

---

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ  
ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ**


---

УДК 620.193.01

**МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ СПЛАВА АД31 (AA6063)  
В НЕЙТРАЛЬНЫХ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**

© 2018 г. Д. С. Харитонов<sup>1, 2, \*</sup>, И. Б. Добрыдень<sup>2</sup>, Б. Сефер<sup>3</sup>, И. М. Жарский<sup>1</sup>,  
Р. М. Claesson<sup>2, 4</sup>, И. И. Курило<sup>5</sup>

<sup>1</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет», кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники  
ул. Свердлова, 13а, 220006 Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>KTH Royal Institute of Technology, Surface and Corrosion Science Division  
Drottning Kristinas väg 51, SE-100 44 Stockholm, Sweden

<sup>3</sup>Luleå University of Technology, Division of Materials Science, SE-97187 Luleå, Sweden

<sup>4</sup>RISE Research Institutes of Sweden, Chemistry, Materials and Surfaces, SE-114 86 Stockholm, Sweden

<sup>5</sup>УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
кафедра физической, коллоидной и аналитической химии  
ул. Свердлова, 13а, 220006 Минск, Республика Беларусь

\*e-mail: kharitonov@belstu.by

Поступила в редакцию 25.04.2017

В работе методами микроскопии, потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии изучено коррозионное поведение сплава АД31 (AA6063) в нейтральных 0.05 М растворах NaCl. Установлено, что в структуре сплава преобладают катодные интерметаллические фазы Al–Fe–Si–Mg, Вольта-потенциал которых по данным интермодуляционной электростатической силовой микроскопии примерно на 570 мВ отличается от потенциала алюминиевой матрицы, что делает сплав подверженным локальным видам коррозии. Показано, что в исследуемом электролите процесс коррозии сплава протекает преимущественно локально с образованием участков питтинговой коррозии и лимитируется электрохимической стадией переноса заряда. По результатам исследований предложен механизм коррозии сплава АД31 (AA6063) в нейтральных хлоридсодержащих средах.

**Ключевые слова:** сплав АД31, атомно-силовая микроскопия, интермодуляционная электростатическая силовая микроскопия (ImEFM), Вольта-потенциал, механизм коррозии.

DOI: 10.7868/S0044185618020080

## ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы алюминий–магний–кремний (Al–Mg–Si) обладают повышенной пластичностью и прочностью, высокими теплопроводностью и электропроводностью, хорошо свариваются и формуются, что обеспечивает их широкое применение в авиации и машиностроении, атомной энергетике, строительстве [1, 2]. Благодаря образованию на поверхности естественной оксидной пленки сплавы алюминия обладают достаточно хорошей коррозионной устойчивостью в диапазоне pH 4–8 [1, 3], однако их эксплуатация в средах с высоким содержанием коррозионноактивных компонентов, например, хлорид- и сульфат ионов, приводит к быстрому разрушению оксидной пленки и развитию процессов локальной коррозии [4–6]. Появление участков питтинга и межкристаллитной коррозии связано с гетерогенной структурой сплавов и наличием в их структуре интерметаллических включений различного состава.

Различие электродных потенциалов алюминиевой матрицы и интерметаллических частиц приводит к формированию микрогальванических пар на границе раздела фаз алюминиевая матрица–интерметаллическая частица с образованием локальных катодных и анодных участков [7–9]. Таким образом, процесс коррозии может развиваться по двум направлениям: преимущественное растворение Al матрицы вокруг катодных интерметаллических частиц с образованием участков межкристаллитной коррозии и анодное растворение активного компонента анодных участков сплава [4, 10–12].

В сплавах Al–Mg–Si присутствуют Fe-содержащие интерметаллиды различного состава, являющиеся катодными по отношению к алюминиевой матрице и частицы Mg<sub>2</sub>Si, электрохимическое поведение которых во многом определяется видом термической обработки сплава и условиями его эксплуатации [4, 13, 14]. Согласно данным [7, 14] в 0.1 М растворах хлорида натрия частицы Mg<sub>2</sub>Si проявляют



анодное поведение и имеют потенциал примерно на 0.7 В меньший чем Al-матрица. Коррозионное разрушение фазы  $Mg_2Si$  начинается уже через несколько секунд после погружения сплава в раствор хлорида натрия независимо от вида термической обработки сплава [4, 12, 15]. Несмотря на ряд публикаций, в настоящее время нет однозначной трактовки механизма коррозии сплавов Al–Mg–Si, а в литературе отсутствуют данные о детальном изучении коррозионного поведения широко используемого в промышленности сплава АД31.

Целью данного исследования являлось изучение процесса коррозии сплава алюминия марки АД31 в нейтральных хлоридсодержащих средах.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследований в данной работе являлся сплав алюминия марки АД31 (по классификации ANSI – AA6063). В исследованиях использовали образцы размером  $20 \times 20 \times 2$  мм, вырезанные из алюминиевого профиля. Номинальный состав сплава представлен в табл. 1.

Образцы предварительно шлифовались в водной среде с последовательным использованием наждачной бумаги P250–P4000, после чего полировались в среде 99.9% этанола с использованием полировальной пасты с размером зерна 6, 3, 1 и 0.25 мкм. Непосредственно перед исследованиями для удаления остатков полировальной пасты и загрязнений проводилась ультразвуковая очистка образцов в течение 20 мин в среде 99.9% этанола.

Элементный состав и морфологию поверхности изучали методами энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV, оснащенный системой химического микроанализа EDX JED-2201.

Коррозионные исследования проводились в 0.05 М растворе NaCl (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.5\%$ ) с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT 102N в электрохимической трехэлектродной ячейке с боковым креплением рабочего электрода и хлорсеребряным электродом сравнения. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая сетка. Площадь рабочего электрода во всех исследованиях составляла  $1 \text{ см}^2$ , количество параллельных опытов – три.

Потенциодинамические поляризационные кривые снимали в диапазоне от  $-200$  до  $+200$  мВ относительно бестокового потенциала при скорости развертки потенциала 0.5 мВ/с. Плотность тока коррозии и угловые коэффициенты определялись графически по пересечению прямолинейных тафелевских участков катодных и анодных кривых в программном обеспечении Nova 1.11.

Спектры электрохимической импедансной спектроскопии регистрировались каждые 15 мин в течение 24 ч после погружения образца в исследуемый раствор при значении установившегося бестокового потенциала. Диапазон частот измерения составлял  $10^4$ – $10^{-2}$  Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество частот измерения – 50. Анализ полученных спектров, подбор и расчет параметров элементов эквивалентных схем проводился с использованием программного обеспечения ZView 3.2с и Nova 1.11.

Снятие изображений методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводилось для изучения топографии поверхности сплава АД31 до и после коррозионных испытаний. Исследования проводились в полуконтактном режиме «Tapping Mode» на АСМ-микроскопе Nanoscope Multimode 8 Pico Force AFM (Bruker). При измерениях использовали зонд HQ:NSC35 (Mikromasch) с номинальной резонансной частотой 205 кГц и динамической жесткостью 8.9 Н/м. Топографические АСМ-изображения снимали через 1 и 24 ч коррозионных испытаний на одном образце. Образец извлекался из раствора, промывался для удаления остатков коррозионной среды и продуктов коррозии и сушился сжатым азотом. После снятия первого АСМ-изображения образец помещался обратно в коррозионную среду.

Для изучения локальных электрохимических свойств поверхности сплава, до погружения образцов в раствор NaCl снимались карты Вольта-потенциала поверхности. Измерения проводили с использованием недавно разработанного метода интермодуляционной электростатической силовой микроскопии (ImEFM, Intermodulation AFM) [16]. В исследованиях использовался электропроводящий зонд с платиновым покрытием. Топографические изображения поверхности и карты Вольта-потенциала снимались одновременно однопроходным методом. В ходе измерений внешний потенциал 6 В прикладывался к исследуемому образцу, а кантиливер заземлялся. Полученные

Таблица 1. Номинальный состав сплава АД31

Состав, масс. %								
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
0.45	0.50	0.10	0.10	0.60	0.10	0.20	0.15	баланс



карты Вольта-потенциала не инвертировались, при этом меньшие значения измеренного потенциала соответствуют участкам с большей электрохимической устойчивостью [17].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены микрофотографии поверхности сплава АД31 до и после 24 ч выдержки в 0.05 М растворе хлорида натрия. В микроструктуре сплава до проведения коррозионных испытаний присутствует большое количество интерметаллических частиц (ИМЧ) различной формы и размера (рис. 1а, в). После 24 ч выдерживания в 0.05 М растворе NaCl на микрофотографиях заметно увеличение общей неоднородности поверхности сплава и формирование участков локальной коррозии преимущественно по границам ИМЧ (рис. 1б, г).

Для определения элементного состава ИМЧ в структуре сплава проводился элементный EDX-анализ поверхности в точках, указанных на рис. 1а, в, г. Результаты элементного анализа поверхности представлены в табл. 2. Общий EDX-анализ поверхности показал, что в составе сплава присутствуют все легирующие добавки, указанные в табл. 1. Частицы большего размера (области 2–7, рис. 1а, в) преимущественно состоят из Fe и Si с небольшим (0.3–0.6 масс.%) содержанием Mg, а частицы

меньшего размера (область 8, рис. 1в) содержат большее (до 1.5 масс.%) удельное количество Mg в смеси с Si и Fe. После коррозионных испытаний общее содержание магния в составе интерметаллидов уменьшается до 0.05–0.19 масс.%, (области 10–12, рис. 1г), что, вероятно, свидетельствует о протекании процесса селективного растворения Mg с образованием участков локальной коррозии [12].

Динамика изменения во времени бестокового потенциала  $E_{ст}$  сплава АД31 в 0.05 М растворе NaCl представлена на рис. 2. Как видно из полученных данных, в течение первых 20 мин опыта наблюдается резкий скачок потенциала в область положительных значений на 25–30 мВ, что связано с формированием на поверхности пассивной гидратированной оксидной пленки, способствующей увеличению коррозионной стойкости сплава. В последующие три часа значение  $E_{ст}$  изменяется незначительно, а наблюдаемые флуктуации потенциала в диапазоне  $\pm 10$  мВ, по всей видимости, связаны с начальной стадией локальной коррозии поверхности сплава. При дальнейшем увеличении времени выдержки образцов в исследуемом электролите наблюдается общая тенденция к постепенному смещению  $E_{ст}$  в электроотрицательную область, что объясняется развитием коррозионных процессов в присутствии хлорид-ионов. В диапазоне времени 7–18 ч можно выделить несколько участков,

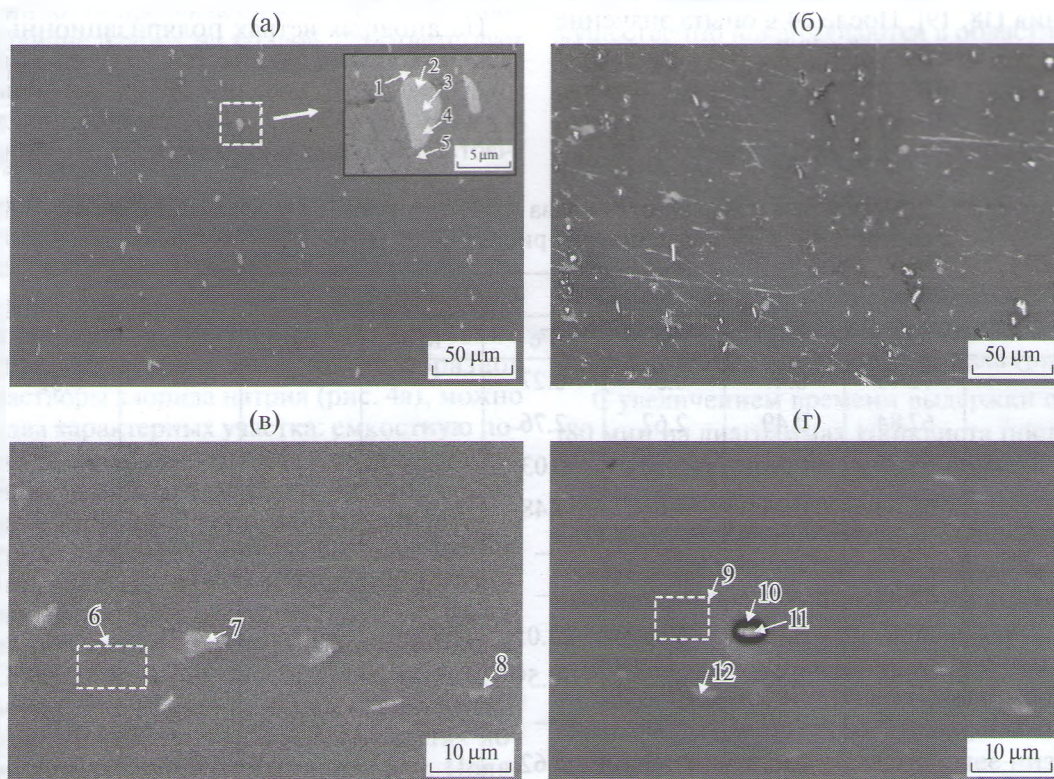


Рис. 1. Микрофотографии поверхности сплава АД31 до (а, в) и после 24 ч выдержки (б, г) в 0.05 М растворе хлорида натрия. Цифрами обозначены участки изучения элементного состава методом EDX (табл. 2).



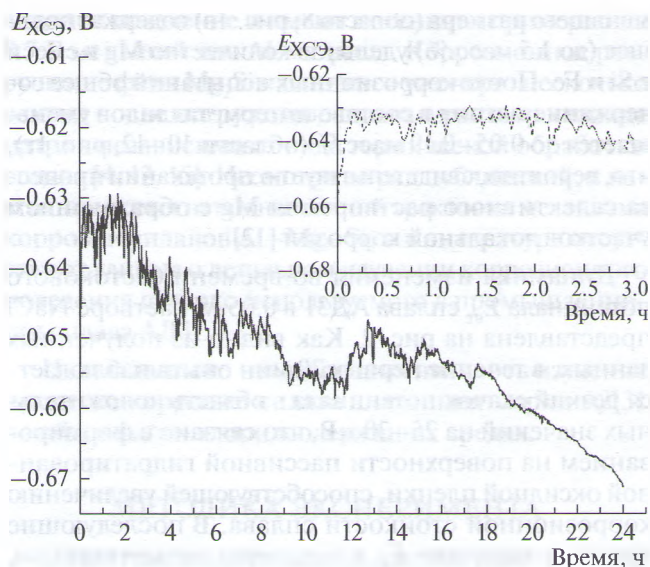


Рис. 2. Динамика изменения бестокового потенциала сплава АД31 в 0.05 М растворе хлорида натрия. На вставке – увеличенный фрагмент для первых трех часов опыта.

характеризующихся периодическим изменением  $E_{ст}$ . Такая динамика изменения потенциала может быть связана с наличием циклов пассивации/депассивации поверхности сплава в соответствии с предложенными механизмами локальной коррозии алюминия [18, 19]. После 24 ч опыта значение  $E_{ст}$  составляло примерно  $-0.670$  В.

Квазистационарные поляризационные кривые образцов, выдержанных в 0.05 М растворах NaCl в течение 1 (кривая 1) и 24 (кривая 2) часов,

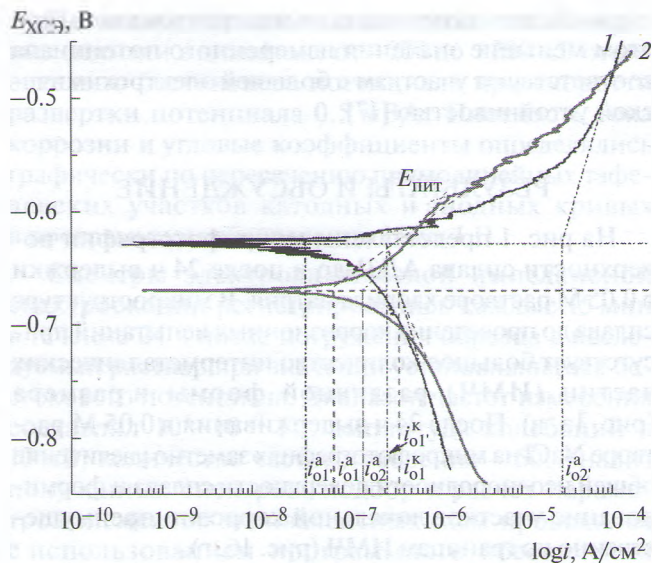


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые сплава АД31 после 1 (кривая 1) и 24 (кривая 2) ч коррозии в 0.05 М растворе хлорида натрия.

представлены на рис. 3. Катодные ветви поляризационных кривых линейны в широком интервале плотностей тока и в координатах  $E$ – $\lg i$  имеют тафелевский наклон 161 и 128 мВ после 1 и 24 ч коррозии соответственно.

На анодных ветвях поляризационных кривых можно выделить два участка с различными угловыми коэффициентами: 32 и 240 мВ для кривой 1 и 102 и 53 мВ для кривой 2. Экстраполяция линейных участков анодных и катодных ПК к стационарному

Таблица 2. Результаты EDX-анализа поверхности сплава АД31 до и после 24 ч выдерживания в 0.05 М растворе NaCl. Номер области соответствует обозначениям на рис. 1

Номер области	Состав, масс. %								
	Al	Mg	Si	Fe	Mn	Cu	Zn	O	C
1	72.15	0.47	0.57	0.27	–	–	–	0.52	26.03
2	67.84	0.49	2.62	2.76	–	–	–	–	26.30
3	65.38	0.39	5.40	7.03	–	–	–	–	21.79
4	59.09	0.26	4.64	7.48	–	–	–	1.71	26.83
5	80.74	–	–	–	–	–	–	1.13	18.13
6	89.64	0.46	0.39	–	–	–	–	0.69	8.82
7	69.79	0.12	5.60	23.05	0.89	0.34	0.21	–	–
8	71.68	1.50	3.23	10.59	0.39	–	–	0.48	12.12
9	79.95	0.20	0.11	–	–	0.05	–	2.67	17.02
10	96.62	0.05	0.41	0.62	–	–	0.16	2.14	–
11	77.69	0.34	3.70	12.53	0.43	0.52	0.19	2.30	2.31
12	87.15	0.09	3.32	6.16	0.47	–	–	2.82	–



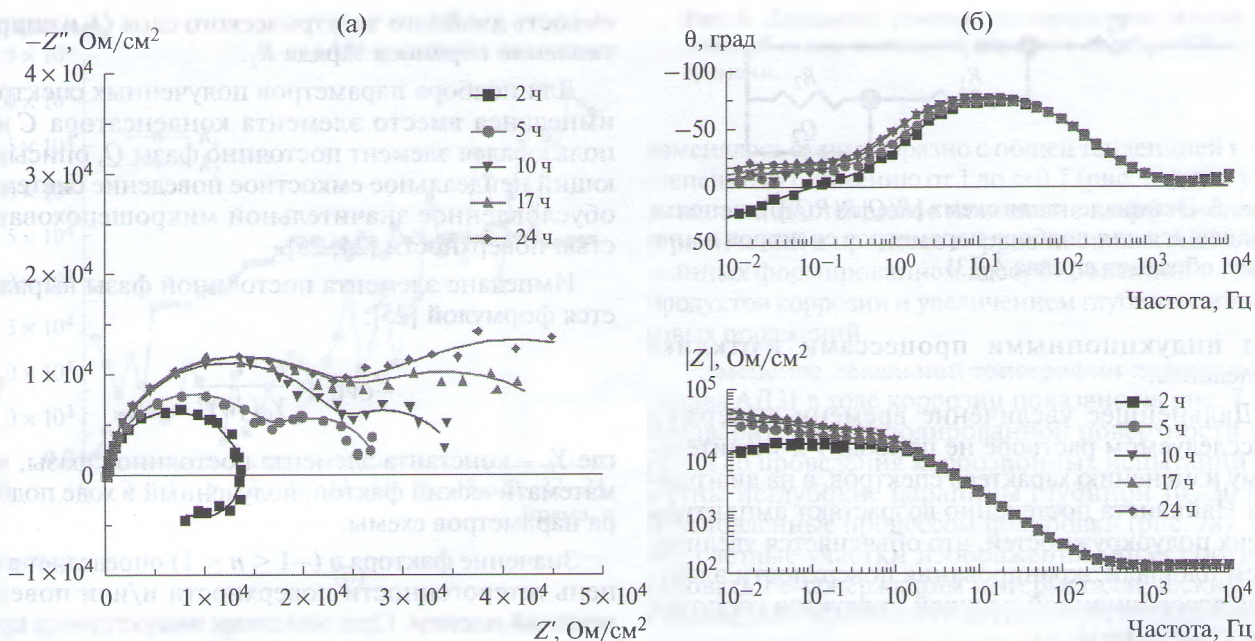


Рис. 4. Характерные спектры импеданса образцов сплава АД31 в виде диаграмм Найквиста (а) и Боде (б), полученные при выдерживании в 0.05 М растворе хлорида натрия в течение 24 ч. Символами представлены экспериментальные данные, линиями — результаты подбора параметров эквивалентной схемы.

потенциалу приводит к различающимся по величине токам обмена, что так же, как и изменение углов наклона поляризационных кривых, является критерием стадийности протекающих электродных процессов. Наличие излома на кривой 2 соответствует потенциалу питтингообразования  $E_{\text{пит}}$ , который составляет  $-0.595$  В. Рассчитанные токи коррозии составляют  $0.17$  и  $0.24$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  для кривых 1 и 2 соответственно.

На рис. 4 представлены характерные спектры электрохимической импедансной спектроскопии, полученные в ходе экспериментов.

На спектрах импеданса, представленных в виде диаграмм Найквиста, полученных по истечении первых двух часов после погружения образцов в 0.05 М растворы хлорида натрия (рис. 4а), можно выделить два характерных участка: емкостную полуокружность в области высоких и средних частот и зону индуктивности в области низких частот. Наличие емкостной полуокружности характерно для электрохимических процессов с лимитирующей стадией переноса заряда и объясняется электрическими свойствами поверхности сплава и адсорбированной на ней гидратированной оксидной пленки [20]. Индукционная область спектров свидетельствует о протекании процесса активного растворения поверхности сплава в областях локальных микродефектов оксидной пленки. Появление индукционной петли объясняется релаксацией Фарадеевского процесса анодного растворения алюминия и наличием двух неравновесных

стадий в механизме адсорбции интермедиатов, образующихся в процессе коррозии. Ионы  $\text{Al}_{\text{алс}}^+$ ,  $\text{Al}_{\text{алс}}^{3+}$  и продукты их частичного гидролиза преимущественно накапливаются в области локальных анодных участков на поверхности сплава, вызывая увеличение индуктивности на границе электрод/электролит. Наличие шумов в области средних и низких частот представленных спектров, наблюдаемое в первые часы опыта, объясняется протеканием двух параллельных процессов: коррозии сплава и адсорбции образующихся малорастворимых продуктов на поверхности электрода. Высказанное предположение согласуется с динамикой изменения бестокового потенциала (рис. 2).

С увеличением времени выдержки образцов до 180 мин на диаграммах Найквиста постепенно исчезает индукционная петля в области низких частот и появляется область второй емкостной полуокружности. Такое изменение характера спектров объясняется накоплением большого числа локальных микродефектов поверхности сплава, обусловленных коррозионными процессами, сопровождающимися адсорбцией малорастворимых продуктов на поверхности электрода. Время релаксации для таких пленок достаточно высоко, что смещает петлю индуктивности в область более низких частот, находящихся за пределами измеряемого диапазона, и приводит к преобладанию процессов формирования пористой оксидно-гидроксидной пленки



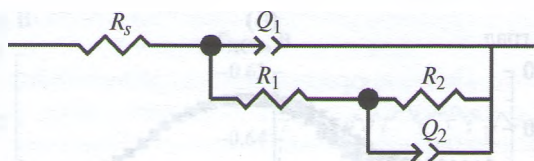


Рис. 5. Эквивалентная схема  $[R(Q[R(RQ)])]$ , использовавшаяся для подбора параметров спектров импеданса образцов сплава АД31.

над индукционными процессами в отклике импеданса.

Дальнейшее увеличение времени выдержки в исследуемом растворе не приводит к значительному изменению характера спектров, а на диаграммах Найквиста постепенно возрастают амплитуды обеих полуокружностей, что объясняется увеличением площади экранирования поверхности электрода адсорбционной пленкой продуктов коррозии и ее утолщением.

На диаграммах Боде в течение 24 ч опыта наблюдается постепенное увеличение модуля общего сопротивления от  $1 \times 10^4$  до  $4 \times 10^4$  Ом/см<sup>2</sup>, что также объясняется частичным экранированием поверхности электрода адсорбированными продуктами коррозии.

Для интерпретации полученных спектров импеданса использовали эквивалентную схему  $[R(Q[R(RQ)])]$ , описывающую системы с двумя временными константами, представленную на рис. 5.

Для расчета параметров индуктивной петли спектров импеданса обычно используются эквивалентные схемы с элементом индуктивности  $L$ . Однако, данный подход не позволяет достоверно описывать строение двойного электрического слоя (ДЭС) реальных электрохимических систем. Для использования элемента индуктивности необходимо наличие в системе магнитного накопителя энергии, что невозможно в случае адсорбционных слоев, формируемых в растворах электролитов. Для более правильной оценки спектров импеданса, содержащих индуктивные участки, предложен метод отрицательных емкостей [21–23]. Использование одинаковой эквивалентной схемы для всех полученных спектров также позволяет провести сопоставление значений ее элементов в процессе коррозии, что не всегда допустимо при использовании различных эквивалентных схем [11]. В предложенной эквивалентной схеме  $R_e$  соответствует сопротивлению коррозионной среды, контур  $R_1Q_1$  описывает параметры адсорбционной пленки продуктов коррозии на поверхности электрода в области высоких частот импеданса, а контур  $R_2Q_2$  – Фарадеевский процесс на поверхности электрода в области малых частот импеданса и включает

емкость двойного электрического слоя  $Q_2$  и сопротивление переноса заряда  $R_2$ .

Для подбора параметров полученных спектров импеданса вместо элемента конденсатора  $C$  использовался элемент постоянной фазы  $Q$ , описывающий неидеальное емкостное поведение системы, обусловленное значительной микрощероховатостью поверхности [24, 25].

Импеданс элемента постоянной фазы выражается формулой [25]:

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (1)$$

где  $Y_0$  – константа элемента постоянной фазы,  $n$  – математический фактор, полученный в ходе подбора параметров схемы.

Значение фактора  $n$  ( $-1 \leq n \leq 1$ ) определяет степень гетерогенности поверхности и/или поверхностной пленки. При описании индуктивных процессов значение  $n \approx -1$ , что соответствует наличию в схеме катушки индуктивности. В случае  $n = 0$  константа  $Y_0$  описывает идеальный резистор, при  $n \approx 0.5$  – диффузионный элемент Варбурга, а при  $n = 1$  – идеальный конденсатор. Динамика изменения параметров элементов эквивалентной схемы в ходе опытов представлена на рис. 6.

Наибольшее влияние на значение сопротивления  $R_e$  оказывает проводимость коррозионной среды. В течение опытов значение  $R_e$  менялось незначительно в диапазоне 124–127 Ом/см<sup>2</sup> (не показано).

В первые 3 ч опыта сопротивление оксидной пленки  $R_1$  возрастало от 300 Ом/см<sup>2</sup> до  $\approx 1.6$  кОм/см<sup>2</sup>, что связано с процессами пассивации поверхности сплава. В дальнейшем наблюдалась практически линейная зависимость изменения  $R_1$  во времени со стабилизацией на уровне 2.4 кОм/см<sup>2</sup> после 22 ч опыта (рис. 6а). Значения параметра  $Y_1$  в течение 24 ч постепенно уменьшались от 8.6 до 8.3 Ф/см<sup>2</sup>, а значение  $n_1$  после некоторых колебаний в первые часы опыта установилось на значении  $\approx 0.95$  (рис. 6б, в).

Изменения параметров  $R_2$  и  $Q_2$  электрохимического процесса на поверхности электрода носили скачкообразный характер. Значения сопротивления переноса заряда  $R_2$  в первые 8 ч опыта немонотонно уменьшались, а затем постепенно возрастали, а для параметра емкости  $Y_2$  наблюдалось обратное поведение (рис. 6а). Значительное увеличение  $Y_1$  и одновременное снижение  $R_2$  в процессе опыта свидетельствуют о малой коррозионной устойчивости сплава в хлоридсодержащих средах.

Характер изменения значений  $R_2$  и  $Y_2$  может свидетельствовать о питтинговых пробоях при контакте поверхности сплава с коррозионной средой, которые при малом размере блокируются образующимися



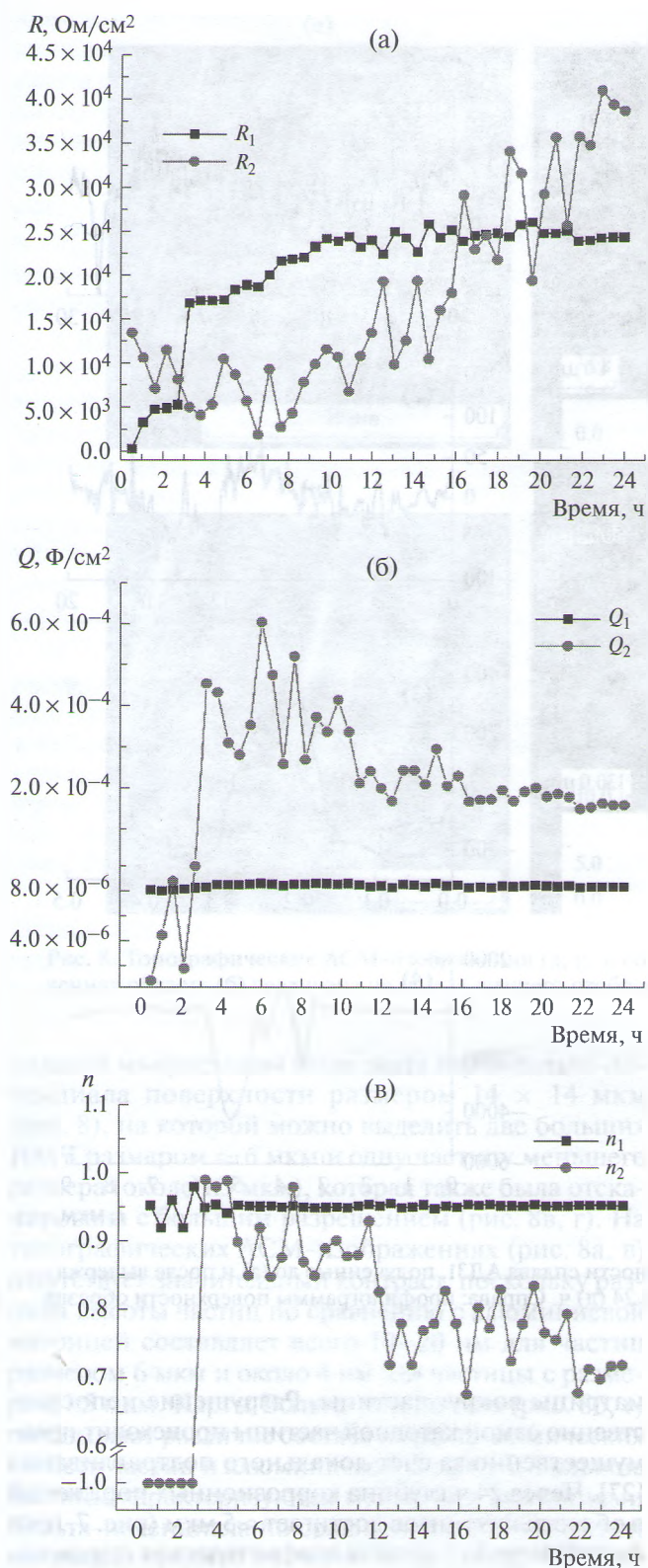


Рис. 6. Динамика изменения параметров эквивалентной схемы импеданса образцов сплава АД31 во времени.

изменялось скачкообразно с общей тенденцией к постепенному снижению от 1 до  $\approx 0.7$  (рис. 6в), что указывает на постепенное появление диффузионных ограничений в процессе коррозии сплава АД31, вызванных формированием адсорбированной пленки продуктов коррозии и увеличением глубины питтинговых поражений.

Изменение локальной топографии поверхности сплава АД31 в ходе коррозии показано на рис. 7. На предварительно отполированной поверхности образца до проведения коррозионных испытаний заметны неглубокие царапины глубиной 10–30 нм, обусловленные процессом полировки (рис. 7а). Более светлые участки изображения могут соответствовать Fe-содержащим интерметаллическим частицам, микротвердость которых несколько выше, а, соответственно, скорость механической полировки ниже по сравнению с алюминиевой матрицей [8]. Mg-содержащие интерметаллические частицы находятся, как правило, на одном уровне с алюминиевой матрицей, что затрудняет их идентификацию на топографических АСМ-изображениях [8, 26]. Средняя арифметическая шероховатость  $R_a$  поверхности размером  $30 \times 30$  мкм находилась в пределах 2.78 нм. Изменение топографии поверхности вдоль линии представлено на профилеграмме 1 (рис. 7).

После выдерживания в 0.05 М растворе NaCl в течение 1 ч поверхность образца имела значительно большую неоднородность, обусловленную протекающим процессом коррозии. На АСМ-изображениях (рис. 7б, в) присутствуют светлые области неправильной формы, соответствующие ИМЧ и адсорбированным частицам продуктов коррозии, а средняя арифметическая шероховатость участка  $20 \times 20$  мкм увеличилась и находилась в пределах 24.6 нм. На микропрофиле поверхности (профилеграмма 2, рис. 7) можно выделить несколько участков с большей шероховатостью, соответствующих областям протекания процесса локальной коррозии. Один из таких участков был отсканирован с большим разрешением (рис. 7в, г). Полученные результаты хорошо согласуются с данными СЭМ-анализа и свидетельствуют о том, что наибольшие коррозионные повреждения сосредоточены вокруг интерметаллической частицы. Глубина коррозионных поражений через 1 ч составляет примерно 100–200 нм. На изображении также видна пассивация поверхности ИМЧ адсорбированными частицами продуктов коррозии.

Через 24 ч опыта получение АСМ-изображений было затруднено, что связано с существенным увеличением шероховатости поверхности на отдельных

продуктами коррозии. Протекающие при этом процессы периодической активации/пассивации коррозии приводят к значительным скачкообразным колебаниям значений  $R_2$  и  $Y_2$ . В течение первых 3 ч исследований значение  $n_2$  составляло  $-1$ , а затем также



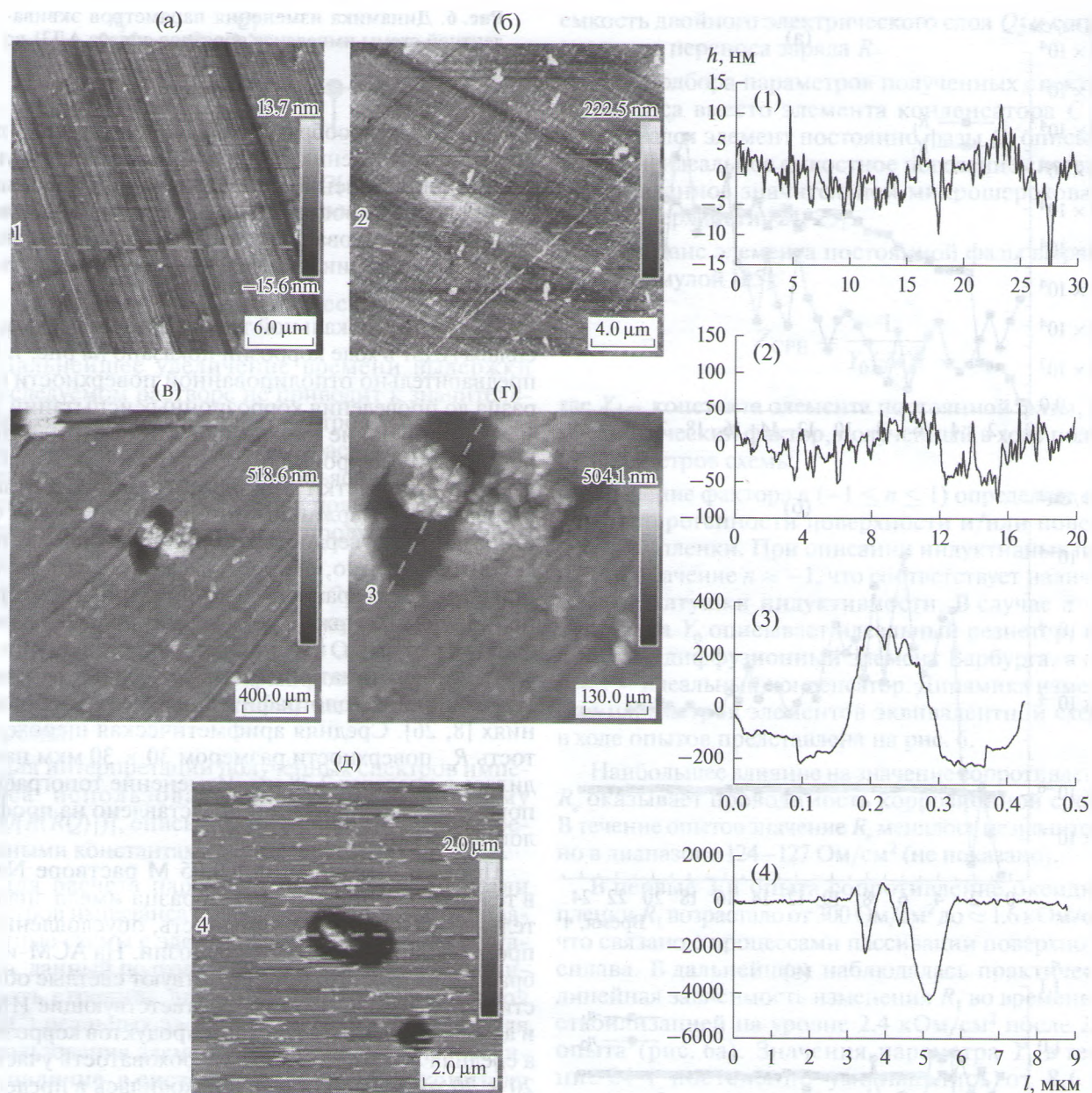


Рис. 7. Слева: топографические АСМ-изображения поверхности сплава АД31, полученные до (а) и после выдерживания в 0.05 М растворе хлорида натрия в течение 1 (б–г) и 24 (д) ч. Справа: профилограммы поверхности образца по сечениям, изображенным на (а–д).

участках до нескольких микрометров. На АСМ-изображении (рис. 7д) присутствуют две области локальной коррозии, обусловленные наличием катодных и анодных ИМЧ. Коррозионное разрушение меньшей по размеру, вероятно, анодной частицы, произошло полностью. В центре второго питтингового поражения присутствует фрагмент катодной ИМЧ, подвергшейся коррозии в значительно меньшей степени. Размер и форма данной частицы аналогичны представленным на рис. 1г и вероятно соответствуют катодной фазе  $\alpha$ -AlFeSi. В данном случае коррозия в основном обусловлена растворением алюминиевой

матрицы вокруг частицы. Разрушение непосредственно самой катодной частицы происходит преимущественно за счет локального подтравливания [27]. Через 24 ч глубина коррозионных поражений в области питтингов достигает  $\approx 5$  мкм (рис. 7, профилограмма 5). Средняя арифметическая шероховатость  $R_a$  поверхности размером  $9 \times 9$  мкм значительно увеличилась по сравнению с результатами, полученными через 1 ч коррозионных испытаний и составляла 175 нм.

Для объяснения полученных результатов методом интермодуляционной электростатической



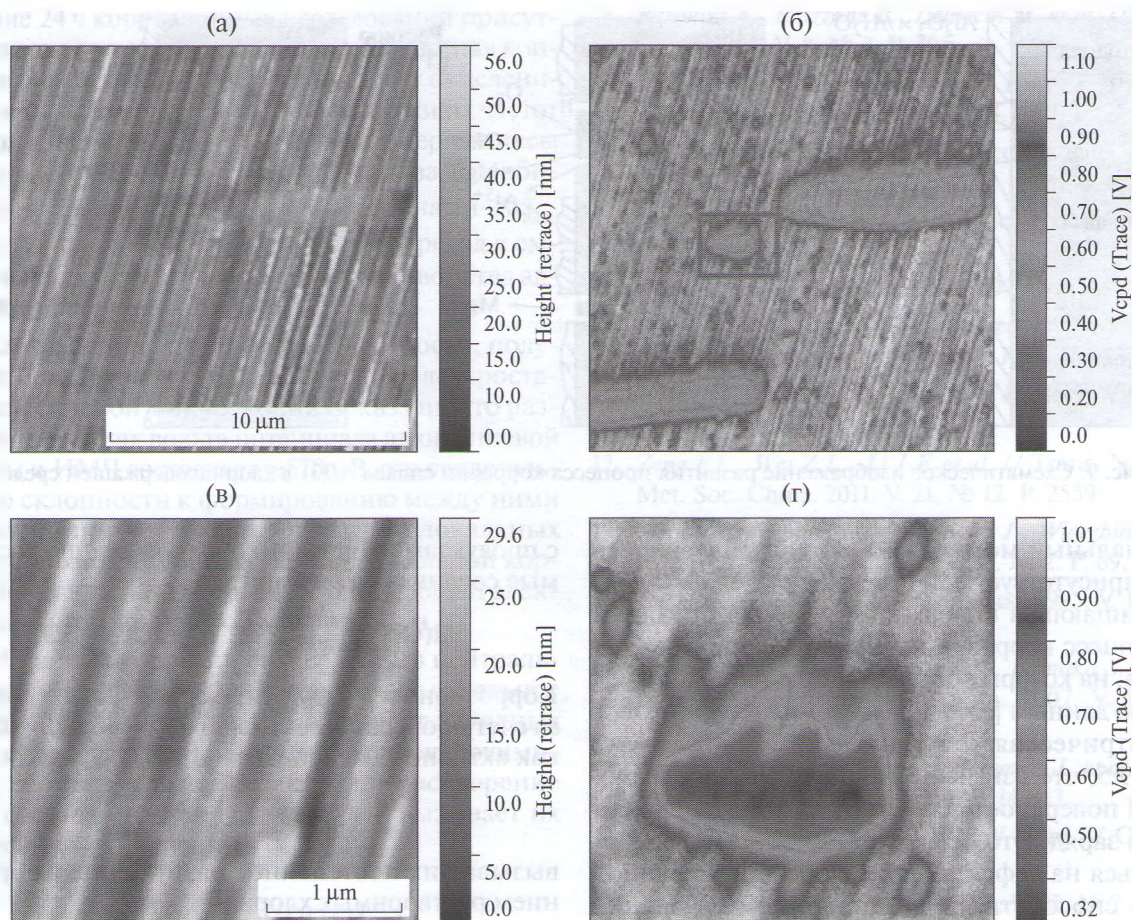


Рис. 8. Топографические АСМ-изображения (а, в) и соответствующие им карты Вольта-потенциала (б, г). Выделенная область (б) увеличена на (г) для лучшего отображения граничной области.

силовой микроскопии была снята карта Вольта-потенциала поверхности размером  $14 \times 14$  мкм (рис. 8), на которой можно выделить две больших ИМЧ размером  $\approx 6$  мкм и одну частицу меньшего размера (около 1.5 мкм), которая также была отсканирована с большим разрешением (рис. 8в, г). На топографических АСМ-изображениях (рис. 8а, в) отсутствует значительный контраст, поскольку разница высоты частиц по сравнению с алюминиевой матрицей составляет всего 10–20 нм для частиц размером 6 мкм и около 4 нм для частицы с размером 1.5 мкм. Карты Вольта-потенциала (рис. 8б, г) показывают различие состава и электрохимических свойств частиц и алюминиевой матрицы. Большие частицы характеризуются меньшими значениями Вольта-потенциала по сравнению с алюминиевой матрицей: среднее значение потенциала частицы составляет 352 мВ, а потенциал матрицы на достаточном удалении от частицы составлял 928 мВ. Это позволяет сделать вывод о том, что интерметаллические частицы в структуре сплава АД31 обладают меньшей электрохимической активностью, т.е. являются катодными по отношению к матрице.

Граничная область частиц, по-видимому, имеет другой состав, а средний потенциал данной области составлял приблизительно 689 мВ (рис. 8г). Обнаруженное различие в значениях потенциала в граничной области не является ошибкой измерения, например, эффектом конволюции (т.н. эффект «уширения профиля», при контакте иглы кантиливера с частицей на поверхности) или наложением сигналов от измерения потенциала и топографии. Внешний радиус кантиливера намного меньше размера граничной области, что минимизирует ошибку, вызванную конволюцией. Шероховатость поверхности на участке сканирования  $3 \times 3$  мкм составляла всего 4.4 нм, а на участке  $14 \times 14$  мкм — 5.5 нм, и, как было отмечено ранее, высота частицы размером 1.5 мкм над поверхностью матрицы составляла примерно 4 нм. В связи с этим, наложение сигналов при измерении топографии и потенциала минимизировано.

На основании полученных данных предложен механизм коррозии сплава АД31, схематически представленный на рис. 9.



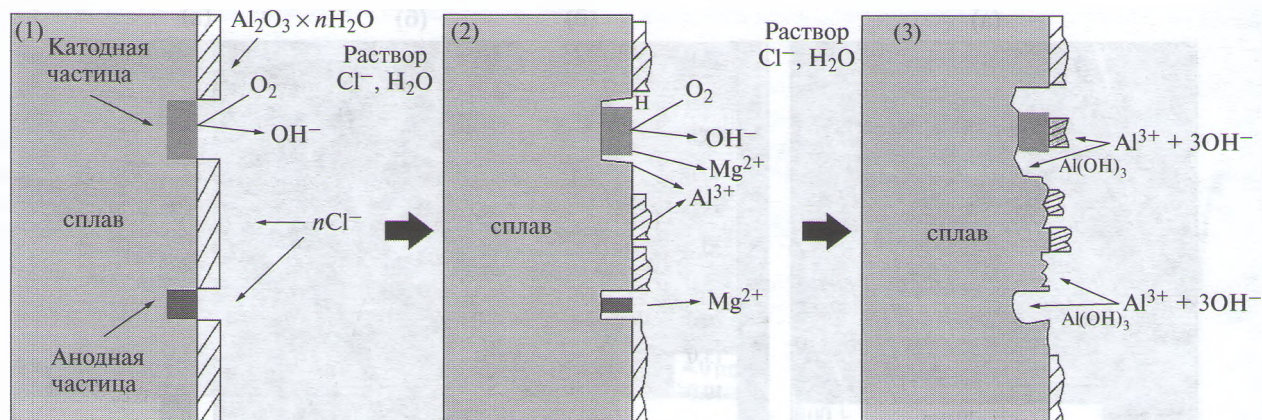
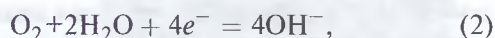
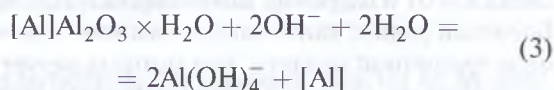


Рис. 9. Схематическое изображение развития процесса коррозии сплава АД31 в хлоридсодержащей среде.

В начальный момент времени на поверхности сплава присутствует естественная оксидная пленка, защищающая поверхность металла от коррозии. Процесс коррозии начинается с образования участков, на которых отсутствует оксидная пленка. Согласно данным [19] для алюминия и его сплавов изоэлектрическая точка находится в диапазоне рН 9.0–9.5, что означает, что при меньших значениях рН поверхность сплава будет иметь положительный заряд. Это позволяет анионам  $\text{Cl}^-$  адсорбироваться на дефектах поверхностной оксидной пленки, способствуя ее постепенному разрушению. Для сплавов алюминия этот процесс наиболее быстро протекает на поверхности интерметаллидов [19]. На катодных Fe-содержащих интерметаллических частицах сплава начинается процесс восстановления кислорода по реакции:

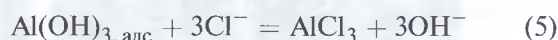


что вызывает увеличение значения рН на катодных участках. Локальное подщелачивание инициирует процесс растворения оксидной пленки, а затем непосредственно и алюминиевой матрицы по реакциям:

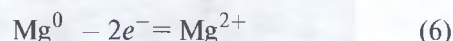


Подкисление в приэлектродной области (реакция 4) приводит к увеличению скорости локального растворения металла. В чистом растворителе (воде) процесс быстро подавляется за счет адсорбции малорастворимых продуктов коррозии, экраняющих поверхность сплава, однако присутствующие в исследуемом электролите хлорид-ионы в приэлектродной области взаимодействуют

с продуктами коррозии, образуя хорошо растворимые соединения алюминия:



Коррозионное разрушение сплава также протекает за счет процесса селективного растворения магния, как активного компонента ИМЧ, по реакции:



вызывая их постепенное разрушение с образованием растворимых хлоридов.

Гидролиз катиона  $\text{Mg}^{2+}$  возможен только в сильнощелочных (рН 8–11) хлоридсодержащих средах [28], поэтому в ходе растворения ИМЧ не образуются малорастворимые продукты коррозии, способные адсорбироваться на поверхности сплава.

В результате протекания процесса (6) в частице происходит увеличение удельного содержания Fe и Si, имеющих более катодный потенциал по сравнению с чистым алюминием, что, в конечном итоге, приводит к возрастанию скорости растворения Al матрицы в периферийной зоне поврежденной частицы.

Увеличение площади и глубины коррозионного разрушения вокруг катодных ИМЧ снижает площадь контакта частицы с алюминиевой матрицей, в результате чего возможен отрыв ИМЧ от поверхности сплава и образование глубоких очагов питтинговой коррозии.

## ВЫВОДЫ

1. Сплав алюминия марки АД31 имеет гетерогенную микроструктуру с преобладанием интерметаллических фаз состава Al–Fe–Si–Mg.

2. Электрохимические исследования показали, что процесс коррозии образцов сплава АД31 в 0.05 M растворе NaCl протекает стадийно и лимитируется стадией переноса заряда. На спектрах импеданса



в течение 24 ч коррозионных исследований присутствовали две временных константы. Емкостная константа в области высоких частот связана с окислением алюминия до ионов  $Al^{3+}$ . В области низких частот индукционная емкостная константа в первые часы опыта описывает электрические свойства адсорбированного слоя, сформированного ионами  $Al_{адс}^+$  и  $Al_{адс}^{3+}$ . После 3 ч опыта наблюдался переход к емкостной константе, которая описывает свойства адсорбционного слоя продуктов коррозии.

3. Карты Вольта-потенциала поверхности, полученные методом интермодуляционной электростатической силовой микроскопии показали, что различие в значениях вольта потенциала алюминиевой матрицы и ИМЧ составляет  $\approx 570$  мВ, что свидетельствует о склонности к формированию между ними микрогальванических пар и развитию локальных видов коррозии. Наличие участков локальной коррозии подтверждено методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

4. Механизм коррозии сплава АД31 в нейтральных хлоридсодержащих средах включает локальное растворение Al матрицы сплава вокруг катодных ИМЧ, обусловленное различием их электрохимических свойств, а также селективное растворение Mg из состава интерметаллидов, что вызывает их постепенное разрушение.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

The research was financially supported by Si Swedish Institute Visby programme and The Ministry of Education of the Republic of Belarus (grant no. 20161135). Dr. Matthew Fielden (KTH Royal Institute of Technology) is gratefully acknowledged for assistance with ImEFM measurements. Taspo Radiators Company (Minsk, Belarus) is acknowledged for providing alloy samples.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вальков В.С. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986. 368 с.
2. Белецкий В.М. Алюминиевые сплавы. Состав, свойства, технология, применение. М.: Коминтех, 2005. 612 с.
3. Yasakau K.A. Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. Cambridge: Woodhead Publ., 2014. P. 224.
4. Eckermann F., Suter T., Uggowitzer T.G. et al. // Electrochim. Acta. 2008. V. 54. № 2. P. 844.
5. Barbucci A., Bruzzone B., Delucchi M. et al. // Intermetallics. 2000. V. 8. № 3. P. 305.
6. Mishra A.K., Balasubramaniam R., Tiwari S. // Anti-Corrosion Methods Mater. 2007. V. 54. № 1. P. 37.
7. Birbilis N., Buchheit R.G. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 4. P. 140.
8. Leblanc P., Frankel G.S. // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 6. P. 239.
9. Park J.O. // J. Electrochem. Soc. 1999. V. 146. № 2. P. 517.
10. Ilevbare G.O., Scully G.R., Schneder O., Kelly R.G. // J. Electrochem. Soc. 2004. V. 151. № 8. P. 453.
11. Zhang F., Nilsson J.O., Pan J. // J. Electrochem. Soc. 2016. V. 163. № 9. P. 609.
12. Zeng F.L., Wei Z.L., Li J.F. et al. // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2011. V. 21. № 12. P. 2559.
13. Mrówka-Nowotnik G., Sieniawski J., Wierzbńska M. // Arch. Mater. Sci. Eng. 2007. V. 28. № 2. P. 69.
14. Buchheit R.G. // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. № 11. P. 3994.
15. Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Lamaka S.V., Ferreira M.G.S. // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. № 27. P. 7651.
16. Borgani R., Forchheimer D., Bergqvist J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. № 14. P. 143113.
17. Sefer B., Dobryden I., Almqvist N. et al. // Corrosion. 2017. V. 73. № 4. P. 394.
18. McCafferty E. // Corros. Sci. 2003. V. 45. № 7. P. 1421.
19. Reboul M.C., Warner T.J., Mayet H., Baroux B. // Corros. Rev. 2011. V. 15. № 3–4. P. 471.
20. Wit J.H.W., Lenderink H.J.W. // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. P. 1111.
21. Wysocka J., Krakowiak S., Ryl J., Darowicki K. // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 778. P. 126.
22. Elkin V.V., Marshakov A.I., Rybkina A.A., Maleeva M.A. // Russ. J. Electrochem. 2011. V. 47. № 2. P. 136.
23. Shulman J., Hue Y.Y., Tsui S. et al. // Phys. Rev. B2009. V. 80. № 13. P. 1.
24. Lee Y.L., Chu Y.R., Li W.C., Lin N.S. // Corrosion Sci. 2013. V. 70. P. 74.
25. Vogelsang J., Strunz W. // Electrochim. Acta. 2001. V. 46. № 24–25. P. 3619.
26. Iannuzzi M., Frankel G.S. // Corrosion. 2007. V. 63. № 7. P. 672.
27. Birbilis N., Buchheit R.G. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. № 3. P. 117.
28. Guseva O., Derose J.A., Schmutz P. // Electrochim. Acta. 2013. V. 88. P. 821.