УДК 546.62:539.374:544.653

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

А.В. Коршунов, Е.В. Найдёнкин*, П.В. Абрамова, И.А. Шулепов

Томский политехнический университет *Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск E-mail: korshunov@tpu.ru

С использованием методов постоянно- и переменнотоковой вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение алюминия с ультрамелкозернистой структурой (размеры элементов зеренно-субзеренной структуры 0,5...4,0 мкм), полученного при помощи равноканального углового прессования. На основе результатов электрохимических исследований и данных Оже-спектрометрии показано, что вследствие увеличения диффузионной проницаемости по отношению к кислороду происходит возрастание скорости перехода пластически деформированного AI в пассивное состояние за счет формирования поверхностного оксидного слоя с большей толщиной по сравнению с исходным крупнокристаллическим образцом. Из результатов коррозионных испытаний в искусственной морской воде следует, что для AI с ультрамелкозернистой структурой характерна более высокая стойкость по отношению к питтингообразованию при потенциалах, значительно превышающих потенциал перепассивации (E_т≈−0,7 B, нас. х.с.э.).

Ключевые слова:

Алюминий; интенсивная пластическая деформация; крупнозернистая и ультрамелкозернистая структура; водные растворы; электрохимическое поведение.

Key words:

Aluminum; severe plastic deformation; coarse and ultra-fine grained structure; aqueous solutions; electrochemical behavior.

Введение

Алюминий и его сплавы находят широкое применение в качестве конструкционных материалов в автомобиле- и авиастроении, машиностроении, промышленном и гражданском строительстве. В последнее время все большее внимание привлекают методы улучшения физико-механических характеристик металлов и сплавов, основанные на применении интенсивной пластической деформации. В результате деформационного воздействия на металл с крупнозернистой структурой происходит измельчение зерна, с увеличением степени деформации достигаются ультрамелкозернистая (УМЗ) и субмикрокристаллическая структура материала. Применение равноканального углового прессования (РКУП) позволяет повысить микротвердость УМЗ алюминия более чем в 2 раза по сравнению с металлом с крупнозернистой (КЗ) структурой, приводит к существенному возрастанию пределов прочности и текучести (в 2,4 и ~10 раз, соответственно), понижению уровня деформации до разрушения в ~2,7 раза [1].

Известно, что алюминий и его сплавы в зависимости от состава и режима обработки могут подвергаться разрушению в результате атмосферной коррозии, в особенности в условиях высокого техногенного загрязнения воздуха, при воздействии аэрозолей солей и кислот [2]. Применение деформационной обработки металлов приводит к возрастанию доли межкристаллитных границ, концентрации дефектов в теле кристаллитов, что в целом способствует повышению степени неравновесности структуры, увеличению диффузионной проницаемости металла и повышению его реакционной способности. В связи с этим исследование влияния изменения структуры Al на коррозионные характеристики металла является актуальным.

Электрохимическое поведение и коррозионная стойкость алюминия в водных растворах являются предметом интенсивного изучения с периода широкого использования материалов на основе Al в различных отраслях промышленности [3–13]. Активность Al по отношению к водным растворам в значительной степени определяется рН раствора: при pH>10 защитная функция поверхностного оксидного слоя нарушается и происходит химическое взаимодействие металла с раствором. В области меньших значений рН в кислоролсолержашей среде Al переходит в пассивное состояние, в котором, в зависимости от чистоты металла и состава раствора, Al может находиться длительное время. В случае неоднородности поверхностного слоя металла по составу и структуре, а также в присутствии активирующих анионов (например, Cl-) Al подвергается коррозионному разрушению (питтинг, коррозионное растрескивание, межкристаллитная и расслаивающая коррозия) [2]. Хотя изучению электрохимических и коррозионных характеристик Al посвяшено большое число работ, единого мнения о влиянии пластической деформации на стабильность Al с УМЗ структурой в среде растворов нет до сих пор [14–16]. В связи с этим целью настоящей работы являлось установление влияния структуры пластически деформированного Al на его электрохимические и коррозионные свойства.

Материалы и методы исследования

В работе использовали чистый алюминий (99,99%) с КЗ структурой. Для получения металла с УМЗ структурой заготовки исходного Al подвергали РКУП в каналах с углом пересечения 90° по маршруту В_с путем восьмикратного продавливания через каналы при комнатной температуре. Для исследования структуры пластически деформированного Al от полученных заготовок отрезали образцы при помощи электроэрозионной резки, обрабатывали их поверхность при помощи механической шлифовки, электрополировки (10 мас. % HCl (35%-й раствор) + 90 % CH₃OH, U=30 B), тонкие фольги для просвечивающей микроскопии обрабатывали при помощи струйной электрополировки (25 % HNO₃ + 75 % CH₃OH при 5 °C, *U*=12 В). Морфологию, состав и структуру полученных образцов исследовали с использованием растровой (Quanta 200 3D) и просвечивающей (ПЭМ, Philips СМ30) электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа (PCA, дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Cu_{Ka} -излучение), Оже-спектрометрии (Шхуна-2).

Электрохимическое поведение образцов Al (исходного с КЗ структурой, УМЗ, а также КЗ, полученного после отжига пластически деформированного образца) изучали в водных растворах 0,05 М H_2SO_4 , в искусственной морской воде (NaCl – 27,2; MgCl₂ - 3,8; MgSO₄ - 1,7; K₂SO₄ - 1,3 г/л) при t=23 °C с применением методов постоянно- и переменнотоковой вольтамперометрии (потенциостат ПИ-50-1, полярограф ПУ-1) в условиях естественной аэрации и в атмосфере азота. В эксперименте использовали трехэлектродную ячейку с разделенным электродным пространством, рабочим электродом являлся Al в виде пластинок с площадью поверхности 1...2 см². Образцы предварительно шлифовали наждачной бумагой с убывающим размером зерна абразива, обезжиривали ацетоном и спиртом, затем промывали в дистиллированной воде. Вспомогательным являлся графитовый электрод, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный (х.с.э.), относительно которого в работе приведены значения потенциалов. Для приготовления растворов использовали реагенты квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.» без дополнительной очистки.

Результаты и их обсуждение

В результате деформационного воздействия на Al с K3 структурой в условиях РКУП происходит уменьшение размеров элементов зеренно-субзеренной структуры и возрастание степени дефектности этого материала (увеличение плотности дислокаций и дислокационных стенок) (рис. 1). В соответствии с данными ПЭМ в структуре УМЗ АІ преобладают равноосные субзерна с размерами в интервале 0,5...4 мкм, средний размер субзерен составляет 2,1 мкм. Для зерен с большеугловыми границами среднечисловой максимум составляет 4,4 мкм. Анализ результатов РСА показал, что параметр решетки образца Al с УМЗ структурой на ~0,034 % превышает стандартную величину $(a_0=4,0494 \text{ Å})$. Значения среднеобъемных размеров областей когерентного рассеяния D_{okp} , микроискажений $\Delta d/d$ и среднеквадратичных статических смещений и относительно КЗ составляют 70 нм, 0,07 % и 0,064 нм, соответственно. Плотность дислокаций принимает достаточно высокие значения $\sim 3 \cdot 10^{-9}$ см⁻², что характерно для структуры металлов, полученной в условиях РКУП при низких температурах.



Рис. 1. Микрофотография тонкой фольги AI с ультрамелкозернистой структурой

Измерения стационарных потенциалов Ест исследуемых образцов в отсутствие тока в электрохимической системе показали, что независимо от структуры Al в растворах $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и в искусственной морской воде значения E_{cr} составляют -(0,63...0,75) В. При предварительном деаэрировании растворов азотом наблюдается незначительное смещение Е_{ст} в направлении отрицательных потенциалов. Напротив, перемешивание растворов способствует смещению Ест в направлении положительных потенциалов, что свидетельствует о существенном влиянии условий диффузии и конвекции на протекание процесса формирования пассивирующих слоев на поверхности Al. Значительное смещение Е_{ст} в область положительных потенциалов относительно стандартного потенциала алюминия свидетельствует об устойчивости образцов Al с различной структурой в исследуемых средах.



Рис. 2. Циклические вольтамперограммы AI с крупнозернистой структурой в 0,05 М H₂SO₄: 1, 2) атмосфера азота; 1', 2') естественная аэрация (последовательно зарегистрированные циклы)

Из результатов циклической вольтамперометрии (ЦВА) следует, что при потенциалах $E > E_{ct}$ в растворах H_2SO_4 образцы Al переходят в пассивное состояние, которое сохраняется вплоть до высоких поло-

жительных потенциалов. Для свежеобработанной поверхности электродов плотность анодного тока пассивации i_a составляет в среднем $3 \cdot 10^{-4} \,\text{A/cm}^2$ в условиях свободной аэрации и 6·10⁻⁴ A/см² в атмосфере азота. Возрастание анодного тока при удалении растворенного кислорода более характерно для образца K3 Al, при $E \ge 0,2$ Вувеличения i_a для УМЗ Al практически не происходит, что свидетельствует о большей интенсивности пассивирования поверхности пластически деформированного образца. Наложение повторного цикла развертки потенциалов в интервале Е=-1,0...1,0 В без механического обновления поверхности электродов приводит к значительному уменьшению i_a до ~5·10⁻⁵ Å/см² винтервале потенциалов от Ест до 0,5 В вследствие увеличения толщины пассивирующего оксидного слоя. Уменьшение величины *i*_а для электрода с УМЗ структурой проявляется в большей степени, что свидетельствует о большей толщине оксида на поверхности пластически деформированного образца.

Различия величин плотности катодного тока *i*_к в области *E*<*E*_{ст} проявляются в большей степени: при одинаковом отрицательном потенциале плотность катодного тока для КЗ Аl выше в ~3 раза, чем на УМЗ Al (рис. 2). Причиной такого эффекта является, по всей видимости, оксидный слой на поверхности УМЗ Al с большей толщиной и плотностью, что в совокупности с особенностями перехода в пассивное состояние в анодной области потенциалов свидетельствует о большей диффузионной проницаемости пластически деформированного металла по отношению к процессу его окисления. Значения параметров катодного процесса, которые были определены по тафелевским участкам вольтамперограмм, подтверждают различия состояния поверхностного слоя электродов с различной структурой, приводящие к различной скорости выделения водорода и различиям величин перенапряжения (таблица).

Таблица. Параметры катодного процесса на AI электродах с различной структурой в кислой среде в условиях естественной аэрации

Обра-	Раствор	<i>Е</i> _{ст} , В	Константы уравнения Тафеля		$i_0,$
эсц Лі			aκ	b _κ	
К3	0,05 M H ₂ SO ₄	-0,63	1,3	0,12	1,7.10-6
УМЗ		-0,65	1,6	0,17	9,3.10-7

Характер изменения коэффициента b_{κ} при переходе от K3 к УМЗ структуре металла может свидетельствовать об отсутствии эффекта наводороживания пластически деформированного образца, что также согласуется с заключением о большей степени его окисленности.

Определение потенциала нулевого заряда $E_{\rm H3}$ поверхности электродов с различной структурой по данным переменнотоковой вольтамперометрии (f=25 Гц, $\Delta U=10$ мВ) показало, что величина $E_{\rm H3}$ находится в более положительной области относительно $E_{\rm cr}$ и составляет для исследованных образцов в среднем -0,3 В (рис. 3). Анализ анодных участков вольтамперограмм (рис. 3) показал, что окисление поверхностного слоя электродов протекает с большей скоростью в случае КЗ Аl (интервал между $E_{\rm cr}$ и $E_{\rm H3}$). Дальнейшее увеличение анодной поляризации не приводит к существенному изменению скорости анодного процесса, возрастание $i_{\rm a}$ протекает относительно монотонно.

В отличие от K3 Al, для электрода с УM3 структурой не наблюдается аналогичное возрастание скорости анодного окисления в указанном интервале потенциалов, угол наклона зависимости $i_a = f(E)$ сохраняется постоянным вплоть до высоких положительных потенциалов. Следовательно, основной процесс пассивации Al с K3 структурой протекает в относительно узком интервале потенциалов, в котором заряд поверхности электрода имеет некоторую минимальную отрицательную ве-



Рис. 3. (а) Анодные вольтамперограммы крупнозернистого (1, 2) и ультрамелкозернистого АІ (1', 2') в 0,05 М H₂SO₄ (естественная аэрация, 1 и 2 – последовательно зарегистрированные вольтамперограммы); б) концентрационные профили кислорода в поверхностном слое образцов по данным Оже-спектрометрии

личину и в котором адсорбция катионов водорода практически не протекает, а адсорбция анионов SO_4^{2-} начинается при $E > E_{H3}$ (рис. 3). Образец УМЗ Al в этих условиях уже имеет поверхностный оксидный слой большей толщины, вследствие чего величины *i*_а для него ниже. Прямым доказательством заключений о различии состояния поверхности электродов с КЗ и УМЗ структурами является определение элементного состава при помощи Оже-спектрометрии (рис. 3), из результатов которой следует, что в течение времени контакта образца с воздухом при подготовке поверхности к электрохимическим измерениям формируется оксидный слой с большей толщиной, чем на КЗ образце в аналогичных условиях. Существенное возрастание интервала сохранения пассивного состояния (рис. 3), которое фиксируется для УМЗ образца при повторной регистрации ЦВА без обновления поверхности электродов, согласуется со спектральными данными. Это свидетельствует о повышении диффузионной проницаемости пластически деформированного Al за счет возрастания доли границ зерен и дефектов кристаллической структуры [1], которые способствуют окислению образцов на большую глубину по сравнению с исходным образцом с КЗ структурой.



Рис. 4. Циклические вольтамперограммы образцов AI с различной структурой в искусственной морской воде: 1) крупнозернистый (исходный); 2) ультрамелкозернистый; 3) крупнозернистый (получен путем отжига УМЗ)

В нейтральной среде в присутствии активирующих анионов (Cl⁻) электрохимическое поведение исследуемых образцов существенно отличается от такового в среде серной кислоты, при этом различия между электродами с K3 и УM3 структурой возрастают (рис. 4). Общей особенностью влияния Cl⁻-ионов на протекание анодного процесса является наличие на ЦВА гистерезиса, обусловленного коррозионным разрушением поверхностного слоя электродов с образованием питтинга. Интервал *E* сохранения пассивного состояния K3 Al существенно сужается (-1,3...-0,8 В) и смещается в область отрицательных потенциалов. На катодном участке ЦВА в области Е=-(0,9...1,4) В фиксируется медленное увеличение катодного тока, свидетельствующее о возрастании роли кислородной деполяризации в нейтральных растворах, потенциалы перепассивации Е_{пп} и репассивации Е_{ре} составляют -0,7 и -0,8 В, соответственно. Для УМЗ Al область пассивного состояния соответствует интервалу –(1,5...0,8) В, величина катодного тока выделения водорода при E=-1,8 В в ~4 раза меньше, чем для КЗ образца вследствие большего сопротивления поверхностного оксидного слоя (рис. 4). Потенциал E_{nn} смещается в область положительных потенциалов и составляет -0,6 В, потенциал $E_{\rm pe}$ не зависит от структуры электродов. Интересно отметить, что параметры электродных процессов для K3 Al, полученного отжигом образца с ультрамелкозернистой структурой, аналогичны последнему несмотря на переход к крупнозернистой равновесной структуре в результате рекристаллизации (рис. 4). Из этого следует, что возврат к КЗ структуре вследствие роста зерен и уменьшения степени дефектности не приводит к снижению содержания кислорода, накапливающегося в УМЗ материале за счет ускоренной диффузии по зернограничным областям, ядрам дислокаций и др. При отжиге кислород распределяется по образцу этого материала на большую глубину, при этом пассивность состояния таких образцов сохраняется в большей степени, чем для КЗ образцов, не подвергавшихся деформационному воздействию.

Для подтверждения зависимости параметров электродных процессов от структуры исследованных образцов была изучена морфология коррозионного разрушения поверхностного слоя Al с K3 (исходного) и УМЗ структурой в искусственной морской воде (рис. 5). Анализ интенсивности питтингообразования на поверхности образцов с различной структурой (при прочих равных условиях) подтвердил заключение о большей степени устойчивости пассивного состояния образца Al с УМЗ структурой в растворах за счет формирования оксидных слоев с большей толщиной, что не связано с перераспределением примесей и включений в пластически деформированном металле, как указывается в [15]. Отсутствие признаков расслаивающей и межкристаллитной коррозии позволяет полагать, что при аналогичных условиях обработки поверхности образцы Al с УМЗ структурой обладают большей коррозионной стойкостью по отношению к разрушению в хлоридсодержащих средах.

Выводы

 На основе результатов изучения электрохимического поведения Al с ультрамелкозернистой структурой (размеры элементов зеренно-субзеренной структуры 0,5...4,0 мкм), сформированной методом равноканального углового прессования, показано, что в растворах H₂SO₄ для пластически деформированного металла характер-



Рис. 5. Микрофотографии поверхности AI с крупнозернистой (а) и ультрамелкозернистой (б) структурой после анодной поляризации в искусственной морской воде при E=1,0 В

но значительное увеличение перенапряжения выделения водорода за счет формирования пассивирующего оксидного слоя с большей толщиной по сравнению с исходным крупнокристаллическим образцом.

 Из анализа совокупности данных Оже-спектрометрии, растровой микроскопии и коррозионных испытаний в искусственной морской воде

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.
- Структура и коррозия металлов и сплавов / под ред. Е.А. Ульянина. М.: Металлургия, 1989. 400 с.
- Petrocelli J.V. The electrochemical behavior of aluminum: I. In solutions of cerium sulfate in sulfuric acid // J. Electrochem. Soc. 1950. – V. 97. – № 1. – P. 10–19.
- Petrocelli J.V. The electrochemical behavior of aluminum: II. In solutions of iron sulfate // J. Electrochem. Soc. 1951. V. 98. № 5. P. 183–186.
- Petrocelli J.V. The electrochemical behavior of aluminum: III. In buffered and alkaline solutions of potassium ferricyanide and in sodium hydroxide // J. Electrochem. Soc. – 1952. – V. 99. – № 12. – P. 513–519.
- Aylor D.M., Moran P.J. Effect of reinforcement on the pitting behavior of aluminum-base metal matrix composites // J. Electrochem. Soc. – 1985. – V. 132. – № 6. – P. 1277–1281.
- Kuo H.-S., Tsai W.-T. Electrochemical behavior of aluminum during chemical mechanical polishing in phosphoric acid base slurry // J. Electrochem. Soc. – 2000. – V. 147. – № 1. – Р. 149–154.
- Лукащук Т.С., Ларин В.И. Коррозионное поведение алюминия и его сплавов в растворах гидроксида натрия // Вестник Харьковского национального университета. – 2009. – Т. 40. – № 17. – С. 253–258.
- Wang J.B., Wang J.M., Shao H.B., et al. The corrosion and electrochemical behavior of pure aluminum in additive-containing alka-

следует, что пластически деформированный Al с ультрамелкозернистой структурой сохраняет пассивное состояние до высоких положительных потенциалов и проявляет повышенную стойкость к формированию питтинга вследствие образования оксидных слоев, более стабильных по отношению к хлоридсодержащим растворам.

line methanol–water mixed solutions // Materials and Corrosion. – 2009. –V. 60. – N $_{2}$ 4. – P. 269–273.

- Abd El-Wahab E.A., Marei A.H., Khalifa O.R., Mohamed H.A. Corrosion behavior of aluminum electrode in absence and in presence of sodium chloride at different pH solutions using toluidine as inhibitor // J. Amer. Sci. – 2010. – V. 6. – № 8. – P. 476–486.
- Orozco-Cruz R., Gálvan-Martínez R., Martínez E., Genesca J. Effect of rotation rate in the electrochemical behavior of aluminum anodic alloys // ECS Trans. 2008. V. 15. № 1. P. 259–266.
- Morquecho Castillo C., Meléndez López C., Flores-Zamora M., et al. Electrochemical impedance spectroscopy behavior of nanometric Al-Cr and Cr-Al coatings by magnetron sputtering // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012. – № 7. – P. 1125–1133.
- Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum // Corrosion Science. – 1999. – V. 41. – P. 1743–1767.
- Гурский Л.И., Зеленин В.А. Структура и кинетика взаимодействия металла с окисляющими средами. – Минск: Наука и техника, 1982. – 192 с.
- Son I., Nakano H., Oue S., et al. Pitting corrosion resistance of ultrafine-grained aluminum processed by severe plastic deformation // Materials Transactions. – 2006. – V. 47. – № 4. – P. 1163–1169.
- 16. Амирханова Н.А., Хайдаров Р.Р., Хамзина А.Р. Исследование влияния равноканального углового прессования на выходные параметры электрохимической обработки алюминиевых сплавов с ультрамелкозернистой структурой // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14. – № 4. – С. 130–133.

Поступила 15.09.2012 г.