

# Межкристаллитная коррозия алюминиевого сплава Д16 после криопрокатки и старения

Крымский С.В.<sup>†</sup>, Автократова Е.В., Ситдииков О.Ш., Маркушев М.В.

<sup>†</sup>stkr\_ims@p@mail.ru

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

## Intergranular corrosion of D16 aluminum alloy subjected to cryorolling and aging

S.V. Krymskiy, E.V. Avtokratova, O.Sh. Sitdikov, M.V. Markushev

Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

Исследовали влияние прокатки со степенью  $\epsilon \sim 2$  при температуре жидкого азота и последующего естественного и искусственного старения на сопротивление межкристаллитной коррозии (МКК) предварительно закаленного сплава Д16. Показано, что введение в цикл упрочняющей термообработки по стандартным режимам Т и Т1 криопрокатки приводит к увеличению глубины и интенсивности его МКК. Проанализированы структурные и фазовые факторы МКК сплава при обработке без и с криодеформированием.

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав, криопрокатка, микроструктура, межкристаллитная коррозия

The effect of cryorolling with a strain of  $\epsilon \sim 2$  at liquid nitrogen temperature and further natural and/or artificial aging on the resistance to intergranular corrosion (IGC) of preliminary quenched D16 aluminum alloy are investigated. It is shown that cryorolling increases IGC depth and intensity for both T4 and T6 conventionally aged alloy conditions. Structure and phase factors of the alloy IGC after processing with and without cryodeformation are discussed in detail.

**Keywords:** aluminum alloy, cryorolling, microstructure, intergranular corrosion

### 1. Введение

В течение последних десятилетий алюминиевые сплавы занимают важнейшее место среди конструкционных материалов, применяемых в авиастроении для изготовления несущих деталей планера и обшивки [1]. При этом, около 30 % случаев выхода их из строя вызвано коррозией [2]. Одним из наиболее опасных в плане разрушения является локализованная, в особенности, межкристаллитная коррозия (МКК). МКК представляет собой вид коррозии, при котором поражение происходит в основном по границам зерен, в то время как тело зерен остается непопороженным.

Известно, что высокопрочные нано- и ультрамелкозернистые алюминиевые сплавы могут быть получены с помощью «холодной» (при температурах близких к комнатной) интенсивной пластической деформации [3]. И для этого требуются большие (много больше единицы) степени деформации заготовок, довольно сложно реализуемые в промышленных условиях. Альтернативой может быть «менее интенсивная» деформация при более низких температурах, например, при температуре жидкого азота. Действительно, при такой криогенной

деформации процессы возврата сильно подавляются и способствуют формированию более дисперсных и упрочненных структур [4-6].

Несмотря на большое число публикаций [например, 4-10], к сожалению, достоверные данные по основным параметрам, определяющим ресурс и работоспособность таких материалов, единичны. В том числе единичны и данные о сопротивлении межкристаллитной коррозии криодеформированных сплавов, причем, не только на алюминиевой основе. Поэтому, задачей настоящей работы являлось: на примере термоупрочняемого алюминиевого сплава проследить взаимосвязь между изменениями его структурно-фазового состояния в процессе обработки, включавшей изотермическую прокатку при температуре жидкого азота, и сопротивлением МКК.

### 2. Материал и методы исследования

Материалом исследования служил горячепрессованный прутки диаметром 60 мм промышленного деформируемого термоупрочняемого сплава Д16 стандартного химического состава (Al-4,4Cu-1,4Mg- 0,7Mn, вес.%) с

грубоволокнистой структурой. Заготовки в виде пластин толщиной 5 мм, вырезанные вдоль оси прутка, сначала нагревали до 500 °С и после часовой выдержки закаливали в воду для фиксации пересыщенного алюминиевого твердого раствора. Далее сплав прокатывали в изотермических условиях при температуре жидкого азота с суммарной степенью деформации  $\epsilon \sim 2$ , после чего часть образцов выдерживали при комнатной температуре в течение  $\sim 6$  суток (режим Т), а часть отжигали при температуре 190 °С в течение 12 часов (режим Т1). Для сравнения, недеформированные образцы сплава подвергли упрочняющей термообработке по тем же стандартным режимам Т и Т1.

Структуру и фазовый состав сплава анализировали методами оптической и просвечивающей электронной микроскопии (ОМ и ПЭМ). Микроструктуру изучали с помощью микроскопа Nikon L-150 на механически полированных и протравленных реактивом Келлера шлифах. Тонкую структуру исследовали в электронном микроскопе JEOL 2000EX на объектах, полученных струйной электрополировкой в 30% растворе азотной кислоты в метаноле.

Испытания на сопротивление сплава МКК, с определением глубины и интенсивности поражения, проводили по ГОСТ 9.021-74. Образцы выдерживали в течение 24 часов в водном растворе, содержащем 3% NaCl и 1% HCl. Коррозионное поражение анализировали в направлении прессования/прокатки вдоль контактной поверхности – поперечного сечения прутка/листа.

### 3. Результаты и обсуждение

Металлографический анализ показал, что криопроткатка (КП) не изменила тип исходной грубоволокнистой структуры прутка, увеличив длину и уменьшив толщину волокон, внутри которых вместо субструктуры сформировалась развитая деформационная структура, состоящая преимущественно из дислокационных ячеек размером  $\sim 100-200$  нм (см. подробнее в [7, 8]). Кроме того, после прокатки алюминиевая матрица осталась пересыщенной основными легирующими элементами [8]. Поэтому при последующем вылеживании сплава при комнатной температуре имел место распад алю-

миниевого твердого раствора с формированием зон Гинье-Престона-Багаряцкого (ГПБ). При искусственном старении, в результате одновременного протекания и распада, и статических возврата и рекристаллизации, формировалась смешанная структура (рис. 1б), состоящая из областей возврата с полукотогерентными пластинчатыми выделениями основной упрочняющей фазы  $Al_2CuMg$  и рекристаллизованных областей, с более крупными, компактными некогерентными выделениями упрочняющих фаз  $Al_2CuMg$  и  $CuAl_2$ . Кроме того, прокатка вызвала механическое дробление крупных частиц первичных фаз и увеличила развитость строчечности их расположения [8].

Анализ образцов после коррозионных испытаний (табл.) позволил установить, что поверхность контакта с коррозионной средой исходного прутка в естественно состаренном состоянии (Т) в целом остается неповрежденной, наблюдаются лишь отдельные локальные поражения. А после искусственного старения прутка на максимальную твердость (состояние Т1) очаги коррозионного поражения хорошо различимы (рис. 2а), и направлены от торца вглубь образца. По контактной поверхности очаги распределены неравномерно, при этом ветвистая форма поражения свидетельствует о том, что коррозия идет как по границам волокон, так и субзерен.

Состояние	Глубина, мкм	Интенсивность, %
Т	25	4
Т1	525	50
КП+Т	35	14
КП+Т1	475	90

В криопроткатанном и естественно состаренном (КП+Т) сплаве, в отличие от недеформированного состояния (Т), МКК прошла на большую глубину и с большей интенсивностью (табл. 1). Однако, несмотря на заметное относительное увеличение обоих параметров, изменение их абсолютных значений было не столь значимым.

Оценка же коррозионного поведения искусственно состаренного сплава в криопроткатанном состоянии

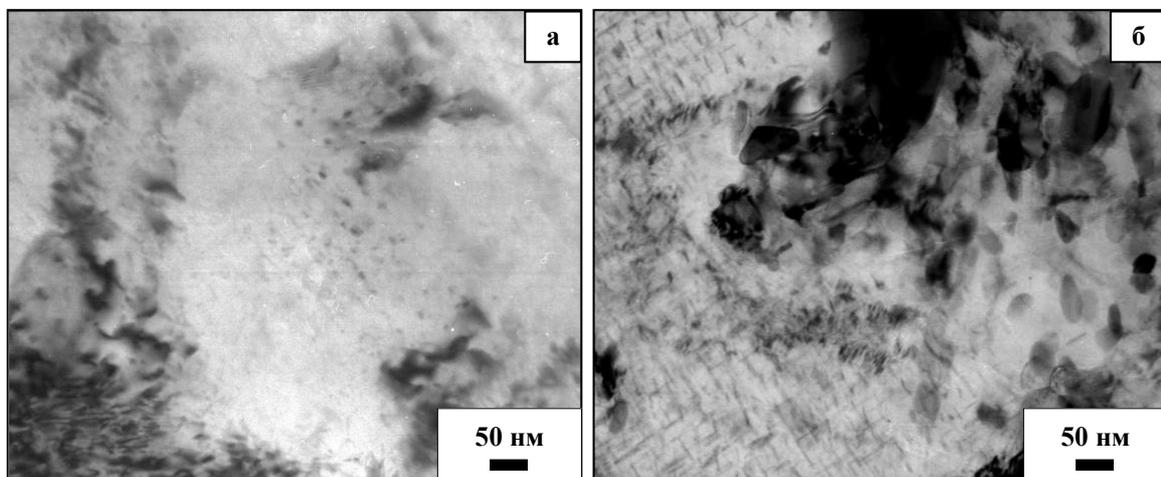
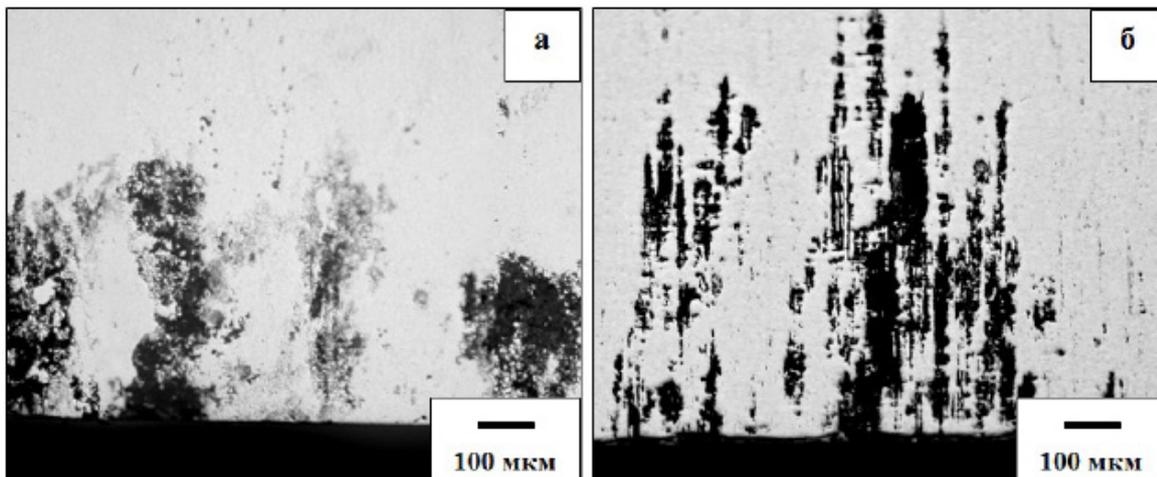


Рис. 1 Микроструктура криопроткатанного сплава Д16 после естественного старения в течение  $\sim 6$  суток (а) и искусственного старения при температуре 190 °С в течение 12 часов (б).



**Рис. 2.** Очаги коррозионного поражения алюминиевого сплава Д16 после закалки и искусственного старения при температуре 190°C в течение 12 часов (а) и после закалки, криопротекания со степенью деформации  $\epsilon \sim 2,0$  и искусственного старения при температуре 190°C в течение 12 часов (б).

(КП+Т1) показала, что криопротеканный сплав обладает наименьшим сопротивлением МКК из исследованных состояний. Интенсивность коррозии сплава в результате криопротекания увеличилась почти вдвое и протекания оказалась практически вся контактная поверхность образца (рис. 2б и табл. 1). Однако при этом глубина ее очагов была чуть меньше, но все же соизмерима с глубиной очагов в недеформированном Т1 сплаве.

Рассмотрим причины обнаруженного поведения сплава.

Известно, что в сплавах типа дуралюмин МКК развивается по расположенным вдоль границ зерен дискретным и катодным по отношению к матрице участкам, таким как скопления частиц интерметаллидных фаз. А также по непрерывным анодным участкам – обедненному твердому раствору, если в результате старения формируются приграничные зоны, свободные от выделений. Главной же движущей силой коррозионного поражения сплавов считается разница электрохимических потенциалов на границе раздела матрица/частица [11]. При этом, чем более когерентна частица матрице, тем меньше эта разница. Таким образом, факторы, определяющие коррозионное поведение сплавов, подразделяют на структурные и фазовые по принадлежности к основным элементам структуры сплава. К первым относятся факторы, «отвечающие» за строение матрицы, а ко вторым – за строение частиц вторых фаз [11].

Исходя из того, что в процессе обработки исследуемого сплава и матрица и вторые фазы претерпевали одновременные изменения, можно считать, что его коррозионное поражение было обусловлено синергетическим эффектом обоих типов факторов. Поэтому их влияние необходимо рассматривать в комплексе.

Судя по морфологии очагов коррозионного поражения сплава, вне зависимости от режимов его обработки, основным путем развития МКК служат границы волокон (рис. 2), вдоль которых были расположены строчки избыточных фаз и было возможным формирование обедненных медью и магнием зон, свободных от вторичных выделений упрочняющих фаз. Как отмечалось выше, при криодеформации сплава волокна вытягивались, а их толщина уменьшалась, приводя, соответственно, к уменьшению расстояния между строчками. При

этом одновременно происходило и дробление крупных частиц избыточных фаз. В результате, на контактной поверхности образцов из прокатанного сплава плотность таких частиц была выше, а строчки представляли собой более узкие цепочки частиц, причем с большей плотностью частиц и меньшим межчастичным расстоянием как вдоль, так и поперек волокон. Кроме того, при прокатке происходило увеличение плотности дефектов кристаллического строения, главным образом дислокаций и замещение субструктуры пресс-эффекта более дисперсной ячеистой структурой. Таким образом, сопоставив сказанное и данные таблицы для естественно состаренных состояний, можно утверждать, что все перечисленные изменения структуры интенсифицировали процесс коррозии. Об аналогичном влиянии изменений структуры указывали и авторы ряда работ, например, [12-17]. Так, в [12] увеличение склонности к МКК холоднокатаной стали объяснено увеличением плотности дислокаций, ускоренная диффузия по трубкам которых интенсифицировала процесс поражения. А факт увеличения склонности к МКК вследствие механического дробления грубых избыточных фаз был зафиксирован в [16, 17]. О снижении сопротивления коррозии также сообщалось в [14], где оценивали эффект измельчения зерна вплоть до наноразмеров.

Однако, несмотря на то, что все эти факторы имели место в настоящем исследовании при обработке сплава Д16, они оказали лишь незначительный эффект на уменьшение его сопротивления МКК, что хорошо видно при сопоставлении данных для естественно состаренного (Т) и криопротеканного (КП+Т) состояний сплава. Вылеживание при комнатной температуре как недеформированного, так и криопротеканного сплава привело лишь к образованию зон ГПБ. А из-за когерентности кристаллических решеток зон и матрицы сплава, первые не оказали сколь бы то ни было значимого влияния, как на интенсивность, так и на глубину МКК сплава.

Как и ожидалось, основной эффект на МКК сплава оказал распад твердого раствора с формированием метастабильных и стабильных фаз, протекавший в процессе искусственного старения недеформированного сплава. При этом выделялись полуккогерентные пластинчатые выделения фазы  $Al_2CuMg$ , что привело к значительному

увеличению разности электрохимических потенциалов на границе выделившихся частиц и матрицы. Это вызвало более интенсивную, по сравнению с состоянием после вылеживания, коррозию сплава (табл. 1, рис. 2). Эффект же криопротекции, выразившийся в увеличении интенсивности МКК, обусловлен синергетикой выше рассмотренных факторов, а также влиянием рекристаллизационных процессов на кинетику и стадийность распада, и морфологию его продуктов (рис. 1 и [18]). А именно, как уже отмечалось выше, при искусственном старении криопротектанного сплава в рекристаллизованных участках формировались компактные некогерентные выделения стабильных фаз. Таким образом, данный фактор, по-видимому, сильнее всего интенсифицировал процесс коррозии сплава.

#### 4. Заключение

Установлено, что криопротекция со степенью деформации  $\epsilon \sim 2$  предварительно закаленного горячепрессованного прутка алюминиевого сплава Д16 приводит к формированию деформационной структуры, состоящей из наноразмерных ячеек внутри фрагментированных исходных волокон. Последующее естественное старение не меняет тип структуры сплава, оставляя ее ячеистой. МКК сплава в этом состоянии характеризуется сравнительно малой глубиной и интенсивностью поражения. Пост-деформационное искусственное старение прокатанного сплава по режиму T1 формирует смешанную структуру, состоящую из областей возврата и рекристаллизации, и интенсифицирует распад твердого раствора с выделением и более быстрым ростом частиц упрочняющих фаз. Такие структурные изменения обуславливают резкое повышение чувствительности сплава к МКК.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (гос. контракт № 14.740.11.0278).*

#### Литература

1. J.-P. Immarigeon, R.T. Holt, A.K. Koul, L. Zhao, W. Wallace, J.C. Beddoes. *Mat. Char.*, **35** (1), 41 (1995).

2. E.A. Starke Jr., J.T. Staley. *Prog. Aerosp. Sci.*, **32** (2-3), 131 (1996).
3. R.Z. Valiev, I.V. Aleksandrov. *Ob'yemnyye nanostrukturnyye metallicheskiye materially: polycheniye, struktura i svoystva*. Moskva, Akademkniga (2007) 398 p. (in Russian) [P.З. Валиев, И.В. Александров. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М: Академкнига (2007) 398 с.].
4. P.A. Khaimovich. *Probl. At. Sci. Tech.* **4**, 28 (2006).
5. V.A. Moskalenko, A.R. Smirnov. *Low Temp. Phys.* **35** (11), 1160 (2009).
6. E. Ma. *JOM.* **58**, 49 (2006).
7. S.V. Krymskiy, E.V. Avtokratova, M.V. Markushev, M. Yu. Murashkin, O.Sh. Sitdikov. *Mater. Sci. Forum* **667-669**, 925 (2011).
8. E.V. Avtokratova, S.V. Krymskiy, M.V. Markushev, O.Sh. Sitdikov. *Letters on Materials.* **1** (2), 92 (2011) (in Russian) [Е.В. Автократова, С.В. Крымский, М.В. Маркушев, О.Ш. Ситдииков. Письма о материалах. **1** (2), 92 (2011)].
9. T. Konkova, S. Mironov, A. Korznikov, S.L. Semiatin. *Acta Mater.* **58**, 5262 (2010).
10. J. Yin, J. Lu, H. Ma. *J. Mater. Sci.* **39**, 2851 (2004).
11. V.S. Sinyavskiy, V.D. Valkov, V.D. Kalinin. *Korroziya i zaschita aluminiyevykh splyavov*. Moskva, Metallurgiya (1986) 368 p. (in Russian) [В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М: Металлургия (1986) 368 с.].
12. L. Peguet, B. Malki, B. Baroux. *Corr. Sci.* **49**, 1933 (2007).
13. J.G. Brunner, J. May, H.W. Hoppel, M.Goken, S. Virtanen. *Electrochim. Acta.* **55**, 1966 (2010).
14. K.D. Ralston, N. Birbilis, C.H.J. Davies. *Scripta Mater.* **63**, 1201 (2010).
15. N.A. Amirkhanova, R.Z. Valiev, I.V. Alexandrov. *Vestnik UGATU.* **3** (16), 42 (2006) (in Russian) [Н.А. Амирханова, Р.З. Валиев, И.В. Александров. Вестник УГАТУ. **3** (16), 42 (2006)].
16. M.-K. Chung, Y.-S. Choi, J.-G. Kim, J.-C. Lee. *Mater. Sci. Eng. A.* **366**, 282 (2004).
17. T.C. Tsai, T.H. Chuang. *Mater. Sci. Eng. A.* **225**, 135 (1997).
18. S.V. Krymskiy, E.V. Avtokratova, O.Sh. Sitdikov, M.V. Markushev. *Lett. Mat.* **1** (5), 45 (2012) (in Russian) [С.В. Крымский, Е.В. Автократова, О.Ш. Ситдииков, М.В. Маркушев. Письма о материалах. **1** (5), 92 (2012)].