

DOI: 10.18698/0236-3941-2016-2-125-133

УДК 669.715:621.78

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА В1341

Ю.А. Пучков, Фам Хонг Фу

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация  
e-mail: Putchkov\_bmstu@mail.ru

*Исследовано изменение плотности коррозионного тока и массового показателя коррозии в водном растворе NaCl термически упрочненного (закаленного и искусственно состаренного) деформируемого алюминиевого сплава В1341 в зависимости от длительности выдержки при изотермической закалке. Показано, что эта зависимость имеет немонотонный экстремальный характер и определяется не только длительностью выдержки при изотермической закалке, но и характеристиками процесса вторичной кристаллизации при распаде пересыщенного твердого раствора и кинетики электрохимической коррозии.*

**Ключевые слова:** термическое упрочнение, алюминиевые сплавы, изотермическая закалка, распад, пересыщенный твердый раствор, моделирование, кинетика, электрохимическая коррозия.

## INFLUENCE OF HEAT TREATMENT MODE ON CORROSION CHARACTERISTICS OF ALUMINIUM ALLOY V1341

Yu.A. Puchkov, Pham Hong Phu

Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation  
e-mail: Putchkov\_bmstu@mail.ru

*The study tested the change of corrosion current density and mass corrosion coefficient of heat treatable (isothermally quenched and artificially aged) wrought Al-Si-Mg-Cu alloy depending on isothermal soaking steps of different duration. The findings of the research illustrate that the dependence of corrosion current density on isothermal soaking step has the extreme character and is determined not only by the isothermal soaking step duration and its temperature but also by the features of a secondary crystallization process in over saturated solid solution decomposition and kinetics of electrochemical corrosion.*

**Keywords:** thermal hardening, aluminium alloys, isothermal quenching, decomposition, saturated solid solution, simulation, kinetics, electrochemical corrosion.

Деформируемые сплавы системы Al-Mg-Si широко применяются в автомобильной, авиационной промышленности и строительстве. Для этих сплавов характерны высокие пластичность и удельная прочность. Их склонность к питтинговой и межкристаллитной коррозии связана не только с наличием катодно-активных включений дисперсоида, но и с образованием во время замедленного охлаждения при закалке зоны,

свободной от выделений, и сравнительно крупных интерметаллидных выделений на границах зерен [1, 2]. Теория закалочного фактора позволяет установить математическую связь между характеристиками термически упрочненного сплава и значением закалочного фактора, а также прогнозировать свойства изделий, однако для этого необходимо использовать диаграммы достижения свойств, получаемые с использованием изотермической закалки [3–5].

Цель настоящей работы — исследование и моделирование влияния продолжительности выдержки при изотермической закалке на коррозионную стойкость термически упрочненного сплава В1341.

**Материалы и методика исследования.** Исследования выполнены на образцах из сплава В1341, изготовленных из листа толщиной 2,5 мм [6]. Химический состав образцов определен на атомно-эмиссионном спектрометре с лазерным возбуждением “ЛАЭС” (таблица).

**Химический состав образцов**

Образец	Содержание элементов, % (масс.)								
	Mg	Si	Cu	Mn	Cr	Ca	Zn	Fe	Ti
Из сплава В1341	0,636	0,814	0,301	0,259	0,16	–	0,06	0,19	0,07
По ТУ 1-804-428-2005	0,450– 0,900	0,500– 1,200	0,100– 0,500	0,150– 0,350	<0,25	<0,10	<0,20	<0,5	<0,15

При изотермической закалке образцы помещали в соляную печь с температурой 530 °С и выдерживали в течение 10 мин, после этого образцы быстро (за 1–2 с) переносили в соляную ванну второй печи. Соляной расплав состоял из 55 % NaNO<sub>3</sub> и 45 % NaNO<sub>2</sub>. Температуру во второй соляной ванне поддерживали равной одной из температур: 250, 300, 350, 400 °С, а продолжительность выдержки выбирали равной 5, 20, 80, 320, 1280 с. После выдержки образцы немедленно охлаждали в воде. После изотермической закалки все образцы подвергали старению в воздушной атмосфере при 170 °С, в течение 14 ч.

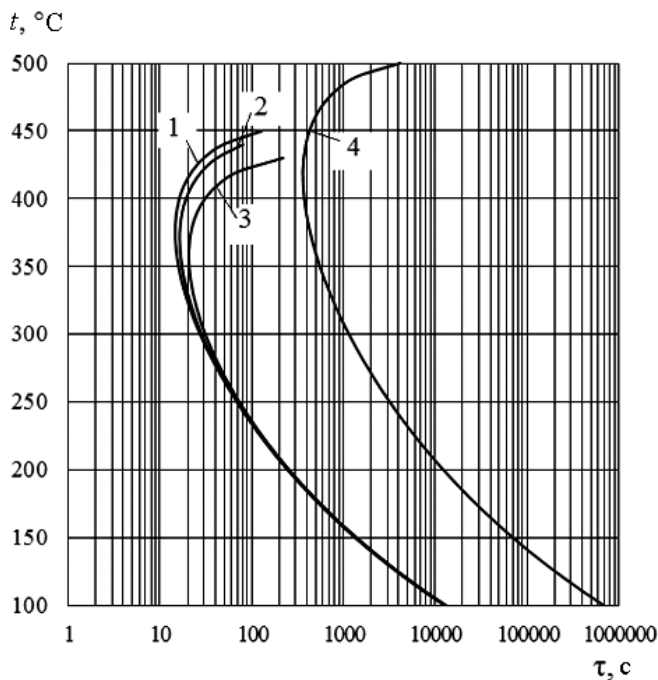
Исследования структуры и элементного состава проводили на энергодисперсионном спектрометре Oxford Instruments INCA Energy и сканирующем микроскопе TESCAN VEGA 2 LMH.

Для проведения потенциодинамических коррозионных испытаний использована электрохимическая ячейка с хлорсеребряным электродом сравнения и вспомогательным электродом. Исследования выполнены в 0,04 %-ном водном растворе NaCl. После формирования на поверхности образца стабильного потенциала (потенциала свободной коррозии), используя потенциостат IPC Pro MF, снимали анодную и катодную поляризационные кривые. Скорость развертки потенциала при снятии анодной и катодной поляризационных кривых составляла

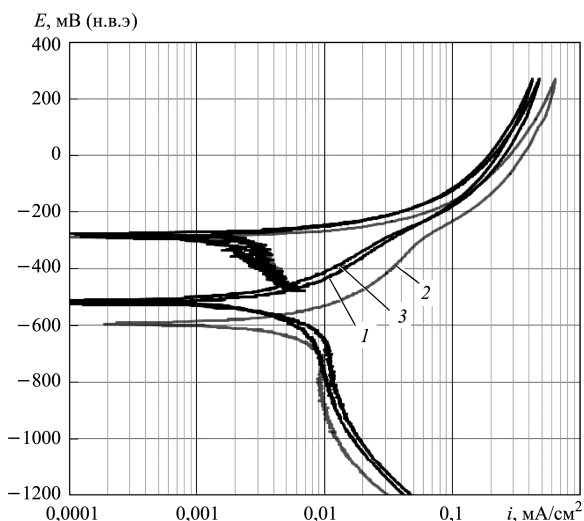
1 мВ/с. Значения потенциалов пересчитаны по отношению к нормальному водородному электроду по соотношению  $E_{н.в.э} = E_{х.с.э} + 0,222 \text{ В}$ . Для определения плотности коррозионного тока использовали метод поляризационного сопротивления и статистическую обработку результатов для 30 точек поляризационной диаграммы, отличающихся на 10...30 мВ от потенциала коррозии. Аналитическое описание зависимости плотности коррозионного тока от продолжительности выдержки при изотермической закалке выполнено с применением полученной математической зависимости и метода подгонки, входящего в комплект программного комплекса MATLAB.

**Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.** В процессе непрерывного распада твердого раствора во время выдержки при изотермической закалке концентрация легирующего элемента в твердом растворе снижается, а объемная доля и размеры выделений увеличиваются. Расчет показал, что при увеличении продолжительности выдержки во время изотермической закалки последовательно образуется целый ряд выделений, содержащих кремний и магний (см. рис. 1), причем в интервале от 200 до 350 °С увеличение доли выделений  $B$ ,  $\beta'$  и  $\beta''$  происходит практически за одно и то же время и их влияние на коррозионную стойкость невозможно разделить.

Металлографический анализ показал, что в окончательно термообработанном сплаве присутствуют включения интерметаллидной фа-



**Рис. 1. Диаграмма изотермического распада твердого раствора сплава В1341: 1 – B, 2 –  $\beta'$ -фаза, 3 –  $\beta''$ -фаза; 4 –  $\beta$ -фаза ( $Mg_2Si$ )**



**Рис. 2.** Поляризационные диаграммы термообработанных образцов из сплава V1341 в водном растворе, содержащем 0,04 % NaCl; продолжительность изотермической выдержки при 350 °С: 1 – 5 с; 2 – 20 с; 3 – 320 с

зы — дисперсоида  $Al_5Cu_2Mg_8Si_6$  (размером до 5 мкм), а также многочисленные мелкодисперсные (до 0,1 мкм) упрочняющие включения, имеющие вытянутую форму. Кроме того, на границах зерен присутствуют окруженные зоной, свободной от выделений, сравнительно крупные включения  $\beta'$ - или  $\beta''$ -фазы, образующиеся при изотермической выдержке во время закалки и оказывающие существенное влияние на скорость коррозии.

На рис. 2 приведены поляризационные диаграммы термообработанных образцов из сплава V1341 при различной продолжительности изотермической выдержки. На начальном этапе анодной поляризации (от  $-520$  мВ) все три образца ведут одинаково, однако при достижении потенциала  $-280$  мВ наблюдается более интенсивное увеличение плотности тока растворения образца, полученного при изотермической выдержке 20 с. Анодная поляризационная ветвь диаграммы этого образца находится ниже соответствующих ветвей образцов, полученных при выдержках продолжительностью 5 и 320 с. Второй особенностью диаграмм является то, что анодные ветви пересекают катодные ветви выше вертикальных участков катодных ветвей, т.е. в области активационного контроля катодной реакцией.

На рис. 3 приведены схематические зависимости  $E - \lg i$  для выделений и матричной фазы сплава V1341. При продолжительности выдержки 20 с анодная ветвь ( $i_a^\beta$ ) смещается вниз по отношению к  $i_a^\alpha$  и пересечение с катодной ветвью  $i_k^{Ox}$  наблюдается при большем коррозионном токе  $i_{кор}^\beta$ . При меньших и больших продолжительностях (5, 80, 320, 1280 с) анодная ветвь  $i_a^\beta$  поднимается вверх и приближает-

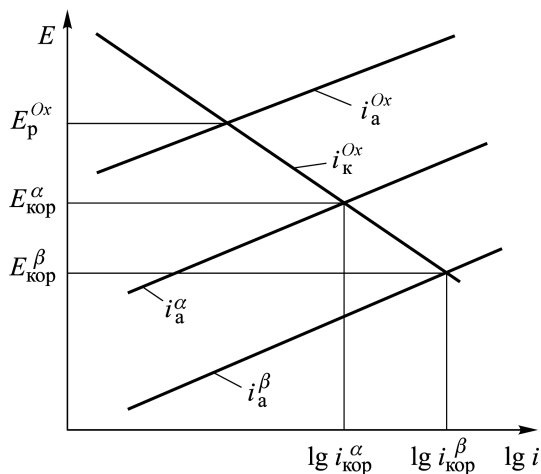


Рис. 3. Схематические зависимости  $E - \lg i$  для выделений и матричной фазы сплава В1341

ся к  $i_a^{\alpha}$ . Зависимость коррозионного тока, определенного в результате обработки поляризационных диаграмм методом поляризационного сопротивления, показана на рис. 3. Далее приведены результаты моделирования процесса коррозии, объясняющие экстремальный характер зависимости плотности тока коррозии от продолжительности изотермической выдержки.

**Моделирование распада пересыщенного твердого раствора при изотермической выдержке.** Образование включений ( $B$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta$ -фазы) сопровождается появлением новой поверхности раздела фаз: твердый раствор  $\alpha$ -В ( $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta$ ). Поэтому для роста зародыша необходимо, чтобы снижение энергии той массы вещества, из которой он сформировался, превышало энергию, затрачиваемую на образование поверхности раздела.

Обозначая молярную энергию включений  $\alpha$  и  $B$  ( $\beta'$ ,  $\beta''$ ,  $\beta$ ) как  $G_{\alpha}$  и  $G_{\beta}$ , а поверхность образовавшейся новой фазы как  $S$ , запишем условия появления новой фазы следующим образом:

$$\Delta G = \frac{V\rho}{M_r} (G_{\beta} - G_{\alpha}) + S\sigma_{\beta-\alpha},$$

где  $V$  – объем одного моля вещества;  $\rho$  – плотность вещества;  $M_r$  – молярная масса;  $\sigma_{\beta-\alpha}$  –поверхностная энергия.

Приняв, что зародыш имеет сферическую форму, получаем

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M_r} (G_{\beta} - G_{\alpha}) + 4\pi r^2 \sigma_{\beta-\alpha}.$$

Тогда изменение электродного потенциала включения  $B(\beta', \beta'', \beta)$  составит

$$\Delta E = \frac{\Delta G}{nF} = - \left( \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M_r} (G_{\beta} - G_{\alpha}) + 4\pi r^2 \sigma_{\beta-\alpha} \right) / (nF), \quad (1)$$

где  $n$  — степень окисления растворяющегося металла, а  $F$  — постоянная Фарадея.

На начальном этапе коррозии сплава, обогащенные магнием включения  $B(\beta', \beta'', \beta)$  являются анодами, а матричный твердый раствор  $\alpha$  — катодом. На матричной фазе  $\alpha$  протекает катодная реакция (см. рис. 3), а на включениях — анодная реакция, приводящая к их растворению со скоростью, которая в единицах плотности электрического тока равна плотности тока коррозии  $i_{\text{кор}}$ . Коррозия алюминиевых сплавов в данных условиях протекает при катодном контроле, т.е. ее скорость определяется скоростью катодной реакции. Поэтому плотность коррозионного тока на поверхности включения  $i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}$  при потенциале включения  $E_n^{\text{M}}$  составляет

$$i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_n^{\text{M}}) = i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_{\text{кор}}) \exp\left(2,3 \frac{\Delta E}{b}\right), \quad (2)$$

где  $b$  — тафелев наклон.

Подставляя в уравнение (2)  $\Delta E$  из уравнения (1), получаем

$$i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_n^{\text{M}}) = i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_{\text{кор}}) \times \exp\left(-2,3 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M_r} (G_\beta - G_\alpha) + 4\pi r^2 \sigma_{\beta-\alpha}\right) / (bnF)\right).$$

Коррозионный ток на поверхности сплава складывается из множества токов гальванических пар, образованных матричным твердым раствором и включениями. Его значение пропорционально числу включений на поверхности сплава или доле выделившейся фазы на поверхности сплава  $\alpha_S$ .

Кинетика изменения объемной доли выделившейся фазы  $\alpha_V$  при изотермических условиях описывается уравнением Колмогорова [7]:

$$\alpha_V = 1 - \exp(-k_1 \tau^n),$$

где  $k_1$  — коэффициент, зависящий от температуры;  $\tau$  — продолжительность выдержки при данной температуре;  $n$  — показатель экспоненты, равный 2,5 в случае, если рост включения происходит параллельно с образованием новых зародышей [7].

Поверхностная доля выделившейся фазы

$$\alpha_S = k_2 \alpha_V^{2/3} = k_2 (1 - \exp(-k_1 \tau^{2,5}))^{2/3},$$

тогда плотность коррозионного тока на поверхности сплава

$$i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_n^{\text{M}}) = k_2 i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_{\text{кор}}) (1 - \exp(-k_1 \tau^{2,5}))^{2/3} \times \exp\left(-2,3 \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M_r} (G_\beta - G_\alpha) + 4\pi r^2 \sigma_{\beta-\alpha}\right) / (bnF)\right). \quad (3)$$

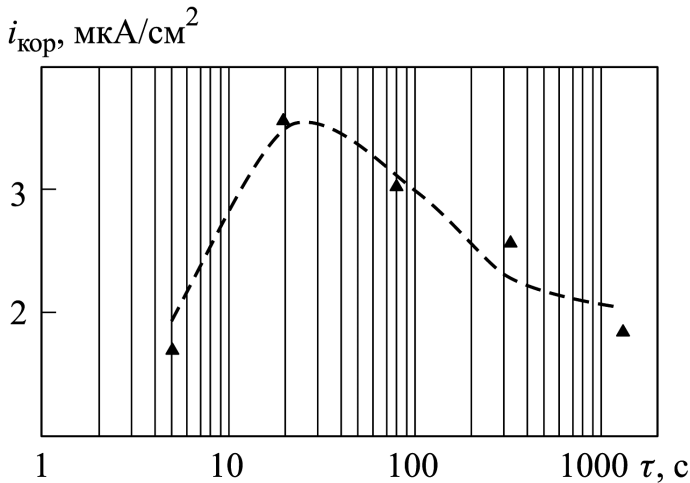


Рис. 4. Влияние продолжительности изотермической выдержки при 350 °С на плотность коррозионного тока сплава В1341 в 0,04 %-ном растворе NaCl

Радиус  $r$  выделений сферической формы с увеличением продолжительности выдержки  $\tau$  при изотермической закалке изменяется в соответствии с уравнением Лифшица – Слезова – Вагнера [8]:

$$r^3 = B\tau, \quad (4)$$

где  $B$  – коэффициент пропорциональности.

Подставляя (4) в (3), получаем

$$i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_n^{\text{M}}) = k_2 i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_{\text{кор}}) (1 - \exp(-k_1 \tau^{2,5}))^{2/3} \times \\ \times \exp\left(-2,3 \left(\frac{4}{3} \pi (B\tau) \frac{\rho}{M_r} (G_\beta - G_\alpha) + 4\pi (B\tau)^{2/3} \sigma_{\beta-\alpha}\right) / (bnF)\right). \quad (5)$$

Полагая, что  $G_\beta - G_\alpha$  и  $\sigma_{\beta-\alpha}$  и  $i_{\text{кор}}(E_{\text{кор}})$  не зависят от продолжительности выдержки, имеем

$$i_{\text{кор}}^{\text{вкл}}(E_n^{\text{M}}) = k_3 (1 - \exp(-k_1 \tau^{2,5}))^{2/3} \exp(-k_4 \tau - k_5 \tau^{2/3}). \quad (6)$$

Уравнение (5) с успехом было использовано для аппроксимации экспериментальных данных (см. рис. 2). На рис. 4 приведены экспериментальные и расчетные значения плотности тока коррозии.

**Выводы.** 1. Показано, что в водном растворе NaCl зависимость массового показателя коррозии от длительности выдержки при изотермической закалке впоследствии состаренного деформируемого алюминиевого сплава В1341 имеет немонотонный экстремальный характер.

2. Моделированием показано, что зависимость массового показателя коррозии для термически обработанных алюминиевых сплавов, определяется не только длительностью выдержки при изотермической

закалке, но и характеристиками процесса вторичной кристаллизации и кинетики процессов электрохимической коррозии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Larsen M.H., Walmsley J.C.* Intergranular corrosion of copper — containing AA6xxx AlMgSi aluminum alloys // *Journal of the Electrochemical Society*. 2008. Vol. 155. P. 550–556.
2. *Колобнев Н.И., Бер Л.Б., Хохлатова Л.Б.* Структура, свойства и применение сплавов системы Al–Mg–Si–(Cu) // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2011. № 9. С. 40–45.
3. *Пучков Ю.А., Фам Хонг Фу.* Построение диаграмм достижения свойств термически упрочняемых алюминиевых сплавов методом торцевой закалки // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2015. № 3. С. 33–38.
4. Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и свойства сплава В91Т3 системы Al–Zn–Mg–Cu / Ю.А. Пучков, Ван Яньлун, С.Л. Березина, С.А. Прудиус, В.С. Шмелева, А.Ю. Ампилогов // *Технология металлов*. 2010. № 8. С. 15–21.
5. Прогнозирование свойств деталей из сплава В91Т3 системы Al–Zn–Mg–Cu / Ю.А. Пучков, Ван Яньлун, С.А. Герасимов, Г.Г. Мухин, С.П. Щербаков, В.А. Ларкин // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2010. № 8. С. 37–42.
6. *Овчинников В.В., Грушко О.Е.* Высокотехнологичный свариваемый алюминиевый сплав В1341 системы Al–Mg–Si // *Машиностроение и инженерное образование*. 2005. № 3. С. 2–11.
7. *Rometsch P.A., Starink M.J., Gregson P.J.* Improvements in quench factor modeling // *Materials Science and Engineering*. A339. 2003. P. 255–264.

## REFERENCES

- [1] Larsen M.H., Walmsley J.C. Intergranular corrosion of copper — containing AA6xxx AlMgSi aluminum alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, vol. 155, pp. 550–556.
- [2] Kolobnev N.I., Ber L.B., Khokhlatova L.B. Structure, properties and application of alloys of the Al–Mg–Si–(Cu) system. *Metal Science and Heat Treatment*, 2012, vol. 53, iss. 9, pp. 440–444.
- [3] Puchkov Yu.A., Pham Yong Phu. Development of heat treatable aluminium alloys TTP diagrams using Jominy end quench test. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii* [Blanking Productions in Mechanical Engineering (Press forging, foundry and other productions)], 2015, no. 3, pp. 33–38 (in Russ.).
- [4] Puchkov Yu.A., Van Yan' Lun, Berezina S.L., Prudius S.A., Shmeleva V.S., Ampilov A.Yu. Influence of cooling rate during quenching on structure and properties of V91T3 alloy of Al–Zn–Mg–Cu alloy. *Tekhnologiya metallov* [Technology of metals], 2010, no. 8, pp. 15–21 (in Russ.).
- [5] Puchkov Yu.A., Van Yan' Lun, Gerasimov S.A., Mukhin G.G., Shcherbakov S.P., Larkin V.A. Predicting of properties of details made from alloy V91T3 of Al–Zn–Mg–Cu system. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii* [Blanking Productions in Mechanical Engineering (Press forging, foundry and other productions)], 2010, no. 8, pp. 37–42 (in Russ.).
- [6] Ovchinnikov V.V., Grushko O.E. High-tech welded aluminum alloy V1341 of the Al–Mg–Si system. *Mashinostroenie i inzhenernoe obrazovanie* [Mechanical Engineering and Engineering Education], 2005, no. 3, pp. 2–11 (in Russ.).



[7] Rometsch P.A., Starink M.J., Gregson P.J. Improvements in quench factor modeling. *Materials Science and Engineering*. A339, 2003, pp. 255–264.

Статья поступила в редакцию 24.11.2015

Пучков Юрий Александрович — канд. техн. наук, доцент кафедры “Материаловедение” МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5).

Puchkov Yu.A. — Cand. Sci. (Eng.), Assoc. Professor of Material Science Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation).

Фам Хонг Фу — аспирант кафедры “Материаловедение” МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5).

Pham Hong Phu — post-graduate student of Material Science Department, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Пучков Ю.А., Фам Хонг Фу. Влияние режимов термической обработки на коррозионные свойства алюминиевого сплава В1341 // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. 2016. № 2. С. 125–133. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-2-125-133

**Please cite this article in English as:**

Puchkov Yu.A., Pham Hong Phu. Influence of heat treatment mode on corrosive characteristics of aluminium alloy V1341. *Vestn. Mosk. Gos. Tekh. Univ. im. N.E. Bauman, Mashinotr.* [Herald of the Bauman Moscow State Tech. Univ., Mech. Eng.], 2016, no. 2, pp. 125–133. DOI: 10.18698/0236-3941-2016-2-125-133