

УДК 669.017

Е.Н. Каблов¹, В.В. Антипов¹, Д.В. Чесноков¹, А.Е. Кутырев¹**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ КОМБИНИРОВАННОГО АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Mg–Si–Cu С ЦЕЛЬЮ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПОТЕРИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ**

DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-63-73

Представлены данные по применению комбинированного анодного растворения алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu, заключающегося в последовательном растворении в двух различных растворах при разных соотношениях удельного количества электричества. Проведена оценка полученных коррозионных поражений методами оптической и конфокальной микроскопии, определены зависимости потерь массы, фактора питтинговой коррозии, глубины межкристаллитной коррозии, а также изменения предела прочности от величины удельного количества электричества для различных режимов. В результате анализа полученных данных предложены модели прогнозирования потери предела прочности от величины удельного количества электричества (или потерь массы) при атмосферной коррозии.

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

E.N. Kablov¹, V.V. Antipov¹, D.V. Chesnokov¹, A.E. Kutyrrev¹**APPLICATION OF Al–Mg–Si–Cu SYSTEM ALUMINUM ALLOY COMBINED ANODIC DISSOLUTION FOR PROGNOSIS OF TENSILE STRENGTH LOSS DURING NATURAL EXPOSURE TESTING**

This article presents the results of the combined anodic dissolution (sequential dissolution in two different electrolytes using different ratios of transferred charge density in solutions) of Al–Mg–Si–Cu system aluminum alloy. Corrosion damages sites were examined by means of optical and confocal microscopy. The influence of the transferred charge density at different modes on mass loss, pitting corrosion factor, intergranular corrosion depth, tensile strength change was studied. Experimental results were used to derive models for the prognosis of tensile strength loss concerning mass loss during atmospheric corrosion.

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

Применение алюминиевых сплавов в авиационной промышленности обусловлено их малой плотностью и достаточно высокими прочностными свойствами. Алюминиевые сплавы высокой и средней прочности, как правило, легированы медью, что резко снижает их коррозионную стойкость [1]. Несмотря на достижения в области разработки новых алюминиевых сплавов и методов их защиты [2–6], при современных условиях изготовления и эксплуатации авиационной техники избежать возникновения коррозионных поражений невозможно [6–11].

Особенностью атмосферной коррозии алюминиевых сплавов является ее локальный характер, выражающийся в развитии питтинговой, межкристаллитной (МКК) и расслаивающей (РСК) коррозии [1], которые значительно влияют на прочностные характеристики сплава, в большей степени на усталостные. Этот факт приводит к тому, что летная годность воздушных судов зачастую определяется именно наличием/отсутствием коррозионных поражений [6–14].

В последнее время исследователи развивают новый подход к оценке коррозионного состояния воздушного судна, заключающийся

в замене системы *find and fix* (найти и устранить) на систему *anticipate and manage* (прогнозировать и управлять), что позволит снизить расходы на эксплуатацию с сохранением безотказности использования летательного аппарата [15]. Методика прогнозирования развития коррозионных поражений и оценка их влияния на прочностные характеристики – необходимая составляющая этого подхода. Развитие направления прогнозирования коррозии алюминиевых сплавов требует разработки комплексного метода их коррозионных испытаний [16], одной из составляющих которого является установление взаимосвязи между степенью коррозионных поражений и потерей прочностных характеристик.

Одним из решений данной проблемы является разработка методики ускоренных испытаний, позволяющей наносить нормированные коррозионные поражения, идентичные происходящим при атмосферной коррозии. В работе [17] проведена разработка электролита для анодного растворения алюминиевого сплава в гальваностатическом режиме. В качестве критерия для соответствия коррозионных поражений, наносимых электрохимическим методом, коррозионным поражениям, получаемым при натуральных испытаниях, выбран фактор питтинговой коррозии $K_{п.к}$. Авторами разработан нитратно-сульфитно-хлоридный раствор, позволяющий получать коррозионные поражения, соответствующие по величине $K_{п.к}$ натурным. Отсутствие коррозионных поражений межкристаллитного характера и несколько отличная форма питтингов не позволяют рекомендовать данный раствор для проведения анодного растворения (АР). В связи с этим предложено проводить комбинированное АР: сначала в нитратно-сульфитно-хлоридном растворе, потом в сульфитно-хлоридном растворе, в котором наносимые питтинги характеризуются меньшими величинами $K_{п.к}$, чем при испытаниях в натуральных условиях, но образуются межкристаллитные коррозионные поражения.

Цель данной работы – разработка режима комбинированного АР, позволяющего на основе анализа коррозионных поражений, получаемых при ускоренных и натуральных испытаниях, спрогнозировать изменение прочностных свойств алюминиевых сплавов в результате атмосферной коррозии.

Работа проводилась 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 качестве объекта исследования выбран листовой полуфабрикат из алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu. Сплавы данной системы обладают оптимальным сочетанием механических свойств и применяются в изделиях авиационной и ракетно-космической техники [19, 20]. Достаточно низкое содержание меди (0,5–1% (по массе)) в данной системе обеспечивает удовлетворительную стойкость сплавов к питтинговой коррозии. В работе [21] изучена склонность сплава 6056 этой же системы к питтинговой коррозии по сравнению со сплавом 2024 (Cu>3,9% (по массе)). Авторами сделан вывод о том, что при высокой концентрации хлорид-ионов сплав 6056 более стоек к питтинговой коррозии, чем сплав 2024. При этом в условиях наложения потенциала по склонности к питтинговой коррозии сплав 6056 больше соответствует чистому алюминию, чем сплаву 2024.

Как известно, добавление меди в алюминиевые сплавы системы Al–Mg–Si резко увеличивает их склонность к МКК [1]. Вследствие этого склонность сплавов системы Al–Mg–Si–Cu к МКК снижают при помощи оптимизации отношения Mg/Si либо за счет многоступенчатой термообработки, позволяющей уменьшить ширину зоны, свободной от выделений [22], которая, согласно работе [1], оказывает основное влияние на распространение МКК. В данной работе, напротив, стояла задача – обеспечить достаточно высокую склонность алюминиевого сплава к МКК, что позволило бы оценить возможность нанесения МКК-поражений при использовании электрохимического метода. Для этого сплав подвергали провоцирующей термообработке.

В работе использовали образцы из листового алюминиевого сплава толщиной 1 мм. Склонность к МКК определяли согласно ГОСТ 9.021 с выдержкой в растворе состава 58 г/л NaCl + 10 мл/л 33%-ного H₂O₂ при температуре 30 °С в течение 6 ч и с последующим металлографическим анализом на микроскопе Olympus GX-51. Склонность к РСК определяли согласно ГОСТ 9.904 с выдержкой в растворе состава 10 г/л калия двухромовокислого + 20 г/л кислоты соляной в течение 7 сут при комнатной температуре и с дальнейшим визуальным осмотром.

Использовали образцы двух типов:

- пластинки размером 20×30 мм (тип 1) – для проведения электрохимических исследований методом измерения потенциала и потенциодинамическим методом;
- образцы тип 2 (рис. 1) – для проведения анодного растворения и последующих механических испытаний.

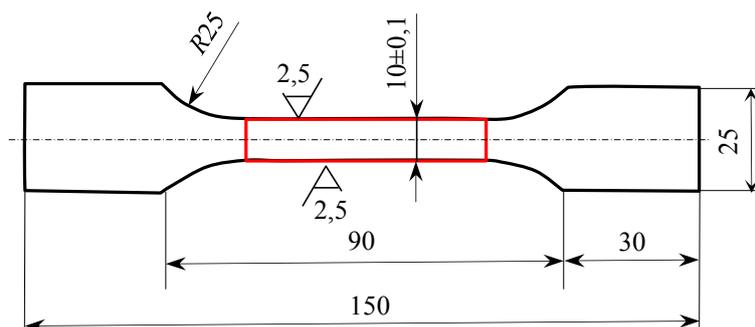


Рис. 1. Эскиз образца для проведения механических испытаний (красным цветом отмечена рабочая часть образца, которую подвергали анодному растворению)

Подготовку поверхности образцов для электрохимических исследований, в том числе и для АР, проводили согласно ГОСТ 9.912: травление в 10%-ном NaOH при температуре 50–60 °С + освещение в 30%-ном HNO₃ при комнатной температуре. Образцы промывали сначала проточной, затем дистиллированной водой и сушили в термостате WS-100 при температуре 50 °С. До проведения исследований образцы хранили в эксикаторе с силикагелем.

Электрохимические исследования проводили с помощью потенциостата Solartron SI1287, использовали два раствора:

- раствор 1 – нитратно-сульфитно-хлоридный – состава 1 г/л NaCl + 13 г/л Na₂SO₃ + 13 г/л NaNO₃ + 10 г/л «Экомет»;
- раствор 2 – сульфитно-хлоридный – состава 1 г/л NaCl + 10 г/л Na₂SO₃.

Измерение потенциала коррозии проводили в течение 1 ч. После установления потенциала проводили снятие анодной поляризации кривой со скоростью развертки 1 мВ/с. При достижении величины плотности тока 10⁻² А/см² переключали направление развертки потенциала и продолжали съемку до определения потенциала репассивации согласно методике, описанной в ГОСТ 9.913.

Перед АР образцы взвешивали на весах Acculab ALC-210d4 с точностью 0,01 г и частично изолировали эмалью КЧ-7101 – для исключения влияния торцов и ватерлинии, а также для определения площади образца. Для образцов по типу 1 оставляли неизолированной только рабочую часть образца (рис. 1). Комбинированное АР проводили последовательно в двух электрохимических ячейках, заполненных растворами 1 и 2. После проведения АР в электрохимической ячейке, заполненной раствором 1, образец вынимали, промывали дистиллированной водой, после этого погружали в электрохимическую ячейку, заполненную раствором 2, и проводили дальнейшее анодное растворение.

Объем раствора в электрохимической ячейке составлял 1500 мл. Для растворения каждого образца использовали новую порцию раствора. Растворы готовили на бидистилляте с использованием реактивов марки ЧДА. В качестве противоеlectродов применяли две пластины из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, которые располагали с двух сторон образца.

После проведения АР образцы промывали, удаляли объемные продукты коррозии, используя деревянную лопаточку, и выдерживали в растворе 30%-ной азотной кислоты при комнатной температуре в течение 5 мин согласно ГОСТ 9.907. После удаления продуктов коррозии образцы взвешивали и определяли глубину питтингов посредством 3D-оптического профилометра Plu Neox Sensorfar-Tech [23]. Вначале исследовали пять участков с наибольшей площадью коррозионных поражений и определяли их профиль. Из полученных профилей исследуемых участков определяли максимальную глубину питтингов.

Определение предела прочности как после АР, так и в исходном состоянии проводили согласно ГОСТ 1497 на электромеханической испытательной машине Zwick/Roell Z050TF со скоростью перемещения подвижного захвата 50 мм/мин.

Результаты и обсуждение

По результатам испытаний склонности алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu к локальным видам коррозии получили, что согласно ГОСТ 9.021 глубина проникновения МКК составила 0,24 мм, а степень развития РСК согласно ГОСТ 9.904 составила 3 балла. Используемые для сравнения данные натуральных испытаний [24, 25] для аналогичного сплава дают подобные величины склонности к МКК и РСК: 0,25 мм и 2–3 балла соответственно.

Величина потенциалов коррозии исследуемых образцов из алюминиевого сплава

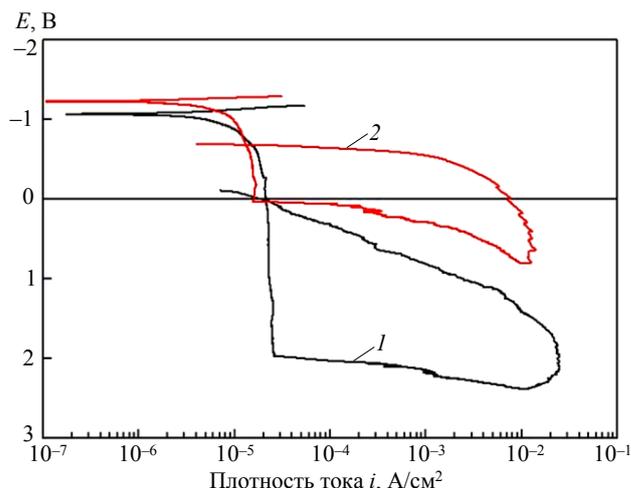


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые (скорость развертки 1 мВ/с) с обратным ходом для образцов из алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu в растворах 1 (1 г/л NaCl + 13 г/л Na₂SO₃ + 13 г/л NaNO₃ + 10 г/л «Экомет») и 2 (1 г/л NaCl + 10 г/л Na₂SO₃)

в растворах 1 и 2 составила: -1,18 и -1,06 В соответственно (здесь и далее – приводятся значения потенциалов по отношению к хлор-серебряному электроду). В сравнении с потенциалами алюминиевых сплавов в растворе 3%-ного NaCl, приведенными в работе [1], данные значения соответствуют пассивному состоянию с высокой устойчивостью к питтинговой коррозии. Действительно, как показывают анодные поляризационные кривые, представленные на рис. 2, значение потенциалов коррозии алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu в обоих растворах положительнее, чем значения потенциала репассивации. Полученные кривые соответствуют типичным анодным поляризационным кривым, которые получают для алюминиевых сплавов повышенной коррозионной стойкости (по классификации, представленной в работе [1]). При этом значения потенциала пробоя в указанных растворах находятся в достаточно положительной области: для сульфитно-хлоридного раствора $E_b=0,04$ В, а для нитратно-сульфитно-хлоридного $E_b=1,97$ В. Столь положительное значение потенциала пробоя для раствора 1 означает, что пробой вызван нитрат-ионами [26].

При этом следует отметить, что высокая стойкость к питтинговой коррозии сплава системы Al–Mg–Si–Cu в указанных хлоридсодержащих растворах объясняется конкурирующей адсорбцией ионов. Процесс адсорбции хлорид-ионов будет продолжаться во времени [27, 28], сдвигая потенциал коррозии в положительном направлении к потенциалу пробоя. В применяемых растворах окончательное установление потенциала коррозии происходило в течение >3 сут, что значительно превышало продолжительность проведения АР.

С учетом полученных анодных поляризационных кривых выбрано максимальное значение плотности тока АР с таким расчетом, чтобы не происходило диффузионных ограничений. На рис. 2 значению предельной плотности тока соответствует точка перегиба на кривой 1. Продолжительность АР выбирали с учетом условия совпадения величины удельного количества электричества Q/S (где Q – количество электричества; S – площадь поверхности) с результатами натурных испытаний сплава этой же системы [24, 25], вычисленной исходя из величины удельной потери масс по закону Фарадея. Выбор параметров АР проводили согласно схеме, представленной на рис. 3, в соответствии с положениями, отраженными в работе [29]. При этом с учетом

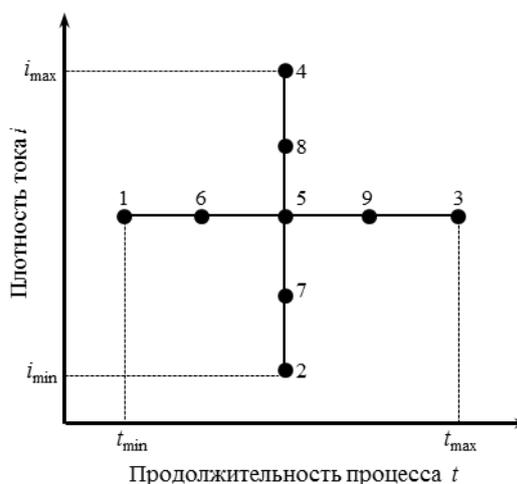


Рис. 3. Схема выбора параметров анодного растворения образцов из алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu ($i_{\min}=4 \cdot 10^{-4}$ А/см²; $i_{\max}=3,6 \cdot 10^{-3}$ А/см²; $t_{\min}=800$ с; $t_{\max}=7200$ с)

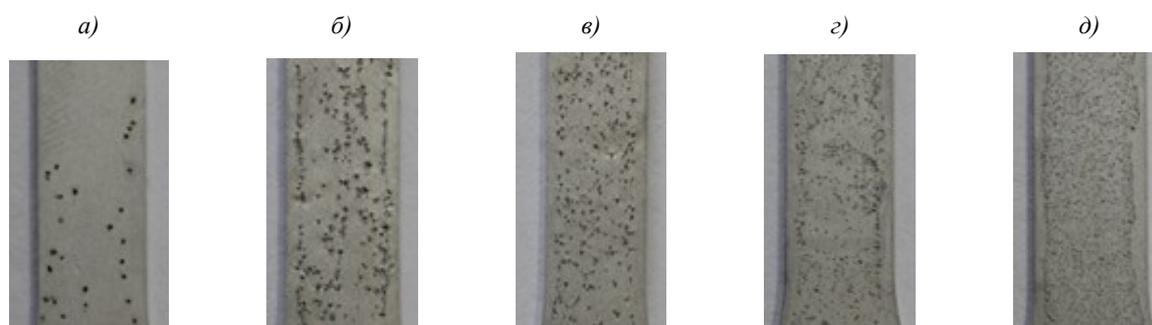


Рис. 4. Внешний вид образцов после проведения анодного растворения по режимам 0 (а), 1/3 (б), 1/2 (в), 2/3 (г) и 1 (д). Параметры испытаний соответствуют точке 9 на схеме выбора параметров ($i=0,002 \text{ A/cm}^2$; $t=5600 \text{ с}$) – см. рис. 3

наличия в ходе АР алюминиевых сплавов отрицательного дифференц-эффекта [30], т. е. отклонения экспериментальной величины потери массы образцов после АР от теоретической величины, рассчитываемой по закону Фарадея, продолжительность АР скорректировали по полученным пробным результатам – значения параметров АР приведены на рис. 3.

Для проведения АР использовали режимы, приведенные в таблице. Режимы с дробным условным обозначением (1/3, 1/2 и 2/3) относятся к комбинированному АР с различным соотношением количества электричества между АР в растворах 1 и 2. Для сравнения также проводили АР с теми же параметрами в одном растворе – режимы 0 и 1.

На рис. 4 представлен внешний вид образцов после АР по режимам, приведенным в таблице. Минимальное значение плотности питтингов наблюдается для АР по режиму 0, при этом плотность питтингов увеличивается с увеличением доли Q/S , затрачиваемой на АР в растворе 2.

На рис. 5 представлены данные по профилометрии питтингов, полученных при комбинированном АР по режиму 2/3 и АР по режиму 0. Форма питтингов, полученных при АР в нитратно-сульфитно-хлоридном растворе,

близка к полусферической. В отличие от них питтинги, образующиеся при комбинированном АР, имеют «неправильную» форму (ASTM G0046), более похожую на питтинги, образующиеся при атмосферной коррозии алюминиевых сплавов.

Особое значение при проведении комбинированного АР имеет наличие/отсутствие МКК-поражений, поскольку основной причиной отказа от проведения АР только в нитратно-сульфитно-хлоридном электролите являлось как раз отсутствие МКК. На рис. 6 представлена микрофотография шлифа образца из алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu после проведения комбинированного АР по режиму 1/2. Видно, что на образце присутствуют коррозионные поражения межкристаллитного характера, причем их развитие происходит и в глубине питтинга, образованного при проведении первой стадии комбинированного АР в растворе 1. Следовательно, можно утверждать, что в ходе комбинированного АР на алюминиевом сплаве образуются как питтинги «неправильной» формы, т. е. структурно-зависимые, так и МКК-поражения.

Рассмотрим вопрос о критерии коррозионной повреждаемости применительно к алюминиевым сплавам [31, 32]. В работе [32]

Доля удельного электричества (Q/S), затрачиваемого на растворение в двух растворах в зависимости от режима

Условное обозначение режима	Доля Q/S	
	в растворе 1 (1 г/л NaCl + 13 г/л Na ₂ SO ₃ + 13 г/л NaNO ₃ + 10 г/л «Эжомет»)	в растворе 2 (1 г/л NaCl + 10 г/л Na ₂ SO ₃)
0	1	0
1/3	2/3	1/3
1/2	1/2	1/2
2/3	1/3	2/3
1	0	1

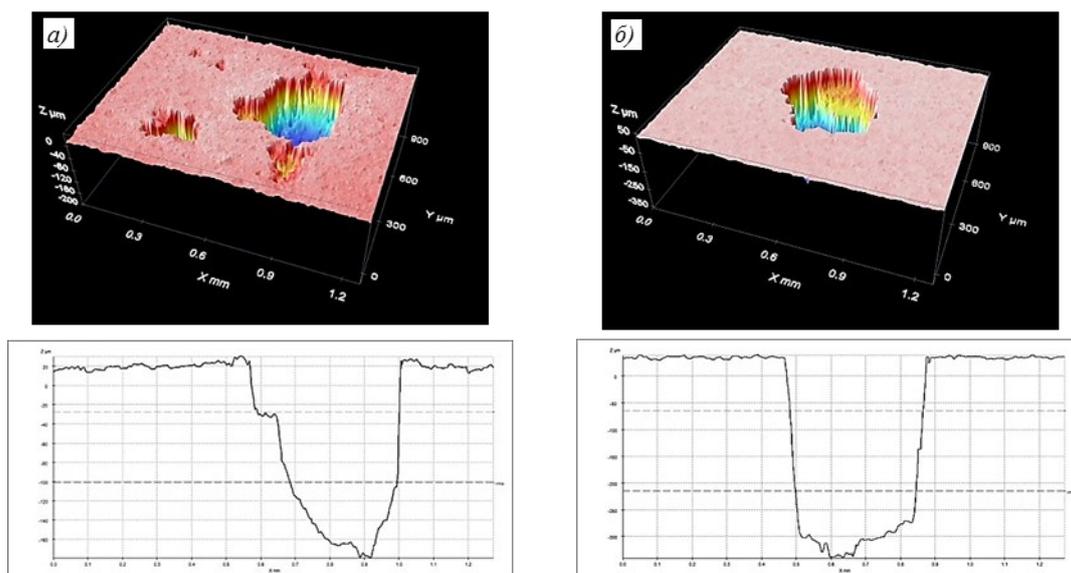


Рис. 5. Результаты 3D-профилотрии образцов после проведения комбинированного анодного растворения по режиму 2/3 (а) и анодного растворения в растворе 1 по режиму 0 (б). Параметры испытаний соответствуют точке 9 на схеме выбора параметров ($i=0,002 \text{ А/см}^2$; $t=5600 \text{ с}$) – см. рис. 3



Рис. 6. Результат металлографического анализа образца из алюминиевого сплава после проведения комбинированного анодного растворения по режиму 1/2

в качестве данного критерия предложена величина Q/S . Однако с учетом отрицательного дифференц-эффекта при АР алюминиевого сплава необходимо использовать величину Q_m/S , которая определяется согласно закону Фарадея исходя из данных по потере массы. Как показано в работе [29], глубина МКК и, соответственно, потеря усталостной долговечности образцов из сплава 1163-Т, прошедшего сенсibilizированную к МКК термообработку, при одной величине Q/S , но при разных параметрах АР (i , t), значительно различаются.

С учетом характера протекания коррозии алюминиевых сплавов критерий их коррозионной повреждаемости должен отражать потерю их прочностных свойств – как статических, так и усталостных. Однако определение усталостных свойств сопряжено с большой статистической ошибкой, поэтому в данной работе рассмотрим влияние коррозионных поражений на величину предела прочности.

На рис. 7 представлена зависимость показателя потери предела прочности (прочностного показателя коррозии) K_σ образцов

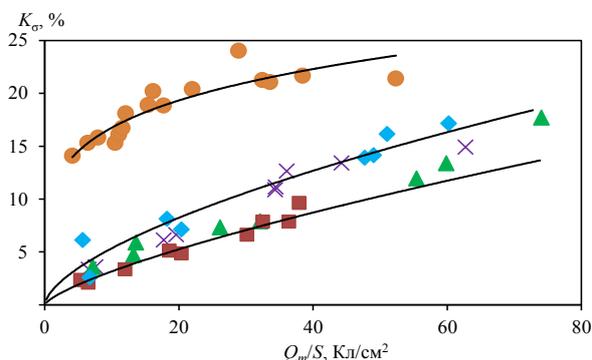


Рис. 7. Зависимость относительной потери предела прочности (K_σ) образцов из сплава системы Al–Mg–Si–Cu, подвергнутых комбинированному анодному растворению по различным режимам (1/3 (×), 1/2 (▲), 2/3 (■), 1 (◆)) и натурной экспозиции (●) в ГЦКИ ВИАМ [24]

из алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu от величины удельного количества электричества Q_m/S при различных режимах АР. Величину K_σ рассчитывали

согласно уравнению $K_\sigma = \frac{\sigma_B^0 - \sigma_B}{\sigma_B^0} \cdot 100\%$. На

рис. 7 представлена также указанная зависимость для натуральных испытаний [24] образцов из этого же сплава. Видно, что добиться такой же зависимости, как при натуральных испытаниях с применением АР не удалось – существуют достаточно значимые расхождения между зависимостями предела прочности от удельного количества электричества для натуральных испытаний и для АР. Причин данного факта может быть несколько:

- недостаточное количество электричества, приходящегося на образование значимых коррозионных поражений, т. е. именно тех питтингов, в глубине которых происходит рост трещины, что обусловлено различием в величинах факторов питтинговой коррозии $k_{п.к}$ при натуральных испытаниях и при комбинированном АР;

- различие в глубинах проникновения МКК – в процессе АР воспроизвести одинаковые кинетические условия для роста питтинговой и межкристаллитной коррозии при применяемых режимах комбинированного АР не удалось.

На рис. 8 представлены данные по величине фактора питтинговой коррозии от удельного количества электричества Q_m/S для различных режимов АР. Видно, что представленные зависимости спрямляются в логарифмических координатах и могут быть аппроксимированы степенной функцией вида

$$k_{п.к} = A(Q_m/S)^n, \quad (1)$$

где A и n – константы.

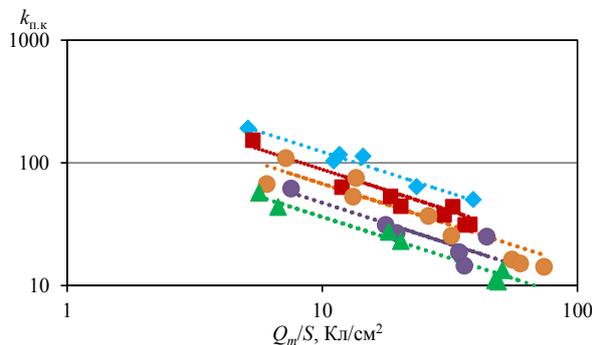


Рис. 8. Зависимость фактора питтинговой коррозии $k_{п.к}$ от величины удельного количества электричества для различных режимов комбинированного анодного растворения (2/3 (■), 1/2 (●), 1/3 (●), 1 (▲)) в сравнении с натуральными данными (◆) [24]

Максимальное значение константы A определено при аппроксимации данных по натуральным испытаниям. При этом величина A уменьшается с увеличением доли АР в растворе 2.

На рис. 9 представлена зависимость глубины МКК от величины удельного количества электричества для алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu при натуральных испытаниях и комбинированном АР по режиму 1/2. Видно, что степень поражения МКК для образцов, подвергнутых АР, значительно меньше, чем при натуральных испытаниях. Кроме того, зависимость $h_{МКК}$ от величины Q_m/S при натуральных испытаниях [24] подобна зависимости предела прочности от этой же величины: при аппроксимации обеих зависимостей степенной функцией получаем практически одинаковые величины показателей степени – $n=0,21$, что также свидетельствует о том, что причиной падения механических свойств алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu за представленный период натуральных испытаний (4 года) является именно МКК.

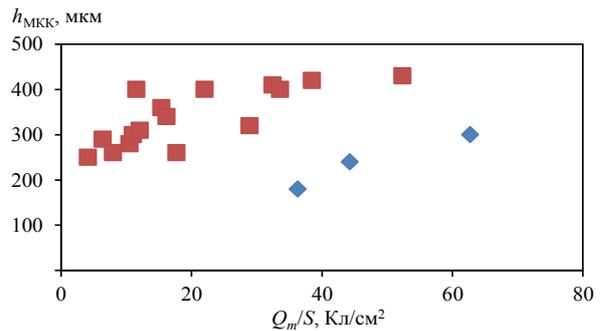


Рис. 9. Зависимость глубины МКК от величины удельного количества электричества для алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu при натуральных испытаниях (■) и комбинированном анодном растворении по режиму 1/2 (◆)

Несмотря на достаточно большие расхождения между потерями прочности алюминиевого сплава при натуральных испытаниях и АР при одинаковых значениях удельного количества электричества (потеря массы), применение комбинированного АР для прогнозирования потерь механических характеристик алюминиевого сплава в результате протекания атмосферной коррозии может быть использовано с условием использования функций приведения $Q_m^{AP} = f(Q_m^{н.и})$, где верхние индексы АР и н.и относятся к результатам по комбинированному АР и натуральным испытаниям соответственно. Данное условие можно выразить в виде следующего уравнения:

$$Q_m^{AP} = K_{пр} (Q_m^{AP}) \cdot Q_m^{н.и}, \quad (2)$$

где $K_{пр}(Q_m^{AP})$ – некоторый множитель приведения, зависящий от величины Q_m .

Первоначально необходимо выбрать наиболее оптимальный режим нанесения коррозионных поражений, чтобы обеспечить минимальное отклонение от натуральных испытаний по питтинговой и межкристаллитной коррозии. Для этого сравним данные по этим видам коррозии. Нанесем на один график (рис. 10) зависимости предстепенного множителя A в уравнении (1) и максимальную глубину МКК от режима АР. При выборе режима 1/3, который обеспечивает достаточно высокие значения $k_{п.к.}$, все же имеем недостаточную глубину МКК. По-видимому, необходимо выбрать режим 1/2, при котором глубина МКК практически выходит на максимум, но при этом получаем максимальные значения $k_{п.к.}$ (при максимальных величинах $h_{МКК}$).

Для выбранного режима 1/2 построим зависимость приведенного множителя $K_{пр}=f(Q_m/S)$. Для этого аппроксимируем зависимости показателя потери предела прочности K_{σ} от величины Q_m/S для АР по режиму 1/2 и для натуральных испытаний с помощью степенной функции. Исходя из полученных выражений получим нужную зависимость $K_{пр}=A(Q_m/S)^n$, где множитель A определяется различием в величинах $k_{п.к.}$, получаемых при натуральных испытаниях и комбинированном АР, а показатель степени n обуславливается склонностью сплава системы Al–Mg–Si–Cu к МКК. Прогнозирование потерь предела прочности алюминиевого сплава может быть осуществлено с использованием полученной зависимости $K_{пр}$ и проведения комбинированного АР с большими значениями удельного количества электричества. Данный подход

требует только проведения среднесрочных натуральных испытаний (не более 5 лет).

Однако поскольку полученные данные натуральных испытаний аналогичного алюминиевого сплава показывают, что снижение его предела прочности определяется МКК, то, вероятно, данный подход больше применим для сплавов с более низкой склонностью к МКК, где вклад в потерю механических свойств будут вносить как межкристаллитная, так и питтинговая коррозия, как в случае проведенного комбинированного АР. Для анализа коррозионного поведения сплава системы Al–Mg–Si–Cu необходимо будет разграничить эти две области – когда коррозионное поражение определяется только МКК и когда необходимо учитывать питтинговую коррозию.

Границу данной области попытаемся определить исходя из анализа данных по питтинговой коррозии, нанесенной с помощью АР в растворе 1 (режим 0), поскольку в случае АР в нитратно-сульфитно-хлоридном растворе образуются только питтинговые коррозионные поражения. Рассмотрим зависимость K_{σ} от Q_m/S , полученную для данного режима, представленную на рис. 11 (кривая – режим 0). Видно, что зависимость K_{σ} от Q_m/S для случая протекания только питтинговой коррозии имеет вид кривой с ускорением – может быть аппроксимирована степенной функцией $K_{\sigma}=A(Q_m/S)^n$ с показателем степени $n>1$ в отличие от случаев совместного протекания как межкристаллитной, так и питтинговой коррозии (рис. 8). В случае значительного торможения скорости роста МКК со временем, которое наблюдается при натуральных испытаниях алюминиевых сплавов [24], при больших значениях величины Q_m/S (или $\Delta m/S$) потеря механических свойств будет определяться питтинговыми коррозионными поражениями и происходить с ускорением при увеличении значения Q_m/S .

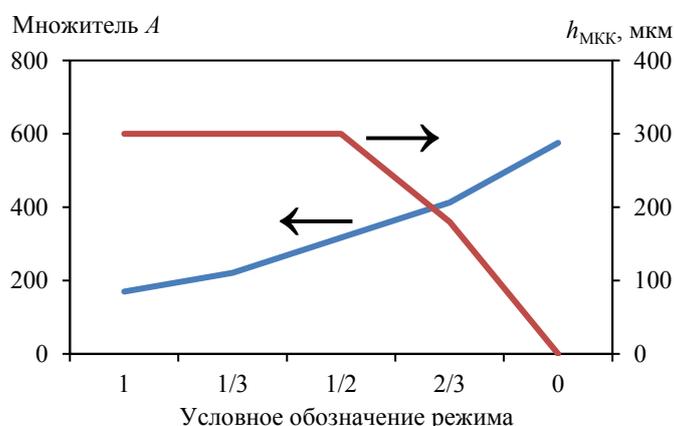


Рис. 10. Зависимость предстепенного множителя A в уравнении (1) и максимальной глубины МКК от режима анодного растворения сплава системы Al–Mg–Si–Cu

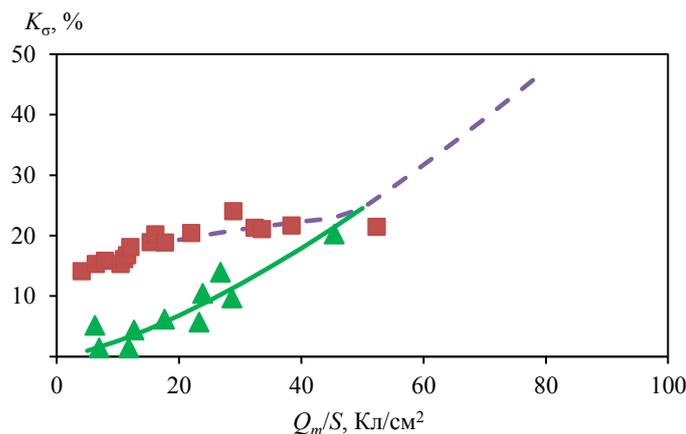


Рис. 11. Зависимость удельной потери предела прочности от величины удельного количества электричества для натурных испытаний (■) и по модели «питтинговой коррозии» (---) по режиму 0 (▲)

Воспользуемся для дальнейшего анализа долгосрочными (до 10 лет) данными натурных испытаний ряда алюминиевых сплавов, проведенных в г. Батуми [33]. Большая часть испытываемых полуфабрикатов из алюминиевых сплавов показали зависимость потери предела прочности от времени с ускорением. Особенно это заметно на плакированных полуфабрикатах, для которых характерно протекание только питтинговой коррозии (в расчет не принимались образцы полуфабрикатов, показавшие склонность к РСК). В остальных случаях наблюдалась линейная зависимость, в том числе для полуфабрикатов, на которых выявлены случаи наличия существенной МКК. Поскольку период определения свойств после испытаний в работе [33] достаточно большой – 5 лет, то потерю прочности в начальный период, как в работе [24], установить невозможно.

При этом потеря массы образцов различных алюминиевых сплавов при натурных испытаниях в работе [33] увеличивалась во времени либо по линейному закону, либо близко к нему, поэтому уменьшение значений предела прочности от величины Q_m/S для большинства полуфабрикатов (особенно плакированных) также должно происходить с ускорением – подобно зависимости, полученной для алюминиевого сплава системы Al–Mg–Si–Cu при комбинированном АР для режима 0. С учетом данного анализа можно заключить, что влияние на потерю прочности при больших значениях Q_m/S вследствие сильного торможения скорости роста МКК будут оказывать питтинговая или расслаивающая коррозия. В этом случае можем определить модельную зависимость для потери предела прочности от величины Q_m/S , представленную на рис. 11 (кривая – модель «питтинговой коррозии»). Заметим, что окончательный выбор моделей прогнозирования

потери предела прочности из представленных вариантов и возможность их применения требуют дальнейшего экспериментального подтверждения.

Заключения

Выбран оптимальный режим нанесения коррозионных поражений на листовые полуфабрикаты из алюминиевых сплавов с использованием комбинированного анодного растворения: при равных величинах удельного количества электричества при растворении в нитратно-сульфитно-хлоридном и сульфитно-хлоридном растворах. Критерием выбора было наибольшее соответствие между коррозионными поражениями, нанесенными электрохимическим способом и образовавшихся после натурной экспозиции.

По результатам комбинированного анодного растворения и данных натурных испытаний для листовых полуфабрикатов из алюминиевых сплавов с низкой склонностью к МКК предложена модель влияния коррозионных поражений на прочностные свойства листовых полуфабрикатов алюминиевых сплавов.

Для листовых полуфабрикатов из алюминиевых сплавов с высокой склонностью к МКК на основании анализа данных длительных натурных испытаний, проведенных в г. Батуми, и исследования анодного растворения сплава в нитратно-сульфитно-хлоридном электролите предложена модель «питтинговой коррозии» влияния коррозионных поражений на прочностные свойства.

Предложенные модели позволяют разработать методику прогнозирования потери прочностных свойств листовых полуфабрикатов из алюминиевых сплавов в результате атмосферной коррозии и определить критерий коррозионной повреждаемости алюминиевых сплавов.

Библиографический список

1. Синявский В.С., Вальков В.Д., Будов Г.М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 224 с.
2. Илларионов Э.И., Колобнев Н.И., Горбунов П.З., Каблов Е.Н. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике. М.: Наука, 2001. 192 с.
3. Dursun T., Soutis C. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys // *Materials and Design*. 2014. Vol. 56. P. 862–871.
4. Каримова С.А., Чесноков Д.В. Перспективные технологии для защиты от коррозии и ремонта авиационной техники // *Новости материаловедения. Наука и техника: электрон. науч.-техн. журн.* 2013. №4. Ст. 05. URL: <https://materialsnews.ru> (дата обращения: 26.11.2019).
5. Каблов Е.Н. Роль химии в создании материалов нового поколения для сложных технических систем // *Тез. докл. XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.* Екатеринбург: УрО РАН, 2016. С. 25–26.
6. Agarwala V.S. Aircraft corrosion and aging: problems and controls // *Proceedings of 15th ICC.* Granada, 2002. P. 3–12.
7. 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.
8. Садков В.В., Миркин И.И. Обеспечение коррозионной стойкости алюминиевых конструкций в самолетах «Ту» // *Цветные металлы.* 2006. №11. С. 73–76.
9. 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.
10. Чесноков Д.В., Антипов В.В., Кулюшина Н.В. Метод ускоренных лабораторных испытаний алюминиевых сплавов с целью прогнозирования их коррозионной стойкости в условиях морской атмосферы // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2016. №5 (41). Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 26.11.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-05-10-10.
11. Бычков А.С., Игнатович С.Р., Моляр А.Г. Основные виды и причины разрушения конструктивных элементов из алюминиевых сплавов отечественных воздушных судов транспортной категории // *Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии.* 2015. №70. С. 136–151.
12. Кацура А.В. Исследование влияния коррозионных повреждений на долговечность элементов конструкций летательных аппаратов: автореф. дис. ... канд. тех. наук. Красноярск, 2001. 15 с.
13. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии.* 2016. №2 (14). С. 16–21.
14. Семин А.В. Метод уточнения характеристик живучести силовых элементов планера длительно эксплуатируемых воздушных судов: автореф. дис. ... канд. тех. наук. М., 2011. 23 с.
15. Bellinger N.C., Liao M. Corrosion and fatigue modeling of aircraft structures // *Corrosion Control in the Aerospace Industry.* 2009. P. 172–191.
16. Кутырев А.Е., Чесноков Д.В. Анализ данных по натурным испытаниям алюминиевых сплавов и разработка их комплексных коррозионных испытаний // *Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате: материалы III Междунар. науч.-техн. конф.* 2018. С. 80. URL: <https://conf.viam.ru> (дата обращения: 07.09.2019).
17. Кутырев А.Е., Чесноков Д.В., Антипов В.В., Вдовин А.И. Разработка раствора для нанесения коррозионных поражений на алюминиевых сплавах в гальваностатическом режиме // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2018. №9 (69). Ст. 11. URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 21.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-105-118.
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. Каблов Е.Н., Грушко О.Е., Гриневич А.В. «Летающий металл» – в автомобилестроение // *Грузовик.* 2005. №10. С. 16–24.
20. Гуреева М.А., Грушко О.Е., Овчинников В.В. Свариваемые алюминиевые сплавы в конструкциях транспортных средств // *Заготовительные производства в машиностроении.* 2009. №3. С. 11–21.
21. Blanc C., Mankowsky G. Susceptibility to pitting corrosion of 6056 aluminium alloy // *Corrosion science.* 1997. Vol. 39. No. 5. P. 949–959.

22. 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.
23. Исходжанова И.В., Орлов М.Р., Григоренко В.Б., Лаптева М.А. Применение метода конфокальной лазерной сканирующей микроскопии для исследования коррозионных повреждений // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн.* 2015. №4. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.09.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-11-11.
24. 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.
25. 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.
26. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: *Металлургия*, 1976. 472 с.
27. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum // *Corrosion Science*. 1999. Vol. 41. P. 1743–1767.
28. Berzins A., Lowson R.T., Mirans K.J. Aluminium corrosion studies. III. Chloride adsorption isotherms on corroding aluminium // *Austrian Journal Chemistry*. 1977. Vol. 30. P. 1891.
29. Кузин Я.С., Чесноков Д.В., Антипов В.В., Кутырев А.Е. Учет временного фактора при нанесении коррозионных поражений на алюминиевые сплавы электрохимическим методом // *Металловедение и современные разработки в области технологии литья, деформации и термической обработки легких сплавов: сб. докл. науч.-техн. конф.* 2016. С. 26. URL: <https://conf.viam.ru> (дата обращения: 18.10.2016).
30. Григорьев В.П., Гонтмахер Н.М., Гершанова И.М. К вопросу о механизме ОДЭ алюминиевых сплавов в водных и спиртовых средах // *Электрохимия*. 1984. Т. 20. Вып. 2. С. 268–271.
31. Луценко А.Н., Гриневич А.В., Каримова С.В. Прочностные характеристики материалов планера самолетов в условиях высокой влажности // *Вопросы материаловедения*. 2013. Т. 73. №1. С. 220–229.
32. Гриневич А.В., Нужный Г.А., Гулина И.В. Поиск критерия коррозионной повреждаемости // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S4. С. 29–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-29-33.
33. Семенычев В.В. Коррозионная стойкость и свойства алюминиевых сплавов авиационного назначения в условиях морского субтропического климата: дис. ... канд. тех. наук. М., 2006. 125 с.