

УДК 620.193

М.А. Фомина¹, А.Е. Кутырев¹, Ю.Ю. Клочкова¹, С.В. Сбитнева¹**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ВЫСОКОПРОЧНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Cu–Li
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ
ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-39-48

В работе ускоренными методами исследовано коррозионное поведение листов нового высокопрочного сплава В-1480 системы Al–Cu–Li. Определены склонность к межкристаллитной (МКК) и расслаивающей (РСК) коррозии в зависимости от режимов термической обработки (недостаривание и старение с более длительным временем выдержки) и степени остаточной деформации при правке растяжением. Электрохимическим методом проведено исследование сплава в растворе 3%-ного хлорида натрия. Определены потенциалы коррозии, пробоя и репассивации.

Дифракционными методами просвечивающей электронной микроскопии исследована структура образцов из сплава В-1480, термообработанных по различным режимам. Показано влияние режимов термической обработки на уровень коррозионных свойств листов. Установлено, что режим недостатаривания отрицательно сказывается на уровне сопротивления сплава В-1480 к локальным видам коррозии (МКК, РСК) за счет выделений по границам зерен, в состав которых входят преимущественно Си и Mg. Получена корреляционная зависимость потенциалов коррозии и пробоя сплава и режимов старения.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 8.1. «Высокопрочные свариваемые алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы пониженной плотности с повышенной вязкостью разрушения» [1].

Ключевые слова: алюминий-литиевые сплавы, коррозионная стойкость, структура, фаза, термообработка, электрохимические исследования.

The corrosion behavior of sheets of the new V-1480 high-strength alloy of Al–Cu–Li system is investigated by accelerated methods. Tendency to intergranular and exfoliation corrosion depending on modes of thermal processing and degree of residual deformation is defined by stretcher straightening. The alloy is investigated by electrochemical method in 3% NaCl solution. Potentials of corrosion, breakdown and repassivation are determined. The study of the samples structure processed by diffraction methods of transmission electron microscopy after heat treatment in various modes is conducted. Influence of heat treatment modes on level of the alloy V-1480 sheets corrosion properties is shown.

It is established that the underaging mode negatively effects the resistance of aluminum alloy to local types of corrosion. Correlation dependence of potentials of alloy corrosion and breakdown and aging modes is received.

The work is performed within the frames of the complex scientific direction 8.1. «High-strength welded aluminum and aluminum-lithium alloys of the lowered density with the increased fracture toughness» («The strategic directions of development of materials and technologies for processing them for the period till 2030») [1].

Keywords: aluminum-lithium alloys, corrosion resistance, structure, phase, heat treatment, electrochemical researches.

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

Алюминий-литиевые сплавы относятся к новому поколению легких авиационных материалов с хорошими эксплуатационными характеристиками: низкой плотностью, повышенной жесткостью, высокими модулем упругости и показателями криогенной ударной вязкости. Литийсодержащие сплавы превосходят по свариваемости, коррозионной стойкости, прочности и ресурсным характеристикам типовые конструкционные алюминиевые сплавы, приме-

няемые в авиастроении. Таким образом, сплавы системы Al–Li являются достаточно перспективными и все больше привлекают внимание конструкторов при проектировании новых изделий авиационной и космической техники [1, 2].

Алюминиевые сплавы, легированные литием, отличаются специфическими фазовыми и структурными превращениями в процессе нагрева. Благодаря термической обработке можно повысить значения таких характеристик, как прочность,

вязкость разрушения, коррозионная стойкость и сопротивление циклическим нагрузкам. Высокие значения данных характеристик достигаются путем оптимизации режима многоступенчатой термической обработки, которая является довольно существенным фактором воздействия на уровень основных ресурсных характеристик сложнолегированных сплавов и в большинстве случаев влияет на их коррозионную стойкость [3, 4].

Во ФГУП «ВИАМ» активно занимаются разработкой деформируемых алюминиевых сплавов с улучшенными механическими и технологическими характеристиками, проводятся всесторонние исследования их свойств [5–11].

Кроме того, из-за увеличения доли полимерных композиционных материалов в конструкции летательного аппарата, ужесточаются требования к коррозионной стойкости алюминиевых сплавов, находящихся в контакте с углепластиками [12]. В связи с этим специалистами ФГУП «ВИАМ» ведутся работы по созданию новых систем комплексной антикоррозионной защиты [13, 14].

Известно, что режимы искусственного старения по своему влиянию на коррозионную стойкость сплавов системы Al–Cu–Li делятся на режимы недостаривания и на максимальную прочность, первый из которых значительно снижает сопротивление сплавов к локальным видам коррозии [15, 16].

Данная статья посвящена исследованию коррозионных характеристик нового опытного высокопрочного сплава системы Al–Cu–Li, разработанного во ФГУП «ВИАМ», в зависимости от различных режимов термической обработки: недостаренное состояние и старение с более длительным временем выдержки в сочетании с различной степенью остаточной деформации при правке растяжением.

Материалы и методы

Исследованы листы толщиной 2 мм, изготовленные во ФГУП «ВИАМ», из опытного высокопрочного сплава В-1480 системы Al–Cu–Li, дополнительно легированного микродобавками Ag, Zr и Sc. В работе исследована коррозионная стойкость листов в зависимости от режимов искусственного старения с различным временем выдержки при одинаковой температуре (варианты 1

и 2) и степенью остаточной деформации при правке растяжением (ϵ). Вариант 1 характеризуется более длительным временем выдержки при старении. Опробованные режимы приведены в табл. 1.

На образцах размером 20×10 мм проведены испытания на склонность к межкристаллитной коррозии (МКК) в соответствии с ГОСТ 9.021 в растворе 2. После выдержки в растворе изготовлены микрошлифы и проведены металлографические исследования на микроскопе Olympus GX51, определен характер и глубина коррозионных поражений.

На образцах размером 60×40 мм проведены испытания на склонность к расслаивающей коррозии (РСК) в соответствии с ГОСТ 9.904 в растворе 2. По окончании срока испытаний проводили визуальный осмотр образцов и оценивали состояние поверхности по десятибалльной шкале.

Образцы из сплава В-1480 исследовали электрохимическим способом на двух различных участках поверхности. Электрохимическое исследование проводили на оборудовании фирмы Solartron – электронном потенциостате SI 1287 с анализатором импеданса SI 1260.

Для изучения относительной коррозионной стойкости образцов с различными вариантами термической обработки применяли метод снятия анодной поляризационной кривой. Для электрохимического исследования применяли 3%-ный раствор NaCl. Развертку потенциала осуществляли со скоростью 1 мВ/с. Перед наложением потенциала образец выдерживали в растворе 3%-ного NaCl в течение 1 ч и регистрировали изменение потенциала коррозии во времени.

После измерения потенциала, снятого после 24 ч выдержки в 3%-ном растворе NaCl, произведен замер глубины питтингов, образовавшихся на поверхности образцов, методом оптической конфокальной микроскопии на 3D-оптическом профилометре Plu neoh.

Исследование микроструктуры проводили с применением микроскопа Olympus GX51 на микрошлифах, обработанных реагентом Баркерса.

Электронно-микроскопические исследования структуры образцов из сплава В-1480, термообработанных по режимам 2, 4 и 6, проведены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ)

Таблица 1

Режимы термической обработки листов из сплава В-1480

Условный номер режима термообработки	Вариант режима старения	Степень остаточной деформации ϵ , %	
		до старения	после старения
1	1	0	0
2	2	0	0
3		0	4
4		2,5	0
5		2,5	2
6	1	4	1,5
7		7,5	0

Теснаі G2 F20 с применением светлопольных и темнопольных дифракционных методик. Локальный химический состав фазовых составляющих определяли методом энергодисперсионной спектроскопии с применением приставки к ПЭМ для рентгеноспектрального анализа. Объекты исследования – фольги, приготовленные на установке TENUPOЛ-5 методом струйной полировки в кислотно-спиртовом электролите, охлажденном до -38°C .

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена типичная микроструктура листа из сплава В-1480, а в табл. 2 приведены средние значения механических свойств, полученные на образцах с указанными режимами термообработки.

Структура листов преимущественно нерекристаллизованная. Из приведенных данных видно, что прочностные характеристики листов, обработанных по варианту 1, повышаются практически в 1,5 раза, что в первую очередь связано с фазовыми изменениями в результате более длительного старения и наложения деформации при растяжении.

Результаты испытаний на склонность листов из сплава В-1480 к РСК и МКК приведены в табл. 3. На рис. 2 представлен характерный вид коррозионных поражений, выявленных в результате испытаний на склонность к МКК.

По результатам испытаний на склонность к РСК и МКК установлено, что образцы в недостаренном состоянии имеют повышенную склонность к указанным видам коррозии. Стоит отметить, что наложение деформации несколько повышает коррозионную стойкость сплава.

На рис. 3 представлены анодные поляризационные кривые для сплава В-1480 для режимов термообработки 2 и 6 с обратным ходом развертки. Видно, что кривые имеют подобный вид – при достижении величины потенциала пробоя (E_b), происходит резкое возрастание анодного тока – вплоть до величины 10^{-2} А/см². Величина плотности анодного тока при обратном ходе анодной поляризационной кривой превышает плотность анодного тока при прямом ходе, что соответствует электрохимическому поведению металлов в пассивном состоянии, подверженных питтинговой коррозии (ПК). По результатам анализа данных кривых определяют характеристические значения потенциалов питтинговой коррозии, в частности потенциалы пробоя E_b и репассивации E_{rp} . Указанные величины для всех исследуемых режимов представлены в табл. 4 с данными по величине базиса питтингостойкости ΔE_b , определяемому как $E_{ст}-E_b$, где $E_{ст}$ – стационарный потенциал (потенциал коррозии). Чем больше величина базиса питтингостойкости, тем выше стойкость к ПК.

Для определения склонности к ПК и расчета базиса питтингостойкости используют величину

потенциала репассивации $\Delta E_{rp}=E_{ст}-E_{rp}$ [17, 18], поскольку указанная величина менее зависит от состояния поверхности сплава [19]. В данном случае разница между значениями потенциалов пробоя и репассивации практически одинакова для всех режимов и составляет 50 мВ. Исключение составляет образец из сплава В-1480 с режимом термообработки 7.

Согласно полученным данным, потенциалы коррозии образцов из сплава В-1480 можно разделить на две группы:

- $E_{ст}\approx -0,63$ В – режимы термообработки 2, 3, 4 и 5;
- $E_{ст}\approx -0,69$ В – режимы термообработки 1, 6 и 7.

Сравнение данной классификации с вариантами термообработки (табл. 1) показывает, что более положительный потенциал имеют образцы в недостаренном состоянии; такая же зависимость выявлена и для значений потенциалов репассивации.

Исходя из полученных данных можно предположить, что сдвиг потенциала коррозии в отрицательную область связан с выделениями литийсодержащей анодной фазы. Такой фазой в структуре сплава В-1480 является T_1 -фаза, значения потенциала коррозии которой, а также потенциала пробоя более отрицательны по сравнению с матрицей [20, 21].

Для определения стойкости к ПК проведены замеры изменения глубины отдельных питтингов, образующихся на сплаве после режимов термообработки 2, 3, 6 и 7 в растворе 3%-ного NaCl, методом оптической конфокальной микроскопии (рис. 4). На рис. 4 также отображена функциональная зависимость глубины питтинга от продолжительности выдержки в 3%-ном растворе NaCl для образца после режима термообработки 6. Видно, что как для указанного образца, так и для остальных образцов, зависимость глубины питтинга от продолжительности выдержки может быть аппроксимирована степенной функцией с показателем степени $0,3 < n \leq 0,5$ [22]. При этом наибольшую склонность к ПК показывают образцы с термообработкой по режимам 2 и 6, что соответствует значениям базиса питтингостойкости ΔE_{rp} , представленным в табл. 4.

По результатам электронно-микроскопического анализа установлено, что структура образца из сплава В-1480, термообработанного по режиму 2 (режим недостаривания), является преимущественно нерекристаллизованной (рис. 5, а, б). В этом образце $\delta'(Al_3Li)$ -фаза выделяется в качестве оболочки на частицах $Al_3(Zr, Sc)$ (рис. 5, в, г). На границах зерен наблюдаются выделения, в состав которых входят Cu и Mg (рис. 5 и 6). По данным микрорентгеноспектрального анализа показано, что в образце, термообработанном по режиму 2, в области вблизи границы содержание Cu составляет 40% (по массе), а в образце, термообработанном по режиму 6, содержание Cu составляет 15% (по массе) (рис. 7 и 8).

Для режима термообработки 4, который также относится к режиму недостаривания, помимо



Рис. 1. Типичная микроструктура листа из сплава В-1480 (направление Π)

Таблица 2

Механические свойства (средние значения) листов из сплава В-1480

Условный номер режима термообработки (см. табл. 1)	σ_b	$\sigma_{0,2}$	$\delta, \%$	Вариант режима старения
	МПа			
1	520	475	11	1
6	540	510	9	
7	540	480	9	
2	365	215	25	2
3	380	290	21	
4	405	300	20	
5	410	340	20	

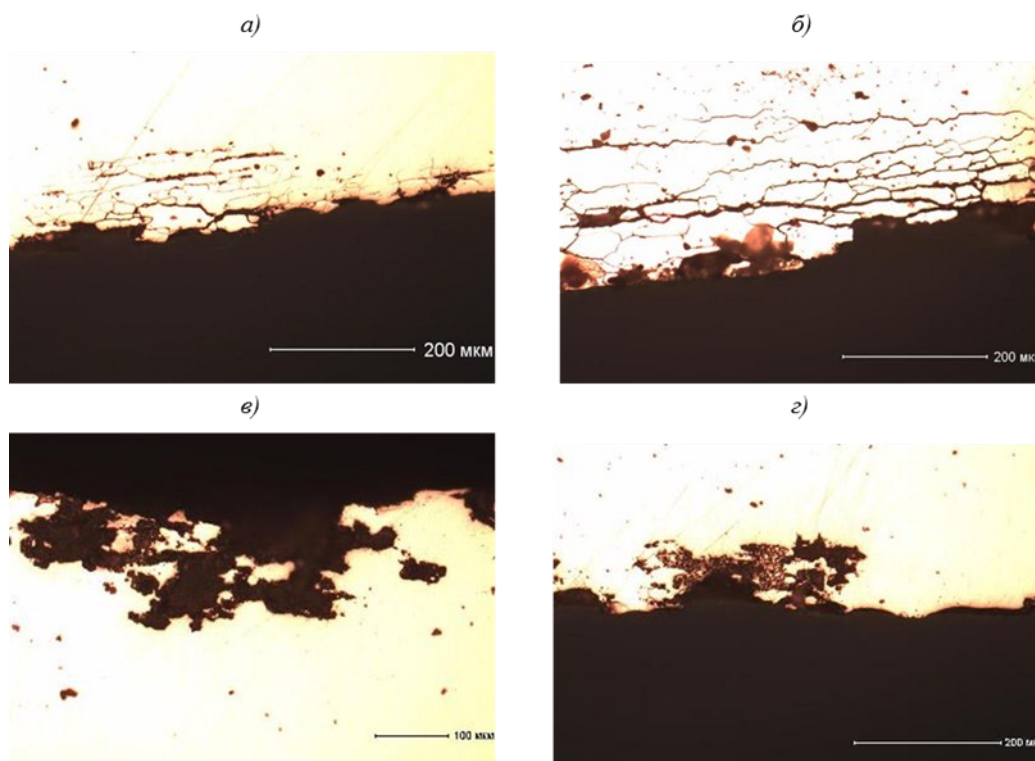


Рис. 2. Характер коррозионных поражений после испытаний на МКК листов из сплава В-1480, термообработанных по режимам 2 (а), 3 (б), 6 (в) и 7 (г)

Таблица 3

Коррозионные свойства (МКК, РСК) листов из сплава В-1480

Условный номер режима термообработки (см. табл. 1)	МКК, мкм (максимальная глубина)	РСК, балл	Вариант режима старения
1	120	5	1
6	100	3	
7	100	3	
2	150	6-7	2
3	250	4-5	
4	100	5-6	
5	160	5-6	

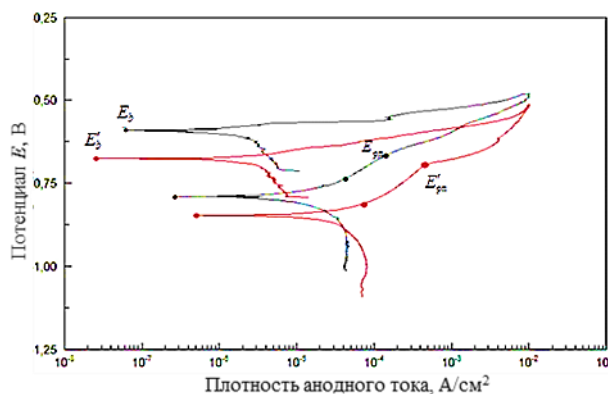


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые для сплава В-1480 для режимов термообработки 2 (—) и 6 (—) с обратным ходом развертки

Таблица 4

Величины, характеризующие электрохимическое поведение образцов из сплава В-1480 в растворе 3%-ного NaCl в зависимости от режима термообработки

Условный номер режима термообработки (см. табл. 1)	$E_{ст}$	E_b	$E_{рп}$	ΔE_b	Вариант режима старения
	В				
1	-0,672	-0,633	-0,651	0,039	1
6	-0,695	-0,676	-0,653	0,019	
7	-0,680	-0,633	-0,693	0,047	
2	-0,626	-0,596	-0,685	0,03	2
3	-0,625	-0,591	-0,650	0,034	
4	-0,636	-0,591	-0,652	0,045	
5	-0,647	-0,596	-0,696	0,051	

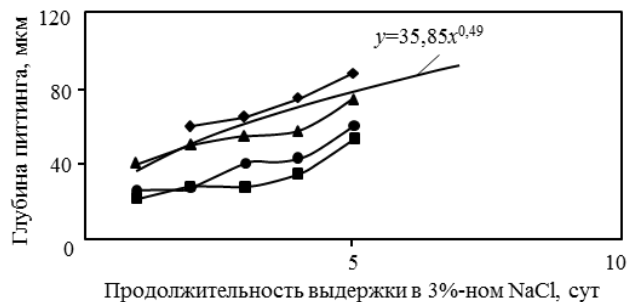


Рис. 4. Зависимость изменения глубины питтинга от продолжительности выдержки в 3%-ном растворе NaCl образцов для режимов термообработки 2 (◆), 3 (■), 6 (▲) и 7 (●); — степенная зависимость (режим 6)

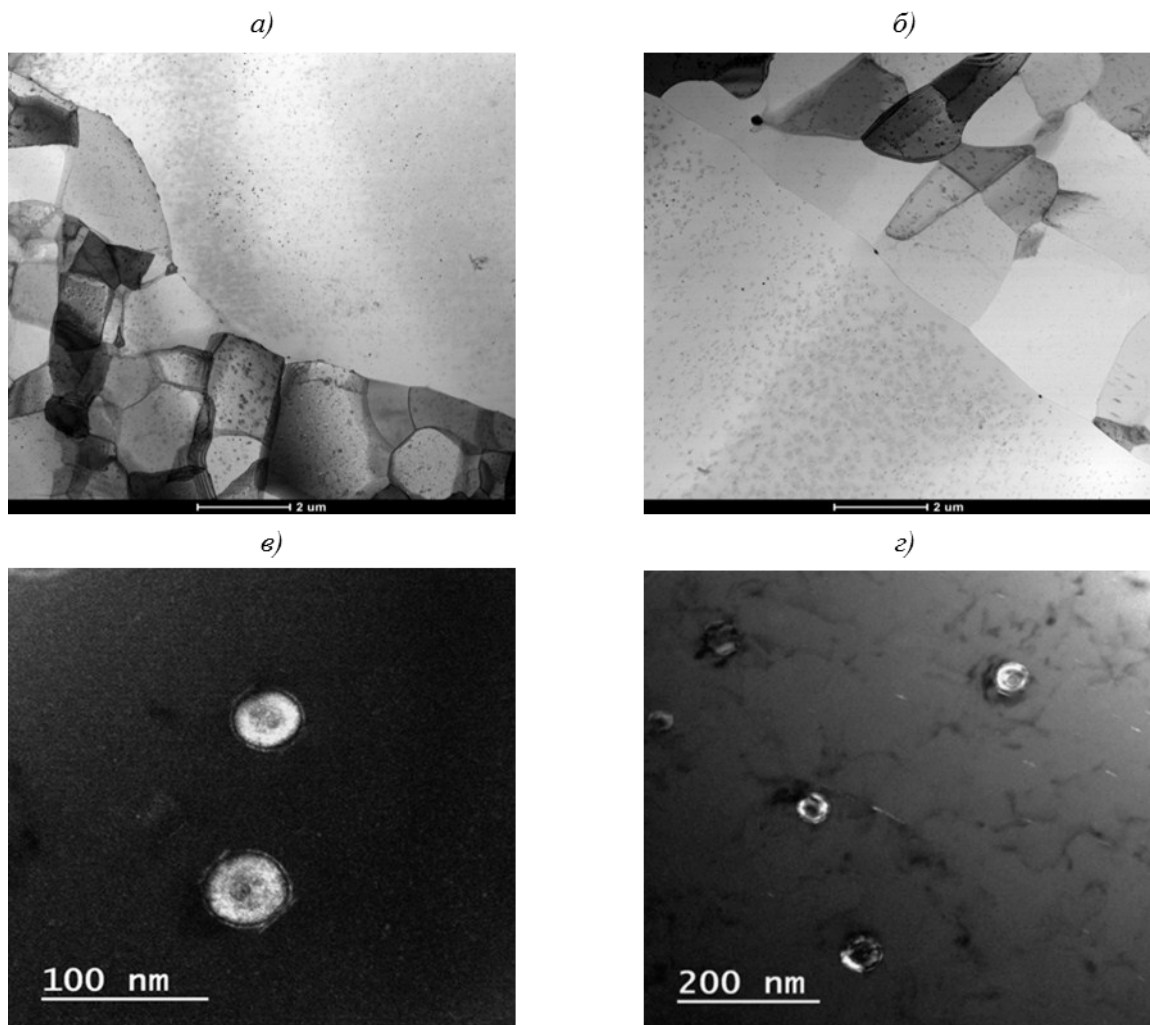


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения субзеренной структуры (а, б) и композиционных частиц $\delta/\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ образцов из сплава В-1480, термообработанного по режиму 2 – светлопольные (а, б) и темнопольные изображения (в, г)

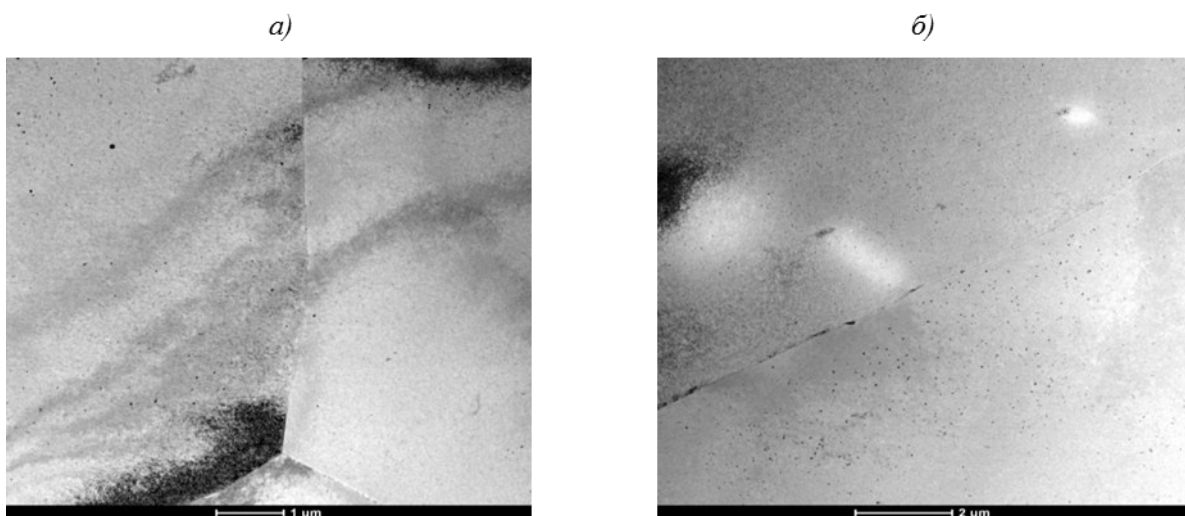


Рис. 6. Электронно-микроскопические (светлопольные) изображения границ зерен образца из сплава В-1480, термообработанного по режиму б

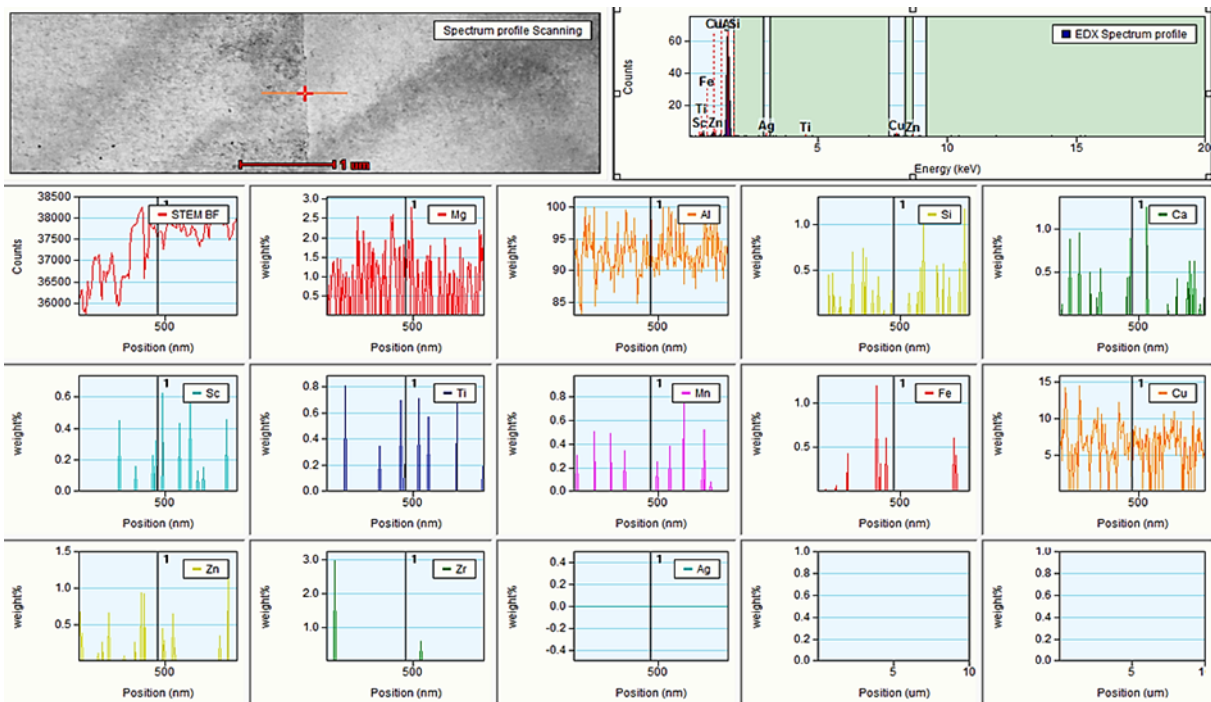


Рис. 7. Локальный микрорентгеноспектральный анализ образца из сплава В-1480, термообработанного по режиму 6

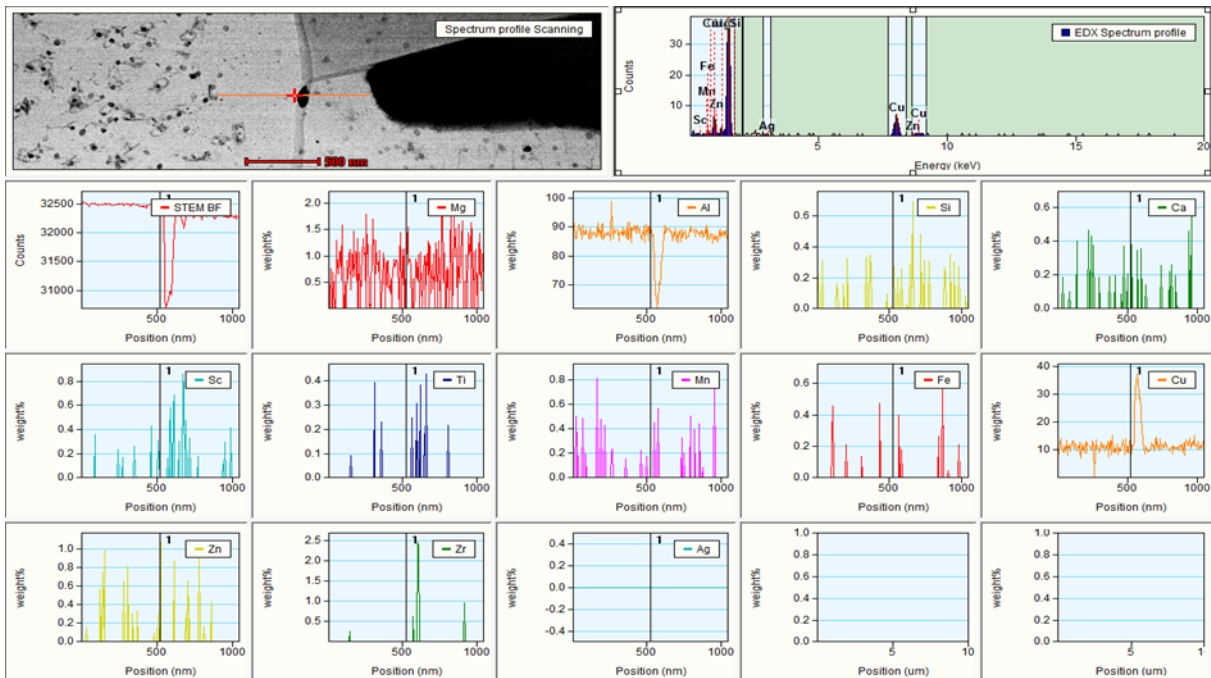


Рис. 8. Локальный микрорентгеноспектральный анализ образца из сплава В-1480, термообработанного по режиму 2

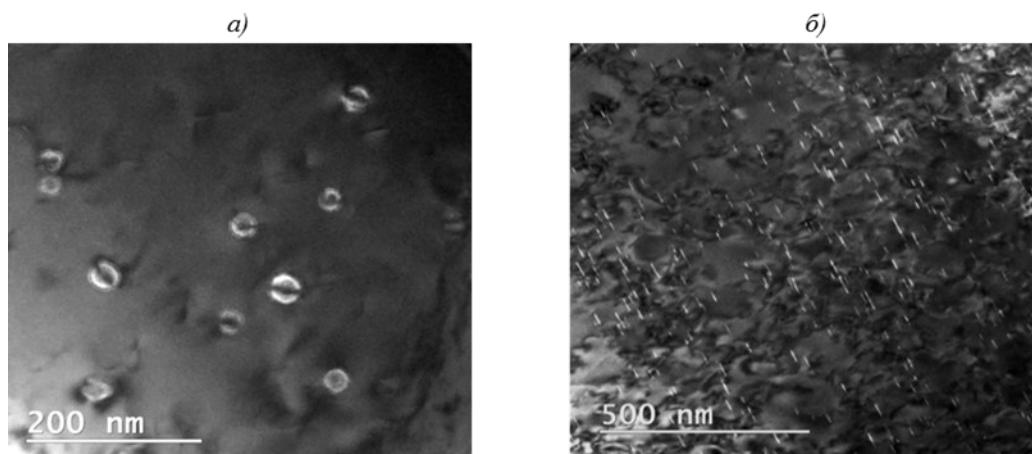


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения композиционных частиц $\delta'/Al_3(Zr, Sc)$ (а) и частиц Γ'_1 -фазы (б) в образце из сплава В-1480, термообработанного по режиму 4

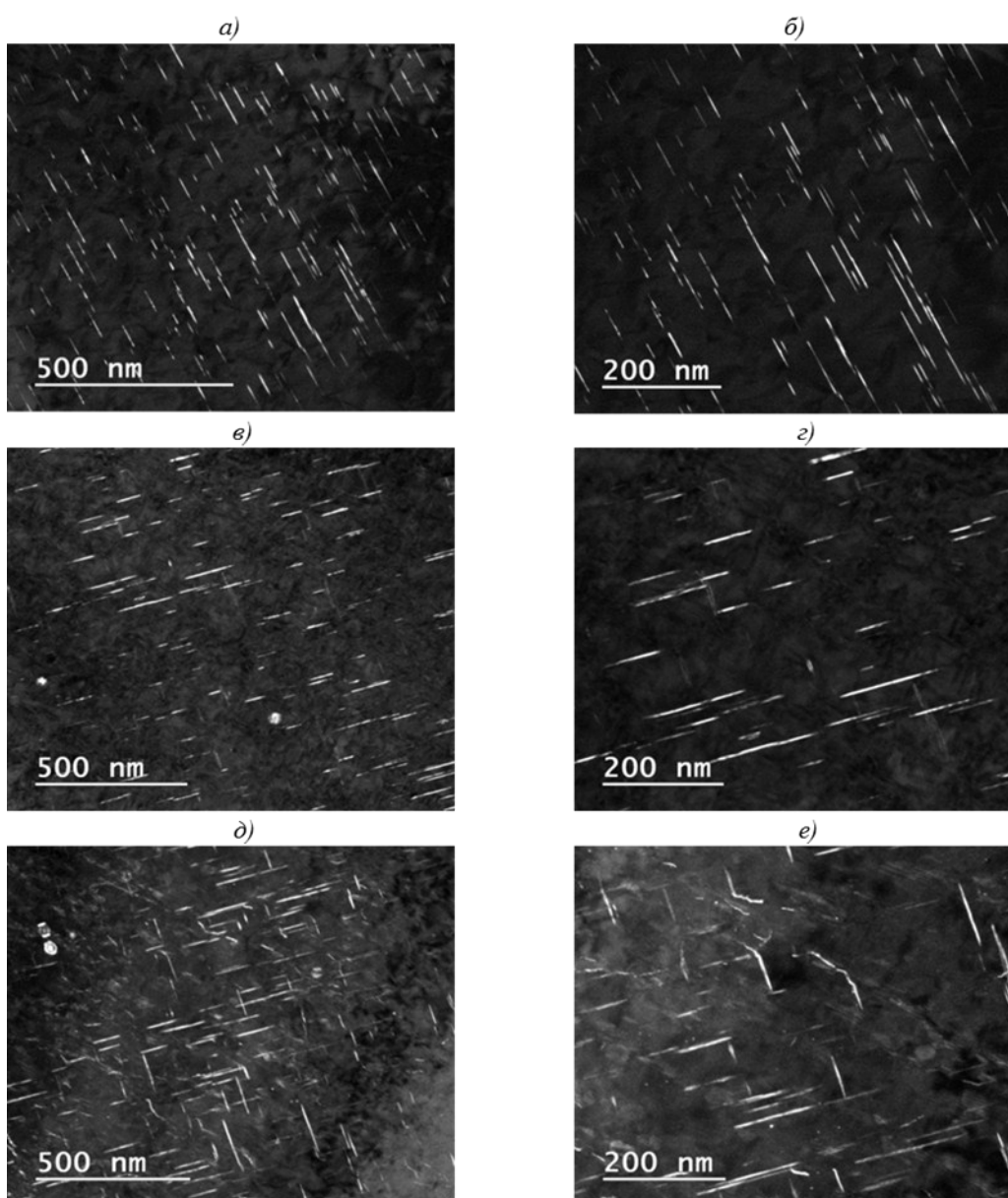


Рис. 10. Электронно-микроскопические (темнопольные) изображения выделений частиц Γ'_1 - (а, б), θ' - (в, з) и S'_1 -фаз (д, е) в образце из сплава В-1480, термообработанного по режиму 6

композиционных частиц $\delta'/Al_3(Zr, Sc)$, характерно выделение T'_1 -фазы в объеме зерна (рис. 9).

Для образца, термообработанного по режиму б, характерно выделение пластинчатых медьсодержащих θ' - и T'_1 -фаз и S' -фазы, содержащей Mg. Пластины T'_1 -фазы выделяются как гомогенно, так и гетерогенно – по границам субзерен (рис. 10, а, б). Фаза θ' выделяется гомогенно в объеме зерна (рис. 10, в, г). Зарождение S' -фазы происходит гетерогенно на дислокациях и субграницах (рис. 10, д, е).

Выводы

Режим недостаривания отрицательно сказывается на уровне сопротивления сплава В-1480 локальным видам коррозии (МКК, РСК). Склонность к МКК и РСК ухудшается практически в 1,5–2 раза (глубина МКК составила до 120 мкм

для старения с более продолжительным временем выдержки и до 250 мкм – в недостаренном состоянии; 3 балла составила склонность к РСК для старения с более продолжительным временем выдержки и 5–7 балл – в недостаренном состоянии) из-за выделений в основном по границам зерен, в состав которых входят Cu и Mg.

Согласно полученным данным, потенциал коррозии образцов сплава В-1480 в недостаренном состоянии имеет более положительные значения в сравнении со значениями потенциала коррозии образцов с более длительным старением; такая же зависимость выявлена и для значений потенциалов репассивации. На основании этого предложено применять электрохимический метод для определения недостаренного состояния сплава В-1480, характеризующегося пониженными коррозионными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Антипов В.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. Развитие алюминийлитиевых сплавов и многоступенчатых режимов термической обработки // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №5. С. 183–195.
3. 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 // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2013. №3. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 08.06.2016).
4. Рябов Д.К., Колобнев Н.И. Изменение механических свойств сплава 1913 при двухступенчатом искусственном старении // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №4. С. 3–7.
5. Клочков Г.Г., Грушко О.Е., Клочкова Ю.Ю., Романенко В.А. Промышленное освоение высокопрочного сплава В-1469 системы Al–Cu–Li–Mg // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2014. №7. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.07.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-1-1.
6. Каблов Е.Н., Петрова А.П., Нарский А.Р. Г.В. Акимов – создатель отечественной науки о коррозии // *История науки и техники*. 2009. №11. С. 12–15.
7. Махсидов В.В., Колобнев Н.И., Каримова С.А., Сбитнева С.В. Взаимосвязь структуры и коррозионной стойкости в сплаве 1370 системы Al–Mg–Si–Cu–Zn // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №1. С. 8–13.
8. 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.
9. Панченко Ю.М., Стрекалов П.В., Чесноков Д.В. и др. Зависимость коррозионной стойкости сплава Д16 от засоленности и метеопараметров приморской атмосферы // *Авиационные материалы и технологии*. 2010. №3. С. 8–14.
10. Махсидов В.В., Колобнев Н.И., Кочубей А.Я., Фомина М.А. и др. Влияние низкотемпературной термомеханической обработки на структуру, механические, усталостные и коррозионные характеристики листов сплава системы Al–Mg–Si–Cu–Zn // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2014. №8 (710). С. 16–20.
11. Лукин В.И., Иода Е.Н., Пантелеев М.Д., Скупов А.А. Влияние термической обработки на характеристики сварных соединений высокопрочных алюминийлитиевых сплавов // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* 2015. №4. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 11.07.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-6-6.
12. Каблов Е.Н., Каримова С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // *Коррозия: материалы и защита*. 2011. №12. С. 1–7.
13. 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.
14. Кузнецова В.А., Деев И.С., Семенова Л.В. Влияние модификации эпоксидных пленкообразующих композиций на их фазовую микроструктуру и адгезию

- к алюминиевому сплаву // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №1. С. 72–78. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-72-78.
15. Хохлатова Л.Б., Оглодков М.С., Пономарев Е.К. Влияние режимов старения на коррозионную стойкость листов из сплава В-1461 системы Al–Li–Cu–Zn–Mg // *Металлургия машиностроения*. 2012. №3. С. 22–26.
 16. Connolly B.J., Scully J.R. Corrosion cracking susceptibility in Al–Li–Cu Alloys 2090 and 2096 as a function of isothermal aging time // *Scripta Materialia*. 2000. V. 42. P. 1039–1045.
 17. ГОСТ 9.912–89. Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии. М.: Изд-во стандартов, 1989. 5 с.
 18. Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. Л.: Химия, 1972. 240 с.
 19. Cavanaugh M.K., Buchheit R.G., Birbilis N. Modeling the environmental dependence of pit growth using neural network approaches // *Corrosion Science*. 2000. V. 52. P. 3070–3077.
 20. Li Jin-feng, Zheng Zi-qiao, Ren Wen-da, Chen Wen-jing, Zhao Xu-shan, Li Shi-chen. Simulation on function mechanism of T1(Al₂CuLi) precipitate in localized corrosion of Al–Cu–Li alloys // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2006. V. 16. P. 1268–1273.
 21. Jiang Na, Li Jin-feng, Zheng Zi-qiao, Wei Xiu-yu, Li Yan-fen. Effect of aging on mechanical properties and localized corrosion behaviors of Al–Cu–Li alloy // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2005. V. 15. P. 23–29.
 22. Сиявский В.С., Вальков В.Д., Будов Г.М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Metallurgia, 1979. 224 с.