



УДК 620.193:546.621

© 2011

М. О. Красовський, В. О. Лавренко

Електрохімічна корозія α -Al матриці та фази Mg_2Si нових деформівних алюмінієвих сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu в 0,1 М розчині NaCl

(Представлено членом-кореспондентом НАН України О. М. Григор'євим)

За допомогою методів поляризаційних кривих з використанням мікрокапіляра, оптичної мікроскопії поверхонь зразків до та після поляризації та мікрорентгеноспектрального аналізу вивчено особливості електрохімічної корозії алюмінієвих сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu в 0,1 М розчині NaCl. Встановлено, що механізм процесу відповідає спочатку розчиненню в електроліті фази Mg_2Si , а далі – корозійному руйнуванню цієї фази на границях зерен з подальшим руйнуванням оточуючої матриці з утворенням пітінгів. Встановлено, що при селективному розчиненні магнію з фази Mg_2Si на поверхні зразка утворюється певна кількість оксиду SiO_2 .

Фаза Mg_2Si , яка утворюється при кристалізації розплаву, має найбільш від'ємний потенціал корозії серед потенціалів фаз, що зустрічаються у сплавах системи Al–Zn–Mg–Cu. Це призводить до переважного розчинення даної фази, яке, однак, протікає повільно завдяки малій густині струму розчинення, що має місце при потенціалі корозії досліджуваного сплаву [1]. За допомогою методу SKPFM, який ґрунтується на атомній силовій мікроскопії із застосуванням растрового зонду для вимірювання різниці потенціалів, було виміряно різницю потенціалів від -100 до -180 мВ для фази Mg_2Si відносно оточуючої матриці, що підтверджує анодний характер цієї фази [2]. На основі вищевикладеного можна зрозуміти механізм, згідно з яким після витримки сплаву в хлоридмісткому розчині відбувається утворення пітінгів при повному розчиненні вказаної фази [1, 3] або селективне розчинення магнію, коли має місце контакт з водою [2].

Що стосується підданій дифузійному відпалу матриці сплаву AA7075, повідомляється, що фаза Mg_2Si , яка входить в структуру цього сплаву, характеризується вольта-потенціалом, який перевищує вольта-потенціал для вихідної матриці на 100 – 340 мВ [2]. При дифузійному відпалі кристаліти η -фази розчиняються із збагаченням матриці на цинк та магній. При цьому розчинений цинк знижує потенціал пробиття [4, 5]. Навіть при 10%-ному вмісті цинку в матриці потенціал фази Mg_2Si $E_{кор} = -1538$ мВ [1] все ж мав би бути на 500 мВ

позитивнішим за потенціал матриці $E_{\text{кор}} = -1030$ мВ [4], що не узгоджується з різницями вольт-потенціалів. Це обмежує значущість вимірювань методом SKPFM [2] або вимірювань, проведених на синтезованих тонкоплівкових зразках [1], що потребує подальших досліджень.

У роботі вивчається корозійна поведінка двох фазових складових нових високоміцних деформівних алюмінієвих сплавів системи Al–Zn–Mg–Cu, легованих скандієм. Цими складовими є фаза Mg_2Si та матриця сплаву, яка являє собою твердий розчин $\alpha\text{-Al}$ з непомітними в оптичний мікроскоп включеннями інших фаз. Корозійну поведінку та електрохімічні властивості цих фаз досліджували на основі поляризаційних кривих, які реєструвалися за допомогою потенціостату-гальваностату AutoLab/PGSTAT302 з використанням скляного мікрокапіляру з силіконовим ущільненням на кінці. Мікрокапіляр заповнювали розчином NaCl, концентрація якого становила 0,1 М, а його кінець під'єднували до полірованої поверхні сплаву в тому місці, де знаходилася досліджувана фаза.

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

Відомо, що фаза Mg_2Si є досить активною з погляду анодного розчинення. Andreatta F. та ін. [2] вказують на те, що при поліруванні із застосуванням мастильних засобів на основі води ця фаза розчиняється, залишаючи після себе порожнини, що можуть виступати як зародки пігментів [2]. Virbilis N. та Buchheit R. для фази Mg_2Si встановили потенціал корозії $-1,538$ В відносно насиченого каломельного електрода [1]. Серед інтерметалевих фаз, що зустрічаються у промислових сплавах системи легування Al–Zn–Mg–Cu, її потенціал корозії виявився найбільш від'ємним.

З проведених досліджень можна зробити висновок про те, що після скінчення часу контакту (приблизно 10 хв) закінчується характерний підйом стаціонарного потенціалу, який пояснюється розчиненням фази Mg_2Si . Зйомка наведених на рис. 1 поляризаційних кривих починалася після встановлення стаціонарного потенціалу зразка протягом більше, ніж 15 хв.

Аналізуючи наведені поляризаційні криві, можна дійти висновку, що у порівнянні з поведінкою чистої матриці стаціонарні потенціали тут мають значно більш від'ємні величини. Згідно з теорією про компромісний потенціал, вони пояснюються вищими анодними густинами струму, характерними для даного випадку. Далі звертає на себе увагу та обставина, що при -650 мВ констатується відтворюваний підйом густини струму. У порівнянні з матрицею потенціали пробиття на сплаві № 2 є підвищеними, а на сплаві № 1 — заниженими. Звісно, і розсіяння потенціалів пробиття тут є більшим. У табл. 1 наводиться статистика характеристичних значень, які можна взяти з поляризаційних кривих.

Рис. 2 демонструє отримані за допомогою оптичної мікроскопії знімки відповідних місць до та після поляризації. У всіх випадках відбувається розчинення фази Mg_2Si і має місце корозійне руйнування по границях зерен цієї фази.

Детальне дослідження показало, що фаза Mg_2Si не розчиняється повністю. Як стверджують автори [2], після анодної поляризації фаза Mg_2Si включає ще й часточки SiO_2 . Результатом анодної поляризації є руйнування оточуючої дану фазу матриці й утворен-

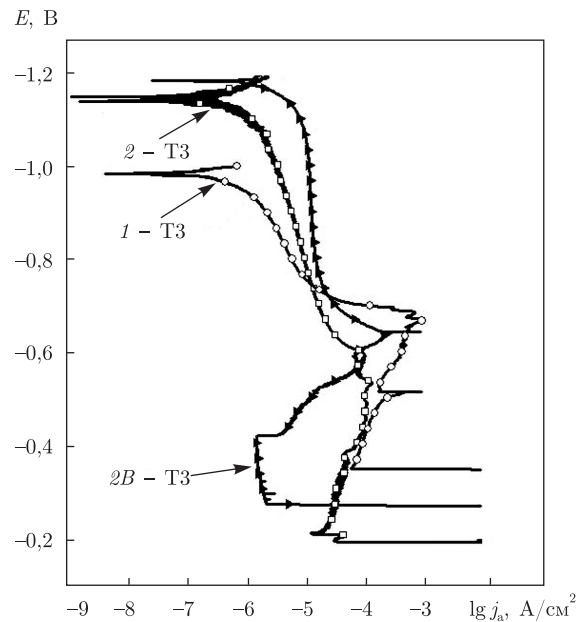


Рис. 1. Типові анодні поляризаційні криві, зняті на кристалітах фази Mg_2Si , які знаходилися в контакті з оточуючою матрицею сплаву (швидкість розгортки потенціалу 1 мВ/с, 0,1 М розчин NaCl, діаметр поверхні контакту 40 мкм). Обидва сплави знаходилися у стані ТЗ — після антикорозійної термообробки: 1 — сплав № 1; 2 — сплав № 2; 2В — сплав № 2 + 0,26% (мас.). Потенціал наведено відносно хлоросрібного електроду порівняння

Таблиця 1. Характеристичні величини, отримані на основі поляризаційних кривих, знятих на часточках Mg_2Si

Номер сплаву	$E_{ст}$, мВ	$E_{пик}$, мВ	$E_{пу}$, мВ	i при $-0,9$ В, 10^{-6} А/см ²	$i_{пас}$ при $-0,5$ В, 10^{-6} А/см ²
1	-940 ± 83	-612 ± 81	-419 ± 8	$0,98 \pm 0,232$	$5,98 \pm 2,67$
2	-1038 ± 18	-638 ± 37	-210 ± 13	$7,98 \pm 1,00$	$10,4 \pm 0,72$
2+0,25% (мас.)Sc	-1205 ± 33	-668 ± 28	-263 ± 14	$12,29 \pm 2,42$	$1,84 \pm 0,23$

Примітка. $E_{ст}$ — стаціонарний потенціал; $E_{пик}$ — потенціал піку струму; $E_{пу}$ — потенціал пітінгоутворення; $i_{пас}$ — густина струму пасивації.

ня чітко вираженої шпарини між матрицею сплаву і фазою Mg_2Si . Слід взяти до уваги той факт, що при поліруванні на полірувальному крузі з матеріалу випадають зерна фази Mg_2Si , і тому вони більше не присутні в дослідженнях [2].

Дослідження методом EDX¹ для часточок Mg_2Si після зняття поляризаційної кривої показали, що до складу цих часточок магній практично не входить. На користь цього свідчить вміст досить великої кількості кисню і, до того ж, зареєстровано досить високий рівень сигналу від силіцію.¹

У нашому випадку це вказує на те, що магній селективно розчиняється з фази Mg_2Si , що вже спостерігалось і для S-фази (Al_2CuMg) [6]. У цитованій роботі при обговоренні результатів ходу стаціонарного потенціалу також виходили з явища вибіркової корозії магнію. Якщо б протікала саме вона, то електрохімічна поведінка матриці повинна була б

¹EDX не є придатним для кількісного аналізу стехіометричного складу дисперсійних часток малого розміру через те, що електронний промінь захоплює зразу великий об'єм матеріалу, але на основі EDX-вимірів можна отримати цінні вказівки про наявність тих чи інших елементів в матеріалі.

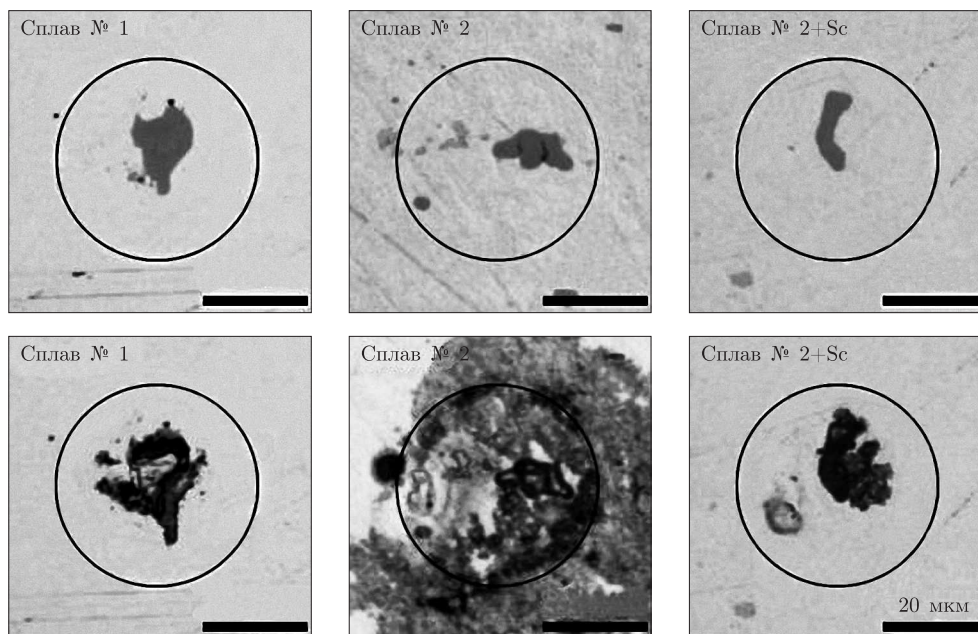
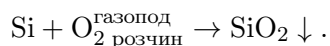
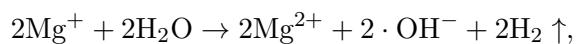


Рис. 2. Морфологія поверхні сплавів до та після корозійного руйнування. В нижньому ряду наведено мікрофотографії сплавів, що зазнали поляризації до потенціалу пробиття (відповідні криві див. на рис. 1)

мати вигляд, подібний рис. 1, а пік розчинення магнію при потенціалі -650 мВ мав би зникнути. Для підтвердження цього фази Mg_2Si було приведено в контакт з електролітом протягом 1 год в умовах стаціонарного потенціалу [6]. Проведене потім потенціодинамічне вимірювання (рис. 3) не виявляє піку струму при потенціалі -650 мВ, і при цьому можна спостерігати поведінку, подібну до поведінки матриці. Дещо більш раннє пробиття можна пояснити утворенням шпарини.

У присутності ж зерен фази Mg_2Si пік струму розчинення має місце при надто від'ємних потенціалах (рис. 4), при яких на чистій матриці слід очікувати катодний струм.

З огляду на те, що потенціостатичні досліді проводилися без попередньої витримки при стаціонарному потенціалі, величина частки, що розчинялася, має визначатися на основі заряду, розрахованого згідно з згаданим піком струму. З урахуванням піку струму розчинення магнію слід припустити такі основоположні реакції розчинення Mg_2Si , взявши до уваги те, що при густині струму 10^{-2} А/см² на сплавах системи $\alpha-Al-Mg_2Si$ стає візуально помітним виділення водню:



У випадку молекули Mg_2Si з трьома атомами переноситься два електрони.

Усі розміри часток, розрахованих при цьому припущенні, мали відповідний порядок величини. Розміри, обчислені згідно з цим методом, добре узгоджуються з вимірними величинами. Однак оцінка глибини частки завжди є проблематичною: саме з її визначенням пов'язана найбільша похибка.

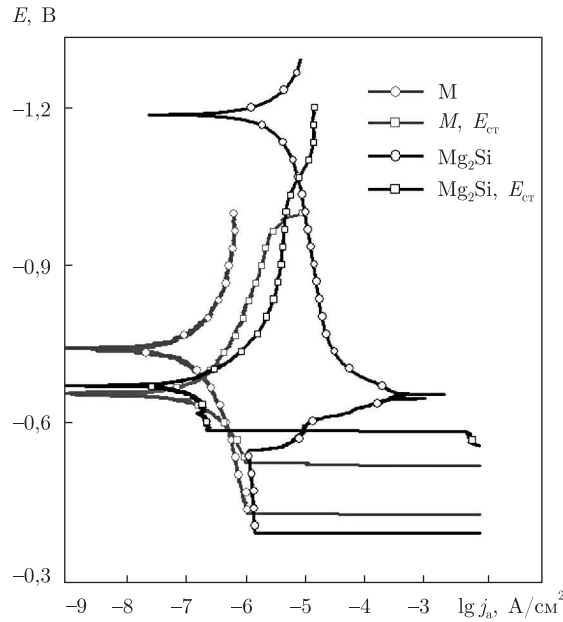


Рис. 3. Поляризаційні криві, зняті в 0,1 М розчині NaCl на фазі Mg_2Si та для системи фаза Mg_2Si — матриця сплаву 2 + 0,26% (мас.). Діаметр площі поверхні контакту — 40 мкм. Потенціал наведено відносно хлоросрібного електроду порівняння. М — матриця сплаву; E_{ct} — попередня витримка твердої фази в контакті з електролітом протягом 1 год при стаціонарному потенціалі

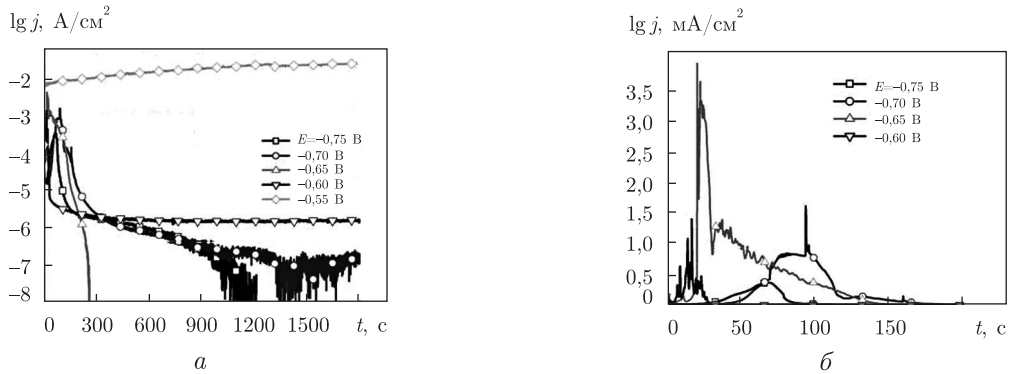


Рис. 4. Хроноамперометричні криві, зняті на фазі Mg_2Si сплаву 2 при різних потенціалах в 0,1 М розчині NaCl. Діаметр площі поверхні контакту — 40 мкм

Автори роботи [2] виходять з того, що порожнина, яка виникає завдяки переходу компонентів фази Mg_2Si у розчин, поводить себе як зародок пітінгу. Отримані ж у цій роботі результати свідчать на користь того, що мікроспарина між зерном збідненої на магній фази Mg_2Si і оточуючою це зерно матрицею сплаву є місцем виникнення корозійного руйнування. Однак для макроскопічної поведінки досліджених сплавів системи легування Al–Zn–Mg–Cu це має скоріше підпорядковане значення, оскільки корозія починається здебільшого на більш благородних виділеннях.

Позитивна дія скандію на пасиваційні властивості матриці сплаву № 2 виявляється й при дослідженні процесу розчинення Mg_2Si . Хоча тут анодній ділянці поляризаційної кривої притаманний досить великий струм, він, однак, як вже обговорювалося вище, пояснюється

переходом у розчин магнію і частковим окисненням силіцію. Коли цей процес завершується (при потенціалі близько -450 мВ), величина струму знижується до рівня струму пасивації чистої матриці. Потім, після короткої витримки в області пасивації, настає пробиття лише при потенціалі приблизно -300 мВ.

1. *Birbilis N., Buchheit R. G.* Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys // J. Electrochem. Soc. – 2005. – **152**. – P. B140-B151.
2. *Andreatta F., Terry H., de Wit J. H. W.* Effect of solution heat treatment on galvanic coupling between intermetallics and matrix in AA7075-T6 // Corros. Sci. – 2003. – **45**. – P. 1733–1746.
3. *Mattsson E., Gullman L.-O., Knutsson L. et al.* Mechanism of Exfoliation (Layer Corrosion) of Al – 5%Zn – 1%Mg // British Corrosion J. – 1971. – **6**. – P. 73–83.
4. *Мондольфо Л. Ф.* Структура и свойства алюминиевых сплавов. – Москва: Наука, 1979. – 640 с.
5. *Richter J., Kaesche H.* Untersuchungen über den Einfluß der Mikrostruktur auf die interkristalline und Kornflächenkorrosion von reinen Aluminium–Zink–Magnesium–Legierungen in 1M Natriumchloridlösung // Werkstoffe und Korrosion. – 1981. – **32**. – P. 174–182.
6. *Yoon Y., Buchheit R. G.* Dissolution Behavior of Al₂CuMg (S-Phase) in Chloride and Chromate Conversion Coating Solutions // J. Electrochem. Soc. – 2006. – **153**. – P. B151-B155.

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

Надійшло до редакції 08.04.2011

M. O. Krasovsky, V. O. Lavrenko

Electrochemical corrosion of the α -Al matrix and Mg₂Si phase of new deformable aluminum alloys of the Al–Zn–Mg–Cu system in a 0.1 M solution of NaCl

With the aid of the polarization curve method using a microcapillar, optical microscopy of the sample surface before and after the anodic polarization, and EDX, the peculiarities of electrochemical corrosion of aluminum alloys of the Al–Zn–Mg–Cu system in a 0.1 M NaCl solution are studied. It is established that the process mechanism corresponds at first to solving the Mg₂Si phase in the electrolyte and then to the corrosion attack of the matrix with the pitting. It has been shown that, at the selective dissolution of magnesium from the Mg₂Si phase, a definite amount of SiO₂ oxide has been formed.