

УДК 620.193

*А.Е. Кутырев¹, Д.В. Чесноков¹, В.В. Антипов¹, А.И. Вдовин¹***РАЗРАБОТКА РАСТВОРА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ
КОРРОЗИОННЫХ ПОРАЖЕНИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ
В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-105-118

Для имитации коррозионных поражений на алюминиевых сплавах, происходящих в натуральных условиях, проведены исследования анодного растворения алюминиевых сплавов в различных растворах. Разработан раствор, содержащий нитрат натрия, сульфит натрия и хлорид натрия с добавкой «Экомет», который позволяет наносить при анодной поляризации коррозионные поражения с таким же фактором питтинговой коррозии, как и при атмосферной коррозии. Для нанесения не только питтинговых, но и межкристаллитных (расслаивающих) коррозионных поражений предложен этот же раствор с повышенным содержанием хлоридов либо проведение комплексного анодного растворения алюминиевых сплавов сначала в нитратно-сульфитно-хлоридном растворе, затем в сульфитно-хлоридном.

Ключевые слова: *алюминиевые сплавы, питтинговая коррозия, анодное растворение, натурные испытания, межкристаллитная коррозия, прогнозирование коррозии.*

*A.E. Kutyrév¹, D.V. Chesnokov¹, V.V. Antipov¹, A.I. Vdovin¹***THE DEVELOPMENT OF A SOLUTION FOR PROMOTION
OF CORROSION ATTACK ON ALUMINIUM ALLOYS
IN A GALVANOSTATIC MODE**

Anodic dissolution of aluminum alloys in different solutions was studied as a promising approach to imitate corrosion of these alloys in natural environment. The solution, containing sodium nitrate, sodium sulfite and sodium chloride with «Ekomet» additive, which allows formation of pitting corrosion damage, comparable to observed in natural environment, during the anodic polarization, was developed. To promote not only the pitting corrosion, but also intergranular and exfoliation corrosion, additional chlorides were added to the solution. Alternative approach is to perform anodic dissolution in solution, containing nitrates, sulfites and chlorides, first and then in sulfite-chloride solution.

Keywords: *aluminum alloys, pitting corrosion, anodic dissolution, natural exposure, intergranular corrosion, corrosion prediction.*

¹Федеральное 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

Введение

Алюминиевые сплавы являются основным конструкционным материалом при производстве воздушных судов [1], коррозионная стойкость которых зачастую определяет их летную годность [2]. Так, согласно работе [3], коррозия становится причиной повреждения конструкции воздушных судов в 70–80% случаев.

Необходимость разработки методов прогнозирования изменения механических свойств алюминиевых сплавов в результате воздействия агрессивной атмосферы отмечается многими исследователями, работающими в области обеспечения безопасности

эксплуатации воздушных судов [3–6]. В части прогнозирования скорости коррозии можно отметить методику, отраженную в ГОСТ 9.040, которая относится только к материалам, подверженным общей коррозии в атмосферных условиях, а также стандарт ISO 9223, согласно которому можно определить годовые коррозионные потери материалов в прогнозируемых условиях эксплуатации. Однако данный расчет применим только к технически чистому алюминию, который, в отличие от высокопрочных алюминиевых сплавов, применяемых в авиации, относится к категории сплавов повышенной коррозионной стойкости [7]. Кроме того, высокопрочные алюминиевые сплавы, как традиционно применяемые в авиации, так и новые разрабатываемые, в той или иной степени подвержены таким видам коррозии, как межкристаллитная (МКК) и расслаивающая (РСК), значительным образом влияющим на прочностные свойства [7–12]. Вследствие этого для описания коррозии алюминиевых сплавов применяют несколько показателей.

Для оценки коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в настоящее время существует большое количество как отечественных, так и зарубежных методик. Стандарты позволяют провести сравнительные ускоренные испытания образцов из алюминиевых сплавов на стойкость к атмосферной коррозии (ГОСТ 9.913, ASTM B-117, ASTM G-85), определить склонность к межкристаллитной (ГОСТ 9.021, ASTM G-110, ASTM G-67) и расслаивающей коррозии (ГОСТ 9.904, ASTM G-112, ASTM G-34). Однако на основании данных испытаний сделать какие-либо заключения о сохранности свойств алюминиевых сплавов при коррозии в процессе эксплуатации не представляется возможным. Заметим, что данные ускоренных испытаний алюминиевых сплавов на склонность к МКК не отражают реального развития глубины межкристаллитных поражений при натуральных испытаниях [13]. Вследствие этого разработка методики прогнозирования развития коррозионных поражений на алюминиевых сплавах, которая позволяла бы также оценить потери механических свойств под воздействием коррозии, является актуальной задачей.

Для решения данного вопроса можно применить подход, предложенный авторами работы [14], заключающийся в расчете интегрального коэффициента коррозии, который позволяет оценить потерю механических свойств алюминиевого сплава в конструкции изделия по результатам визуального осмотра и неразрушающего контроля в области наличия коррозионных поражений. Однако указанный коэффициент коррозии представляет собой некоторую балльную оценку коррозионных поражений и не может быть напрямую использован в математической модели в целях прогнозирования коррозии алюминиевых сплавов.

В данной работе предлагается другой путь для реализации возможности прогнозирования коррозии алюминиевых сплавов по результатам данных ускоренных и кратковременных натуральных испытаний. Для этого необходимо разработать методику прогнозирования удельной потери массы алюминиевого сплава в результате коррозии и методику, определяющую потери механических свойств алюминиевых сплавов по данным удельной потери массы. Прежде всего необходима вторая методика, поскольку без возможности оценивать потери механических свойств расчет величины удельной потери массы для алюминиевых сплавов не имеет смысла.

Разработку этой методики предполагается осуществить путем нанесения коррозионных поражений ускоренным методом и определения потери механических свойств с установлением соответствующей функциональной зависимости, которая будет определяться склонностью алюминиевого сплава к МКК и РСК.

Для разработки указанной методики необходимо обеспечить нанесение нормированных коррозионных поражений, идентичных происходящим при атмосферной коррозии. Одним из способов решения проблемы нанесения нормированных поражений

является гальваностатическое анодное растворение (АР). При его проведении в хлоридсодержащих растворах возникают пробои пассивной пленки на поверхности сплава, приводящие к развитию питтингов. Однако при рассмотрении механизма питтингообразования в алюминиевых сплавах [15–17] можно сделать вывод о существовании различия между коррозионными поражениями, образующимися при естественной коррозии и при коррозии со сдвигом потенциала в анодную область, который происходит при гальваностатическом растворении.

Поверхность алюминиевого сплава, вернее толщина пассивной пленки, неоднородна, и, соответственно, различна величина энергии, требуемой для ее пробоя. Вследствие этого каждый участок поверхности характеризуется определенной величиной потенциала пробоя E_b , при превышении которой и наступает пробой пассивной пленки на данном участке поверхности. При анодной поляризации в хлоридных растворах количество участков поверхности, на которых возникает пробой, увеличивается, что приводит к общему росту числа питтингов по сравнению с естественной коррозией (без наложения потенциала). При достаточно значимых сдвигах потенциала АР от величины потенциала коррозии можно наблюдать коррозионные поражения, аналогичные поражениям от общей неравномерной коррозии. Вследствие этого для проведения гальваностатического нанесения коррозионных поражений необходимо разработать раствор, при растворении в котором количество образующихся питтингов не увеличилось бы по сравнению с коррозией в атмосферных условиях или увеличилось бы незначительно.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 18.6. «Построение комплексных систем защиты особо опасных и критически важных объектов от природно-техногенных катастроф» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [18].

Материалы и методы

В работе использовали образцы из листовых алюминиевых сплавов 1163-Т (система Al–Mg–Cu), В-1469-Т1 и В-1461-Т1 (Al–Li–Cu), 1913-Т3 (Al–Zn–Mg–Cu) размером 30×200 мм, а также образцы из алюминиевого сплава, сенсibilизированного к МКК. Для этого проводили термообработку образцов из сплава 1163-Т при температуре 150°C в течение 10 ч. Склонность к МКК определяли согласно ГОСТ 9.904 с выдержкой в растворе состава 58 г/л NaCl + 10 мл/л 33%-ного H₂O₂ при температуре 30°C в течение 6 ч и с последующим металлографическим анализом на микроскопе Olympus GX-51.

Подготовку поверхности образцов для АР проводили согласно ГОСТ 9.912: травление в 10%-ной NaOH при температуре 50–60°C + осветление в 30%-ной HNO₃ при комнатной температуре. Образцы промывали сначала проточной, затем дистиллированной водой и сушили в термостате WS-100 при температуре 50°C. До проведения АР образцы хранили в эксикаторе с силикагелем. Перед АР образцы взвешивали на весах Acculab ALC-210d4 с точностью 0,01 г и частично изолировали лаком – для исключения влияния торцов и ватерлинии, а также для определения площади образца.

Анодное растворение проводили в стеклянном сосуде емкостью 2 л, объем раствора составлял 1,5 л. Для растворения каждого образца использовали новую порцию раствора. Растворы готовили на бидистилляте с использованием реактивов марки ЧДА. В качестве противоэлектродов применяли две пластины из нержавеющей стали размером 38×155 мм, которые располагали с двух сторон от образца.

Ток АР задавали с помощью потенциостата Solartron SI1287, работающего в гальваностатическом режиме. Анодно-поляризационные кривые снимали на образцах размером 80×100 мм в плоской ячейке CFC-34 с площадью исследуемой поверхности

32 см². Перед снятием анодно-поляризационных кривых образцы выдерживали в растворе в течение 1 ч, контролируя наступление стационарного состояния по значению потенциала коррозии. Измерения потенциала проводили с использованием хлорсеребряного электрода сравнения, погруженного в раствор насыщенного хлорида калия и соединенного с раствором посредством электрохимического ключа.

Глубину питтингов измеряли при помощи конфокального микроскопа Flu NEOX: исследовали пять участков с наибольшей площадью коррозионных поражений и определяли их профиль, а затем из полученных профилей исследуемых участков – максимальную глубину питтингов.

Определение предела прочности листов из алюминиевого сплава В-1469-T1 толщиной 1,8 мм (после щелочного травления) проводили на электромеханической испытательной машине Zwick/Roell Z050TF на пропорциональных плоских образцах с шириной рабочей части 10 мм при скорости перемещения подвижного захвата 50 мм/мин. Величина предела прочности составила 581 МПа.

Усталостные испытания этих же образцов проводили на резонансной испытательной машине Zwick/Roell Amsler 50 HFP 5100 при синусоидальной форме цикла нагружения с управлением по нагрузке («мягкое» нагружение) при максимальном напряжении цикла 0,5 от величины предела прочности, коэффициенте асимметрии цикла $R_\sigma=0,1$; частота циклов в начальный период испытаний составляла 33 Гц.

Результаты и обсуждение

Для проведения АР с целью получения коррозионных поражений, идентичных образующимся при атмосферной коррозии, выбрано несколько хлоридсодержащих растворов, поскольку в основном именно хлорид-ионы вызывают коррозию алюминиевых сплавов в нейтральных средах, приводя к пробое пассивной пленки [15]. Кроме хлорид-иона, пробой пассивной пленки может вызываться рядом других ионов, в частности галогенидами. Однако последние обладают более низкой способностью к питтингообразованию и значительно менее распространены в атмосфере. Использование для проведения АР алюминиевых сплавов таких ионов, как перхлораты в данном случае также недопустимо, поскольку формы образующихся в этом случае питтингов отличаются от питтингов, возникающих при атмосферной коррозии в присутствии хлорид-ионов [19].

Для разработки раствора использовали серосодержащие ионы – сульфаты и сульфиты (применение сульфидов нецелесообразно вследствие наличия экологических проблем). Указанные ионы способствуют пассивации алюминиевых сплавов. При нахождении алюминиевого сплава в растворах-электролитах, содержащих хлорид-ионы, а также сульфат- или сульфит-ионы, происходит их конкурентная адсорбция на поверхности сплава, что, возможно, способствует уменьшению количества центров питтингообразования, в том числе и при АР. Нитрат-, а также нитрит-ионы увеличивают стойкость к питтинговой коррозии [20], вследствие этого их добавка в раствор для АР алюминиевого сплава также исследовалась в данной работе. Кроме того, добавки нитратов, а также сульфат-ионов ингибируют процесс зарождения питтингов.

В раствор для АР добавляли ингибиторы коррозии. Использовали бензотриазол (БТА), являющийся ингибитором коррозии не только меди, но и алюминия [21], а также смесь ингибиторов коррозии – БТА и хромат циклогексиламина (ХЦА), которую в работе [22] применяли для ингибирования анодных покрытий при их наполнении взамен хромпика. При этом хромпик относится к первому классу экологической опасности, а ХЦА – к третьему. Полный перечень используемых веществ и их концентраций приведен в табл. 1. Дополнительно для растворов $\text{NaCl}+\text{Na}_2\text{SO}_3+\text{БТА}+\text{ХЦА}$ проводили эксперименты с использованием различных концентраций хлорида и сульфита натрия.

Таблица 1

Растворы для проведения анодного растворения алюминиевого сплава 1163-Т
(при $i_{AP} \approx 4 \cdot 10^{-3}$ А/см² в течение 3,5 ч) с определением фактора питтинговой коррозии $k_{п.к}$

Концентрация, г/л, соединений								$k_{п.к}$
NaCl	HCl	Na ₂ SO ₃	БТА	ХЦА	Na ₂ SO ₄	NaNO ₃	NaNO ₂	
1	–	–	–	–	–	–	–	1*
1	–	10	–	–	–	–	–	5,4
1	–	10	0,5	–	–	–	–	5,2
1	–	10	0,5	0,5	–	–	–	5,6
0,5	–	20	0,5	0,5	–	–	–	4,5
0,2	–	30	0,5	0,5	–	–	–	5,1
0,1	–	10	0,5	0,5	–	–	–	5,2
–	–	10	–	–	–	–	–	1*
–	0,62	10	–	–	–	–	–	2,5
1	–	–	–	–	10	–	–	3,5
1	–	10	–	–	–	5	–	14,5
1	–	10	–	–	–	–	5	2,8

* Равномерное растворение.

Для выбора режимов АР проводили съемку анодных поляризационных кривых для сплавов 1424-ТГ1 и 1933-Т3 в растворах 3%-ной NaCl (рис. 1). Видно, что процесс АР алюминиевых сплавов характеризуется возникновением предельного анодного тока, величину которого можно оценить как $i_{пр} \approx 10^{-2}$ А/см². Наличие предельного тока, возможно возникающего вследствие диффузионных ограничений, характерно и для других хлоридных растворов, в частности и для нитратно-хлоридного. Вследствие этого величину тока АР устанавливали как $i_{AP} \approx 4 \cdot 10^{-3}$ А/см². Продолжительность АР выбирали исходя из удобства применения методики: 3,5 ч. При этом потеря массы сплава при его растворении по данному режиму в растворе 3%-ного NaCl составляла 36 г/см², что соответствует потере массы сплава В95 при натуральных испытаниях в г. Батуми в течение 15 лет [15].

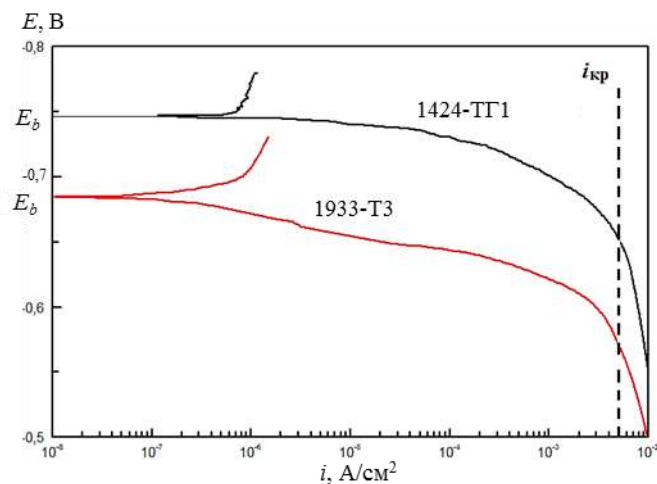


Рис. 1. Поляризационные кривые сплавов 1424-ТГ1 и 1933-Т3 в растворе 3%-ного NaCl: $i_{кр}$ – величина плотности тока, при которой наступают диффузионные ограничения и меняется состав раствора в приграничной зоне; E_b – потенциал пробоя

Оценку коррозионных поражений проводили по внешнему виду – равномерное растворение или питтинговые поражения (рис. 2). В последнем случае для количественной оценки степени локальности коррозионных поражений использовали величину

фактора питтинговой коррозии $k_{п.к.}$. Данная величина определяется как $k_{п.к.} = h_{пит}^{max}/h_m$, где $h_{пит}^{max}$ – максимальная глубина питтинга; h_m – усредненная глубина коррозии, вычисляемая исходя из потери массы образца [23].

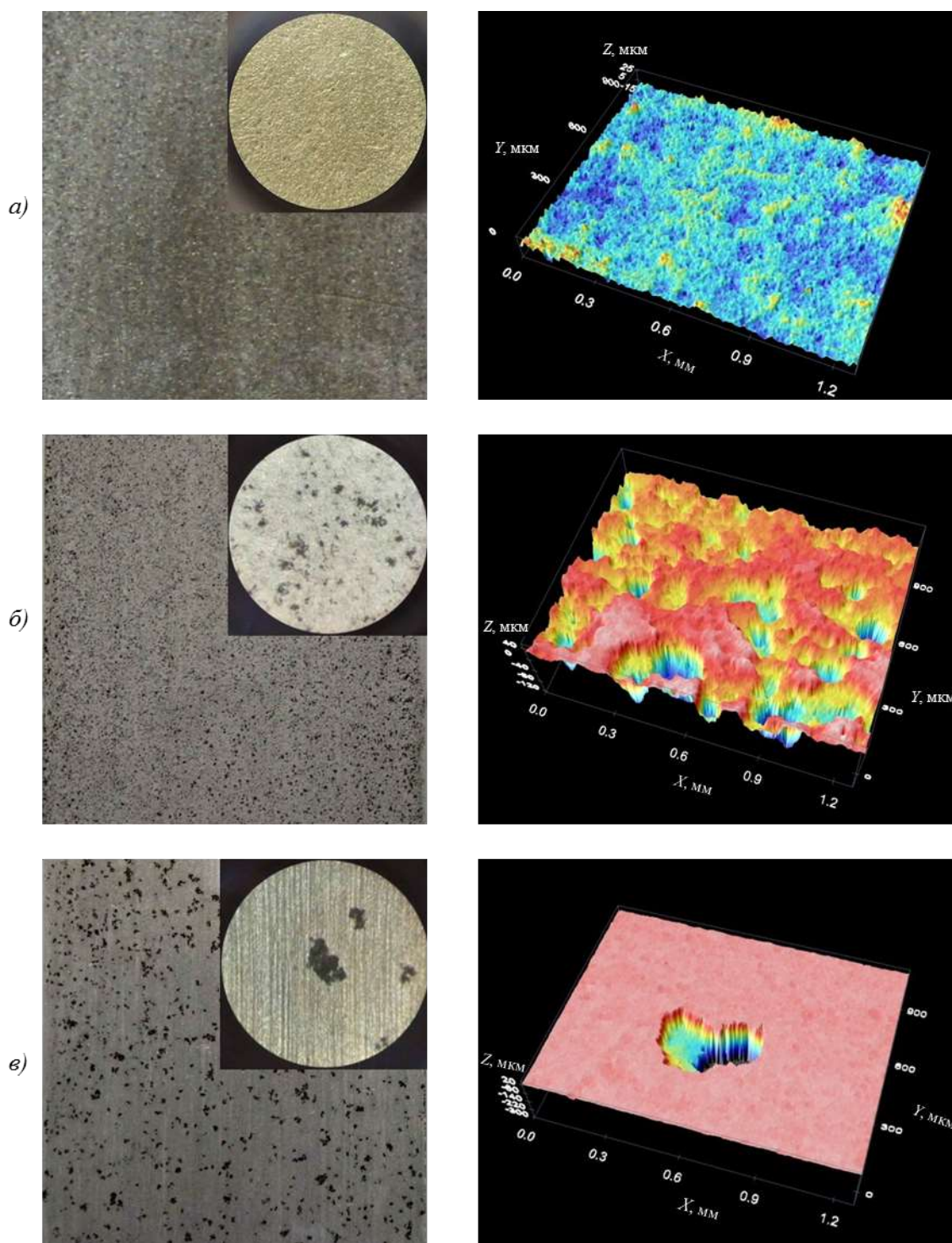


Рис. 2. Внешний вид образцов (в углу увеличение в 7 раз) и 3D-профилметрия алюминиевого сплава 1163-Т после проведения анодного растворения (при плотности тока $i=4 \cdot 10^{-3}$ А/см² в течение 2 ч) в растворах:

а – NaCl – равномерное растворение ($h_{кор} \approx 20$ мкм); *б* – NaCl+Na₂SO₃ – питтинговые поражения ($h_{пит} \approx 130$ мкм); *в* – NaCl+Na₂SO₃+NaNO₃ – питтинговые поражения ($h_{пит} \approx 300$ мкм)

Как видно из данных рис. 2, *a*, при АР алюминиевого сплава 1163-Т в растворе NaCl в данном режиме питтинговые пробои происходят по всей поверхности сплава, вследствие чего тип коррозионных поражений после АР скорее можно охарактеризовать как общую неравномерную коррозию, несмотря на то, что поверхность сплава находится в пассивном состоянии. Определение величины фактора питтинговой коррозии в данном случае становится нецелесообразным, т. е. $k_{п.к} \approx 1$. При добавлении сульфит-ионов в хлоридный раствор при АР питтинговые пробои образуются уже не по всей поверхности (рис. 2, *б*), локализуясь в местах крупных питтингов. В растворе NaCl+Na₂SO₃+NaNO₃ питтинговые пробои появляются только в определенных местах, образуя крупные питтинги, при этом остальная поверхность остается в пассивном состоянии.

Для выбора раствора для АР воспользуемся данными, полученными при атмосферной коррозии алюминиевых сплавов. Согласно работе [24], фактор питтинговой коррозии для ряда алюминиевых сплавов составил величину приблизительно от 10 до 80. В работе [25] приведены результаты натуральных испытаний ряда алюминиевых сплавов в течение 4 лет. Фактор питтинговой коррозии составил величину от 40 до 190 в зависимости от величины коррозии сплава – с увеличением скорости коррозии сплава величина $k_{п.к}$ уменьшалась. С учетом полученных в условиях атмосферной коррозии значений $k_{п.к}$, а также с пониманием того, что при этом величина потенциала сплава навряд ли будет значительно превышать величину потенциала пробоя, наиболее оптимальным раствором для нанесения коррозионных поражений будет такой, в котором величина $k_{п.к}$ максимальна.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, в растворах NaCl+Na₂SO₃ величина $k_{п.к}$ явно недостаточна. Изменение концентрации компонентов не приводит к увеличению $k_{п.к}$. Добавление в раствор ингибиторов коррозии БТА, а также БТА+ХЦА лишь незначительно увеличивает фактор питтинговой коррозии. При этом наибольшее значение $k_{п.к}=14,5$ получается в растворе NaCl+Na₂SO₃+NaNO₃, поэтому этот раствор и выбран для проведения АР.

Для оптимизации концентрации раствора применили метод математического моделирования – симплекс-план неполного третьего порядка. Метод заключается в построении математической модели при наличии двух независимых переменных. В данном случае концентрацию хлорида натрия оставляли постоянной (1 г/л), поиск оптимального раствора осуществляли по другим компонентам: NaNO₃ и Na₂SO₃ – в диапазонах от 1 до 30 г/л. Для удобства математическую обработку проводили, используя переменные X_1 , X_2 и X_3 в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

Значения диапазонов концентраций компонентов раствора для симплекс-планирования

Переменная	X_1		X_2		X_3
Значение	0	1	0	1	Остальное*
Компонент	Na ₂ SO ₃		NaNO ₃		H ₂ O
Концентрация, г/л	1	30	1	30	–

* Зависимая переменная.

В определенных точках симплекс-плана (использовали симплекс-план неполного третьего порядка) проводили АР сплава 1163-Т при плотности тока $i=4 \cdot 10^{-3}$ А/см² в течение 2,5 ч и определяли $k_{п.к}$ (табл. 3). Продолжительность растворения снизили для минимизации времени проведения экспериментов (при уменьшении удельного количества электричества величина $k_{п.к}$ увеличивается).

Значения величины $k_{п.к}$ при анодном растворении в различных характерных точках симплекс-плана

X_1	X_2	X_3	$k_{п.к}$
1	0	0	6,43
0	1	0	3,4
0	0	1	6,23
0,5	0,5	0	22,77
0,5	0	0,5	8,68
0	0,5	0,5	8,79
0,33	0,33	0,33	22,59

В соответствии с методикой симплекс-планирования получено уравнение зависимости $k_{п.к}$ от переменных X_1 , X_2 и X_3 :

$$k_{п.к} = 6,43X_1 + 3,4X_2 + 6,23X_3 + 71,42X_1X_2 + 9,40X_1X_3 + 15,9X_2X_3 + 175,23X_1X_2X_3.$$

Результаты моделирования представлены на рис. 3 в виде изолиний $k_{п.к}$ при различных концентрациях компонентов раствора. Видно, что наибольшее значение $k_{п.к}$ соответствует диапазону концентраций компонентов, обозначенных областью «8».

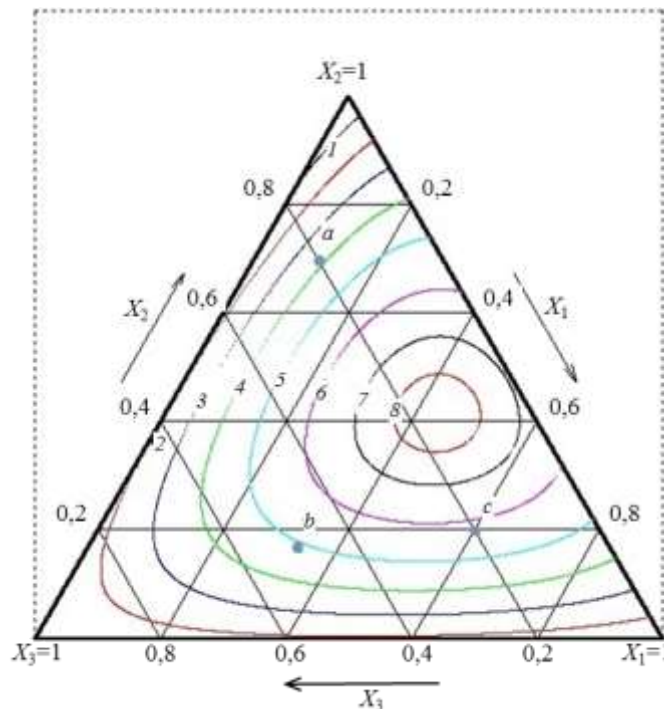


Рис. 3. Результаты построения модели зависимости фактора питтинговой коррозии $k_{п.к}$ от концентрации раствора при анодном растворении сплава 1163-Т при плотности тока $i = 4 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$ в течение 2,5 ч согласно симплекс-плану третьего порядка при значениях $k_{п.к}$ (изолинии): 6 (1), 9 (2), 12 (3), 15 (4), 18 (5), 21 (6), 23 (7) и 24 (8)

Проверку адекватности полученной математической модели проводили, определяя значение фактора питтинговой коррозии в трех произвольных точках a , b и c . Значения $k_{п.к}$ в указанных точках приведены на рис. 3. Видно, что значения $k_{п.к}$, полученные экспериментальными методами, находятся близко к изолиниям, рассчитанным согласно математической модели. Доказательством адекватности модели является соответствующее неравенство, справедливое для каждой из точек a , b и c :

$$k_{п.к}^{расч} - k_{п.к}^{экс} \leq \delta,$$

где $k_{п.к}^{расч}$ и $k_{п.к}^{экс}$ – значения факторов питтинговой коррозии, рассчитанное по математической модели и полученное экспериментально соответственно; δ – погрешность в определении величины $k_{п.к}^{экс}$, рассчитанная согласно распределению Стьюдента с коэффициентом значимости 0,95.

Расчет показал, что полученная модель адекватна. В соответствии с областью «8» получен оптимальный состав раствора: 1 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃.

Однако после проведения АР алюминиевого сплава 1163-Т в полученном оптимальном составе раствора на границе области, подверженной АР, наблюдаются скопления питтингов (бороздчатость). Для устранения данного эффекта в состав электролита вводили различные добавки, обычно применяемые для увеличения рассеивающей способности электролитов при нанесении гальванических покрытий – «Экомет», ЦКН 02, ЦКН 03, ЦКН 04. Результаты анодного растворения образцов из сплава 1163-Т в растворе 1 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃ с добавками 10 г/л указанных веществ представлены в табл. 4. Видно, что АР необходимо проводить в растворе 1 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃+10 г/л «Экомет».

Таблица 4

Коррозионное состояние образцов из сплава 1163-Т после проведения анодного растворения в растворе 1 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃ с различными добавками концентрацией 10 г/л при $i=4 \cdot 10^{-3}$ А/см² в течение 1 ч

Добавка	$k_{п.к}$	Коррозионное состояние
Без добавки	37,3	Питтинги достаточно равномерно распределены по поверхности. Явная бороздчатость почти вдоль всего контура
«Экомет»	36,4	Питтинги достаточно равномерно распределены по поверхности. Бороздчатости или скопления питтингов практически не наблюдаются
ЦКН 02	30,9	На разных площадях образца наблюдается сильное уплотнение питтингов. Бороздчатость отсутствует
ЦКН 03	26,6	Питтинги достаточно равномерно распределены по поверхности. Обнаружены небольшие площади с увеличенной плотностью питтингов, а также площади, совершенно не подверженные коррозии. Бороздчатость отсутствует
ЦКН 04	–	Присутствуют глубокие питтинги, приблизительно равномерно распределенные по поверхности, а также глубокая бороздчатость вдоль нижней границы контура изоляции образца

В оптимальном растворе с добавкой «Экомет» проведено АР образцов из алюминиевых сплавов 1913-Т3, В-1461-Т1 и В-1469-Т1 при различных режимах с дальнейшим определением величины $k_{п.к}$ (рис. 4). Приведены также данные по определению фактора питтинговой коррозии ряда алюминиевых сплавов (1424-Т1, 1370-Т1, В-1341-Т1, 1913-Т3, В-1469-Т1 и В96Ц3п.ч.-Т12) после 4 лет натуральных испытаний в ГЦКИ им. Г.В. Акимова [25]. Видно, что зависимость $k_{п.к}$ от удельного количества электричества как при АР, так и при атмосферной коррозии одна и та же. Следовательно, данный раствор пригоден для нанесения на алюминиевые сплавы питтинговых коррозионных поражений, идентичных получаемым при атмосферной коррозии.

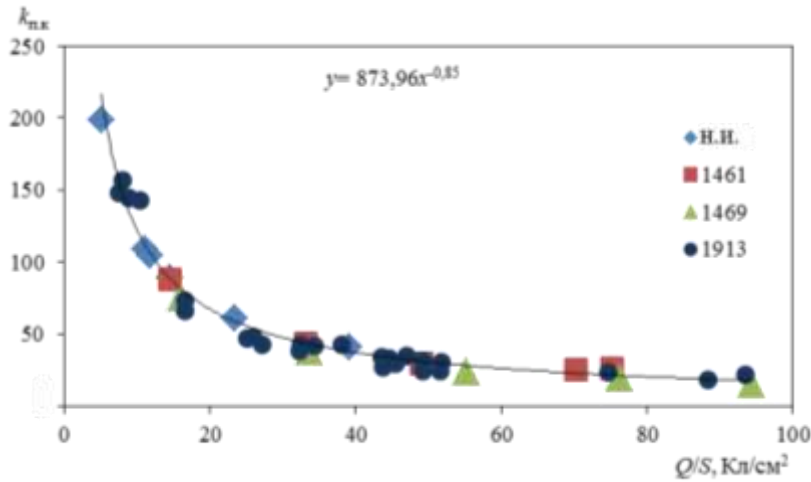


Рис. 4. Результаты определения фактора питтинговой коррозии $k_{п,к}$ после анодного растворения сплавов 1913-Т3, В-1461-Т1 и В-1469-Т1 в растворе 1 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃+10 г/л «Экомет» в сравнении с натурными испытаниями (н.и. – 4 года в ГЦКИ [25]) ряда алюминиевых сплавов: 1424-Т1, 1370-Т1, В-1341-Т1, 1913-Т3, В-1469-Т1 и В96ЦЗп.ч.-Т12 (Q – количество электричества; S – площадь поверхности)

Другим критерием для выбора раствора для нанесения коррозионных поражений является соответствие между потерями прочностных свойств образцов после натуральных и ускоренных (АР) испытаний. В разработанном растворе проведено АР образцов из сплава В-1469-Т1 по различным режимам с дальнейшим определением усталостной долговечности с максимальной нагрузкой цикла 290 МПа.

Данные по потерям усталостной долговечности в процессе натуральных испытаний взяты из работы [25]. Оба набора данных представлены на рис. 5. Видно, что по натурным и ускоренным испытаниям они не совпадают.

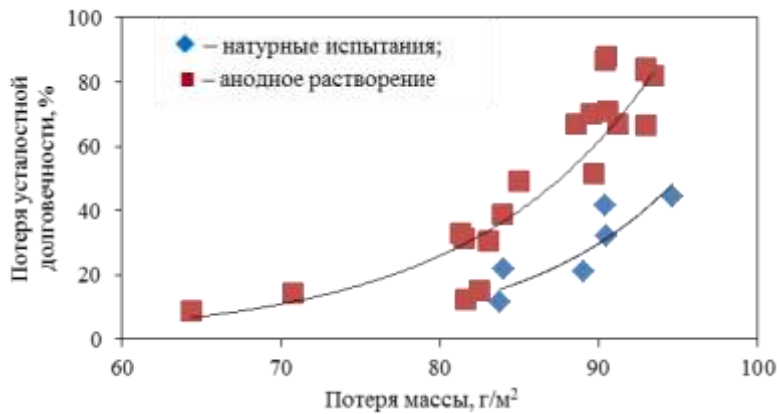


Рис. 5. Результаты определения потери усталостной долговечности образцов из алюминиевого сплава В-1469-Т1 после проведения анодного растворения в растворе 1 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃+10 г/л «Экомет» и натуральных испытаний [25]. Испытания на МЦУ проводили с максимальной нагрузкой цикла 290 МПа

Сплав В-1469-Т1 – высокопрочный, высокомодульный ($E=79$ ГПа), пониженной плотности ($d=2,67$ г/см³), обладает высокой технологичностью при литье и обработке давлением, что позволяет получать в промышленных условиях широкую номенклатуру полуфабрикатов. Листы толщиной 1,5–3,0 мм из сплава В-1469-Т1 обладают достаточно высоким сопротивлением РСК, но небольшой склонностью к МКК ($\leq 0,14$ мкм по

ГОСТ 9.021) [26]. В работе [27] проведены фрактографические исследования усталостных изломов на образцах из сплава В-1469-Т1, подвергнутого перед испытаниями на МЦУ коррозионному воздействию. Выявлено, что усталостное разрушение на образцах из сплава В-1469-Т1 связано с охрупчиванием межзеренных границ. Следовательно, отсутствие МКК после АР в выбранном растворе могло бы стать причиной различия в величинах потери прочности при АР и натуральных испытаниях. Для установления причины полученного несоответствия проведено металлографическое исследование образцов после проведения АР. При этом после проведения провоцирующей термообработки на МКК (при 150°C в течение 10 ч) использовали образцы из сплава 1163-Т, чья склонность к МКК выше, чем у образцов из сплава В-1469-Т1 (согласно испытаниям по ГОСТ 9.021 образцы из сплава 1163-Т после провоцирующей термообработки имели глубину МКК до 0,24 мм). Анодное растворение проводили в двух растворах: 1 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃+10 г/л «Экомет» и 1 г/л NaCl+10 г/л Na₂SO₃. В последнем растворе такого эффекта, как бороздчатость, не проявляется, вследствие этого применять такую добавку, как «Экомет», нецелесообразно. После АР проведено металлографическое исследование образцов (рис. 6). Видно, что МКК в растворе, содержащем нитрат-ионы, отсутствует.



Рис. 6. Результаты металлографического исследования сплава 1163-Т после проведения провоцирующей термообработки на МКК (при 150°C в течение 10 ч) и анодного растворения в растворах:

а – 1 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃+10 г/л «Экомет»; *б* – 1 г/л NaCl+10 г/л Na₂SO₃

Проведено измерение потенциала при АР в растворе 1 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃+10 г/л «Экомет», величина которого составила 1,6 В. При такой достаточно положительной величине электродного потенциала наряду с алюминием происходит также АР меди, что приводит к невозможности процесса растворения по границам зерен. Вследствие этого для снижения потенциала АР увеличивали концентрацию хлорид-ионов в нитратно-сульфитно-хлоридном растворе. На рис. 7 приведена поляризационная кривая меди в указанном растворе (*а*), а также зависимость потенциала АР при плотности тока $i=4 \cdot 10^{-3}$ А/см² (*б*). Из сравнения графиков видно, что потенциал АР, при котором невозможно анодное растворение меди, достигается при концентрации хлорида натрия 10 г/л.

В растворе с повышенным содержанием хлоридов (10 г/л NaCl+13 г/л Na₂SO₃+13 г/л NaNO₃+10 г/л «Экомет») проведено АР сплава 1163-Т после провоцирующей на МКК термообработки при плотности тока $i=4 \cdot 10^{-3}$ А/см² в течение 1 ч с дальнейшим проведением металлографического анализа (рис. 8, *а*). Видно, что на шлифе наблюдаются МКК-поражения. Однако фактор питтинговой коррозии в данном растворе уменьшился почти в 2 раза (с 33,4 до 14,5). Вследствие этого при применении данного раствора для нанесения коррозионных поражений, идентичных получаемым в натуральных условиях, необходима корректировка режимов АР.

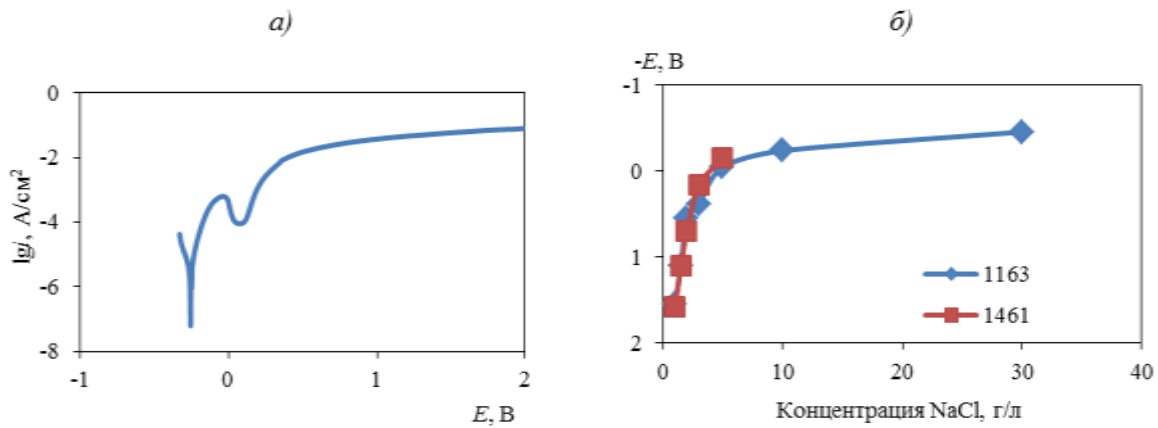


Рис. 7. Анодная поляризационная кривая меди (а) и зависимость потенциала анодного растворения сплавов 1163-Т и В-1461-Т1 при плотности тока $i=4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ в хлорид-сульфит-нитратном растворе



Рис. 8. Результаты металлографического исследования сплава 1163-Т после проведения провоцирующей термообработки на МКК (при 150°C в течение 10 ч):

а – после анодного растворения при плотности тока $i=4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ в течение 1 ч в растворе 10 г/л NaCl+13 г/л Na_2SO_3 +13 г/л NaNO_3 +10 г/л «Экомет»; б – после комплексного растворения при плотности тока $i=4 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ в течение 30 мин в растворе 1 г/л NaCl+13 г/л Na_2SO_3 +13 г/л NaNO_3 +10 г/л «Экомет» и 30 мин в растворе 1 г/л NaCl+10 г/л Na_2SO_3

Второй путь нанесения указанных коррозионных поражений – проведение комплексного растворения сначала в растворе 1 г/л NaCl+13 г/л Na_2SO_3 +13 г/л NaNO_3 +10 г/л «Экомет» для формирования питтинговых коррозионных поражений, затем в растворе 1 г/л NaCl+10 г/л Na_2SO_3 для формирования межкристаллитных и/или расслаивающих коррозионных поражений. Металлографический анализ образца из сплава 1163-Т (рис. 8, б) после проведения провоцирующей термообработки на МКК (при 150°C в течение 10 ч) и комплексного растворения показал, что на дне питтинга наблюдаются МКК-поражения. При этом для применения комплексного режима с целью нанесения коррозионных поражений, идентичных получаемым в натуральных условиях, необходимо проведение исследований для разработки режимов АР.

Заключения

Для нанесения коррозионных поражений, идентичных получаемым в натуральных условиях, применение раствора хлорида натрия нецелесообразно, поскольку при анодной поляризации питтинговые пробои происходят практически по всей поверхности алюминиевого сплава. Для разработки раствора для нанесения коррозионных поражений определен критерий – соответствие фактора питтинговой коррозии (величины отношения максимальной глубины питтинга к глубине коррозии, рассчитанной

из величины удельной потери массы при применении модели равномерного растворения) при АР и натуральных испытаниях. Данное условие выполнялось при использовании нитратно-сульфитно-хлоридного раствора. При этом для ряда алюминиевых сплавов выявлена функциональная зависимость между величиной удельной потери массы и фактором питтинговой коррозии, который уменьшается с ее ростом согласно степенному закону. Эта функциональная зависимость одинакова как для натуральных испытаний, так и при АР в нитратно-сульфитно-хлоридном растворе.

Другой критерий выбора раствора – соответствие потерь прочностных свойств образцов из алюминиевых сплавов при АР и натуральных испытаниях. Однако при растворении сплава В-1469-Т1 и последующем определении потерь усталостной долговечности получено несовпадение между ускоренными и натурными испытаниями. Причина – отсутствие поражений межкристаллитного и/или расслаивающего характера при АР в нитратно-сульфитно-хлоридном растворе, что выявлено при проведении металлографического анализа коррозионных поражений на образцах из сплава 1163-Т, прошедшего провоцирующую термообработку на МКК и подвергнутого АР. Измерение потенциала АР показало, что он значительно смещен в положительную сторону, обеспечивая растворение меди из состава сплава.

В связи с этим предложено два варианта:

– увеличение концентрации хлорид-ионов, что приводит к уменьшению фактора питтинговой коррозии;

– проведение комплексного растворения – сначала в нитратно-сульфитно-хлоридном растворе для образования питтингов, а затем в сульфитно-хлоридном растворе для образования коррозионных поражений межкристаллитного и/или расслаивающего характера.

Однако оба этих подхода требуют разработки режимов АР и, соответственно, проведения дальнейших исследований.

Благодарности

Коллектив авторов благодарит сотрудника лаборатории «Коррозия и защита металлических материалов» ФГУП «ВИАМ» Я.С. Кузина за проведение механических испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Илларионов Э.И., Колобнев Н.И., Горбунов П.З., Каблов Е.Н. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике. М.: Наука, 2001. 192 с.
2. Findlay S.J., Harrison N.D. Why aircraft fail // *Materials Today*. 2002. Vol. 5. No. 11. P. 18–25.
3. Фейгенбаум Ю.М., Дубинский С.В. Влияние случайных эксплуатационных повреждений на прочность и ресурс конструкции воздушных судов // *Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации*. 2013. №187. С. 83–91.
4. Садков В.В., Миркин И.И. Обеспечение коррозионной стойкости алюминиевых конструкций в самолетах «Ту» // *Цветные металлы*. 2006. №11. С. 73–76.
5. Кацура А.В. Исследование влияния коррозионных повреждений на долговечность элементов конструкций летательных аппаратов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Красноярск, 2001. 15 с.
6. Семин А.В. Метод уточнения характеристик живучести силовых элементов планера длительно эксплуатируемых воздушных судов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2011. 23 с.
7. Синявский В.С., Вальков В.Д., Будов Г.М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 224 с.
8. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1 // *Вопросы материаловедения*. 2016. №1 (85). С. 116–126.

9. Фомина М.А., Кутырев А.Е., Ключкова Ю.Ю., Сбитнева С.В. Исследование коррозионных характеристик высокопрочного сплава системы Al–Cu–Li в зависимости от различных режимов термической обработки // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №S2 (44). С. 39–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-39-48.
10. Фомина М.А., Каримова С.А. Анализ коррозионного состояния материалов планера самолетов типа «Су» после длительных сроков эксплуатации // *Коррозия: материалы, защита*. 2014. №9. С. 20–24.
11. Фомина М.А., Каримова С.А. Исследование коррозионных свойств листов сплава В-1461-T1 применительно к всеклиматическим условиям эксплуатации авиационной техники // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4. С. 18–22. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-18-22.
12. Agarwala V.S. Aircraft corrosion and aging: problems and controls // *Proceedings of 15th ICC. Granada, Spain*. 2002. P. 3–12.
13. Курс М.Г., Кутырев А.Е., Фомина М.А. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при лабораторных и натуральных испытаниях // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2016. №8 (44). Ст. 10. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 14.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-8-10-10.
14. Курс М.Г., Антипов В.В., Луценко А.Н., Кутырев А.Е. Интегральный коэффициент коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №3 (42). С. 24–32. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-24-32.
15. Szklarska-Smialowska Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film // *Corrosion Science*. 2002. Vol. 44. P. 1143–1149.
16. McCafferty E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions // *Corrosion Science*. 2003. Vol. 45. P. 1421–1438.
17. Knörnschild G. Mechanism of Pit Growth in Homogeneous Aluminum Alloys // *Pitting Corrosion*, 2012. InTech, Rijeka, Croatia. 178 p.
18. 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: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
19. Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф., Ахмади Д.М.Х. Локальная коррозия алюминия в условиях анодной поляризации // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. №7. С. 279–283.
20. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.
21. Кузнецов Ю.И., Казанский А.П. Физико-химические аспекты защиты металлов ингибиторами коррозии класса азолов // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. №3. С. 227–241.
22. Каримова С.А., Кутырев А.Е., Павловская Т.Г., Захаров К.Е. Низкотемпературное уплотнение анодно-оксидных покрытий на деталях из алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №4. С. 9–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-4-9-17.
23. Sprowls D.O. Evaluation of pitting corrosion // *ASM Handbook*. New York: John Wiley & Sons, 1987. Vol. 13: Corrosion. P. 516–521.
24. Sowinski G., Sprowls D.O. Weathering of Aluminum Alloys // *Atmospheric Corrosion*. John Wiley & Sons, 1982. P. 297–328.
25. Курс М.Г. Метод расчета интегрального коэффициента коррозионного разрушения листов из деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях: дис. ... канд. техн. наук. М., 2016. 147 с.
26. Ключков Г.Г., Грушко О.Е., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.Ю. Промышленное освоение высокопрочного сплава В-1469 системы Al–Cu–Li–Mg // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. №7. Ст. 01. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 17.09.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-1-1.
27. Каблов Е.Н., Морозова Л.В., Григоренко В.Б., Жегина И.П., Фомина М.А. Исследование влияния коррозионной среды на процесс накопления повреждений и характер разрушения конструкционных алюминиевых сплавов 1441 и В-1469 при испытаниях на растяжение и малоцикловую усталость // *Материаловедение*. 2017. №1. С. 41–48.