

УДК 669.715:621.78

Исследование влияния режимов изотермической закалки на коррозионные свойства термически упрочненных алюминиевых сплавов

Пучков Ю. А.^{1,*}, Фам Х. Ф.¹

[*Putchkov_bmstu@mail.ru](mailto:Putchkov_bmstu@mail.ru)

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Методами потенциодинамического анализа и математического моделирования исследовано изменение плотности коррозионного тока и массового показателя коррозии в водном растворе NaCl термически упрочненного (закаленного и искусственно состаренного) деформируемого алюминиевого сплава В1341 в зависимости от длительности выдержки при изотермической закалке. Показано, что эта зависимость имеет немонотонный экстремальный характер и определяется не только длительностью выдержки при изотермической закалке, но и характеристиками процесса вторичной кристаллизации при распаде пересыщенного твердого раствора и кинетики электрохимической коррозии.

Ключевые слова: термически упрочняемые деформируемые алюминиевые сплавы, изотермическая закалка, распад пересыщенного твердого раствора, моделирование кинетики электрохимической коррозии

Введение

Деформируемые сплавы системы Al-Mg-Si широко применяются в автомобильной, авиационной промышленности и строительстве. Для этих сплавов характерна высокая пластичность и удельная прочность. Их склонность к питтинговой и межкристаллитной коррозии связана не только с наличием катодно- активных включений дисперсоида, но и с образованием во время замедленного охлаждения при закалке зоны свободной от выделений и сравнительно крупных интерметаллидных выделений на границах зерен [1,2]. Теория закалочного фактора, позволяет установить математическую связь между характеристиками термически упрочненного сплава и величиной закалочного фактора, а также прогнозировать свойства изделий, однако для этого необходимо использовать диаграммы достижения свойств, получаемые с использованием изотермической закалки [3-5].

Целью данной работы является исследование и моделирование влияния продолжительности выдержки при изотермической закалке на коррозионную стойкость термически упрочненного сплава В1341.

Материалы и методика проведения исследования

Исследования выполнены на образцах из сплава В1341, изготовленных из листа толщиной 2,5мм. Химический состав образцов определен на атомно-эмиссионном спектрометре с лазерным возбуждением «ЛАЭС» (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав образца из В1341

Сплав	Содержание элементов, % (масс.)								
	Mg	Si	Cu	Mn	Cr	Ca	Zn	Fe	Ti
В1341	0,636	0,814	0,301	0,259	0,16	-	0,06	0,19	0,07
По ТУ 1 804 428 2005[6]	0,450- 0,900	0,500- 1,200	0,100- 0,500	0,150- 0,350	<0,25	<0,10	<0,20	<0,5	<0,15

При изотермической закалке образцы помещали в соляную печь с температурой 530 °С и выдерживали в течение 10 минут, после этого образцы быстро (за 1 - 2 с) переносили в соляную ванну второй печи. Соляной расплав состоял из 55% NaNO₃ и 45% NaNO₂. Температуру во второй соляной ванне поддерживали равной одной из температур: 250, 300, 350, 400 °С, а продолжительность выдержки выбирали равной 5, 20, 80, 320, 1280 с. После выдержки образцы немедленно охлаждали в воде. После изотермической закалки все образцы подвергали старению в воздушной атмосфере при 170°С, в течение 14 ч.

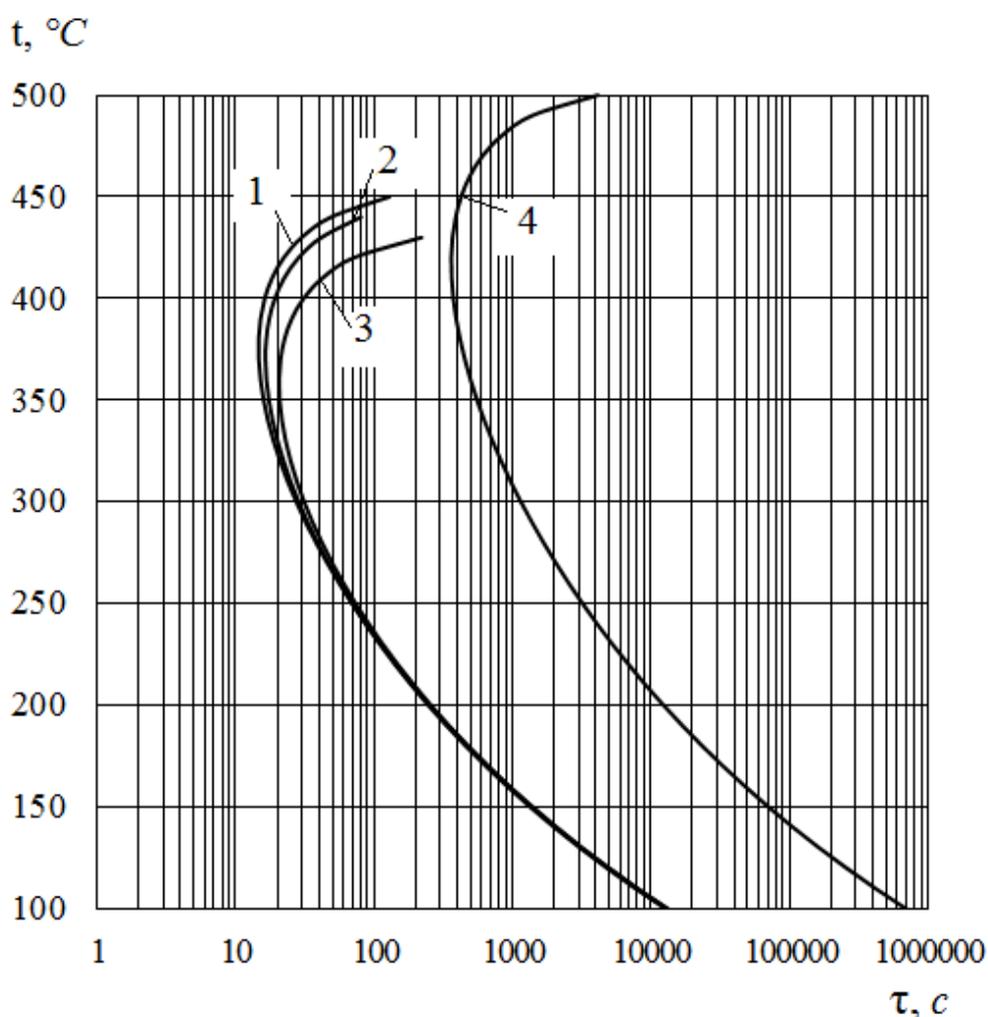
Исследования структуры и элементного состава проводили на энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments INCA Energy и сканирующем микроскопе TESCAN VEGA 2 LMN.

Для проведения потенциодинамических коррозионных испытаний использована электрохимическая ячейка с хлорсеребряным электродом сравнения и вспомогательным электродом. Исследования выполнены в 0,04 % водном растворе NaCl. После формирования на поверхности образца стабильного потенциала (потенциала свободной коррозии), используя потенциостат IPC Pro MF снимали анодную и катодную поляризационные кривые. Скорость развертки потенциала при снятии анодной и катодной поляризационных кривых составляла 1 мВ/с. Значения потенциалов пересчитаны по отношению к нормальному водородному электроду по соотношению $E_{н.в.э} = E_{х.с.э} + 0,222$ В. Для определения плотности коррозионного тока использовали метод поляризационного сопротивления и статистическую обработку результатов для 30 точек поляризационной диаграммы, отличающихся от 10 до 30 мВ от потенциала коррозии. Аналитическое описание зависимости плотности коррозионного тока от продолжительности выдержки при изотермической закалке выполнено с применением полученной математической

зависимости и метода подгонки, входящего в комплект программного комплекса Matlab.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

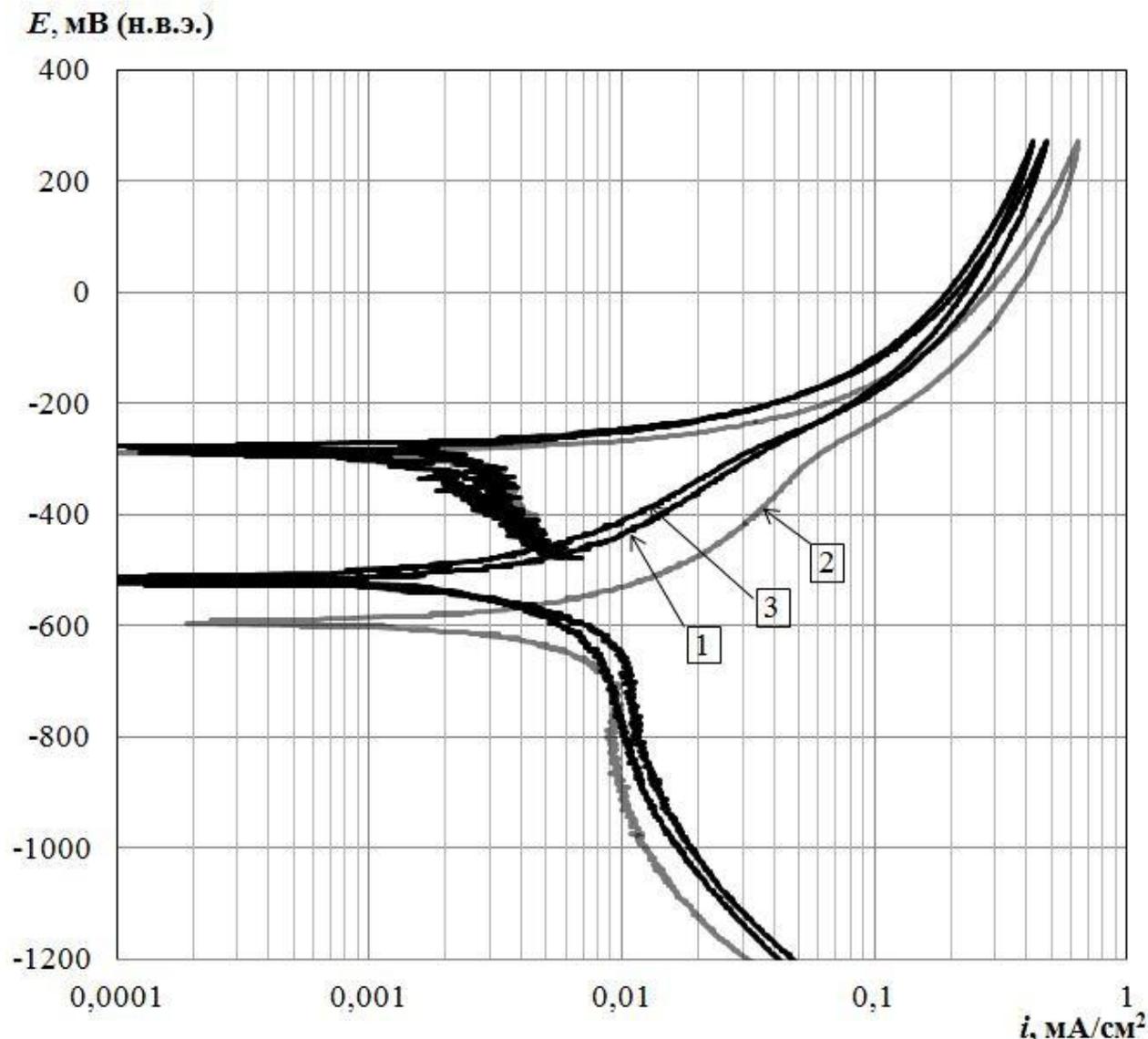
В процессе непрерывного распада твердого раствора во время выдержки при изотермической закалке концентрация легирующего элемента в твердом растворе снижается, а объемная доля и размеры выделений увеличиваются. Расчет показал, что при увеличении продолжительности выдержки во время изотермической закалки последовательно образуется целый ряд выделений, содержащих кремний и магний (Рис. 1), причем в интервале от 200 до 350 °С увеличение доли выделений B , β' и β'' происходит практически за одно и тоже время и их влияние на коррозионную стойкость невозможно разделить.



1 - B , 2 - β' - фаза, 3 - β'' - фаза; 4 - β -фаза (Mg_2Si),

Рис. 1. Диаграмма изотермического распада твердого раствора сплава В1341.

Металлографический анализ показал, что в окончательно термообработанном сплаве присутствуют включения интерметаллидной фазы - дисперсоида $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$ (размером до 5 мкм), а также многочисленные мелкодисперсные упрочняющие включения (с размером до 0,1 мкм), имеющие вытянутую форму. Кроме этого на границах зерен присутствуют, окруженные зоной свободной от выделений, сравнительно крупные включения β' или β'' - фазы, образующиеся при изотермической выдержке во время закалки и оказывающие существенное влияние на скорость коррозии.



Продолжительность изотермической выдержки при 350 °С: 1 - 5 с; 2 - 20 с; 3 - 320 с.

Рис. 2. Поляризационные диаграммы термообработанных образцов из сплава В1341 в водном растворе, содержащем 0,04 % NaCl.

На Рис. 2 приведены поляризационные диаграммы термообработанных образцов из сплава В1341 при различной продолжительности изотермической выдержки. На

начальном этапе анодной поляризации (с минус 520 мВ) все три образца ведут одинаково, однако при достижении потенциала минус 280 наблюдается более интенсивно увеличение плотности тока растворения образца, полученного при изотермической выдержке 20 с. Анодная поляризационная ветвь диаграммы этого образца находится ниже соответствующих ветвей образцов, полученных при выдержках продолжительностью 5 и 320 с. Второй особенностью диаграмм является то, что анодные ветви пересекают катодные ветви выше вертикальных участков катодных ветвей, т.е. в области активационного контроля катодной реакцией.

На Рис. 3 приведены схематические зависимости $E - \lg i$ для выделений и матричной фазы сплава В1341. При продолжительности выдержки 20 с, анодная ветвь (i_a^β) смещается вниз по отношению к i_a^α и пересечение с катодной ветвью i_k^{Ox} наблюдается при большей величине коррозионного тока $i_{кор}^\beta$. При меньших и больших продолжительностях (5, 80, 320, 1280 с) анодная ветвь i_a^β поднимается вверх и приближается к i_a^α . Зависимость коррозионного тока, определенного в результате обработки поляризационных диаграмм методом поляризационного сопротивления, приведена на Рис. 3. Ниже приведены результаты моделирования процесса коррозии, объясняющие экстремальный характер зависимости плотности тока коррозии от продолжительности изотермической выдержки.

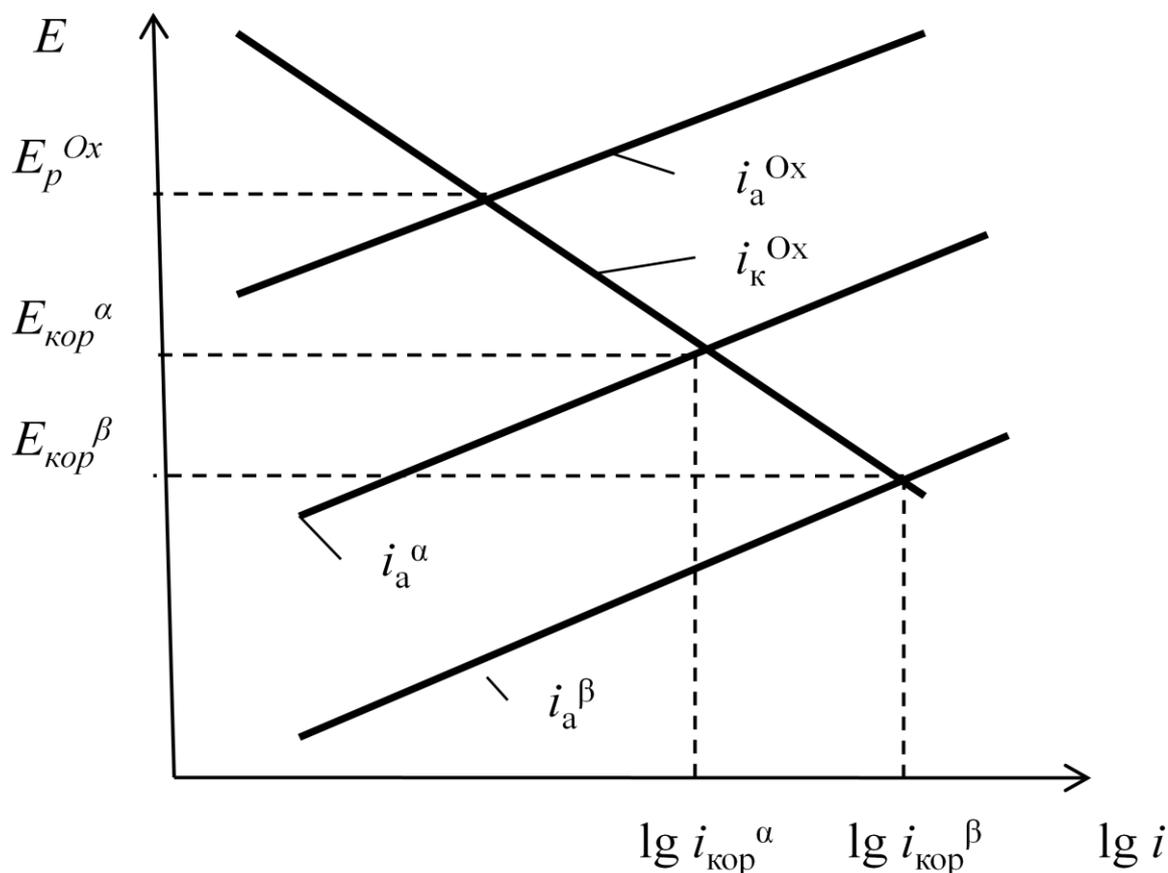


Рис. 3. Схематические зависимости $E - \lg i$ для выделений и матричной фазы сплава В1341.

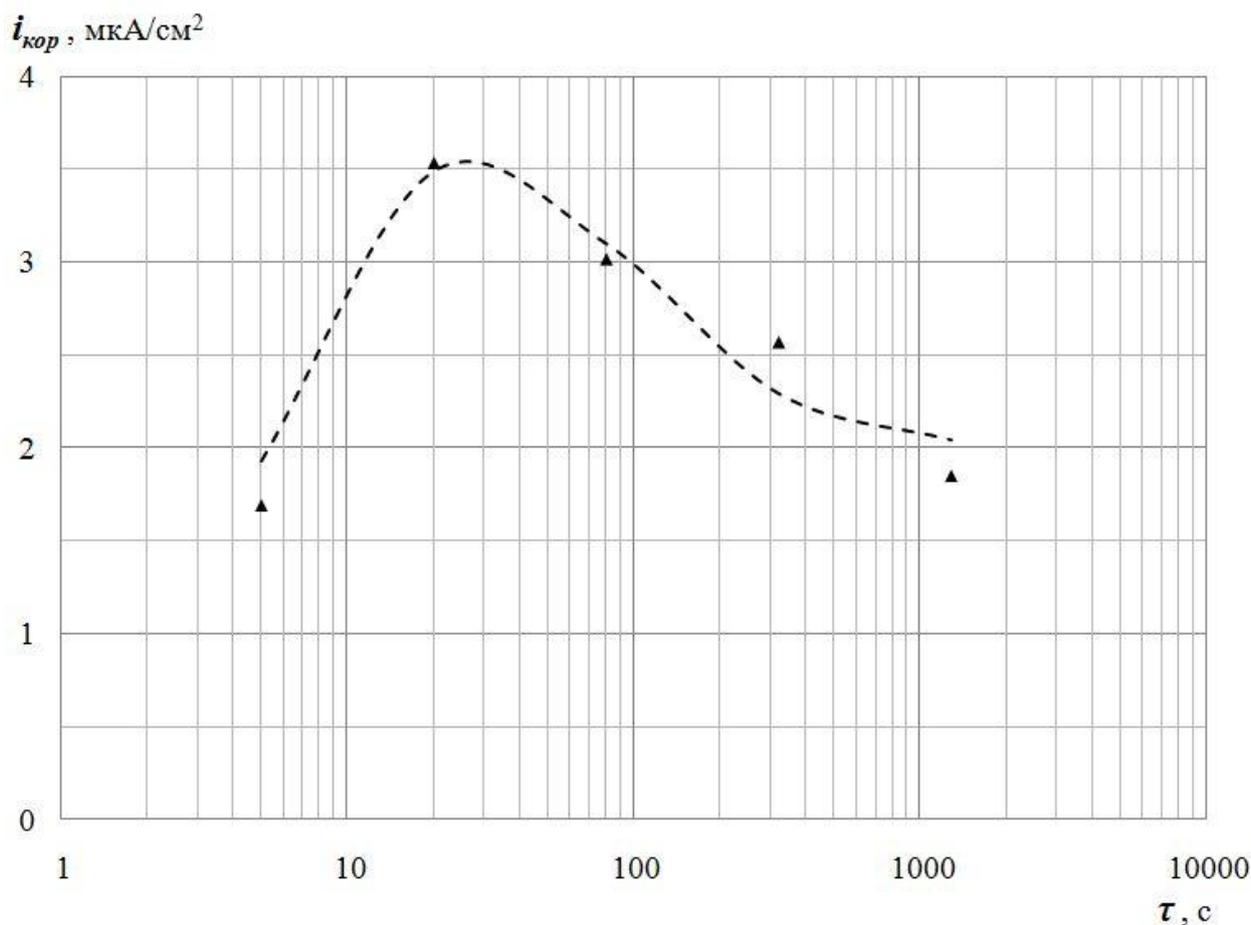


Рис. 4. Влияние продолжительности изотермической выдержки при 350°C на плотность коррозионного тока сплава В1341 в 0,04 % NaCl.

Моделирование распада пересыщенного твердого раствора при изотермической выдержке

Образование включения (B , β' , β'' , β – фазы) сопровождается появлением новой поверхности раздела фаз: твердый раствор α – B (β' , β'' , β). Поэтому для того, чтобы зародыш мог расти, необходимо, чтобы снижение энергии той массы вещества, из которой он сформировался, превышало энергию, затрачиваемую на образование поверхности раздела.

Обозначая молярную энергию α и B (β' , β'' , β) фаз как G_α и G_β , а поверхность образовавшейся новой фазы как S , запишем условия появления новой фазы:

$$\Delta G = \frac{V\rho}{M_r} (G_\beta - G_\alpha) + S\sigma_{\beta-\alpha},$$

где V – объем одного моля вещества, м³/моль; ρ – плотность вещества, кг/м³; M_r – молярная масса, г/моль; $\sigma_{\beta-\alpha}$ – поверхностная энергия, Дж/м².

Принять, что зародыш имеет сферическую форму, получим:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M_r} (G_\beta - G_\alpha) + 4\pi r^2 \sigma_{\beta-\alpha}$$

Тогда изменение электродного потенциала включения B (β' , β'' , β) составит:

$$\Delta E = \frac{\Delta G}{nF} = - \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M_r} (G_{\beta} - G_{\alpha}) + 4\pi r^2 \sigma_{\beta-\alpha} \right) / (nF), \quad (1)$$

где n – степень окисления растворяющегося металла, а F – постоянная Фарадея.

На начальном этапе коррозии сплава, обогащенные магнием включения B (β' , β'' , β) являются анодами, а матричный твердый раствор α – катодом. На матричной фазе α протекает катодная реакция (Рис. 3), а на включениях, -анодная реакция, приводящая к их растворению со скоростью, которая в единицах плотности электрического тока равна плотности тока коррозии $i_{кор}$. Коррозия алюминиевых сплавов в данных условиях протекает при катодном контроле, т.е. ее скорость определяется скоростью катодной реакции. Поэтому величина плотности коррозионного тока на поверхности включения $i_{кор}^{вкл}$ при потенциале включения E_n^M составляет:

$$i_{кор}^{вкл}(E_n^M) = i_{кор}^{вкл}(E_{кор}) \exp \left(2,3 \frac{\Delta E}{b} \right), \quad (2)$$

где b - Тафелев наклон.

Подставляя в уравнение (2) ΔE из уравнения (1), получим:

$$i_{кор}^{вкл}(E_n^M) = i_{кор}^{вкл}(E_{кор}) \exp \left(-2,3 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M_r} (G_{\beta} - G_{\alpha}) + 4\pi r^2 \sigma_{\beta-\alpha} \right) / (bnF) \right),$$

Коррозионный ток на поверхности сплава складывается из множества токов гальванических пар, образованных матричным твердым раствором и включениями. Его величина пропорциональна количеству включений на поверхности сплава или доле выделившейся фазы на поверхности сплава α_S .

Кинетика изменения объемной доли выделившейся фазы α_V при изотермических условиях описывается уравнением Колмогорова [7]:

$$\alpha_V = 1 - \exp(-k_1 \tau^n),$$

где α_V – объемная доля выделившейся фазы; k_1 - коэффициент, зависящий от температуры, $1/c$; τ - продолжительность выдержки при данной температуре, c ; n – показатель экспоненты, равный 2,5 в случае, если рост включения происходит параллельно с образованием новых зародышей [7].

Поверхностная доля выделившейся фазы:

$$\alpha_S = k_2 \alpha_V^{2/3} = k_2 \left(1 - \exp(-k_1 \tau^{2,5}) \right)^{2/3},$$

Тогда плотность коррозионного тока на поверхности сплава равна:

$$i_{кор}^{вкл}(E_n^M) = k_2 i_{кор}^{вкл}(E_{кор}) \left(1 - \exp(-k_1 \tau^{2,5}) \right)^{2/3} \cdot \exp \left(-2,3 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M_r} (G_{\beta} - G_{\alpha}) + 4\pi r^2 \sigma_{\beta-\alpha} \right) / (bnF) \right), \quad (3)$$

Радиус r выделений сферической формы с увеличением продолжительности выдержки τ при изотермической закалке изменяется в соответствии с уравнением Лифшица-Слезова-Вагнера[8]:

$$r^3 = B\tau,$$

где B – коэффициент пропорциональности.

Подставляя (4) в (3) получаем:

$$i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_n^M) = k_2 i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_{\text{кор}}) \left(1 - \exp(-k_1 \tau^{2,5})\right)^{2/3} \cdot \exp\left(-2,3 \left(\frac{4}{3} \pi (B\tau)^3 \frac{\rho}{M_T} (G_\beta - G_\alpha) + 4\pi (B\tau)^2 \sigma_{\beta-\alpha}\right) / (bnF)\right),$$

Полагая, что $G_\beta - G_\alpha$ и $\sigma_{\beta-\alpha}$ и $i_{\text{кор}}(E_{\text{кор}})$ не зависят от продолжительности выдержки, получим:

$$i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_n^M) = k_3 \left(1 - \exp(-k_1 \tau^{2,5})\right)^{2/3} \exp(-k_4 \tau - k_5 \tau^{2/3}), \quad (5)$$

Уравнение (5) с успехом было использовано для аппроксимации экспериментальных данных (см. Рис. 2). На рис. 4 приведены экспериментальные и расчетные значения плотности тока коррозии.

Выводы

1. Показано, что в водном растворе NaCl зависимость массового показателя коррозии от длительности выдержки при изотермической закалке впоследствии состаренного деформируемого алюминиевого сплава В1341 имеет немонотонный экстремальный характер.
2. Моделированием показано, что эта зависимость для термически обработанных алюминиевых сплавов, определяется не только длительностью выдержки при изотермической закалке, но и характеристиками процесса вторичной кристаллизации и кинетики процессов электрохимической коррозии

Список литературы

1. Larsen M.H., Walmsley J.C., Lunder O., Mathiesenb R.H., Nisancioglu K. Intergranular corrosion of copper - containing AA6xxx AlMgSi aluminum alloys // Journal of the Electrochemical Society. 2008. Vol. 155, iss. 11. P. C550-C556. DOI: [10.1149/1.2976774](https://doi.org/10.1149/1.2976774)
2. Колобнев Н.И., Бер Л.Б., Хохлатова Л.Б. Структура, свойства и применение сплавов системы Al-Mg-Si-(Cu) // Металловедение и термическая обработка металлов. 2011. № 9. С. 40-45.
3. Пучков Ю.А., Фам Хонг Фу. Построение диаграмм достижения свойств термически упрочняемых алюминиевых сплавов методом торцевой закалки // Заготовительные производства в машиностроении. 2015. № 3. С. 33-38.
4. Пучков Ю.А., Ван Яньлун, Березина С.Л., Прудис С.А., Шмелева В.С., Ампилогов А.Ю. Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и свойства сплава В91ТЗ системы Al-Zn-Mg-Cu // Технология металлов. 2010. № 8. С. 15-21.

5. Пучков Ю.А., Ван Яньлун, Герасимов С.А., Мухин Г.Г., Щербаков С.П., Ларкин В.А. Прогнозирование свойств деталей из сплава В91Т3 системы Al-Zn-Mg-Cu // Заготовительные производства в машиностроении. 2010. № 8. С. 37-42.
6. Овчинников В.В., Грушко О.Е. Высокотехнологичный свариваемый алюминиевый сплав В1341 системы Al-Mg-Si // Машиностроение и инженерное образование. 2005. № 3. С. 2-11.
7. Rometsch P.A., Starink M.J., Gregson P.J. Improvements in quench factor modeling // Materials Science and Engineering. 2003. Vol. 339, iss. 1-2. P. 255-264. DOI: [10.1016/S0921-5093\(02\)00110-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00110-7)
8. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solution // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1961. Vol. 19, iss. 1-2. P. 35 -50. DOI: [10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)

Influence of Isothermal Quench Schedules on Corrosion Rate in Heat Treatable Al-Si-Mg Alloys

Yu.A. Puchkov^{1,*}, H.Ph. Pham¹

*Puchkov_bmstu@mail.ru

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Keywords: heat treatable wrought aluminium alloys, isothermal quenching, decomposition of oversaturated solid solution, simulation of electrochemical corrosion

Wrought Al-Mg-Si alloys are widely used in machine building and construction. Their tendency to pitting and intergranular corrosion is because of the fact that in the course of slow cooling under solutionizing temperature the precipitate free zones and comparatively large intermetallic precipitates appear at the grain boundaries. The quench factor **analysis** allows us to establish a mathematical relationship between the characteristics of thermally hardened alloy and the quenching factor as well as to predict the alloy properties, but for this purpose, TTP diagrams must be built up using isothermal quenching to calculate the quench factor.

The aim of this work is to study and simulate the effect of soaking of the isothermal quenching on corrosion resistance of the thermally hardened V1341 alloy.

Change of corrosion current density and mass loss of isothermally quenched and artificially aged wrought Al-Si-Mg-Cu alloy were determined for isothermal soaking steps of different duration. It is shown that the dependence of corrosion current density on the isothermal soaking step duration is of extreme character and is determined not only by the isothermal soaking step duration and its temperature, but also by features of a secondary crystallization process in breakdown of supersaturated solid solution and kinetics of electrochemical corrosion.

References

1. Larsen M.H., Walmsley J.C., Lunder O., Mathiesen R.H., Nisancioglu K. Intergranular corrosion of copper - containing AA6xxx AlMgSi aluminum alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, vol. 155, iss. 11, pp. C550-C556. DOI: [10.1149/1.2976774](https://doi.org/10.1149/1.2976774)
2. Kolobnev N.I., Ber L.B., Khokhlatova L.B., Ryabov D.K. Structure, properties and application of alloys of the Al - Mg - Si - (Cu) system. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2011, no. 9, pp. 40-45. (English version of journal: *Metal Science and Heat Treatment*, 2012, vol. 53, iss. 9, pp. 440-444. DOI: [10.1007/s11041-012-9412-8](https://doi.org/10.1007/s11041-012-9412-8)).

3. Puchkov Yu.A., Pham Hong Phu. Development of heat treatable aluminium alloys TTP diagrams using Jominy end quench test. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii = Blanking Productions in Mechanical Engineering*, 2015, no. 3, pp. 33-38. (in Russian).
4. Puchkov Yu.A., Van Yan' Lun, Berezina S.L., Prudius S.A., Shmeleva V.S., Ampilogov A.Yu. Influence of cooling rate during quenching on structure and properties of V91T3 alloy of Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Tekhnologiya Metallov = Technology of Metals*, 2010, no. 8, pp. 15-21. (in Russian).
5. Puchkov Yu.A., Wang YanLong , Gerasimov S.A., Mukhin G.G., Shcherbakov S.P., Larkin V.A. Predicting of properties of details made from alloy V91T3 of Al-Zn-Mg-Cu system. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii = Blanking Productions in Mechanical Engineering*, 2010, no. 8, pp. 37-42. (in Russian).
6. Ovchinnikov V.V., Grushko O.E. High-tech welded aluminum alloy V1341 of the Al-Mg-Si system. *Mashinostroenie i inzhenernoe obrazovanie = Mechanical Engineering and Engineering Education*, 2005, no. 3, pp. 2-11. (in Russian).
7. Rometsch P.A., Starink M.J., Gregson P.J. Improvements in quench factor modeling. *Materials Science and Engineering*, 2003, vol. 339, iss. 1-2, pp. 255-264. DOI: [10.1016/S0921-5093\(02\)00110-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00110-7)
8. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solution. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1961, vol. 19, iss. 1-2, pp. 35 -50. DOI: [10.1016/0022-3697\(61\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(61)90054-3)