

УДК 620.193:669.715

Т.Г. Павловская<sup>1</sup>, Е.А. Дешева<sup>2</sup>, С.Н. Зайцев<sup>3</sup>,  
И.А. Козлов<sup>1</sup>, И.А. Волков<sup>1</sup>, К.Е. Захаров<sup>1</sup>

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ, ИМИТИРУЮЩИХ ФАКТОРЫ КОСМИЧЕСКОГО ПОЛЕТА

DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-3-11-11

*Изучена коррозионная стойкость алюминиевых сплавов в условиях суммарного действия абиотических и биотических факторов космического полета.*

*Проведена оценка коррозионных поражений поверхности алюминиевых сплавов в результате коррозионных процессов при воздействии факторов космического полета.*

*Определены физико-механические свойства алюминиевых сплавов после воздействия сред, содержащих продукты жизнедеятельности организмов-биодеструкторов.*

**Ключевые слова:** факторы космического полета, биокоррозия, коррозионная стойкость, алюминиевые сплавы, грибы.

*The corrosion resistance of aluminum alloys in a summary action of abiotic and biotic factors of space flight is studied.*

*The evaluation of internal changes of aluminum alloys after the corrosion process under the influence of space flight is conducted.*

*Physical and mechanical properties of aluminum alloys after exposure to fluids containing waste products of organisms biodestructors are defined.*

**Keywords:** factors of spaceflight, biocorrosion, corrosion resistance, aluminum alloys, fungus.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation] E-mail: admin@viam.ru

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Государственный научный центр Российской Федерации – Институт медико-биологических проблем РАН Российской академии наук [The Russian Federation State Research Center – Institute of Biomedical Problems of the Russian Academy of Sciences] E-mail: info@imbp.ru

<sup>3</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Государственный космический научно-производственный центр имени М.В. Хруничева» (ФГУП «ГКНПЦ имени М.В. Хруничева») [Khrunichev State Research and Production Space Center] E-mail: proton@khrunichev.com

### Введение

Условия эксплуатации авиационной и космической техники определяют крайне жесткие требования к материалам, от качества которых в существенной мере зависит надежность и конкурентоспособность космических аппаратов [1].

Необходимым условием для длительной эксплуатации изделий из металлов является их коррозионная стойкость при воздействии различных факторов окружающей среды, в том числе микроорганизмов. Проблемы биоповреждений материалов и изделий существуют давно и в настоящее время не теряют своей актуальности [2, 3]. Практически все материалы в той или иной степени подвержены воздействию микроорганизмов [4]. Биокоррозия металлов является составной частью проблемы биоповреждений. Она возникает в результате того, что многие бактерии и мицелиальные грибы в процессе метаболизма образуют аммиак, сероводород, а также различные органические кислоты, часть из которых характеризуется высокой коррозионной активностью [5, 6].

Среди всех микроорганизмов наибольшую опасность представляют плесневые грибы [3]. Доминирующая роль грибов среди микроорганизмов-биодеструкторов, в том числе и в космических пилотируемых объектах, обусловлена их метаболическими особенностями, которые заключаются в очень богатом ферментативном аппарате, а также в образовании органических кислот. С их помощью они осуществляют разнообразные химические превращения сложных субстратов полимерных материалов, которые недоступны другим микроорганизмам. Опасность для многих материалов, в том числе для металлов, представляют и другие продукты метаболизма грибов, особенно органические кислоты, вызывающие коррозию алюминиевых сплавов.

В связи с вышесказанным, для оценки надежности эксплуатации металлических конструкций, проводятся исследования коррозии металлов, вызванной микроорганизмами, и разработаны методики по их микробиологической стойкости в натуральных условиях [7].

К настоящему времени имеются данные, свидетельствующие о повреждениях конструкционных материалов космических аппаратов под воздействием микроорганизмов, прежде всего, микроскопических грибов.

Основными материалами, из которых изготовлен модуль космической станции, являются относительно легкие и коррозионностойкие алюминиевые сплавы [8]. Изучение их коррозионной стойкости в условиях суммарного действия абиотических и биотических факторов космического полета необходимо как для прогнозирования длительности эксплуатации космического аппарата, так и для разработки единого подхода к обеспечению комплексной долговременной защиты космических аппаратов от коррозии, старения и биоповреждений на стадии производства и эксплуатации.

На поверхности алюминиевых сплавов в процессе эксплуатации космического аппарата из атмосферной влаги образуется конденсат, в котором развиваются организмы-биодеструкторы, выделяющие в процессе жизнедеятельности химические соединения, способствующие возникновению коррозионных поражений [9]. Кроме того, алюминиевые сплавы, используемые в конструкции модуля, подвергаются воздействию ионизирующей радиации заряженных частиц. Сочетание этих факторов может создавать непредсказуемые синергические эффекты, в связи с чем для изучения коррозионной стойкости поверхности алюминиевых сплавов потребовались специальных исследований.

### Материалы и методы

В качестве объекта исследований выбраны алюминиевые сплавы, характеризующиеся разной коррозионной стойкостью: коррозионностойкие марок АМг6, Д16-АТ и обладающий пониженной коррозионной стойкостью сплав марки АК6. Для этих сплавов характерна локальная коррозия, которая возникает избирательно по границам зерен, интерметаллическим фазам, напряженным и деформированным участкам поверхности и др. [10]. На практике чаще других встречается питтинговая коррозия, обусловленная наличием в среде агрессивных ионов. Она возникает в результате нарушения пассивного состояния на локальных участках поверхности при наличии влажной среды. Алюминиевые сплавы с точки зрения кинетики коррозионных процессов являются короткозамкнутой системой многоэлектродных элементов [11]. Поверхность корродирующего металла состоит из участков с различным значением потенциалов. Участки поверхности, достигшие потенциала пробоя, имеют повышенную адсорбционную активность и электропроводимость. На этих участках адсорбируются активные ионы, при этом вытесняется кислород и образуется комплекс металл-анион, переходящий в раствор. Возникают узкие каналы с повышенной ионной проводимостью, и образуются

питтинги. Значительное изменение концентрации и pH среды в их основании препятствует восстановлению разрушенной естественной оксидной пленки [12].

Одной из форм развития и возможного частичного зарождения питтинговой коррозии является межкристаллитная коррозия, связанная со структурной неоднородностью металла [13]. На практике наиболее распространены случаи питтинговой коррозии, обусловленной воздействием ионов хлора, однако питтинги возникают и в других средах, не содержащих ионов хлора, например – в органических веществах: цитратах, уксусной и щавелевой кислотах, при воздействии сульфат-ионов, сернистых соединений, аммония, нитратов и др. Для изучения и оценки коррозионной стойкости алюминиевых сплавов обычно проводят ускоренные лабораторные испытания, используя стандартные методики [14, 15], и длительные – в натуральных условиях.

Для исследований коррозионной стойкости алюминиевых сплавов при их эксплуатации в условиях космической станции выбрана специальная методика. Использован экспериментальный стенд, включающий две камеры, в которых создавались условия, моделирующие обитаемую гермокабину орбитального космического корабля. Различным в камерах является температурный режим: в первой камере смоделированы условия рабочей зоны космического аппарата с температурой 23–25°C, а во второй – условия запанельного пространства с температурой 7–10°C. В обеих камерах находились также источники радиационного воздействия, моделирующие нормальный радиационный фон космической станции, при котором на алюминиевых сплавах происходит рост микромицетов с разной степенью развития.

Для проведения испытаний необходимым условием являлось создание кислой (pH=6–6,5) и щелочной (pH=7,5–8) среды с помощью ассоциаций грибов, которые в процессе развития подкисляют ее или подщелачивают. Большинство грибов, выделенных из среды космической станции, являются кислотообразователями. Однако на поверхности материалов международной космической станции (МКС) также обнаружены грибы, способные защелачивать конденсат атмосферной влаги.

В результате проведенных лабораторных исследований выбраны ассоциации грибов и концентрации питательных сред на поверхности алюминиевых сплавов:

– для создания и поддержания pH=6,0–6,5 – ассоциация грибов *Asregillus niger*, *Penicillium expansum*, *Cladosporium cladosporioides*, *Ulocladium botrytis*, *Penicillium aurantiogriseum*;

– для создания микробной нагрузки  $10^2$ – $10^3$ ,  $10^3$ – $10^4$ ,  $10^4$ – $10^5$  и  $>10^5$  КОЕ/см<sup>2</sup> выбрана концентрация питательной среды 1/50, 1/40, 1/30, 1/15 соответственно.

– для создания и поддержания pH=7,5–8,0 – ассоциация грибов *Aspergillus sydowii*, *Aspergillus versicolor*, *Ulocladium botrytis*, *Penicillium aurantiogriseum*;

– для создания микробной нагрузки  $10^2$ – $10^3$ ,  $10^3$ – $10^4$ ,  $10^4$ – $10^5$  и  $>10^5$  КОЕ/см<sup>2</sup> концентрация питательной среды 1/50, 1/30, 1/20, 1/15 соответственно.

При проведении испытаний на экспериментальном стенде контролировали рост грибов и уровень микробной нагрузки, так как микромицеты в процессе роста выделяли продукты жизнедеятельности, которые наиболее интенсивны на 10–20-й день развития. Затем следовало снижение активности с последующим повышением на 40–60-е сутки. Второй всплеск активности связывали с отмиранием жизнеспособных фрагментов грибов. Уровень микробной нагрузки мог снижаться, и после проведения контрольных посевов нужно было добавлять питательную среду. В условиях космического объекта на поверхности с низкой температурой образуется пленка конденсата из атмосферной влаги со спорами грибов.

Периодически проводили оценку pH поверхности, на которой развивались микромицеты. Контроль за параметрами pH среды и микробной нагрузкой алюминиевых

сплавов проводили от ежемесячного до одного раза в 3 мес, в зависимости от интенсивности развития микромицетов и характера продуктов их жизнедеятельности.

Образцы из алюминиевых сплавов перед помещением в испытательные камеры обезжиривали с помощью хлопчатобумажных салфеток, смоченных бензином марки нефрас, протравливали в 5%-ном растворе едкого натра при температуре 55–60°C в течение 1 мин и осветляли в 30%-ном растворе азотной кислоты в течение 3 мин.

Оценку коррозионной стойкости алюминиевых сплавов АМг6, Д16-АТ и АК6 после экспозиции их в камере экспериментального стенда проводили по внешнему виду образцов, скорости коррозии и изменению ее во времени (до 18 мес), характеру и глубине коррозионных поражений, их влиянию на механические свойства.

Изменение внешнего вида поверхности оценивали после удаления продуктов коррозии в соответствии с ГОСТ 9.913–2000 механическим методом (белым ластиком) или химическим методом, при использовании которого образцы погружали в 40%-ный раствор азотной кислоты на 10 мин при температуре 20–21°C. После промывки и просушивания образцов регистрировали изменение цвета поверхности, ее потускнение и наличие коррозионных поражений. Проводили макроисследование поверхности с использованием бинокляра МБС-9 при увеличении  $\times 16$  с освещенностью  $>300$  лк и замером размеров коррозионных поражений. Определяли глубину поражений с помощью 3D-профилометра марки Plu Neox (рис. 1).

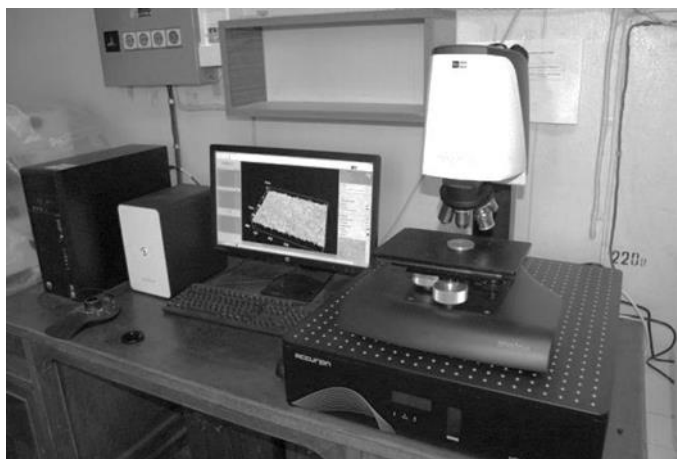


Рис. 1. 3D-профилометр марки Plu Neox

Потерю массы определяли взвешиванием на аналитических весах ACCULAB ALC-210d4 после выдержки образцов в эксикаторе с силикагелем-осушителем при комнатной температуре в течение 24 ч.

### Результаты

После экспозиции в течение 3 мес происходило изменение цвета поверхности всех сплавов в виде потускнения, потемнения и темно-коричневых пятен. При воздействии среды с продуктами жизнедеятельности грибов на части образцов возникали питтинги глубиной: до 10 мкм – на сплаве АМг6, до 30 мкм – на сплаве Д16-АТ и до 300 мкм – на сплаве АК6. При воздействии контрольной среды на сплаве АК6 образовались питтинги глубиной до 10 мкм, на сплавах Д16-АТ и АМг6 влияние жизнедеятельности грибов аналогично влиянию контрольной среды, но на некоторых образцах из сплава АМг6 значительно агрессивнее.

Интенсивность коррозии в контрольной среде и среде с микроорганизмами-биодеструкторами в значительной мере менялась с изменением температуры испыта-

ний: при снижении температуры с 23–25 до 10°C максимальная глубина коррозионных поражений уменьшается в ~2 раза.

При проведении испытаний от 3 до 18 мес усиливается потускнение поверхности образцов и возникают новые серо-коричневые пятна. Вместе с тем после 9–12 мес коррозионных испытаний развитие коррозионных поражений на основной массе образцов замедляется, что, по-видимому, происходит из-за возникновения диффузионного ограничения за счет экранирования поверхности продуктами коррозии и уменьшения активности микроорганизмов.

Для оценки внутренних изменений, происходящих на образцах из сплавов АМг6, АК6 и Д16-АТ в результате коррозионных процессов при воздействии факторов космического полета, проведены металлографические исследования на поперечных микрошлифах с использованием микроскопа Olympus GX51. При изготовлении шлифов использовали заливку образцов смесью эпоксидного клея ЭДП с пигментом, позволившую получить минимальный эффект отклонения по горизонтали краев образца при шлифовке. На всех исследованных сплавах наблюдались коррозионные поражения. Возникшая за первые 3 мес на сплаве АМг6 коррозия (рис. 2, а, б) после 9–15 мес испытаний на большей части образцов замедляла свое развитие (рис. 2, в, г; 3, а, б). Возникшие за 18 мес локальные коррозионные поражения на сплаве Д16-АТ находились в пределах плакирующего слоя (рис. 3, в).

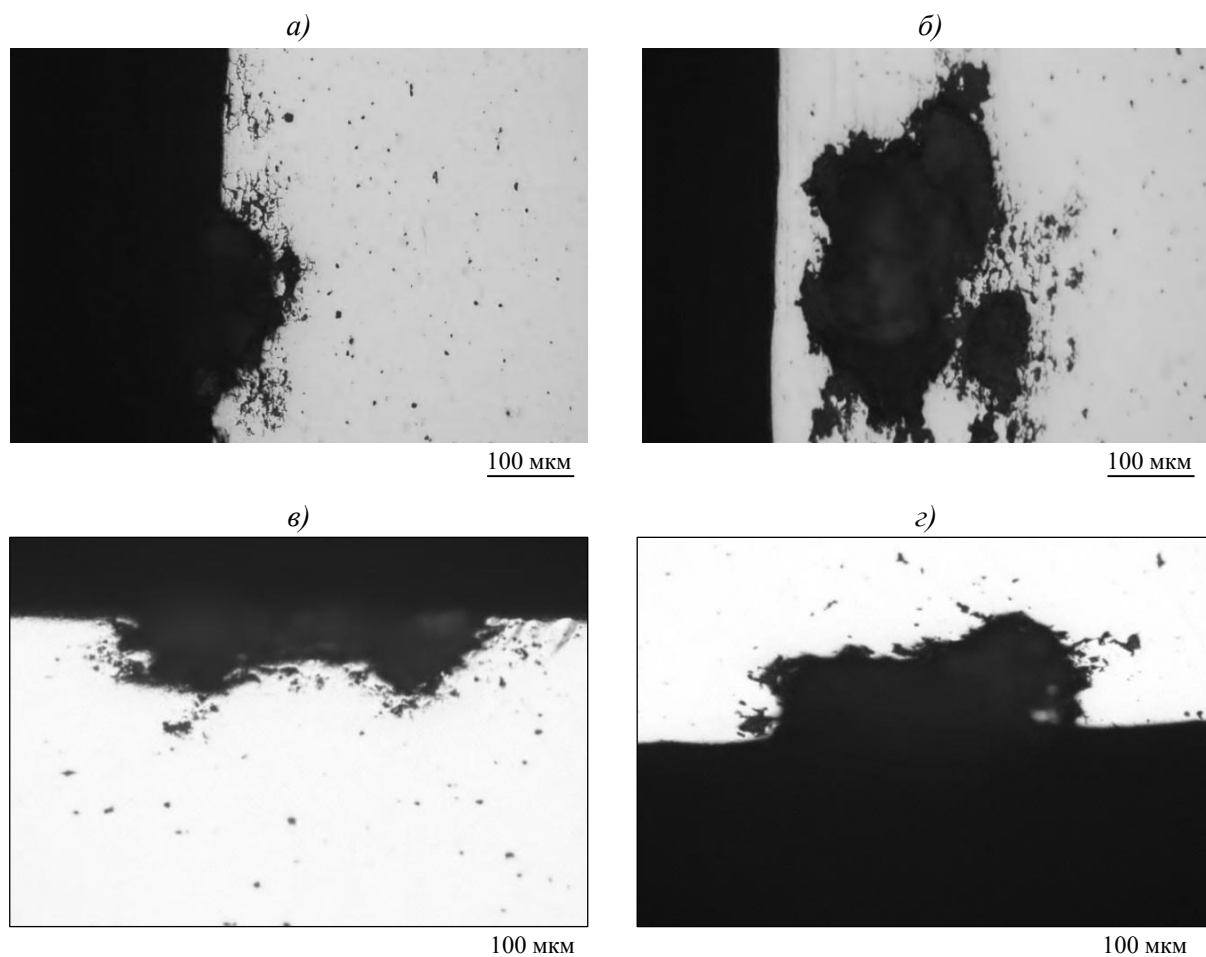


Рис. 2. Характер коррозии (местная+МКК) образцов из алюминиевого сплава АМг6 после экспозиции в течение 3 (а, б) и 15 мес (в, г) при температуре 23–25°C при значениях рН: 6 (а, в) и 8 (б, г)

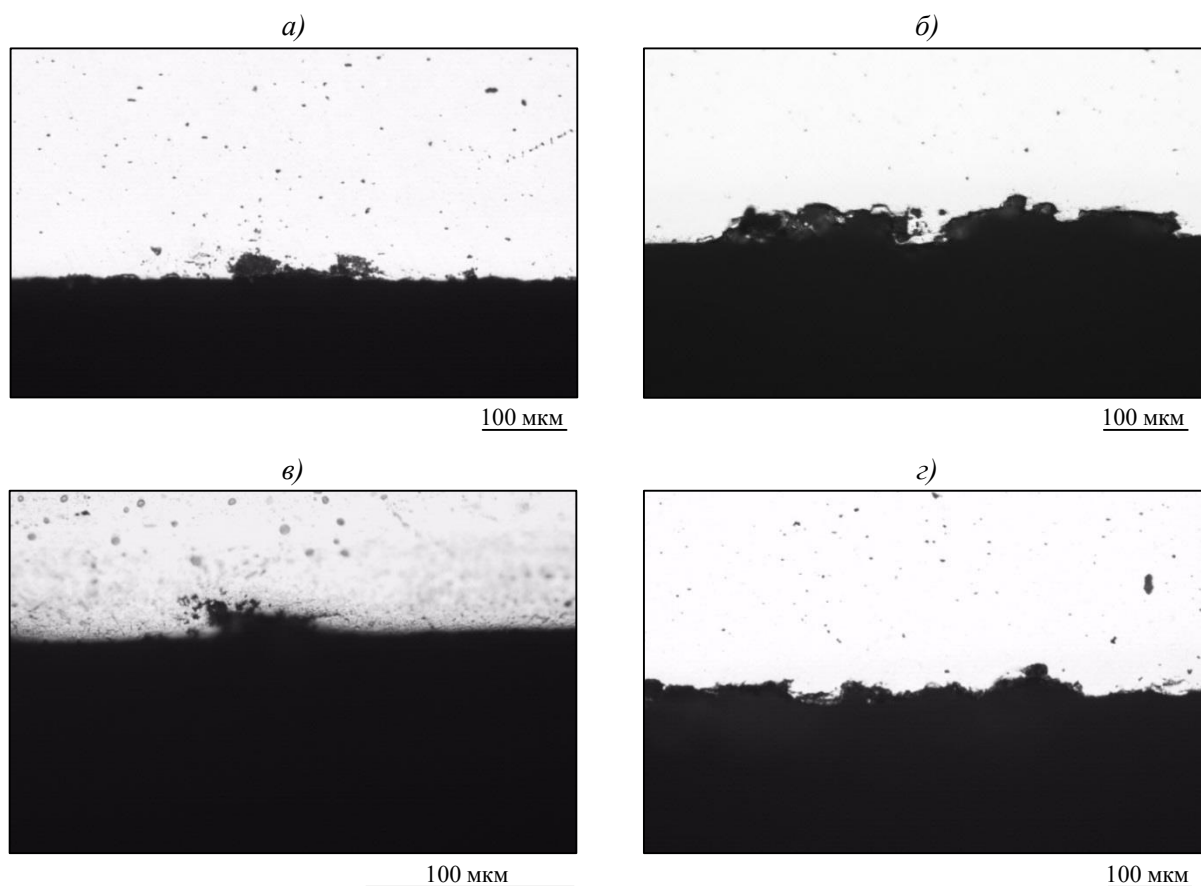


Рис. 3. Характер коррозии (местная+МКК) образцов из алюминиевых сплавов АМг6 (*а, б*), Д16-АТ (*в*) и АК6 (*з*) после экспозиции в течение 15 (*а, б*) и 18 мес (*в, з*) при температуре 10 (*а–в*) и 23–25°C (*з*) при значениях рН: 6 (*а, в, з*) и 8 (*б*)

Наиболее сильные коррозионные поражения, разрушающие практически всю поверхность металла, возникли на сплаве АК6. В результате локализации межкристаллитной коррозии пораженных границ зерен происходило их расслаивание, выпадение зерен и их конгломератов, межкристаллитные поражения преобразовывались в язвенные коррозионные поражения, которые практически разрушали весь поверхностный слой металла (рис. 3).

Данные гравиметрических испытаний подтвердили полученные результаты макро- и микроисследований по сильному влиянию температуры на скорость коррозии (рис. 4).

Наиболее низкую коррозионную стойкость имеет сплав АК6, его удельные потери массы за 18 мес испытаний в ~8–10 раз превышали потери массы образцов из сплавов Д16-АТ и АМг6. Наблюдается уменьшение скорости коррозии всех сплавов после 12 мес испытаний.

При определении физико-механических свойств опытных образцов установлено, что воздействие в течение 3–18 мес сред, содержащих продукты жизнедеятельности организмов-биодеструкторов и контрольных растворов, не оказало значительного влияния на статическую прочность всех исследованных сплавов. Через 18 мес экспозиции образцов предел прочности при растяжении ( $\sigma_B$ ) составил:

| Сплав        | $\sigma_B$ , МПа |
|--------------|------------------|
| АК6 .....    | 260–280          |
| Д16-АТ ..... | 420–450          |
| АМг6 .....   | 320–360          |

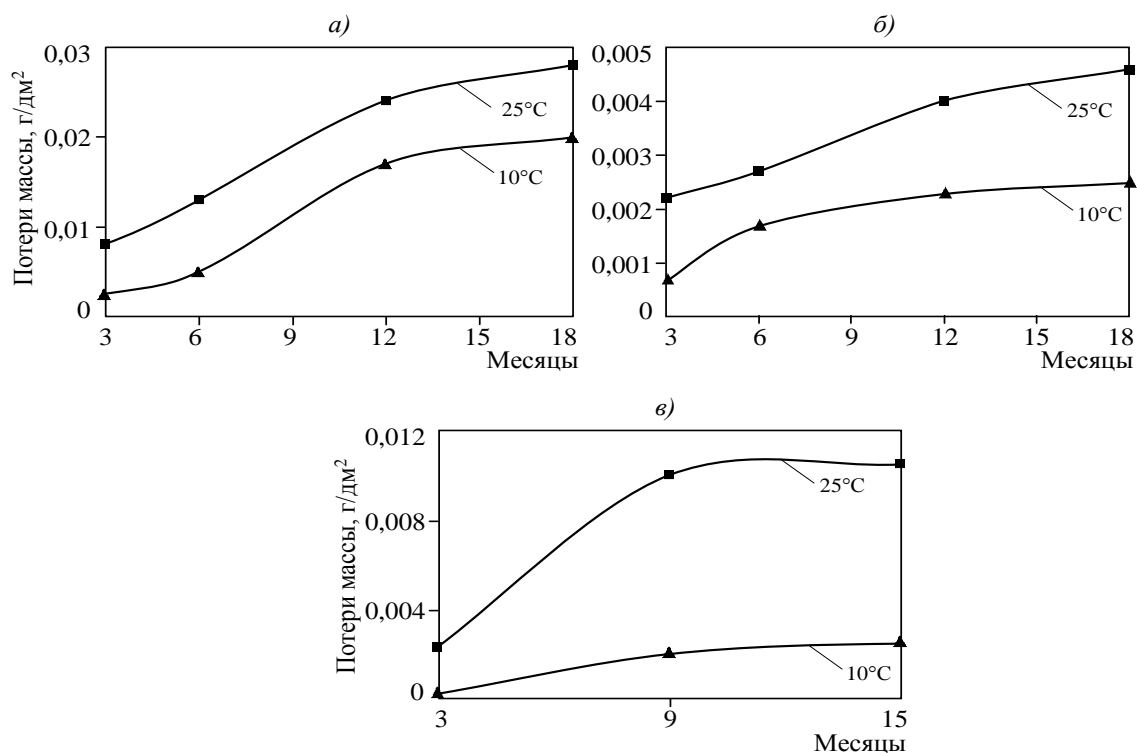


Рис. 4. Уменьшение массы образцов из алюминиевых сплавов АК6 (а), Д16-АТ (б) и АМг6 (в) при испытании в условиях, имитирующих факторы космического полета

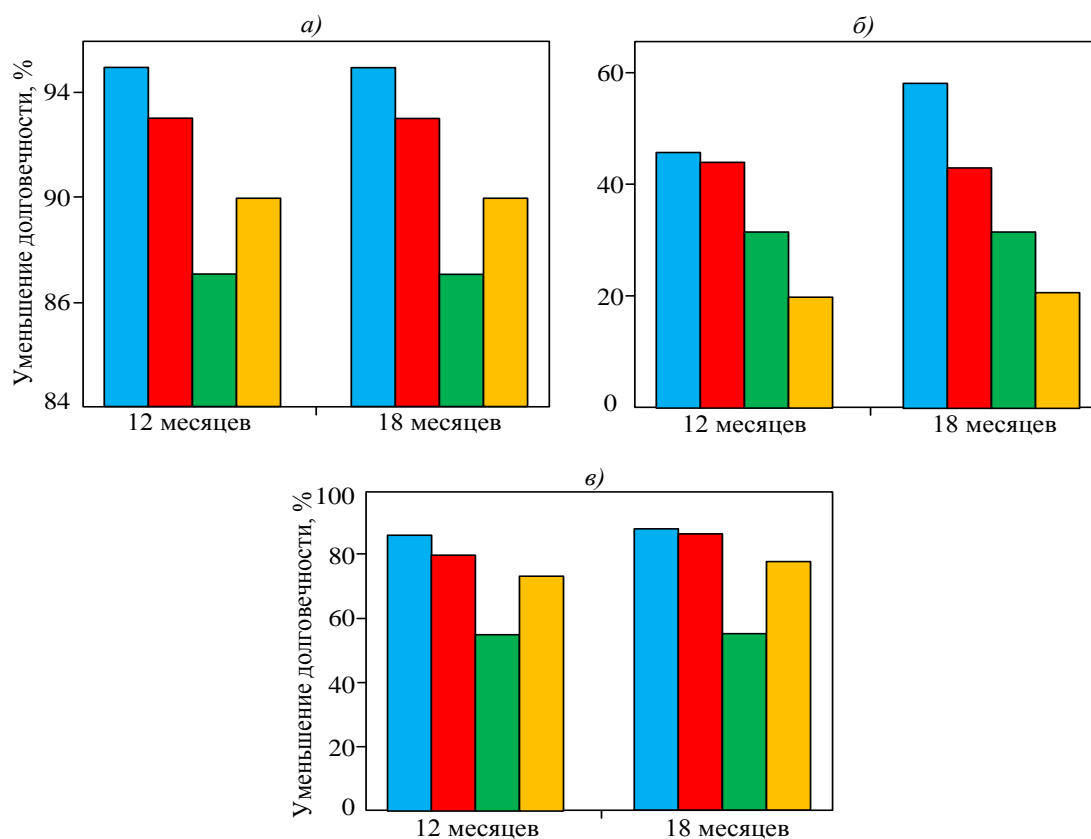


Рис. 5. Изменение долговечности образцов из алюминиевых сплавов АК6 (а), АМг6 (б) и Д16-АТ (в) после испытаний в течение 12 и 18 мес при температурах 23–25 (■, ■) и 10°C (■, ■) при значениях pH: 6 (■, ■) и 8 (■, ■)

Коррозионные поражения (питтинги, язвы и общая коррозия), возникшие в результате экспозиции в камерах испытательного стенда при испытании в условиях, имитирующих факторы космического полета в течение 12 мес, уменьшали исходную долговечность исследуемых сплавов при переменных нагрузках (рис. 5). После 12 мес испытаний значения долговечности менялись незначительно, что может свидетельствовать о замедлении коррозионных процессов на всех исследуемых сплавах.

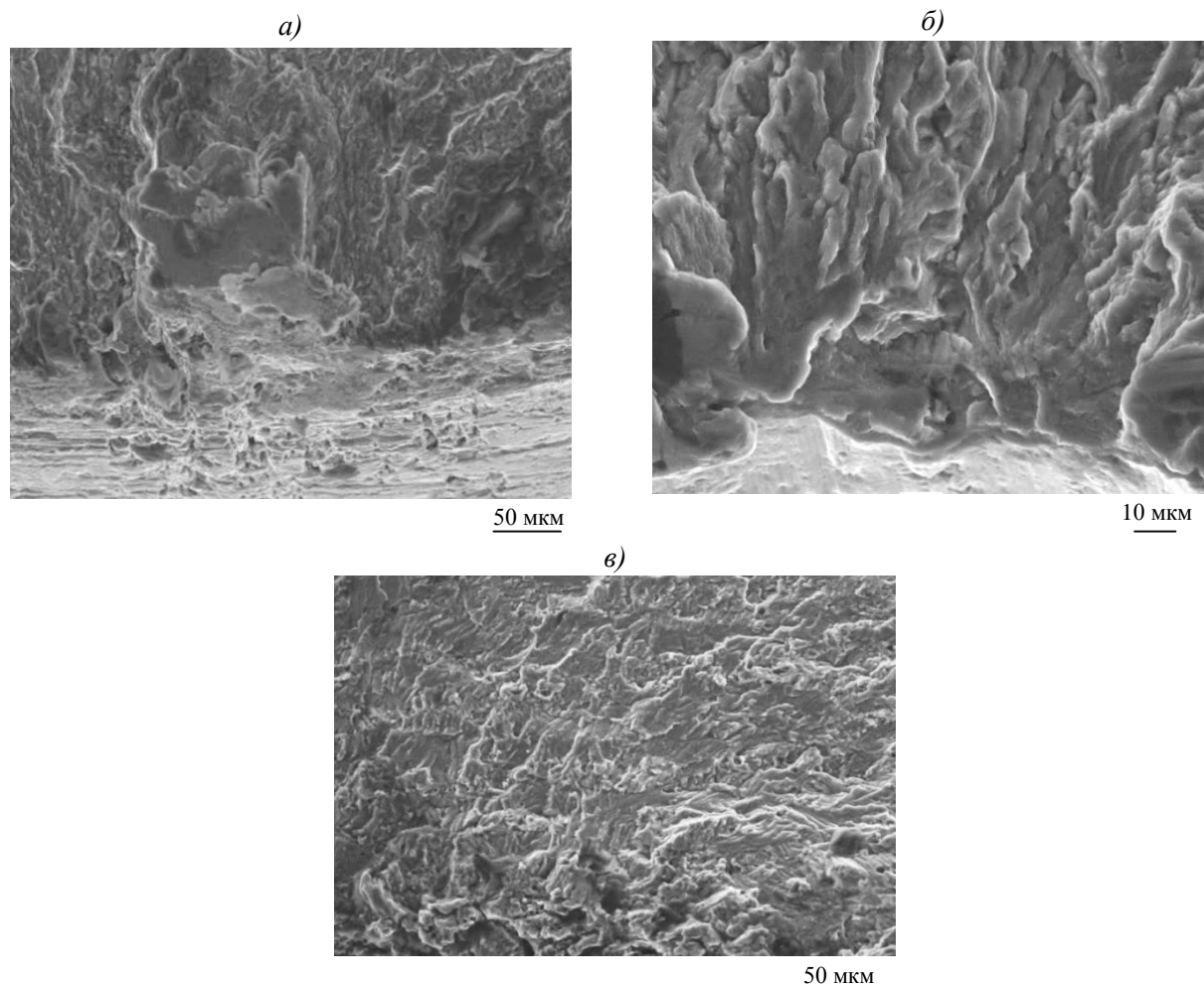


Рис. 6. Фрактографическое исследование излома на алюминиевых сплавах АК6 (а), АМг6 (б) и Д16-АТ (е) после испытаний на усталость

Фрактографические исследования изломов, образовавшихся при испытаниях на усталость, проводили на электронном сканирующем микроскопе JSM 6490LV фирмы Jeol. Они показали, что очаги разрушения связаны с коррозионными поражениями поверхности (рис. 6).

#### Обсуждение и заключения

В условиях, имитирующих воздействие факторов космического полета, коррозионные поражения на алюминиевых сплавах Д16-АТ, АК6 и АМг6 возникали после 3 мес испытаний. Фактором, влияющим на усиление коррозионных процессов, является температура, при изменении которой с 23–25 до 10°С максимальная глубина коррозионных поражений уменьшалась в ~2 раза.

Наиболее сильным коррозионным поражением (местная коррозия+МКК) подвергался сплав АК6. На сплаве Д16-АТ коррозионные поражения, возникшие за 18 мес испытаний, не выходят за толщину плакирующего слоя.

Возникшие в течение 18 мес коррозионные поражения не оказывают влияния на статическую прочность всех исследованных сплавов. Долговечность образцов из алюминиевых сплавов в результате испытаний, имитирующих факторы космического полета, в течение 12 мес уменьшалась в 3–6 раз. Очаги разрушения связаны с коррозионными поражениями поверхности.

Результаты коррозионных испытаний и определения долговечности на всех испытанных алюминиевых сплавах свидетельствовали о затухании коррозионного процесса после 9–12 мес воздействия факторов космического полета.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №4. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 06.08.2015).
2. Каблов Е.Н., Полякова А.В., Васильева А.А., Горяшник Ю.С., Киримов В.Н. Микробиологические исследования авиационных материалов // Авиационная промышленность. 2011. №1. С. 35–38.
3. Полякова А.В., Кривушина Н.С., Горяшник Ю.С., Гунина Т.В. Натурные и ускоренные испытания материалов и топлив на микробиологическую стойкость // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. №3. С. 20–23.
4. 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.
5. Little B.J., Ray R.I., Pope R.K. Bioactive Environments: Corrosion. // Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Second Edition. 2001. P. 533–537.
6. Каримова С.А., Кутырев А.Е., Фомина М.А., Чесноков Д.В. Моделирование процесса воздействия агрессивных компонентов промышленной атмосферы на металлические материалы в камере солевого тумана // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 86–94.
7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. №2 (35). С. 76–87.
8. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // Авиационные материалы и технологии. 2013. №S1. С. 3–9.
9. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1969. 448 с.
10. Синявский В.С., Вальков В.Д., Будов Г.М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 213 с.
11. Каримова С.А., Жиликов В.П., Михайлов А.А., Чесноков Д.В., Игонин Т.Н., Карпов В.А. Натурно-ускоренные испытания алюминиевых сплавов в условиях воздействия морской атмосферы // Коррозия: материалы, защита. 2012. №10. С. 1–3.
12. Гриневич А.В., Каримова С.А., Козлов И.А., Рудаков А.Г. Расчетные прочностные характеристики авиационных материалов при воздействии влаги / В сб. докл. IX Междунар. науч. конф. по гидроавиации «Гидроавиасалон–2012». М. 2012. С. 259–263.
13. Жиликов В.П., Каримова С.А., Лешко С.С., Чесноков Д.В. Исследование динамики коррозии алюминиевых сплавов при испытании в камере солевого тумана (КСТ) // Авиационные материалы и технологии. 2012. №4. С. 18–22.
14. Хохлатова Л.Б., Колобнев Н.И., Антипов В.В., Каримова С.А., Рудаков А.Г., Оглодков М.С. Влияние коррозионной среды на скорость роста трещины усталости в алюминиевых сплавах // Авиационные материалы и технологии. 2011. №1. С. 16–20.
15. Каримова С.А. Коррозия – главный враг авиации // Наука и жизнь. 2007. №6. С. 34.