враховувати умови їх нанесення і правильно готувати поверхню для нарощування міри адгезії.

2.3 Використання інгібіторів корозії

У житлових будинках і квартирах, комерційних і громадських будівлях, на виробничих об'єктах часто застосовується теплообмінне устаткування, зроблене з алюмінію і його сплавів. Зважаючи на особливості цього металу під час експлуатації, у тому числі і на відкритому повітрі, алюміній практично не піддається корозії.

Проте при використанні алюмінієвих сплавів потрібний додатковий захист алюмінію від корозії. Руйнування металу внаслідок окислення протікає швидше, якщо теплоносій циркулює при високій температурі, в нім є присутніми додаткові активні речовини.

Існує декілька видів хімічного руйнування сплавів з вмістом алюмінію:

- поверхнева. Варіант, що найчастіше зустрічається. Корозійні процеси на поверхні сплаву є найнебезпечнішими і швидко приводять в непридатність труби і теплообмінники. Але за допомогою інгібітору така корозія усувається найшвидше.
- локальна. Проявляється у вигляді невеликих плям і виїмок на поверхні металу. Небезпека цього виду руйнування в тому, що воно складно ідентифікується. Як правило, вона протікає у важкодоступних місцях теплообмінних мереж. Тому усувається і попереджається тільки шляхом додавання інгібітору до складу теплоносія.
- філігранна. Протікає під оксидною плівкою, яка захищає алюмінієвий сплав від дії зовнішніх чинників.

Захистити алюмінієві сплави від корозії можна декількома способами. Найбільш поширеним є фарбування порошковою фарбою, штучне оксидування і анодування.

Але найчастіше, в закритих водооборотних системах, для запобігання корозії використовується інгібітор. Це продукт в рідкому вигляді, який складається з активних речовин і додаткових компонентів, які підвищують ефективність використання речовини.

В цьому випадку рекомендується використовувати продукт марки СП-В-14-0. Інгібітор корозії алюмінію, окрім стандартних активних компонентів, містить додаткові речовини, які запобігають атмосферній і електрохімічній корозії цього металу. Продукт не містить небезпечних для людини і екології компонентів, розкладається під дією біологічних чинників, тому відпрацьований теплоносій може утилізуватися в загальну каналізацію.

Але найчастіше, в закритих водооборотних системах, для запобігання корозії використовується інгібітор. Це продукт в рідкому вигляді, який складається з активних речовин і додаткових компонентів, які підвищують ефективність використання речовини.

СП-В-14-0 — інгібітор корозії алюмінію, який має вигляд прозорої рідини з однорідним складом. Вона видає слабо помітний запах карамелі. Може бути прозорою або мати рожеве забарвлення. При зберіганні можливе випадання осаду, що не впливає на загальну ефективність засобу.

2.4 Анодування алюмінієвих сплавів

Популярність алюмінію багато в чому пов'язана з його хорошою природною корозійною стійкістю. Вона досягається із-за високої хімічної спорідненості алюмінію до кисню, тобто їх великого взаємного прагнення вступати один з одним в реакцію з утворенням оксиду алюмінію. Ця дуже тонка оксидна плівка миттєво покриває будь-яку свіжу поверхню алюмінію відразу після її контакту з повітрям.

Проте в деяких випадках необхідно мати вищу міру захисту (корозійною або хімічною), модифікувати зовнішній вигляд поверхні (колір, текстуру і тому подібне) або створити задані фізичні властивості поверхні (підвищена твердість, зносостійкість або адгезія). У таких випадках прибігають до анодування алюмінію і алюмінієвих сплавів.

Анодування - процес створення оксидної плівки на поверхні деяких металів і сплавів шляхом їх анодної поляризації в середовищі, що проводить. Існують різні види анодування, у тому числі електрохімічне анодування - процес отримання оксидного покриття на поверхні різних металів (Al, Mg, Ti, Ta, Zr, Hf та ін.) і сплавів (алюмінієвих, магнієвих, титанових) в середовищі водного або неводного електроліту.

В процесі анодування алюмінію виділяють чотири основні типи з різними вимогами до їх характеристик і властивостей:

- архітектурне анодування;
- декоративне анодування;
- промислове анодування;
- тверде анодування.

Анодні покриття підрозділяється на класи по їх товщині: мінімально допустима середня товщина і мінімально допустима локальна товщина.

Наприклад, клас AA20 означає, що середня товщина покриття має бути не менше 20 мікрометрів. Мінімальна локальна товщина покриття зазвичай має бути не менше 80 % від мінімальної середньої товщини. Для класу AA20 це складає 16 мкм.

2.4.1 Архітектурне анодування

Це анодування для виробництва архітектурної обробки виробів, які постійно знаходяться в зовнішніх умовах і в стаціонарному стані. Найважливішими характеристиками анодованого виробу вважається зовнішній вигляд і тривалий термін служби.

Для анодованого алюмінію міра захисту від точкової (пітинговою) корозії алюмінію зростає зі збільшенням товщини анодного покриття. Отже, термін служби архітектурного або будівельного елементи значною мірою від товщини анодного покриття. Проте для отримання товщого анодного покриття вимагається значно великі витрати електричної енергії.

Вибір товщини анодного покриття для зовнішніх алюмінієвих конструкцій залежить від агресивності атмосфери і зазвичай встановлюється в національних нормах. Крім того, застосування деяких фарбувальних складів вимагає класу товщини 20 мкм або вище. Це треба для досягнення хорошого заповнення пір барвником і підвищеної стійкості забарвленого покриття до сонячного світла.

Декоративне анодування алюмінію призначене для виробництва декоративної обробки виробів. Головним критерієм якості є однорідний або естетично привабливий зовнішній вигляд.

Промислове анодування алюмінію застосовують для виробництва функціональної обробки поверхні виробів, коли зовнішній вигляд є другорядною характеристикою. Метою твердого анодування є отримання покриття з високою зносостійкістю або високою мікротвердістю.

Якщо головною властивістю є висока зносостійкість, застосовують особливий вид анодування - тверде анодування. Воно робиться при знижених, часто негативних, температурах електроліту

Товщина промислового і твердого анодного покриття зазвичай складає від 15 до 150 мкм. Різьблення і шліци можуть мати покриття до 25 мкм. Для отримання високої електричної ізоляції часто потрібно товщину анодного

покриття від 15 до 80 мкм. Покриття завтовшки 150 мкм застосовують для ремонту деталей.

2.4.2 Електрохімічне анодування

Найбільше поширення для анодування алюмінієвих деталей отримав сірчанокислий процес.

Алюмінієву деталь і свинцевий катод поміщають в охолоджувану ванну з розчином сірчаної кислоти (щільність 1200-1300 г/л). Процес протікає при щільності струму 10-50 мА/см² деталі (необхідна напруга джерела до 50-100 В). Температура електроліту ключовим чином впливає на якість і природний колір оксидної плівки і підтримується в діапазоні −20 до +20 °С.

Оксидна плівка при підвищених температурах безбарвна, тонка і рихла, що дозволяє забарвлювати її практично будь-якими барвниками. Знижені температури дозволяють отримати товсті щільні оксидні плівки з природним забарвленням (як правило золотистих відтінків).

При отриманні описаним способом анодний оксид алюмінію виходить пористим, тому після анодування часто застосовують додаткові методи обробки з метою закупорити пори. Зазвичай деталь тривало обробляють парою або кип'ятять у воді.

Якісно анодовані деталі вважаються хорошими ізоляторами для напруги до 100 В, за умови цілісності оксидної плівки, яка відносно нестійка по відношенню до грубих механічних дій, приміром, вона може бути легко подряпана гострим металевим предметом.

2.5 Мікродугове оксидування алюмінієвих сплавів

Метод мікродугового оксидування (МДО) алюмінієвих сплавів, що називається також плазменноэлектролитическим або мікроплазмовим оксидуванням, наприклад, в [28-30], іскровим анодуванням або анодним іскровим оксидуванням [31, 32], нині широко використовується як технологічний процес формування оксидно-керамічних покриттів із заданими функціональними властивостями на їх поверхні [32-34].

Товщина покриттів, що отримуються цим методом, варіюються від десятків до сотень мкм, а покриття мають високі антикорозійні, трибологические властивості і високу адгезію до металевої основи [29, 30, 32, 33, 35].

Процес МДО включає утворення великого числа мікророзрядів по усій поверхні робочого електроду. Дуже часто велика увага приділяється м'якому іскрінню [36, 37] при МДО алюмінію і сплавів на його основі, яке реалізується за біполярних умов проведення цього процесу з вищим значенням катодного струму по відношенню до анодного [37, 38].

Проведення "м'якого" іскріння сприяє формуванню відносно щільних і рівномірних покриттів завтовшки приблизно до 340 мкм [39]. "М'яке" іскріння характеризується зменшенням значення анодного і катодного напруги і значним зменшенням акустичної емісії, супроводжуючої цей процес.

Зазвичай на поверхні сплавів формуються тришарові покриття, що складаються з: зовнішнього шару з високопористою морфологією, відносно товстого і щільного середнього шару і внутрішнього тонкого (до 6 мкм) шару [36, 37]. Автори [36, 67] вважають, що необхідною умовою виникнення плазмових мікророзрядів на поверхні робочого електроду є наявність газової або парогазової фази між електролітом і металевою основою.

При цьому, щільність струму, необхідна для реалізації плазмових мікророзрядів на поверхні робочого електроду, може зменшуватися з

попередньою освітою, наприклад, внаслідок анодування, пористих покриттів на металевій поверхні більш ніж в 50 разів. Зокрема, при проведенні процесів загартування, азотування і нитрозакалки поверхневих шарів сталевих виробів методом электрохимико-термической обробки [40, 41], коли на їх поверхні не утворюються діелектричні або напівпровідникові покриття, що закривають велику частину їх поверхні, для реалізації розрядів вимагається задавати щільність струму більше 100 А/дм^2 [40, 41].

В той же час, при проведенні МДО легких конструкційних сплавів внаслідок наявності первинних стадій анодування, електролізу і електрофорезу [36, 37, 42], щільність струму, що задається, на порядок або декілька порядків менша. Наприклад, МДО магнієвих сплавів в щелочнофторидных електролітах здійснюють при щільності змінного струму, що задається, 4 А/дм^2, а МДО алюмінієвих сплавів в щелочносиликатных електролітах проводять [43] при 4 – 20 А/дм^2.

Проте, великий ряд учених, що займаються вивченням процесу МДО, вважає [32, 44], що реалізація анодних плазмових розрядів при МДО легких конструкційних сплавів відбувається внаслідок пробою бар'єрного шару, розташованого на поверхні металевої основи.

Якщо існує діелектричний бар'єрний шар, то незрозуміло чим викликаний при протіканні процесу МДО мимовільний перехід промислової змінної напруги, що задається, в асиметричне і чому не реалізується пробій в катодний напівперіод протікання змінного струму, а тільки в анодний.

Останнє можна пояснити, якщо враховувати, що катодні мікропробої реалізуються при значно меншій напрузі, чим анодні, але в них при проведенні МДО зразків з алюмінію, площа яких велика, згідно з даними [36], не менше 1 см^2, в лужних водних розчинах виділяється енергія, недостатня для її фіксації за допомогою різних приладів, зокрема ФОТО-ЕДС.

Крім того, необхідно враховувати, що їх зародження починається від металевої основи, а не від межі розділу парогазова фаза - електроліт. У [36]

при проведенні МДО алюмінієвого дроту в лужно-силікатному електроліті катодні мікропробої реалізували, зменшивши площу робочого електроду до 0,0314 мм^2 і збільшивши тривалість катодного імпульсу до 1 с.

Автори [36] роблять висновок, що при проведенні процесу МДО з частотою 50 і більше Гц, реалізувати катодні мікророзряди неможливо внаслідок малої тривалості катодного "напівперіоду". В той же час, автори в роботі [45], проводячи процес МДО сплаву МЛ5 у водному розчині, що містить 20 г/л фториду амонія, були реалізовані інтенсивні катодні мікророзряди при пропусканні між електродами змінного струму частотою 50 Гц.

Проте, не були виявлені:

а) умови їх запалення на поверхні легких конструкційних сплавів;

б) способи управління енергією, що виділяється в них;

в) їх вплив на кінетику утворення покриттів і їх властивості.

Механізм впливу катодної складової змінного струму на процес МДО різних сплавів базується на суперечливих припущеннях. Прогрівання внутрішньої частини формованого шару покриття за рахунок катодної складової струму сприяє утворенню високотемпературних фаз оксиду алюмінію і змінює його об'ємну пористість [46].

Катодна складова струму не вносить вкладу в створення покриття і мало впливає на його структуру, оскільки в анодно-катодному режимі для нанесення покриттів такої ж товщини, як в анодному режимі вимагається майже удвічі більше часу. У катодний напівперіод утворюються дефекти, що полегшують протікання процесу при анодній поляризації [47].

Анодна частина циклу починається при підвищеній провідності оксиду і надлишку водню, який сприяє підвищенню температури плазми, що зберігся в розрядному каналі, полегшує перехід гідрокомплексів до гідрооксидів і далі до оксидів.

Виділення водню в катодний напівперіод протікання струму призводить до перемішування електроліту, що знаходиться в наскрізних

порах мікродугового покриття і робочій охолоджуваній ванні [48]. Застосування змінного струму призводить до обмеження дії розрядів в анодний напівперіод [34].

Наявність лужного середовища і хімічне розчинення підкладки при катодній поляризації електроду [49] полегшують їх виникнення і відновлення. Термічне розкладання оксидно-гидроксидных з'єднань алюмінію супроводжується утворенням дрібнокристалічної рентгеноаморфної речовини, яка через серію проміжних фаз (γ, δ) перетворюється на стійку кристалічну фазу α-Al_2O_3 - корунд [50] - при нагріві покриття анодними мікророзрядами.

Ріст мікродугових покриттів не відбувається при катодній поляризації робочого електроду, а тільки при анодній його поляризації [48, 50]. Тривалість катодного і анодного імпульсів, а також співвідношення їх амплітуд впливають на швидкість осадження і склад отримуваного покриття [51].

Крім того, разом з розупорядкуванням подвійного електричного шару в катодний період відбувається також перебудова подвійного електричного шару в матеріалі самого покриття.Через ці причини, при подальшому позитивному зміщенні потенціалу на електроді посилюється іонне перенесення і реалізуються потужніші плазмові розряди [52].

У роботі [36] для виявлення цього механізму досліджували катодний пробій анодних оксидних плівок шляхом застосування поодиноких імпульсів на заздалегідь анодованих алюмінієвих мікроелекродах і вивчали його вплив на подальший анодний пробій при проведенні процесу МДО.

Алюмінієві (99,99%) мікроелектроди (діаметр 0,2 мм) використовували в цій роботі для зменшення кількості розрядів і, отже, проведення легших аналізів поодиноких мікропробоїв.

У роботі [36] зроблені наступні висновки:

1) Катодний пробій анодованих алюмінієвих зразків при застосуванні імпульсу - 50 У впродовж 10 мс або менш (практичне значення часу катодного імпульсу при МДО) не можливий.

2) Катодний пробій анодної плівки на алюмінії в лужносилікатному електроліті при застосуванні імпульсу - 50 У впродовж 1 с відбувається прийнятніше в місцях попереднього анодного пробою, оскільки в місцях анодного розряду, можливо, утворюється менш захисний оксидний шар.

3) У місцях катодного пробою утворюється нанопористий шар, що полягає, можливо, з гідратованого оксиду алюмінію.

4) Другий анодний пробій значно пригнічується передуванням катодним. Нанопористий шар в місцях катодних пробоїв міняється на щільний безпористий оксидний шар, який є стійкішим до анодного пробою, чим інші області, де розряди не відбувалися.

Таким чином, катодний пробій може надавати випадковий характер місцям подальших анодних пробоїв і дозволяє уникати повторення пробоїв в одних і тих же місцях і формування великих разрядовых каналів.

На жаль, експерименти авторів [36] були проведені в такій імпульсній напрузі, коли існує велика вірогідність переходу процесу МДО в дуговий режим.

Тонкий безпористий наношар, що утворюється, на дні каналу пробою при закінченні анодної поляризації робочого електроду має високу провідність і його, як і пасивну плівку, завтовшки до 20 мкм, завжди наявну на алюмінії і сплавах на його основі, не слід враховувати при розгляді механізму протікання процесу МДО. Пори, що досягають цей наношар, слід розглядати, як наскрізні пори.

При МДО зразків або виробів з алюмінію або сплавів на його основі (електродів, а не мікроелектродів) в лужних електролітах в анодно-катодному режимі, коли на їх поверхні формуються покриття більше 40 мкм, в їх наскрізних порах відбувається збільшення лужності електроліту (pH) і нагрів покриттів і шарів електроліту.

При відносно невеликих концентраціях тих компонентів в лужних електролітах, після плазмово-термохімічних перетворень яких малорозчинні з'єднання входять до складу покриття, його ріст при МДО легких конструкційних сплавів відбувається по механізму окислення металевого дна наскрізних пор.

Згідно з цим механізмом, ріст товщини покриття, в основному, відбувається внаслідок випару атомів металів, їх взаємодії з окисниками плазми, окислення розплаву сплаву, часткового винесення розплавленого оксиду на поверхню покриття. Внаслідок градієнта температури відбувається швидше утворення твердої фази в частині об'єму пори, що знаходиться зблизька або що контактує з водним розчином.

При проведенні процесу МДО в анодному режимі тільки відносно невелика частина розплаву, що утворився, застигає в порах і його продукти не закривають увесь об'єм покриття. Отже, велика частина об'єму наскрізних пір не буде заповнена; тобто в покритті повинна утворитися велика кількість порожнеч. До утворення пір в покритті повинні приводити і потужні катодні розряди внаслідок розпушування покриття і/або винесення з'єднань в електроліт.

Дійсно, після МДО магнієвого сплаву в щелочной-фосфтнофторидном при пропусканні випрямленого струму між електродами, щільність якого 2 А/дм^2, фторидному і лужно-фторидному електролітах з пропусканням змінного струму, щільність якого 4 А/дм^2, утворюються високопористі покриття.

Суцільнішим покриття виходить після проведення МДО в лужно-фосфатно-фторидному водному розчині в анодно-катодному режимі с заданою щільністю змінного струму 4 А/дм^2 [53].

Очевидно, катодні розряди малої потужності відповідають за насичення електроліту, що знаходиться в наскрізних порах, особливо поблизу металевої поверхні, гідроксидом магнію внаслідок утворення катіона магнію (Mg^{2+}) при функціонуванні катодних мікропробоїв (можливо,

і нанопробоїв), а після пробоїв - протікання реакцій в електроліті, що знаходиться в наскрізних порах покриття:

$$Mg_2 + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2; \quad (2.1)$$

$$Mg_2 + 2F^- \rightarrow MgF_2. \quad (2.2)$$

Збільшення кількості розплаву оксиду магнію після реалізації анодних плазмових мікропробоїв, на нашу думку, і є головною причиною, яка призводить до зростання міри заповнення наскрізних пор покриття.

Після проведення МДО сплаву МЛ5 у водному розчині, що містить 6 г/л NaOH, 4 г/л NH_4F, фазовий склад покриття завтовшки приблизно 60 мкм. З цих експериментальних даних виходить, що в основному фторид магнію знаходиться в зовнішньому шарі покриття, який легко видалити шліфовкою зразка.

Після проведення процесу МДО в анодно-катодному режимі значно збільшуються щільність покриття (практично в 1,3 разу) внаслідок зменшення об'ємної його пористості (приблизно в 2,5 разу), середньої швидкостей утворення покриття (приблизно в 1,3 разу) при практично однаковій середній швидкості зростання її товщини.

Антикорозійні властивості покриттів, отриманих методом МДО, є функцією не лише від кількості наскрізних пір, але і від відношення поперечного перерізу пір до їх довжини. Чим менше це відношення, тим вище їх антикорозійна здатність внаслідок великої вірогідності загальмованості катодного процесу, що протікає з кисневою деполяризацією [54].

2.6 Тимчасовий захист і декоративна обробка алюмінієвих конструкцій

На заводах-виготівниках рекомендується наносити лакофарбні покриття на алюмінієві конструкції на заздалегідь оксидовану або анодовану поверхню. Рекомендується наносити лакофарбні покриття підшаровуватиму грунтів (ВЛ-02, ВЛ-08, особливо на будмайданчику), що труять.

Товщина окисної плівки для нанесення лакофарбного покриття має дорівнювати 2-10 мк, а для декоративної обробки в слабоагресивних середовищах відповідно до 15-25 мк. При нанесенні лакофарбних покриттів слід враховувати, що деякі емалі можуть викликати набрякання грунту, наприклад, перхлорвінілові емалі по грунту АЛГ-1. У цих випадках слід застосовувати перехідний грунт, наприклад 138-А, або інший склад покрита. Анодування під лакофарбні покриття і для декоративної обробки здійснюється в сернокислотном електроліті.

3 ОЦІНКА КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ СПЛАВУ АД 31

3.1 Стійкість сплаву АД31 Т1 у водному розчині NaCl

Стаціонарні потенціали алюмінієвого сплавова АД31Т1 в 3% водному розчині NaCl відрізняються трохи. Згідно з даними мікрорентгеноспектрального аналізу, в сплаві АД31Т1 підвищений вміст заліза. Це визначає більше негативний потенціал у російського алюмінієвого сплаву АД31Т1 в порівнянні із зарубіжними алюмінієвими сплавами, широко використовуваними в російській будівельній промисловості.

В той же час в сплаві АД31Т1 підвищений вміст марганцю. Марганець, згідно з даними [55, 56], чи легує залізо, або утворює з ним інтерметаліди (Mn, Fe)Al_6, AlFeMnSi з досить негативними електродними потенціалами, зменшуючи при цьому його вплив, як шкідливій катодній домішці.

З цієї причини у сплаву АД31Т1 більше негативний потенціал, ніж у його зарубіжних аналогів. Цей сплав АД31Т1 дешевший, оскільки для його отримання можна використовувати лом, що містить підвищену концентрацію заліза, в порівнянні з іншою лігатурою, використовуваною для литва алюмінієвих сплавів.

Відзначається, що для інтерметаліда $CuAl_2$, практично не протікає корозія інтерметалідів (Mn, Fe)Al_6, AlFeMnSi в розчинах близьких до нейтральних [55, 56] внаслідок їх субмікроелектрохімічної гетерогенності. Тільки у сплавах типу твердих розчинів атоми компонентів не втрачають повністю своєї індивідуальності.

Томашов Н.Д. і Чернова Г. П. [57] пояснюють останнє чисто енергетичними співвідношеннями. Активність металів зменшується за рахунок зниження вільної енергії утворення сплаву. Проте зменшення вільної енергії утворення сплаву невелике і складає 418 кДж/г-ат., що відповідає зміщенню потенціалів компонентів в позитивну сторону приблизно на 20 мВ.

Зменшення вільної енергії протікання корозійних реакцій для неблагородних технічних металів складає 10-102 кДж/г-ат., тобто відповідає ЕДС корозійного процесу порядку 0,2–2,0 В.

Були визначені потенціали пітингоутворення і потенціали репасивації. З експериментальних даних і стаціонарних потенціалів виходить, що ці сплави являються пітингостійкими в 3% водному розчині NaCl. Дійсно, навіть після тривалої витримки (90 діб) в 3 % водному розчині NaCl на поверхні цих сплавів були відсутні точкові вогнища корозії.

Тільки при анодній поляризації (до 10 мА/см^2) з'являються явно виражені локальні вогнища корозії (пітінги). При великому збільшенні (103 Х) чітко виявляються пітинги з вторинними продуктами корозії.

Згідно загальної закономірності, чим менше поверхнева щільність пітингів, тим більшою має бути їх глибина і площа на поверхні алюмінієвого сплаву. Проте оцінні дані по поверхневих розмірах пітингів вказують на те, що ця закономірність не дотримується для малолегованих алюмінієвих сплавів. Останнє вказує на значний вплив міри природи катодних включень в сплаві і кількості їх сегрегації в слабких місцях пасивної плівки.

З наведених вище даних виходить, що утворення питтингов на малолегованих алюмінієвих сплавах може протікати тільки при анодній поляризації [58] чи при збільшенні окислювальної здатності електроліту з одночасним збільшенням концентрації агресивних іонів, зокрема Cl^-.

Алюмінієві сплави АД31Т1 повинні і в реальних умовах експлуатації в якості будівельних матеріалів бути пітингостійкими в середовищах, що містять Cl -іони. Проте, зовнішні умови їх експлуатації значною мірою змінюються і тільки проведення корозійних випробувань при роботі конструкцій з цих сплавів в середовищах з концентрацією Cl-іонів, що змінюється, може вказати на їх стійкість як до пітингової, так і міжкристалітної і розшаровує корозії.

3.2 Механізми формування параметрів міжкристалітної корозії

Відомо, що в сплавах алюмінію міжкристалітна корозія розвивається по розташованих уздовж меж зерен дискретним і катодним по відношенню до матриці ділянкам, таким як скупчення часток інтерметалідних фаз. А також по безперервних анодних ділянках - збідненому твердому розчині, якщо в результаті старіння формуються прикордонні зони, вільні від виділень.

Головною ж рушійною силою корозійної поразки сплавів вважається різниця електрохімічних потенціалів на межі розділу матриця-частка [59]. При цьому, чим більше когерентна частка матриці, тим менше ця різниця. Таким чином, чинники, що визначають корозійну поведінку сплавів, підрозділяють на структурні і фазові по приналежності до основних елементів структури сплаву.

До перших відносяться чинники, що "відповідають" за будову матриці, а до других - за будову часток других фаз [59]. Виходячи з того, що в процесі обробки досліджуваного сплаву і матриця і другі фази зазнавали одночасні зміни, можна вважати, що його корро- зионное поразка була обумовлена синергетичним ефектом обох типів чинників. Тому їх вплив необхідно розглядати в комплексі.

Судячи з морфології осередків корозійного ураження сплаву, незалежно від режимів його обробки, основним шляхом розвитку МКК служать межі волокон, уздовж яких були розташовані рядки надмірних фаз і було можливим формування збіднених міддю і магнієм зон, вільних від вторинних виділень зміцнюючих фаз.

Як відзначалося вище, при кріодеформації сплаву волокна витягувалися, а їх товщина зменшувалася, приводячи, відповідно, до зменшення відстані між рядками. При цьому одночасно відбувалося і дроблення великих часток надмірних фаз.

В результаті, на контактній поверхні зразків з прокатаного сплаву щільність таких часток була вища, а рядки були вужчими ланцюжками часток, причому з більшою щільністю часток і меншою міжчастковою відстанню як уподовж, так і упоперек волокон. Крім того, при плющенні відбувалося збільшення щільності дефектів кристалічної будови, головним чином дислокацій і заміщення субструктури прес-ефекта більше дисперсною комірчастою структурою.

Таким чином, зіставивши сказане і ці таблиці для природно постарених станів, можна стверджувати, що усі перераховані зміни структури інтенсифікували процес корозії. Про аналогічний вплив змін структури вказували і автори ряду робіт, наприклад, [60-65].

Так, в [60] збільшення схильності до МКК холоднокатаної сталі пояснене збільшенням щільності дислокацій, прискорена дифузія по трубках яких інтенсифікувала процес поразки. А факт збільшення схильності до МКК внаслідок механічного дроблення грубих надмірних фаз був зафіксований в [64, 65].

Про зниження опору корозії також повідомлялося в [62], де оцінювали ефект подрібнення зерна аж до нанорозмірів. Проте, попри те, що усі ці чинники мали місце в справжньому дослідженні при обробці сплаву АД 31, вони зробили лише незначний ефект на зменшення його опору МКК, що добре видно при зіставленні даних для природно постареного і кріопрокатаного станів сплаву.

Вилежування при кімнатній температурі як недеформованого, так і кріопрокатаного сплаву привело лише до утворення зон ГПБ. А із-за когерентності кристалічних решіток зон і матриці сплаву, перші не зробили наскільки б то не було значимого впливу, як на інтенсивність, так і на глибину МКК сплаву.

Основний ефект на МКК сплаву зробив розпад твердого розчину з формуванням мета- стабільних і стабільних фаз, що протікав в процесі штучного старіння недеформованого сплаву. При цьому виділялися

напівкогерентні пластинчаті виділення фази Al_2CuMg. Осередки корозійного ураження алюмінієвого сплаву АД31 після загартування і штучного старіння при температурі 190ºС впродовж 12 годин і після загартування, кріопрокатки з мірою деформації 2,0 і штучного старіння при температурі 190ºС впродовж 12 годин значно зросли.

Це пояснюэться збільшенням різниці електрохімічних потенціалів на межі часток, що виділилися, і матриці. Це факт викликаний інтенсивнішою, в порівнянні із станом після вилежування, корозією сплаву.

Ефект же крыопрокатки, що виразився у збільшенні інтенсивності МКК, обумовлений синергетикою вище розглянутих чинників, а також впливом процесів рекристалізацій на кінетику і стадійність розпаду, і морфологію його продуктів [66].

А саме, як вже відзначалося вище, при штучному старінні крыопрокатаного сплаву в рекристалізованих ділянках формувалися компактні некогерентні виділення стабільних фаз. Таким чином, цей чинник найсильніше інтенсифікував процес корозії сплаву.

3.3 Методика визначення параметрів міжкристалітної корозії

Для випробувань готують не менше трьох зразків розміром 20×10 мм (не менше 200мм^2), завтовшки до 5 мм.

Поверхню зразків обробити механічним способом до шорсткості поверхні не більше 2,5 мкм.

Зразки знежирюють органічним розчинником (ацетон, технічний бензин) і висушують фільтрувальним папером.

Перед випробуванням зразки труять впродовж 2 хв в розчині, що містить: 50 мл азотної кислоти (70% -ної), 5 мл плавикової кислоти (48% ної) і 945 мл води, при температурі розчину 95±3°С, потім промивають в холодній воді, освітлюють в 25-30% -ному розчині азотної кислоти, після

чого ще раз промивають і висушують фільтрувальним папером, оглядають і протирають ватним тампоном, змоченим етиловим спиртом.

Зразки розміщують в місткостях із скла або з інертних органічних матеріалів, так, щоб вони не стикалися, і щоб рівень розчину над кожним їх них при випробуваннях був не менше чим на 20 мм вище за верхню кромку і однаковий для усіх зразків.

Випробування проводять в розчині, що містить: 1 н. розчин хлористого натрію плюс 0,3% перекису водню (58 г/л хлористого натрію плюс 10 мл/л 33% -ного розчину перекису водню). Температура розчину 30±5°С, тривалість випробування 6 г. Відношення об'єму розчину до поверхні зразка має бути не менше 6 $см^3/см^2$.

Зразки після випробувань слід промити в проточній воді.

Зразки після промивання висушують при температурі 100±5°С не менше 5 хв або витримують в ексикаторі над селікагелем впродовж 24 г і потім виготовляють шліфи.

Оцінку роблять металографічним методом, при цьому фіксують характер корозії, максимальне значення глибини міжкристалітної корозії в мікрометрах і поширення корозії по краю шліфа (одиничні ділянки або практично по усьому краю шліфа).

Проміжок часу від закінчення випробувань до перегляду шліфа має бути не більше 7 діб.

Для цієї мети виготовляють шліфи по стороні зразка, заздалегідь зрізаній не менше чим на 5 мм в поперечній площині.

Шліф піддають мікродослідженню при збільшенні 100-200Х в нетруєному виді; оглядають усю поверхню полірованого торця.

При необхідності виявлення мікроструктури сплаву травлення слід робити в розчині наступного складу, мл: кислота азотна (70% -ва) - 2,5; кислота соляна (концентрована) - 1,5; кислота плавикова (48% -ва) - 1,0; вода дистильована - 95,0. Допускається застосовувати інші розчини, що виявляють мікроструктуру.

3.4 Оцінка корозійної стійкості

1. Прямий вимір параметрів МКК на МИИ-4

Вимір глибини корозії канавки проводиться вимірювальним гвинтом на поверхні зразка:

- записується значення;
- наводиться на дно корозійної ямки;
- знімаються свідчення;
- обчислюється глибина окисленої ямки.

Точність визначення – 0,5 мкм.

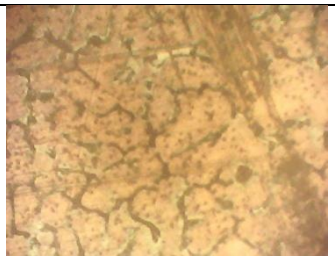
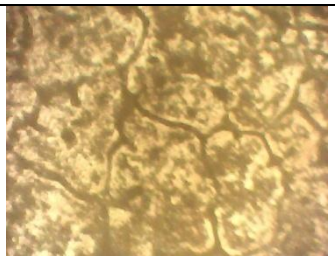
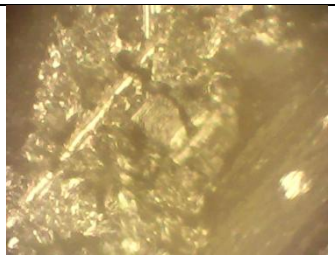
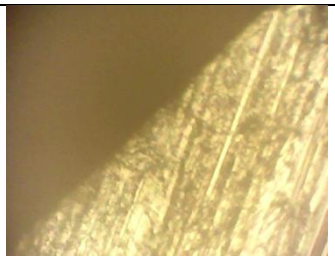
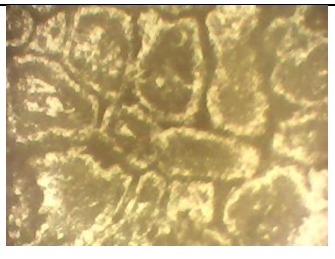
2. Вимір ширини межкристаллитной корозійної канавки:

- штрих вимірювальної голівки МИИ-4 наводиться на межу одного берега корозійної канавки;
- записується свідчення на шайбі вимірювальної голівки;
- вимірювальний штрих наводиться на межу другого берега;
- зніметься свідчення з шкали вимірювальної голівки;
- обчислюється ширина корозійної канавки.

Точність визначення – 0,2 мкм.

В якості прикладу дослідні дані представлені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Оцінка міжкристалітної корозії алюмінієвого сплаву АД 31

№ зразків	Фото окисленої поверхні (збільшення 170Х)	Міжкристалітна корозія по МИИ-4, мкм	
		Глибина	Ширина
1		3,0 ± 1	2,3 ± 0,6
2		3,5±1,2	2,6 ± 0,6
3		7,5 ± 1,2	3,3 ± 0,8
4		7,6 ± 1,2	3,3 ± 0,8
5		4,5± 1,1	4,4 ± 1,2 мкм

3.5 Визначення швидкості поверхневої корозії алюмінієвих сплавів

Для визначення швидкості сумарної поверхневої корозії необхідно:

- зважити зразки до відхилення з точністю 0,0001 г;
- визначити загальну поверхню зразка;
- провести процес окислення зразка;
- зважити зразок після окислення з точністю до 0,0001 г;
- вичислити зміну маси зразка Δ m.

Обчислення швидкості загальної корозії

$$V_k = \frac{m_o - m_k}{S \cdot t}$$

де V_k – швидкість корозії, г/(мм^2·с)

m_0, m_k – маса зразка до і після окислення, г

t – час окислення, сек

Дослідні дані представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 - Швидкість корозії алюмінієвого сплаву АД31

№ зразків	1	2	3	4	5	6
Δ m, грам	0,0308	0,0216	0,0255	0,0060	0,0462	0,0342
S, мм^2	1270	1208	1310	1016	965	1210
$V_к$, г/(мм^2·ч)	$40 \cdot 10^{-6}$	$33 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$	$98 \cdot 10^{-6}$	$79 \cdot 10^{-6}$	$59 \cdot 10^{-6}$

ВИСНОВКИ

1. В роботі показано, що підвищення фізико-механічних і технологічних властивостей в алюмінію за рахунок легуючих елементів. Слід зазначити, що залізо і кремній є постійними домішками алюмінію. При цьому залізо викликає зниження пластичності і електропровідності алюмінію, а кремній, мідь, магній, цинк, марганець, нікель і хром зміцнюють алюміній. Встановлено, що мідь та залізо знижують корозійну стійкість алюмінієвих сплавів.

2. Сплави 6 серії можуть бути піддані термічній обробці. При загартуванні сплав АД 31 нагрівають до 495–505 °С, потім охолоджують у воді при 40 °С. Після загартування структура складається з пересиченого твердого розчину і нерозчинних фаз, що утворюються домішками. Тривалість старіння значно скорочується при збільшенні температури вище 40 °С і особливо — до 100 °С. Введенням марганцю підвищується стійкість дуралюмінів проти корозії, а присутність фази $Al_{12}Mn_2Cu$ у вигляді дисперсних часток підвищує температуру рекристалізації і покращує механічні властивості.

3. Показано, щто сплави системи Al - Mg схильні до корозійного розтріскування і міжкристалітної корозії.

4. Міжкристалітна корозія відноситься до електрохімічних процесів і обумовлена тим, що твердий розчин може розшаровуватися з утворенням по межах зерен фаз, збагачених одним з компонентів матеріалу, а ділянки, безпосередньо прилеглі до меж зерен, виявляються збідненими цим компонентом. Під дією агресивного середовища відбувається виборче анодне розчинення або збагачених, або сусідніх з ними збіднених зон.

5. Стаціонарні потенціали алюмінієвого сплавова АД31Т1 в 3% водному розчині NaCl відрізняються. В сплаві АД31Т1 підвищений вміст заліза та марганцю. Марганець легує залізо, або утворює з ним інтерметаліди

(Mn, Fe)Al_6, AlFeMnSi з досить негативними електродними потенціалами, зменшуючи при цьому його вплив, як шкідливій катодній домішці.

6. Відзначається, що для інтерметаліда $CuAl_2$, практично не протікає корозія інтерметалідів (Mn, Fe)Al_6, AlFeMnSi в розчинах близьких до нейтральних. Тільки у сплавах типу твердих розчинів атоми компонентів не втрачають повністю своєї індивідуальності.

7. Проведена оцінка корозійної стійкості сплава АД31.Прямий вимір параметрів МКК виконан на МІІ-4. Вимір глибини корозійної канавки проводиться вимірювальним гвинтом МІІ-4 на поверхні зразка з точністю визначення – 0,5 мкм. Вимір ширини міжкристалітної корозійної канавки проводився з точністю – 0,2 мкм. Встановлено, що ширина корозійної канавки сплава АД 31складає 2,3 – 4,4 мкм, глибина – 3,0 – 7,5 мкм.

8. Запропоновано варіант захисту алюмінієвого сплаву АД31 методом анодування. Анодування - процес створення оксидної плівки на поверхні металів і сплавів шляхом їх анодної поляризації. В процесі анодування алюмінію виділяють чотири основні типии: архітектурне анодування; декоративне анодування; промислове анодування; тверде анодування.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Заболотный И.И. Материалы научной сессии Украинского полиграфического института им. Ивана Федорова, в. 9, «Вільна Україна» (1950).

2. Аронсон Ю.П. Коррозия и борьба с ней / Ю.П. Аронсон В.М. Иофа // VI, № 2 (1940).

3. Нефедова И.Д. Труды второй конференции по коррозии металлов / И.Д. Нефедова, А.И. Красильщиков //. Изд. АН СССР (1940).

4. Centnerzwer M. — Zeit. f. phys. Chemie, 122, 455 (1926).

5. Исследования по коррозии металлов. Труды института физической химии, II. .Изд. АН СССР (1951).

6. Заболотный И. И. Материалы научной сессии Украинского полиграфического института им. Ивана Федорова, сб. 10, Областное книжно-журнальное издательство. Львов (1952).

7. Аронсон Ю.П. Коррозия и борьба с ней / Ю.П. Аронсон, Л.М. Берман, VI, № 4 (1940).

8. Белецкий В.М. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применение) Справочник / В.М. Белецкий, Г.А. Кривов // Под редакцией академика РАН И.Н. Фридляндера. – К.: «КОМИНТЕХ» 2005. – 365 с.

9. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов / Г.В. Акимов //. Изд.. АН СССР (1945).

10. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы / И.Я. Клинов //. Госхимиздат (1950).

11. Клинов И. Я. Коррозия и борьба с ней / И. Я. Клинов // т. III, № 4 (1937).

12. Скорчелетти В. В. Химическая стойкость сплавов / В.В. Скорчелетти //. Сб. статей «Борьба с коррозией — борьба за металл», М.—Л. (1935).

13. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/20719140-2015-0-1-3-33.

14. Антипов В.В. Стратегия развития титановых, магниевых, бериллиевых и алюминиевых сплавов / В.В. Антипов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С.157–167.

15. Каблов Е.Н. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, И.М. Медведев // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.

16. Каблов Е.Н. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы / Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, И.М. Медведев //. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита, 2016. №1. С. 1–15.

17. Зубарев А.П. Использование обобщенного параметра коррозионного поражения для оценки долговечности элементов конструкций с коррозионными поражениями / А.П. Зубарев, А.В. Лапаев, В.П. Лапаев // Научный вестник Мос. гос. техн. ун-та гражданской авиации. 2007. №119. С. 30–32.

18. Акопян К.Э. Анализ коррозионного состояния самолетов Ту-154м ОАО Авиакомпании «АЭРОФЛОТ-РАЛ» по данным материалов технического обслуживания в объеме формы «2» / К.Э. Акопян, А.В. Лапаев, А.В. Семин // Научный вестник Мос. гос. техн. ун-та гражданской авиации. 2007. №119. С. 24–29.

19. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов / Г.В. Акимов // М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1945. 414 с.

20. Основные закономерности коррозии алюминия // Центральный металлический портал РФ [Электронный ресурс]. URL: http://metallicheckiy-

potal.ru/articles/zashita_ot_korrozii_metalla/aluminii/osnovnie_zakonomernosti_korrozii_alyminia/3.

21. Синявский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин // М.: Металлургия, 1986. С. 37–43.

22. ГОСТ 9.021–74. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию. М.: Стандартинформ, 1974. 4 с.

23. Курс М.Г. Применение интегрального коэффициента коррозионного разрушения для прогнозирования изменения прочностных свойств деформируемых алюминиевых сплавов / М.Г. Курс, А.Е. Кутырев // Современное материаловедение: традиции отечественных научных школ и инновационный подход: сб. докл. Всерос. молодежной науч.-технич. конф. М.: ВИАМ, 2017. С. 132–142.

24. Курс М.Г. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 2. Питтинговая коррозия / М.Г. Курс, А.А. Гончаров // Вопросы материаловедения. 2019. №1 (97). С. 175–187.

25. ГОСТ 9.908–85. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М.: Изд-во стандартов, 1985. 34 с.

26. Курс М.Г. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1 / М.Г. Курс, А.Б. Лаптев, А.Е. Кутырев, Л.В. Морозова // Вопросы материаловедения. 2016. №1 (85). С. 116–126.

27. Курс М.Г. Интегральный коэффициент коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов / М.Г. Курс, В.В. Антипов, А.Н. Луценко, А.Е. Кутырев // Авиационные материалы и технологии. 2016. №3 (42). С. 24–32. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-24-32.

28. Ерохин А.Л. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах

силикатов / А.Л. Ерохин, В.В. Любимов, Р.В. Ашитков // Физика и химия обработки материалов, 1996. № 5. с. 39 – 44.

29. Yerokhin A.L. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers for tribotechnical purposes on aluminium alloys / A.L. Yerokhin, A.A. Voevodin, V.V. Lyubimov, J. Zabinski, M. Donley // Surface and Coatings Technology, 1998. V. 110 Is. 3. P. 140-146.

30. Yerokhin A.L. Plasma electrolysis for surface engineering / A.L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, S.J. Dowey // Surface and Coatings Technology, 1999. V. 122. P. 73 – 93.

31. Krysmann W. Process Characteristics end Parameters of Anodic Oxidation by Spark Digscharge ANOF / W. Krysmann, P. Kurze, K.H. Dittrich, H.G. Schneider // Crystal Res. And Techol, 1984. V.19. № 7. P. 973 – 979.

32. Снежко Л.А. Получение анодных покрытий в условиях искрового разряда и механизм их образования / Автореф. дис. … канд.хим.наук. – Днепропетровск, 1982 – 16 с.

33. Суминов И.В. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных металлов / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, А.М. Борисов и др. // Известия АН. Серия физическая, 2000. Т. 64. № 4. С. 763-766.

34. Черненко В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В.И. Черненко, Л.А. Снежко, И.И. Папанова // Л.: Химия, 1991 – 128 с.

35. А.с. 526961 СССР (H0IG 9/24). Способ формовки анодов электрических конденсаторов / Г.А. Марков, Г.В. Маркова (СССР); опубл. в Бюл. № 32. 1976.

36. Santosh P.S. Cathodic pulse breakdown of anodic films on aluminium in alkaline silicate electrolyte – Understanding the role of cathodic half-cycle in AC plasma electrolytic oxidation / P.S. Santosh, T. Etsushi, A. Yoshitaka, H. Hiroki // Corrosion Science, 2012. Vol. 55. P. 90-96.

37. Суминов И.В. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование) / И.В. Суминов, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов / М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 368 с

38. Jaspard-Mecuson F. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the plasma electrolytic oxidation (PEO) process / F. Jaspard-Mecuson, T. Czerwiec, G. Henrion, T. Belmonte, L.A. Dujardin Viola, J. Beauvir // Surf. Coat. Technol. 201. (2007). P. 8677 – 8682.

39. Ракоч А.Г. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов / А.Г. Ракоч, А.В. Дуб, И.В. Бардин., П.М. Жаринов, И.И. Щедрина, В.Л. Ковалев // Коррозия: Материалы, защита, 2007.№12. С. 36 – 40.

40. Белкин П.Н. Электрохимико – термическая обработка металлов и сплавов / П.Н. Белкин //М: Мир, 2005. – 336с.

41. Суминов И.В. Плазменно – электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / И.В. Суминов, П.Н. Белкин, А.В. Эпельфельд, В.Б. Людин, Б.Л. Крит, А.М. Борисов / М.: Изд - во «Техносфера». – т.1. – 463 с.

42. Гюнтершульце А. Электрические выпрямители и вентили / А. Гюнтершульце / М.: Госэнергоиздат, 1932. – 272 с.

43. Курс М.Г. Прогнозирование прочностных свойств обшивки ЛА из деформируемого алюминиевого сплава В95о.ч.-Т2 с применением интегрального коэффициента коррозионного разрушения / М.Г. Курс // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №5 (65). Ст. 11. URL: http://www.viamworks.ru (дата обращения: 03.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-101-109.

44. Терлеева О.П. Особенности изменений напряжения в сложных токовых режимах микроплазменных процессов / О.П. Терлеева, В.В. Уткин, А.И. Слонова // Защита металлов, 1999. том. 35. №2, С. 192 – 195.

45. Nominé A. The Evidence of Cathodic Micro-discharges during Plasma Electrolytic Oxidation Process / A. Nominé, J. Martin, C. Noël, Gérard Henrion, T.

Belmonte, I. Bardin, V. Kovalev, A. Rakoch // Appl. Phys. Lett, 2014, Vol.104. Issue 8. No.081603.

46. Slonova A.I. Morphology, structure, and phase composition of microplasmacoatings formed on Al – Cu – Mg alloy / A.I. Slonova, O.P. Terleeva //, Protect. Met. 44. (2008). P. 65 – 75.

47. Терлеева О.П. Электрохимический микроплазменный синтез композиционных покрытий на графите / О.П. Терлеева, В.И. Белеванцев, Г.А. Марков, А.И. Слонова, Е.К. Шулепко // Физика и химия обработки материалов, 2000. №2. С. 35 – 39.

48. Ракоч А.Г. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом / А.Г. Ракоч, В.В. Хохлов, В.А. Баутин., Н.А. Лебедева, Ю.В. Магурова // Защита металлов, 2006. Т. 42. № 2. С. 173 – 184.

49. Марков Г.А. Электрохимическое окисление алюминия при катодной поляризации / Г.А. Марков, О.П. Терлеева, Е.К. Шулепко // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1983. № 7. Вып. 3. С. 31-34.

50. Слонова А.И. Морфология, структура и фазовый состав микроплазменных покрытий, сформированных на сплаве Al-Cu-Mg / А.И. Слонова, О.П. Терлеева // Защита металлов, 2008. Т. 44. № 1. С. 72-83.

51. Zhang X. The influence of grain structure on the corrosion behaviour of 2A97-T3 Al–Cu–Li alloy / X. Zhang, X. Zhou, T. Hashimoto et al. // Corrosion Science. 2016. Vol. 116. P. 14–21. DOI: 10.1016/j.corsci.2016.12.005.

52. Гнеденков С.В. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах / С.В. Гнеденков, О.А. Хрисанфова, А.Г. Завидная / Владивосток: Дальнаука, 2008. – 144с.

53. Ракоч А.Г. Применение плазменно-электролитического оксидирования для увеличения жаростойкости сплавов на основе γ -TiAl, α2 - Ti3Al / А.Г. Ракоч, Ю.А. Пустов, А.А. Гладкова, Зайяр Линн, А.В. Панова // Физика и химия обработки материалов, 2014. №. С. 25-30.

54. Жаринов. П.М. Эффективные микроразряды и новые способы нанесения покрытий на изделия из алюминиевых сплавов / Автореф. дисс. … канд. хим. наук. М., 2009. – 24 с.

55. Синявский В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В. С. Синявский, В. Д. Вальков, Г. М. Будов //. – М.: Металлургия, 1979. – С. 224.

56. Синявский В. С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов / В. С. Синявский, В. Д. Вальков, В. Д. Калинин //. – М.: Металлургия, 1986. – С. 368.

57. Томашов Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова //: Учебн. Пособие для вузов. – М.: Металлургия, 1993.– С. 416.

58. Extendtd Abstracts 5th International Cjngress on Metallic Corrosion, Tokyo, 1972. – P. 454.

59. Sinyavskiy V.S. Korroziya i zaschita aluminievyh splavov / V.S. Sinyavskiy, V.D. Valkov, V.D. Kalinin. //. Moskva, Metallurgiya (1986) 368 p. (in Russian).

60. Zhang X. Localized corrosion in AA2024-T351 aluminium alloy: Transition from intergranular corrosion to crystallographic pitting / Zhang X., Zhou X., Hashimoto T. et al. // Materials Characterization. 2017. No. 130. P. 230–236. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.06.022.

61. Xu Y. Corrosion Properties of Light-weight and High-strength 2195 Al–Li Alloy / Y. Xu, X. Wang, Z. Yan, J. Li // Chinese Journal of Aeronautics. 2011. Vol. 24. P. 681–686.

62. Roberge P.R. The fractal dimension of corroded aluminium surfaces / P.R. Roberge, K.R. Trethewey // Journal of Applied Electrochemistry. 1995. Vol. 25. Issue 10. P. 962–966.

63. Horvath V.K. The fractal dimension of corrosion cracks / V.K. Horvath, H.J. Herrmann // Chaos, Solitons & Fractals. 1991. No. 5. P. 395–400.

64. De Bonfils-Lahovary M.-L. Influence of hydrogen on the propagation of intergranular corrosion defects in 2024 aluminium alloy / De Bonfils-Lahovary

M.-L., Josse C., Laffont L., Blanc C. // Corrosion Science. 2019. Vol. 148. P. 198–205.

65. Антипов В.В. Алюминиевые деформируемые сплавы / В.В. Антипов, О.Г. Сенаторова, Е.А. Ткаченко, Р.О. Вахромов // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 167–182.

66. Хохлатова Л.Б. Алюминийлитиевые сплавы для самолетостроения / Л.Б. Хохлатова, Н.И. Колобнев, М.С. Оглодков, Е.Д. Михайлов // Металлург. 2012. №5. С. 31–35.