

Устойчивост на питингова корозия на алуминиева сплав AA7075 след равноканално ъглово пресоване

Мариана Илиева

Resistance to pitting corrosion of aluminium alloy AA7075 after equichanel angular pressing:

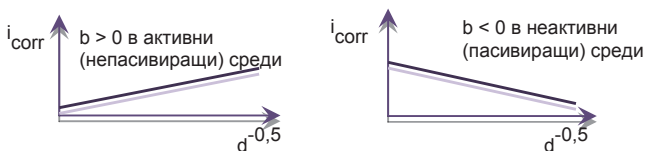
The paper investigates the effect of equal channel angular pressing on the resistance to pits initiation and spreading of aluminium alloy AA 7075 in two water solutions, containing chloride ions. Three tests were carried out: free potential measurements, potentiodynamic anodic and cyclic polarization, and weight loss measurements. It is found that equal channel angular pressing of AA7075 leads to an increase in the corrosion resistance in chloride solutions.

Key words: pitting corrosion; electrochemical corrosion; equal channel angular pressing; aluminium alloy.

ВЪВЕДЕНИЕ

Известно е, че интензивното пластично деформиране на метали и сплави води до намаляване на размера на кристалните зърна до суб-микрометрични нива, и така позволява да се формира ултра-дребнозърнеста структура. Последната се характеризира с повишени якост, жилавост и износоустойчивост. Един от широко разпространените методи за интензивно пластично деформиране на алуминия и сплавите му е равноканалното ъглово пресоване (ECAP). Промените в микроструктурата и механичните свойства на Al и Al-сплави след ECAP са изследвани в множество работи [1, 2, 3, 4, 5], но малко внимание е отделено на промените в корозионното им поведение.

За самопасивиращи се метали, към които спадат Al и сплавите му, корозионната устойчивост се определя от свойствата на пасивен повърхностен слой. Издребняването на зърната, предизвикано от интензивно пластично деформиране, повлиява и корозионното поведение, тъй като води до промяна в условията на възникване и нарастване на пасивния повърхностен слой, както и върху стабилността му. Birbilis [14] и Gollapudi [7] са обобщили резултати от множество изследвания за скоростта на корозия като функция от размера на зърната. Те правят извод, че при изследване на системи, в които има ниски скорости на корозия (под $10 \mu\text{Acm}^{-2}$), или на такива с някаква степен на пасивност, същата тази скорост намалява с издребняване на зърното. При липса на оксиден слой, когато скоростта на разтваряне е над $10 \mu\text{Acm}^{-2}$, увеличената плътност на границите на зърната повишава цялостно реактивоспособността на повърхността и скоростта на корозия. В [14] е предложена зависимост, подобна на тази на Hall-Petch, за влиянието на едрината на зърната d върху плътността на тока на корозия i_{corr} (пропорционална на скоростта на корозия): $i_{\text{corr}} = a + bd^{-0.5}$ (1) – фигура 1. В тази зависимост a и b са константи, които отчитат вида на средата и на материала, и на химичния състав на кородиращия метал/сплав. Ъгловият коефициент b е положителен в непасивиращи (активни) среди, и отрицателен – в пасивиращи.



Фигура 1. Влияние на средата и на размера на зърната върху скоростта на корозия на метали и метални сплави

Така зависимостта фиг.1 показва, че при наличие на пасивен оксиден слой, намаляването на размера на зърната ще води до намаляване на скоростта на

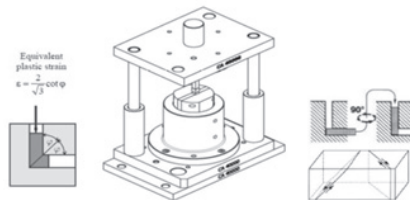
корозия. При липса на пасивен слой по-дребнозърнестите структури ще претърпяват корозия с по-висока скорост от едрозърнестите. Според [7] в среда с едновременно активизиращо и пасивизиращо действие, намаляването на размера на зърната ще предизвика по-високи скорости на обща корозия и по-ниски – на локалните видове корозия. Описаното от зависимост фиг.1 влияние на вида на средата върху скоростта на корозия може да се обясни с въздействието на средата върху пасивационното поведение на конкретен метал. Очевидно, увеличената плътност на граници и дислокации в пасивизираща среда благоприятства прехода в пасивно състояние и поддържането на това състояние (поради по-лесното зараждане на пасивен слой по граници и изходи на дислокации на повърхността). Повишената повърхностна енергия, резултат на увеличената плътност на граници и дислокации, води до повишена повърхностна активност, и – до разтваряне с по-голяма скорост в среди, които разрушават пасивния слой или не позволяват формирането му.

Целта на настоящата работа е да сравни поведението на алуминиева сплав AA7075 в активни среди, предизвикващи питингова корозия, преди и след интензивно пластично деформиране, и така да установи влиянието на размера на зърната върху корозионната устойчивост на сплавта.

МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА

Изследвани са пробни тела от алуминиева сплав AA7075 със състав: 0,24 wt.% Si, 0,35 wt.% Fe, 2,87 wt.% Mg, 1,83 wt. %Cu, 5,59 wt.% Zn, 0,03 wt.% Mn [13], остатъкът – Al, част от които са претърпели равноканално ъглово пресоване. Всички образци са подложени на термично обработване: нагряване до $T = 343^{\circ}\text{C}$, следващо

контролирано охлаждане до 230°C и задържане за 4 h, охлаждане на въздух. След термичното обработване част от образците са подложени на равноканално ъглово пресоване (ЕСАР) с шест прехода по схемата, показана на фигура 2 (подробности в [8]). В резултат на ЕСАР размерите на зърната на изследваните в настоящата работа пробни тела са намалени до 200-300 nm [8].



Фигура 2. Схема на равноканалното ъглово пресоване [6,13]

Устойчивостта на питингова корозия е установена в две хлор-съдържащи среди, открити към въздуха, при стайна температура: разтвор 1) 0,01 M Na_2SO_4 + 0,03 M NaCl и разтвор 2) 3 g/l H_2O_2 + 57 g/l NaCl. Преди изпитването образците са полирани и обезмаслени. В двете среди пробните тела са задържани за 60 min с цел стабилизиране на потенциала до стационарна стойност. След това е извършена анодна поляризация с помощта на потенциостат Radelkis OH105, а в средата с водороден пероксид анодната поляризация е последвана и от катодна (циклична поляризация). Като сравнителен е използван наситен каломелов електрод. В показаните по-долу резултати стойностите на потенциалите са преизчислени спрямо стандартен водороден електрод. Изследваната площ е $0,4 \text{ cm}^2$. Скоростта на разгъване на потенциала е 1 mV/s от -750 mV/SHE до $+900 \text{ mV/SHE}$ за разтвор 1 и от -750 mV/SHE до -300 mV/SHE за разтвор [14] 2. За определяне на потенциала на корозия и на плътността на тока на корозия е извършена графично Тафелова екстраполация.

В разтвора с водороден пероксид е проведено изследване и по тегловния метод. Образците са задържани в разтвора за 7 денонощия (168 часа), 14 денонощия (336 часа) и 70 денонощия (1680 часа). Масата им е измерена преди и

след изпитването с аналитична везна WA 33 Тип PRL TA 13. Загубата на маса е определена по:

$$\Delta m = m_2 - m_1, \text{ g} \quad (2),$$

където m_2 е масата на пробата след изпитването, а m_1 – преди изпитването. От загубата на маса е изчислен и тегловният показател на корозията K^- :

$$K^- = \frac{|\Delta m|}{S t}, \text{ g. m}^{-2}. \text{ h}^{-1} \quad (3).$$

В зависимост (3) S е площта, изложена на въздействието на средата – в случая цялата площ на образците, а t – времето на престой. Скоростта на корозия (дълбочинният показател) е определена по зависимостта:

$$P = \frac{8,76 K^-}{\gamma}, \text{ mm. yr}^{-1} \quad (4),$$

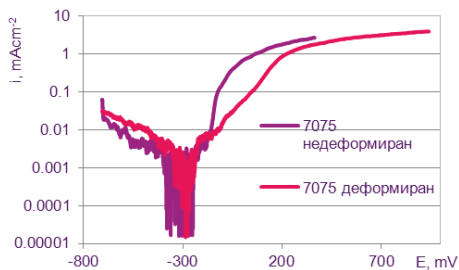
в която γ е плътността на материала.

РЕЗУЛТАТИ И АНАЛИЗ

В таблица 1 са обобщени електрохимичните характеристики на образците, определени от тестовите в разтвор на NaCl и Na₂SO₄.

Таблица 1

	0,01 M Na ₂ SO ₄ + 0,03 M NaCl				3 g/l H ₂ O ₂ +57 g/l NaCl.			
	E _{ст} , mV	E _{кор} , mV	E _{по} , mV	i _{кор} , mAcm ⁻²	E _{ст} , mV	E _{кор} , mV	i _{кор} , mAcm ⁻²	E _{реп} , mV
Недеформиран	-284	≈-300	-180	<0,001	-506	-580	0,2	-577
Деформиран	-257	≈-300	-120	<0,001	-501	-555	0,032	-542



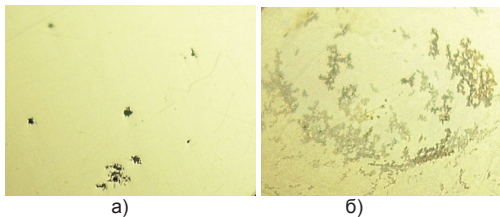
Фигура 3. Потенциодинамични криви (ПДК) в разтвор на NaCl и Na₂SO₄

В този разтвор и двата образеца показват много близко поведение. Свободните им потенциали имат близки стойности, а стационарните E_{ст} се различават с 27 mV. Външната анодна поляризация (фигура 3) потвърждава близостта в електрохимичните свойства на двата образеца в разтвора на NaCl и Na₂SO₄, но само до потенциали, отрицателни от потенциала на питингообразуване E_{по}. Измерените плътности на тока и в анодната, и в катодната части на

потенциодинамичните криви (ПДК) са ниски и това затруднява точното определяне на потенциала на корозия E_{кор} и на плътността на тока на корозия i_{кор}. Минимум ПДК показват при потенциали около -300 mV, т.е. потенциалите на корозия имат близка до тази стойност. При E_{кор} и двата образеца демонстрират ниска плътност на тока – под 0,001 mAcm⁻². Това позволява да се приеме, че плътността на тока на корозия е под тази стойност.

Различия в електрохимичното поведение на AA7075 преди и след равноканално ъглово пресоване се наблюдават след E_{по}. Потенциалът на питингообразуване за деформирания образец има по-положителна стойност от същия за недеформирания – таблица 1. След E_{по}-плътността на анодния ток нараства с различна интензивност. Така след E_{по} анодната част на ПДК на недеформирания образец е по-стръмна от тази на деформирания, което говори за

разтваряне с по-голяма скорост. Тъй като след $E_{\text{по}}$ разтварянето представлява формиране и нарастване на питинги, то този вид на ПДК показва, че недеформираната проба е по-склонна към питингова корозия. Това се потвърждава



а) недеформирана проба; б) деформирана проба

и от външния вид на изпитваните повърхности – фигура 4. Върху повърхността на недеформирания образец се наблюдават няколко сравнително големи питинга, докато повърхността на деформирания образец демонстрира само характерното за алуминия и сплавите му „почерняване“, свързано с промяна в строежа

на оксидния слой Al_2O_3 , но не и с корозионни поражения. „Почерняването“ се дължи на промяна в строежа на оксидния слой – външната му част се хидратира и образува черен аморфен слой [10]. Питингова корозия върху повърхността на деформирания образец не се наблюдава. Наличието на потенциал на питингообразуване върху ПДК обаче говори, че и върху тази повърхност са се формирали питинги, очевидно, малко на брой и с малки размери. По такъв начин, деформираната проба показва по-добро съпротивление срещу питингова корозия от недеформираната в 0,01 M Na_2SO_4 разтвор с добавка от 0,03 M NaCl.

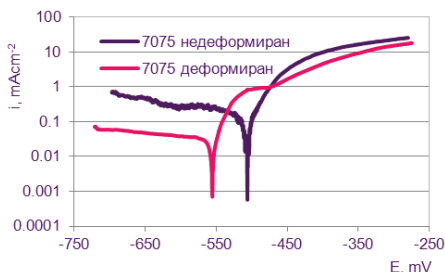
Ниските плътности на тока и в катодните, и в анодните части на ПДК в разтвор на NaCl и Na_2SO_4 се дължат на два фактора. Първият е ниската активност на средата, резултат от липсата на допълнително внесен деполяризатор (водород или кислород), и от малката концентрация на депасиватора Cl^- . Вторият е действието на сулфатните йони - те са с двупосочно влияние върху корозионното поведение на Al и сплавите му: 1) SO_4^{2-} имитират пасивираща среда чрез адсорбция върху слоя Al_2O_3 и така затрудняват внедряването на хлорни йони в пасивния слой и следващото му локално разрушение във вид на питинги; 2) при наличие на вече възникнал питинг, сулфатните йони достигат до дъното му и разрушават пасивния слой посредством образуване на тунели, непосредствено до металната повърхност, като по този начин улесняват процеса на корозия [9]. По-ниските плътности на анодния ток за деформираната проба показват, че разрушаването на пасивния слой от сулфатните йони е затруднено, а това предполага по-съвършен пасивен слой и по-голяма устойчивост на локални видове корозия.

Така установеното поведение на AA7075 преди и след интензивно пластично деформиране показва, че издребняването на зърната не променя скоростта на корозия (пропорционална на $i_{\text{кор}}$), а само благоприятства съпротивлението срещу питингова корозия в разтвора на NaCl + Na_2SO_4 .

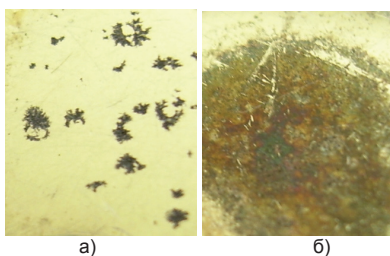
Фигура 5 и таблица 1 показват резултатите от изследванията на AA7075 в разтвор на NaCl и H_2O_2 . От тях се вижда, че в тази среда деформираният образец има по-отрицателни стационарен потенциал и потенциал на корозия от недеформирания. Въпреки това, обаче, потенцидинамичните криви указват по-ниски плътности и на катодния, и на анодния ток за деформираната проба. Плътността на тока на корозия $i_{\text{кор}}$ след пластичното деформиране е намалена от $0,2 \text{ mAcm}^{-2}$ до $0,032 \text{ mAcm}^{-2}$, т.е. с един порядък.

ПДК на недеформираната проба не показва потенциал на питингообразуване. Съгласно [10] липсата на $E_{\text{по}}$ върху ПДК на Al и сплавите му показва, че $E_{\text{по}} \approx E_{\text{кор}}$. Това означава, че в анодните части на кривата образецът е претърпял питингова корозия, независимо от липсата на очертан $E_{\text{по}}$. Както се вижда от фигура 6, отново

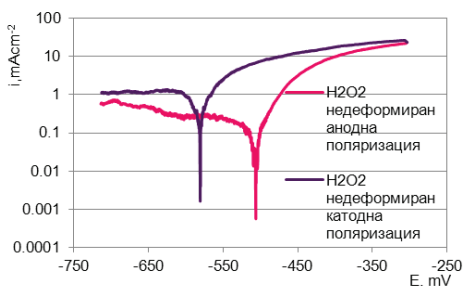
повърхността на недеформираната проба, след снемане на ПДК, се характеризира с разрушения във вид на питинги.



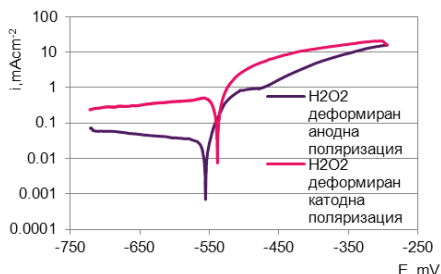
Фигура 5. Потенциодинамични криви (ПДК) в разтвор на NaCl и H₂O₂



Фигура 6. Външен вид на изпитваните електрохимично повърхности в разтвор на NaCl и H₂O₂: а) недеформирана проба; б) деформирана проба



Фигура 7. Циклична поляризация на недеформирана AA7075 в разтвор на NaCl и H₂O₂



Фигура 8. Циклична поляризация на деформирана AA7075 в разтвор на NaCl и H₂O₂

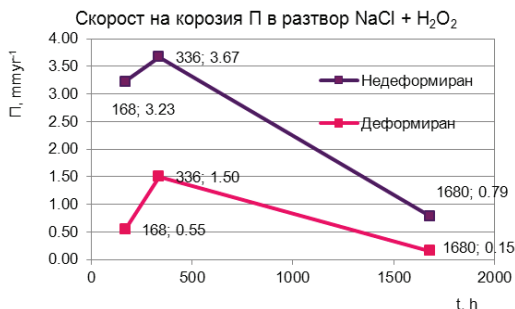
По-високите плътности на тока в средата с водороден пероксид спрямо същите за средата с Na₂SO₄ се дължат на по-голямото съдържание на депасиватор в нея, както и на наличието на разтворен от пероксида кислород. Последният участва в два важни процеса: 1) деполяризация, и така подпомага корозията; 2) репасивация на оксидния слой, затрудняваща корозията. Очевидно, второто негово действие не е достатъчно да възпрепятства проникването на хлорни йони в пасивния слой, дори и при деформирания образец, върху ПДК на който се отчита E_{по}, въпреки че след изпитването повърхността му демонстрира само почерняване (фигура 6).

В средата с водороден пероксид, след анодната поляризация, образците са подложени и на катодна поляризация (циклична поляризация), за да се уточни поведението им. Получените данни са показани на фигури 7 и 8. Точката на пресичане на ПДК при анодна и при катодна поляризация е известна като потенциал на репасивация или защитен потенциал E_{реп}. Под тази стойност на потенциалите нарастването на вече съществуващи питинги е невъзможно, а се извършва тяхната репасивация. Между E_{реп} и E_{по} нарастват предварително формирани питинги, но нови не се зараждат, а над E_{по} освен нарастване се извършва и зараждане на нови питинги [11].

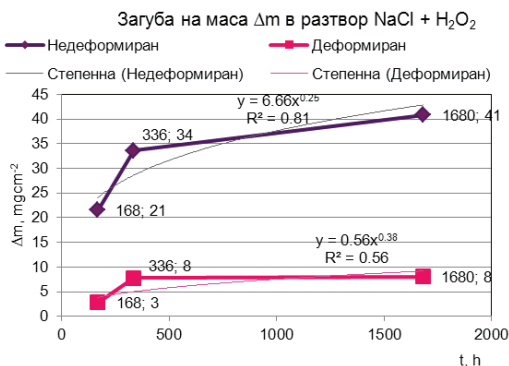
От кривите на циклична поляризация се вижда, че защитният потенциал на недеформираната AA7075 е по-малък от потенциала на корозия в средата с H₂O₂. Това означава, че още преди достигане на E_{кор} (съвпадащ в случая с E_{по}), в катодната част на ПДК на анодна поляризация, предварителните нарушения в целостта на слоя Al₂O₃ позволяват локално анодно разтваряне на сплавта, макар и с

малка скорост. При прехода в анодната част на кривата този процес се съпровожда вече и с формиране на нови питинги. От това следва, че недеформираната проба претърпява питингова корозия в широк интервал на потенциали.

След равноканално ъглово пресоване E_{po} се отчита от ПДК. E_{rep} за деформираната проба попада в анодната част на ПДК на анодната поляризация. Това означава, че без промяна на потенциала на деформираната AA7075 тя не би следвало да претърпява питингова корозия. За да се установи дали това е така, недеформирани и деформирани образци са подложени на изпитване на корозия и по тегловния метод в същата среда за 7 денонощия, 14 денонощия и 70 денонощия. Резултатите от това изпитване са показани на фигури 9, 10 и 11.



Фигура 9. .Скорост на корозия на AA7075 в разтвор на NaCl и H₂O₂



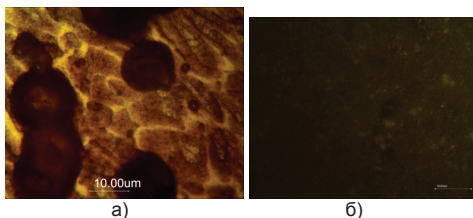
Фигура 10. .Загуба на маса на AA7075 в разтвор на NaCl и H₂O₂

От фигури 9 и 10 се вижда, че скоростта на корозия на AA7075 намалява във времето, което е типично за разглежданите сплави. Съгласно [10], при алуминия и сплавите му нарастването на питингите в прясна и в морска вода е със скорост $d = kt^{1/3}$, където d е дълбочината на питингите, t – времето на престой в агресивната среда, k – константа, която зависи от вида на сплавта и условията на средата (температура, скорост на движение). Получените данни за загуба на маса се приближават към тази зависимост.

При наблюдение под микроскоп след престоя в разтвора (фигура 11) върху повърхностите на недеформираните образци се наблюдават междукристална корозия и множество питинги, чиито размери нарастват с увеличаване времето на престой в средата. Деформираните образци се характеризират с тъмна повърхност, върху която рядко

се виждат питинги с малки размери. Тези наблюдения са в пряка зависимост с графично представените данни на фигури 9 и 10. От тях се вижда, че и скоростта на корозия, и загубата на маса за деформирана AA7075, са в пъти по-ниски от същите за недеформирана.

Получените резултати от опитите в разтвор NaCl + H₂O₂ също показват по-добро съпротивление срещу локални видове корозия за AA7075 след пластичното деформиране.



а)
б)
Фигура 11. Външен вид на изпитваните по теглловия метод повърхности в разтвор на NaCl и H₂O₂ след престой от 70 денонощия: а) недеформирана проба; б) деформирана проба

Според [12], корозията на поликристални тела е тясно свързана с границите на зърната и е чувствителна към тяхната структура и вътрешната им енергия. Колкото по-висока е последната, толкова по-големи са корозионните разрушения по границите. Пак според същите автори [12], ултра-дребнозърнестите материали се характеризират с голям дял от неравновесни граници (такива, в близост до които плътността на дислокациите е

повишена, и които са разориентирани на големи ъгли) с висока вътрешна енергия. Същевременно, освен в близост до границите, и в обема на някои зърна плътността на дислокациите и остатъчните напрежения са високи. В ултра-дребнозърнестите материали, увеличената плътност на дислокациите и на границите, големият дял на неравновесни граници и високото ниво на напрежения осигуряват по-голям брой участъци за зараждане на пасивен оксиден филм, отколкото в конвенционалните едрозърнести поликристални тела. Така, върху повърхността с издребнени зърна се формира по-плътен пасивен оксиден слой, и по този начин се повишава корозионната устойчивост на ултра-дребнозърнестите материали [12]. Това обяснява по-високата устойчивост срещу локални видове корозия на деформираните ултра-дребнозърнести образци в използваните агресивни среди - пасивният слой върху тях е по-съвършен, следователно - по-малко податлив на атаки от страна на хлорните йони.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Равноканалното ъглово пресоване уплътнява естествения защитен оксиден слой върху повърхността на AA7075. Положителният ефект от това върху устойчивостта на питингова корозия на AA7075 се изразява в:

1) по-добро електрохимично поведение на AA7075 след деформиране, състоящо се в по-положителни стойности на потенциалите на питингообразуване и на потенциала на репасивация (по-късно и затруднено зараждане и разпространение на питинги), по-ниски плътности на анодния ток (по-ниски скорости на нарастване и разпространение на питингите и на анодно разтваряне в дъното им), по-ниска плътност на тока на корозия в средата NaCl + H₂O₂;

2) почти шест пъти по-ниска скорост на корозия след едномесечен престой в разтвор на NaCl + H₂O₂, и над пет пъти по-ниска скорост на корозия след престой от 70 денонощия в същия разтвор;

3) силно затруднение за процесите на зараждане и нарастване на питинги – седем пъти по-малка загуба на маса след седемдневен престой и над пет пъти по-малка загуба на маса след престой от 70 денонощия в разтвор NaCl + H₂O₂.

Данните от настоящите експерименти са в съгласие с разгледаната в началото зависимост за влиянието на едрината на зърната върху корозията на метали с пасивен слой.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] G.Z. Quan, Y.P. Mao, G.S. Li, W.Q. Lv, Y. Wang, J. Zhou, A characterization for the dynamic recrystallization kinetics of as-extruded 7075 aluminum alloy based on true stress-strain curves, *Comput. Mater. Sci.* 55 (2012) 65–72.
 [2] O.. Senkov, F.. Froes, V.. Stolyarov, R.. Valiev, J. Liu, Microstructure of Aluminum-Iron Alloys Subjected to Severe Plastic Deformation, *Scr. Mater.* 38 (1998) 1511–1516.

- [3] F.X. Zhao, X.C. Xu, H.Q. Liu, Y.L. Wang, Effect of annealing treatment on the microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained aluminum, *Mater. Des.* 53 (2014) 262–268.
- [4] P.N. Rao, D. Singh, R. Jayaganthan, Mechanical properties and microstructural evolution of Al 6061 alloy processed by multidirectional forging at liquid nitrogen temperature, *Mater. Des.* 56 (2014) 97–104.
- [5] K. Ma, H. Wen, T. Hu, T.D. Topping, D. Isheim, D.N. Seidman, et al., Mechanical behavior and strengthening mechanisms in ultrafine grain precipitation-strengthened aluminum alloy, *Acta Mater.* 62 (2014) 141–155.
- [6] Radev R., V. Gagov, D. Gospodinov, E. Yankov. Metal Forming Simulation of Ultrafine-Grained Aluminum Alloys.// *Journal for Technology of Plasticity*, 2014, No 39 (1), pp. 1-10, ISSN 0354-3870. (*SJR rank: 0.105 /2013, <http://www.journalmetrics.com>*)
- [7] S. Gollapudi, Grain size distribution effects on the corrosion behaviour of materials, *Corros. Sci.* 62 (2012) 90–94.
- [8] R. Radev, V. Gagov, D. Gospodinov, E. Yankov, Metal forming simulation of ultrafine-grained commercial pure aluminum, *Euromat 2011.* 39 (2011) .
- [9] Lee W., Pyun S., Effects of sulphate ion addition on the pitting corrosion of pure aluminium in 0,01 M NaCl solution, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1901-1910.
- [10] Vargel C., M. Jacques, M.P. Schmidt, *Corrosion of Aluminium*, Corros. Alum., Elsevier, 2004: pp. 81–109.
- [11] Ghali E., *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys : understanding, performance, and testing*, Wiley, 2010.
- [12] D. Song, A. MA, J. Jiang, P. Lin, D. Yang, Corrosion behavior of ultra-fine grained industrial pure Al fabricated by ECAP, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 19 (2009) 1065–1070.
- [13] Гагов, В., Р. Радев, Д. Господинов, Е. Янков, Интензивно пластично деформиране на алуминий чрез равноканално ъглово пресоване. В: *Научни трудове на Русенски университет, Русе, България, 2010*, стр. 55-59, ISBN 1311-3321.
- [14] K.D. Ralston, N. Birbilis, C.H.J. Davies, Revealing the relationship between grain size and corrosion rate of metals, *Scr. Mater.* 63 (2010) 1201–1204.

За контакти:

гл. ас. д-р Мариана Илиева, Катедра “Материалознание и технология на материалите”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082 888 307, e-mail: mdilieva@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран.