

**ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ОХЛАЖДЕНИЯ ПРИ ЗАКАЛКЕ  
НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ СПЛАВА В91****Ю.А. Пучков, С.Л. Березина, А.М. Голубев, Л.А. Седова**МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация  
e-mail: putchkov\_bmstu@mail.ru; sberezina2008@yandex.ru; amgol@bmstu.ru

*Применение алюминиевых сплавов ограничено в связи с их склонностью к местной коррозии (расплаивающей, питтинговой, коррозионному растрескиванию и коррозионной усталости), проявление которой можно свести к минимуму при оптимизации режимов термической обработки. Исследовано влияние режимов охлаждения при закалке на коррозионную стойкость термически упрочняемого алюминиевого сплава В91 системы Al–Zn–Mg–Cu, термически обработанного по режиму T3. Изотермическая закалка образцов, помещенных в соляные ванны, проведена последовательно в двух шахтных печах. Поляризационные исследования выполнены потенциодинамическим методом. В целях получения данных для прогнозирования характеристик коррозии проведены структурные исследования. Установлена зависимость режимов охлаждения при закалке от коррозионной стойкости термически упрочняемого алюминиевого сплава. На основе экспериментальных данных построены кинетические диаграммы, которые могут быть использованы для прогнозирования структуры и свойств изделий сплава после термической обработки.*

**Ключевые слова:** алюминиевый сплав В91, диаграмма достижения свойств, прокаливаемость, скорость охлаждения, коррозионная стойкость.

**QUENCHING MODE EFFECT ON CORROSION RESISTANCE  
OF ALUMINUM ALLOY V91****Yu.A. Puchkov, S.L. Berezina, A.M. Golubev, L.A. Sedova**Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation  
e-mail: putchkov\_bmstu@mail.ru; sberezina2008@yandex.ru; amgol@bmstu.ru

*Susceptibility of aluminum alloys to local corrosion (layer corrosion, pitting, corrosion cracking, and corrosion fatigue) limits their industrial use. Optimizing the heat-treatment modes can considerably reduce effects of these corrosion types. The effect of quenching mode on corrosion resistance of the heat-hardenable aluminum alloy V91 of the Al–Zn–Mg–Cu system, heat-treated according to the T3 mode, is investigated. Isothermal quenching of the samples in saline solutions was conducted consistently in two shaft furnaces. Polarization measurements were taken using a potentiodynamic method. The structural examinations were performed for obtaining data to forecast corrosion characteristics. The dependence of quenching modes on corrosion resistance of heat-hardenable aluminum alloy is found. Based on experimental data, kinetic charts are built which can be used to forecast a structure and properties of alloy products after heat treatment.*

**Keywords:** aluminum alloy V91, TTT diagram, hardenability, rate of quenching, corrosion resistance.

Алюминиевый сплав В91 системы Al–Zn–Mg–Cu относится к термически упрочняемым сплавам [1–7]. Пониженная критическая скорость охлаждения и хорошая прокаливаемость позволяют изготавливать

из него все виды полуфабрикатов (профили, панели, штамповки, плиты, листы), а также детали сложной формы. Более широкое применение сплава В91 требует изучения зависимости физико-механических и коррозионных свойств от режимов охлаждения при закалке [8]. При недостаточной скорости охлаждения уменьшаются прочность и вязкость, проявляется склонность к раскраивающей и питтинговой коррозии, при слишком высокой — увеличиваются внутренние напряжения, вызывающие коробление.

В настоящей работе изучено влияние режимов термической обработки ТЗ сплава В91 с различными скоростями охлаждения при закалке на изменение его коррозионной стойкости.

Исследования выполнены на образцах размерами  $20 \times 20 \times 2,5$  мм из сплава В91, изготовленных из листа толщиной 2,5 мм. Химический состав образцов был определен на стилоскопе QSG750 и приведен ниже.

**Химический состав сплава В91 (ГОСТ 4787–97) и образца из этого сплава, % (масс.)**

	Mg	Si	Cu	Zn	Mn	Zr	Cr*	Fe	Ti	Ni
Образец В91 (1913)	1,73	0,097	0,53	4,38	0,29	0,14	0,015	0,020	0,024	0,003
	1,6...2,0	<0,3	0,3...1,0	3,7...4,5	0,5	—	0,1...0,2	<0,5	—	—

\*Может быть заменен цирконием в таком же соотношении.

Закалка образцов, помещенных в соляные ванны, содержащие водные растворы состава 55 %  $\text{NaNO}_3$  и 45 %  $\text{NaNO}_2$ , проводилась последовательно в двух шахтных печах. При этом предполагалось, что при выдержке под закалку все выделения растворяются, а химический состав твердого раствора становится равным составу образца.

В первой печи с температурой  $465^\circ\text{C}$  образцы выдерживались в соляной ванне в течение 4 ч, затем в течение 1–2 с переносились в соляную ванну второй печи, где поддерживалась температура 250, 300, 350 или  $400^\circ\text{C}$  с продолжительностью выдержки 5, 60, 120, 300, 1200 с. После ступенчатой закалки образцы подвергались ступенчатому старению в камерных печах в воздушной атмосфере:  $100^\circ\text{C}$  в течение 6 ч +  $170^\circ\text{C}$  в течение 6 ч.

Поляризационные исследования выполнены потенциодинамическим методом с использованием потенциостата П5827. Скорость развортки потенциала при снятии поляризационных кривых составляла 0,003 В/с с интервалом потенциостатирования 1,5 В. Рабочая поверхность образцов  $1\text{ см}^2$ , нерабочая поверхность была изолирована от контакта с электролитом покрытием из расплава парафина и канифоли. Образцы помещались в электрохимическую ячейку, содержащую

водный раствор NaCl с концентрацией 0,3 г/л, и выдерживались до установления стационарного потенциала. В качестве вспомогательно-го электрода использовался платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — хлорсеребряный. Снимались анодные поляризационные кривые и катодные кривые прямого и обратного хода. Значения электродных потенциалов пересчитывались по отношению к нормальному водородному электроду.

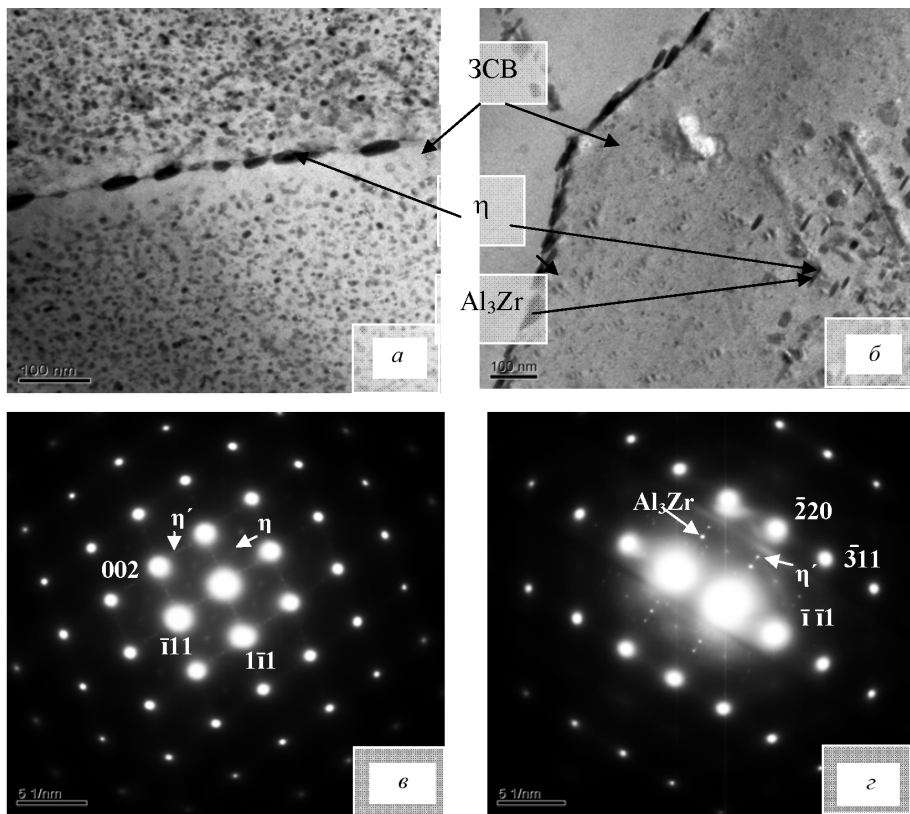
Скорость коррозии определялась методом поляризационного сопротивления по стандарту ASTM G102. Для нахождения плотности тока коррозии, коэффициента массовых потерь, группы коррозионной стойкости поляризационные кривые обрабатывались с помощью уравнения Тафеля и закона Фарадея [9]. Аналитическое описание полученных диаграмм выполнялось с помощью метода подгонки программой MATLAB [10, 11].

В целях получения данных, необходимых для прогнозирования характеристик коррозии, проведено несколько структурных исследований. Рентгеноструктурный анализ показал, что в независимости от продолжительности изотермической выдержки основной вторичной фазой после окончательной термической обработки является  $\eta$ -фаза ( $MgZn_2$ ).

Методами просвечивающей электронной микроскопии установлено, что с возрастанием продолжительности изотермической выдержки увеличивается ширина зоны свободной от включений (рис. 1), а также количество и размер неравноосных включений  $\eta$ -фазы на границах и в теле зерен; на отдельных участках границы зерна включения  $\eta$ -фазы приобретают непрерывный характер (см. рис. 1).

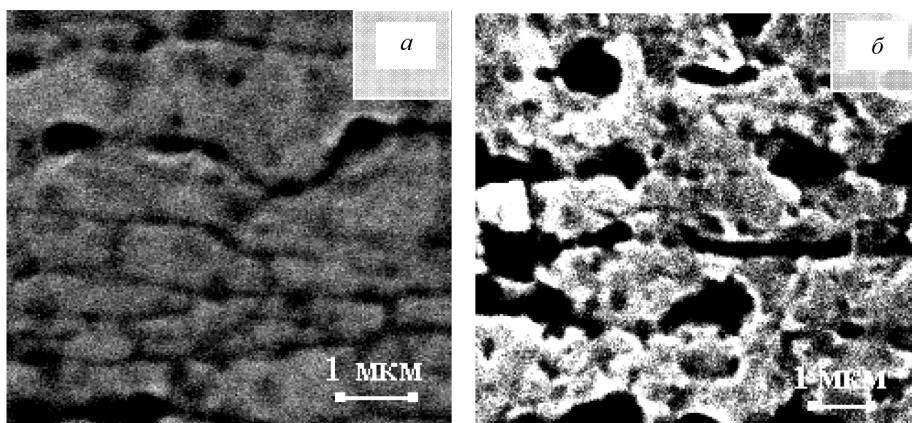
Внутри зерна наблюдаются две различные группы включений  $\eta$ -фазы: неравноосные (реечные, игольчатые, 100 нм) закалочного происхождения и глобулярные ( $\approx 10$  нм), образующиеся при старении. Включения  $\eta$ -фазы часто формируются на включениях  $Al_3Zr$ . С возрастанием продолжительности изотермической выдержки внутри зерна увеличивается доля неравноосных включений закалочного происхождения и уменьшается доля глобулярных включений, образующихся при старении. Коррозионное растворение неравноосных включений приводит к структурному питтингу на поверхности зерен и их границах. Возникающие при этом пары дифференциальной аэрации формируют щелочную среду на поверхности сплава и кислотную – на дне дефектов, что вызывает локальную распассивацию сплава и развитие язвенной коррозии (рис. 2).

Поляризационная диаграмма образцов из сплава В91, прошедших ступенчатую закалку при температуре 300 °С и различном времени выдержки, приведена на рис. 3. Для образца № 1 выдержка при температуре 300 °С во время ступенчатой закалки составляла 5 с, для образца



**Рис. 1.** Морфология включений на границах сплава В91 и внутри его зерен после изотермической закалки с выдержкой 5 (а) и 300 (б) с при температуре 300 °С и двухступенчатого старения, микроэлектродограммы, соответствующие этим состояниям, с осью зоны  $\alpha$ -фазы [110] (в) и [112] (г):

ЗСВ — зона свободная от включений



**Рис. 2.** Микроструктуры поверхности сплава В91 после коррозионного испытания, перед которым сплав подвергали изотермической закалке с выдержкой 5 (а) и 300 (б) с при температуре 300 °С и двухступенчатому старению

№ 2 — 300 с. Согласно диаграмме, для образца № 1 плотности анодного и катодного токов меньше при одних и тех же значениях элект-

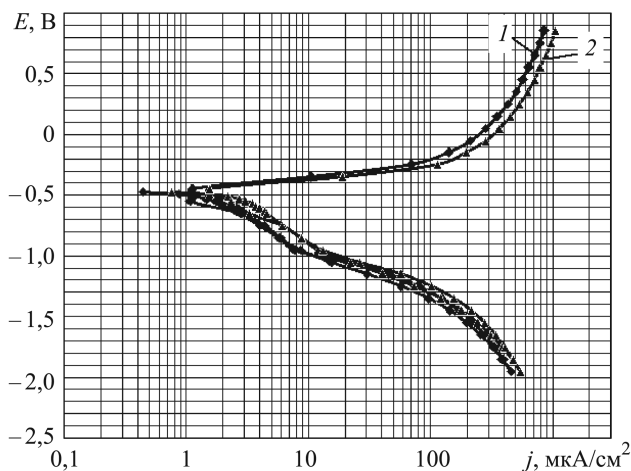


Рис. 3. Поляризационные диаграммы для сплава В91 после ступенчатой закалки при температуре 300 °С в водном растворе NaCl с концентрацией 0,3 г/л в течение 5 (1) и 300 (2) с

тродных потенциалов, а поляризационные кривые смещены в область более положительных потенциалов, что свидетельствует о меньшей коррозионной активности.

Зависимости массового показателя коррозии  $K_m^\pm$  термически обработанного сплава В91 от продолжительности изотермической выдержки при различных значениях температуры приведены на рис. 4, диаграмма время–температура–массовый показатель коррозии, показывающая повышение скорости коррозии с увеличением продолжительности выдержки, — на рис. 5. В соответствии с диаграммой изотермического распада пересыщенного твердого раствора, вероятно, что снижение коррозионной стойкости связано с началом выделения Т'-фазы, образующейся в первую очередь по границам зерен [12, 13].

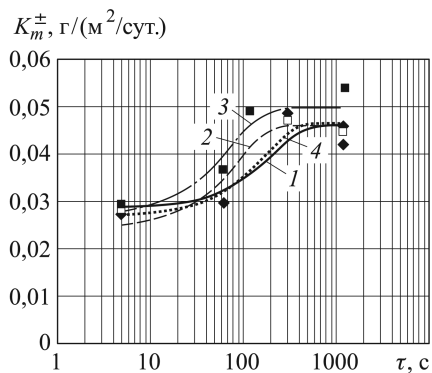


Рис. 4. Зависимости массового показателя коррозии сплава В91 от продолжительности изотермической выдержки при температуре 250 (1), 300 (2), 350 (3) и 400 (4) °С

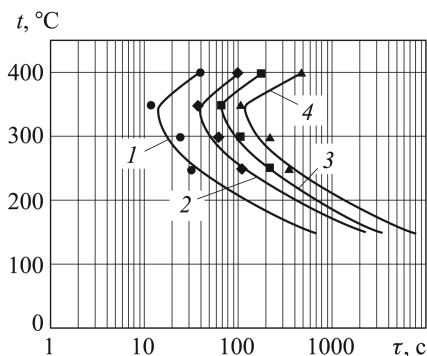


Рис. 5. Диаграмма время–температура–массовый показатель коррозии для сплава В91 при массовом показателе 107 (1), 125 (2), 145 (3) и 160 (4) %

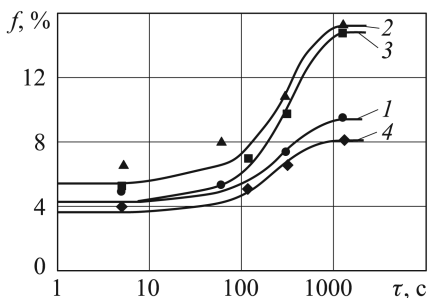


Рис. 6. Зависимость доли  $f$  площади поверхности питтинга для сплава В91 от продолжительности изотермической выдержки при температуре закалки 250 (1), 300 (2), 350 (3) и 400 (4) °С

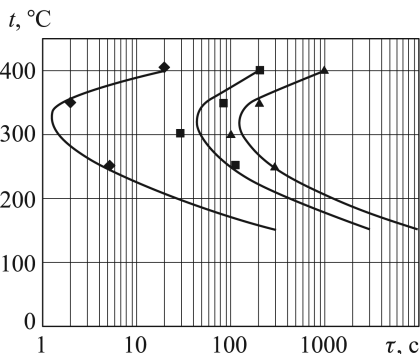


Рис. 7. Диаграмма температура–время–доля площади поверхности питтинга 105 (1), 150 (2) и 200 (3) % для сплава В91 (минимальное значение доли площади питтинга 4 %, максимальное – 100 %)

Неравномерность распада на этом этапе термической обработки впоследствии наследуется в структуре сплава после ступенчатого старения. Образование границ зерен сплава в виде сетки приводит к возникновению гальванопар между границей и приграничной областью и проявлению склонности к питтинговой, а в предельном случае к межкристаллитной коррозии [14].

Для построения диаграммы температура–время–скорость питтинговой коррозии образцы из сплава помещали на шесть суток в 3%-ный раствор NaCl. Металлографическими исследованиями установлено, что с возрастанием продолжительности выдержки увеличивается количество и площадь участков, пораженных питтингом. Наиболее быстро питтинг развивается на поверхности образцов, ранее подвергнутых закалке с изотермической выдержкой при температуре 300 и 350 °С, где устойчивость твердого раствора минимальна. По результатам анализа состояния поверхности образцов с учетом металлографических данных получены зависимости процентной доли площади поверхности питтинга от продолжительности изотермической выдержки (рис. 6) и построена диаграмма температура–время–доля площади поверхности питтинга (рис. 7). Диаграммы могут быть использованы для прогнозирования коррозионной стойкости сплава В91 после термической обработки ТЗ.

**Выводы.** Установлена зависимость режимов охлаждения при закалке от коррозионной стойкости термически упрочняемого алюминиевого сплава В91. На основе экспериментальных данных построены кинетические диаграммы и диаграммы температура–время–скорость коррозии, которые могут быть использованы для прогнозирования коррозионной стойкости сплава В91 после термической обработки ТЗ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Металловедение* и термическая обработка цветных металлов и сплавов / Б.А. Колачев и др. М.: Металлургия, 1981. 410 с.
2. *Mondolfo L.F.* Structure of the Al-Mg-Zn alloys // *Metallurgical Reviews*. 1971. Vol. 16. P. 95–124.
3. *Xiao Congwen.* Study on Characteristics of heat treatment of large section aluminum alloy 6005A and 7005 for rail traffic vehicle [D]. Changshang: Central South University, 2004. 52 p.
4. *Shen Kai, Yin Zhimin, Wang Tao.* TEM study on microstructural development of single-ageing 7055 aluminum alloys // *Transaction of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*. 2007. Vol. 24. No. 3. P. 265–269.
5. *Пучков Ю.А., Нгуен Ш.Х., Ван Яньлун, Березина С.Л., Седова Л.А.* Исследование напряженного состояния и коррозионной стойкости пресс-форм из алюминиевых сплавов // *Заготовительные производства в машиностроении: науч.-техн. и производственный журнал*. 2008. № 12. С. 41–44.
6. *Characterisation of precipitation microstructures in aluminium alloys 7040 and 7050 and their relationship to mechanical behavior / D. Dumont et al.* // *Materials Science and Technology*. 2004. Vol. 20. P. 1–10.
7. *Lee S., Lifka B.W.* Modification of the EXCO test for  $7 \times \times \times$ ,  $2 \times \times \times$ , and Al-Li aluminum alloys // *Alcoa Laboratories Report*. 1990. No. OM204.
8. *Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы / под ред. И.Н. Фридляндера.* М.: Машиностроение, 2001. 880 с.
9. *Study of alloy V91 of the system Al-Zn-Mg-Cu system supercooled solid solution decomposition / Yu.A. Puchkov, Wang Yanlun, V.M. Polyanskiy, Wang Yanwei, Weng Zhiqian et al.* // *Metal science and heat treatment*. 2010. Vol. 52. No. 7-8. P. 362–367.
10. Исследование распада переохлажденного твердого раствора алюминиевого сплава В91 системы Al-Zn-Mg-Cu / Ю.А. Пучков, Ван Яньлун, В.М. Полянский и др. // *МирТом*. 2010. № 8. С. 16–22.
11. *Дьяконов В.П.* МАТЛАВ. Полный самоучитель. М.: ДМК Пресс, 2012. 768 с.
12. *Пучков Ю.А., Ван Яньлун, Березина С.Л., Прудюис С.А., Шмелева В.С., Ампилов А.Ю.,* Влияние скорости охлаждения при закалке на структуру и свойства сплава В91ТЗ системы Al-Zn-Mg-Cu // *Технология металлов*. 2010. № 8. С. 15–21.
13. *Прогнозирование свойств деталей из сплава В91ТЗ системы Al-Zn-Mg-Cu / Ю.А. Пучков, Ван Яньлун, Герасимов С.А., Мухин Г.Г., Щербаков С.П., Ларкин В.А.* // *Заготовительные производства в машиностроении: науч.-техн. и производственный журнал*. 2010. № 8. С. 37–42.
14. *Улиг Г.Г., Ревы Р.У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / пер. с англ. Л.: Химия, 1989. 456 с.

## REFERENCES

- [1] Kolachev B.A., Livanov V.A., Elagin V.I., eds. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka tsvetnykh metallov i spлавov* [Physical metallurgy and heat treatment of nonferrous metals and alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981. 414 p.
- [2] Mondolfo L.F. Structure of the Al-Mg-Zn alloys. *Metallurgical Reviews*, 1971, vol. 16, i. 1, pp. 95–124.
- [3] Xiao Congwen. Study on Characteristics of heat treatment of large section aluminum alloy 6005A and 7005 for rail traffic vehicle [D]. Changshang: Central South University, 2004. 52 p.
- [4] Shen Kai, Yin Zhimin, Wang Tao. TEM study on microstructural development of single-ageing 7055 aluminum alloys. *Transaction of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*, 2007, vol. 24, no. 3, pp. 265–269.

- [5] Puchkov Yu.A., Nguen Sh.Kh., Van Yan'shun, Berezina S.L., Sedova L.A. Investigation of the stress state and corrosion resistance of molds made of aluminum alloys. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii: nauch.-tekhn. i proizvodstvennyy zhurnal* [Blank Productions in Mech. Engineering: Sc. Eng. and Prod. Journal], 2008, no. 12, pp. 41–44 (in Russ.).
- [6] D. Dumont, A. Deschamps, Y. Brechet, C. Sigli, J.C. Ehrstr"om. Characterization of precipitation microstructures in aluminium alloys 7040 and 7050 and their relationship to mechanical behavior. *Materials Science and Technology*, 2004, vol. 20, no. 5, pp. 567–576.
- [7] Lee S., Lifka B.W. Modification of the EXCO test for  $7 \times \times \times$ ,  $2 \times \times \times$ , and Al–Li aluminum alloys. *Alcoa Laboratories Report*, 1990, no. OM204.
- [8] Fridlyander I.N., Senatorova O.G., Osintsev O.E. Mashinostroenie. Entsiklopediya. Tom II-3. Tsvetnye metally i splavy. *Kompozitsionnye metallicheskie materialy* [Non-ferrous metals and alloys. Composite Metallic Materials. Vol. II-3. Non-ferrous metals and alloys. Composite metallic materials]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 2001. 880 p.
- [9] Puchkov Yu.A., Yanlun Wang, Polyanskii V.M., Yanwei Wang, Zhiqian Weng, Eliseev Z.A. Study of alloy V91 of the system Al–Zn–Mg–Cu system supercooled solid solution decomposition. *Metal Science and Heat Treatment*, 2010, vol. 52, no. 7–8, pp. 362–367.
- [10] Puchkov Yu.A., Yanlun Wang, Polyanskii V.M., Yanwei Wang, Zhiqian Weng, Eliseev Z.A. Decomposition research of supercooled solid solution alloy V91 of the system Al–Zn–Mg–Cu. *Metalovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metal science and heat treatment of metals], 2010, no. , pp. 16–22 (in Russ.).
- [11] D'yakonov V.P. *Mathematica 5/6/7. Polnyy samouchitel'* [Full tutorial]. Moscow, DMK Press Publ., 2012. 624 p.
- [12] Puchkov Yu.A., Yanlun Wang, Prudius S.A., Shmeleva V.S., Ampilogov A.Yu., Berezina S.L. Influence of quenching rate on a structure and properties of the V91TZ alloy of Al–Zn–Mg–Cu system. *Tekhnologiya metallov* [Metal technology], 2010, no. 8, pp. 15–21 (in Russ.).
- [13] Puchkov Yu.A., Nguen Sh.Kh., Van Yan'shun, Berezina S.L., Sedova L.A. Investigation of the stress state and corrosion resistance of molds made of aluminum alloys. *Zagotovitel'nye proizvodstva v mashinostroenii: nauch.-tekhn. i proizvodstvennyy zhurnal* [Blank Productions in Mech. Engineering: Sc. Eng. and Prod. Journal], 2008, no. 12, pp. 41–44 (in Russ.).
- [14] Uhlig H.H., Revie R.W. Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering. 3th Edition. A Wiley Interscience Publ., 1989. 441 p. (Russ. ed.: Uhlig H.H., Revie R.W. Korroziya i bor'ba s ney. Vvedenie v korroziionnyu nauku i tekhniku. Leningrad, Khimiya Publ., 1989. 456 p.).

Статья поступила в редакцию 11.07.2013

Юрий Александрович Пучков — канд. техн. наук, доцент кафедры “Материаловедение” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 75 научных работ в области материаловедения и коррозии металлов.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

Yu.A. Puchkov — Cand. Sci. (Eng.), assoc. professor of “Science of Materials” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 75 publications in the field of science of materials and corrosion of metals.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.



Светлана Львовна Березина — канд. техн. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 80 научных работ, в том числе более 50 в области электрохимии и коррозии металлов.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

S.L. Berezina — Cand. Sci. (Eng.), assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 80 publications including more than 50 publications in the field of electrochemistry and corrosion of metals.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Александр Михайлович Голубев — д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 250 научных работ, в том числе более 150 в области физической и неорганической химии.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

A.M. Golubev — Dr. Sci. (Chem.), professor, head of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 250 publications including more than 150 publications in the field of physical and inorganic chemistry.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.

Людмила Александровна Седова — старший преподаватель кафедры “Детали машин” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор пяти научных работ в области материаловедения.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5.

L.A. Sedova — senior teacher of “Parts of Machines” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of five publications in the field of science of materials.

Bauman Moscow State Technical University, Vtoraya Baumanskaya ul. 5, Moscow, 105005 Russian Federation.