

УДК 621.794:620.1

**Н. А. АМИРХАНОВА, Р. З. ВАЛИЕВ, И. В. АЛЕКСАНДРОВ,
Р. К. ИСЛАМГАЛИЕВ, Ю. Б. КУТНЯКОВА, С. Л. АДАШЕВА, А. Т. ДАУТОВА,
Р. Р. ХАЙДАРОВ**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УМЗ МАТЕРИАЛОВ: НИКЕЛЯ, МАГНИЕВОГО СПЛАВА, АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, УМЗ МЕДИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ РКУП ПО РАЗЛИЧНЫМ МАРШРУТАМ

Исследовались пути повышения коррозионной устойчивости материалов с ультрамелкозернистой структурой: никеля, меди, титанового сплава ВТ 1-0, алюминиевого сплава, магниевого сплава AZ91d, полученных методом равноканального углового прессования, в активных электролитах. Показано влияние химического полирования на коррозионную стойкость данных ультрамелкозернистых материалов. *Химическое полирование; плотность тока коррозии; коррозионная устойчивость*

Химическое полирование принципиально отличается от механического полирования. Химическое полирование осуществляется растворами, содержащими активные добавки. Шероховатость поверхности деталей уменьшается или вовсе устраняется, при этом обработанная поверхность приобретает блеск. Химическое полирование позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики деталей. Ультрамелкозернистая (УМЗ) структура металлов и сплавов очень чувствительна к повышениям температуры, поэтому перспективным методом обработки поверхности является химическое полирование, при котором большого нагрева поверхностного слоя не происходит, как, например, при механическом полировании [1].

Одним из главных преимуществ химического полирования является его простота. Химическому полированию подвергаются большей части детали сложной конфигурации и те детали, механическое полирование которых невозможно.

Для повышения коррозионной стойкости материала в УМЗ состоянии наиболее эффективным и простым способом является химическое полирование, которое осуществляется в холодных электролитах [2]. Ранее нами было выявлено, что материалы в УМЗ состоянии в активных средах вследствие большего количества дефектов и большей протяженности границ зерен более коррозионно активны, поэтому для повышения коррозионной стой-

кости эффективно предварительное химическое полирование металлов и сплавов [3, 4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы материалов с УМЗ структурой, полученные методом РКУП, предварительно зачищались наждачной бумагой с уменьшением степени зернистости, полировались алмазной пастой, обезжиривались. Готовился наиболее эффективный электролит для химического полирования данного металла и сплава [5]. Образец погружался в электролит и выдерживался определенное время. После химического полирования гравиметрически определялись скорости коррозии. Поляризационные кривые снимались с разверткой $1 \cdot 10^{-4}$ В/с на потенциостате ПИ-50-1.1 от потенциала без тока до -200 мВ в катодную и от потенциала без тока до 200 мВ в анодную область. Строились кривые зависимости логарифма плотности тока от потенциала, к анодному и катодному участкам кривой строились касательные и по пересечению касательных определялись плотности токов коррозии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Исследование влияния химического полирования на коррозионное поведение УМЗ меди

Исследовалось коррозионное поведение УМЗ меди, деформированной методом рав-

ноканального углового прессования (РКУП) по различным маршрутам А1, А2, А4, А8, А12, В12, F12 в сравнении с крупнозернистым аналогом [3,6]. Использовался реактив для полирования меди на основе азотной, ортофосфорной и уксусной кислот 50 мл HNO_3 + 25 мл CH_3COOH + 25 мл H_3PO_4 . Образец полировали 15 секунд. На рис. 1 приведены значения плотностей токов коррозии в растворе хлорида натрия после химического полирования и без полирования [7]. Как видно из рис. 1, для всех маршрутов деформации полирование способствует снижению плотностей токов коррозии, т. е. повышению коррозионной стойкости УМЗ меди.



Рис. 1. Плотности токов коррозии меди, деформированной по различным маршрутам в растворе NaCl 3%: 1 – А1, 2 – А2, 3 – А4, 4 – А8, 5 – А12, 6 – В12, 7 – F12, 8 – исходная структура

На основе проведенных исследований можно сделать вывод, что изменение потенциалов коррозии зависит от числа проходов и количества дефектов структуры. С увеличением числа проходов и повышением дефектности структуры в хлориде натрия и соляной кислоте потенциалы коррозии смещаются в область более положительных значений. Плотности токов коррозии также возрастают в растворах хлорида натрия и соляной кислоты. Установлено, что в соляной кислоте плотности токов коррозии имеют большее значение по сравнению с хлоридом натрия. Для повышения стойкости меди после деформации эффективным является химическое полирование, после которого плотности токов коррозии снижаются в 1,5 раза. Выявлено, что на поверхности меди образуется оксидная пленка состава Cu_2O , что подтверждено данными рентгено-спектрального анализа. Для УМЗ меди пленка, образующаяся после полирования, более устойчива, что связано с тем, что при уменьшении размеров зерна пассивация обусловлена ростом тонкой равномерной оксидной пленки по границам зерен и дефектам структуры. В растворах серной кислоты не

наблюдается заметного эффекта химического полирования, так как серная кислота способствует пассивации меди.

2. Исследование влияния химического полирования УМЗ никеля

Для химической полировки никеля и нитинола в мартенситном состоянии были выбраны наиболее оптимальные электролиты из серии известных электролитов. Для полировки никеля из серии растворов для химического полирования был выбран раствор Фокса следующего состава (65мл ледяной уксусной кислоты, 35 мл азотной кислоты, 0,5 мл соляной кислоты, выдерживали при комнатной температуре 2–4 мин). Для нитинола применяли раствор из смеси азотной и плавиковой кислот в соотношении 1:4.

После химического полирования никеля и нитинола в КЗ и УМЗ определялись скорости и токи коррозии при выдерживании в 3% NaCl [8,9]. Выявлено, что химическое полирование в этих электролитах обеспечивает формирование плотной поверхностной пленки.

Таблица 1

Материал	Структура	Корр. среда	Скорость коррозии без ХП, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	Скорость коррозии с ХП, $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$
Ni	КЗ	3% NaCl	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Ni	УМЗ	3% NaCl	$9,00 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-4}$
NiTi	КЗ	1M HCl	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$
NiTi	КЗ	P-p Hank	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Путем сравнения скоростей коррозии в 3% NaCl выявлено, что для никеля и нитинола как с КЗ, так и с УМЗ структурой химическое полирование способствует уменьшению скоростей коррозии. В табл. 1 приведены скорости коррозии для никеля и нитинола. Скорость коррозии никеля после химического полирования уменьшается в 1,84 раза для КЗ структуры, а для УМЗ структуры уменьшается в 9 раз. Таким образом, химическое полирование весьма эффективно для защиты УМЗ никеля от коррозии.

Скорость коррозии нитинола с КЗ структурой при выдерживании в 1M соляной кислоте после химического полирования снижается в 4 раза, в растворе Hank в 6 раз.

Таким образом, как для никеля в УМЗ состоянии, так и для УМЗ нитинола выявлено значительное повышение коррозионной стой-

кости после химического полирования в оптимальных электролитах.

3. Исследование влияния химического полирования на коррозионные свойства УМЗ сплава магния

Известно, что магниевые сплавы весьма коррозионно активны, поэтому необходимо защитить их от воздействия внешней среды [8]. В качестве электролита для химического полирования предлагается раствор фосфорной кислоты.

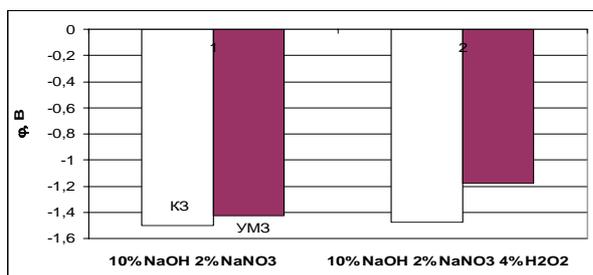


Рис. 2. Стационарные потенциалы магниевого сплава УМЗ и КЗ структуры в 3% NaCl после оксидирования в щелочной среде с добавлением окислителей NaNO₃, H₂O₂

Проделанные эксперименты показали, что магниевые сплавы в растворе фосфорной кислоты ионизируются и полирования не наблюдается. В связи с вышеизложенным проведено оксидирование магниевых сплавов в щелочных средах с добавлением окислителей NaNO₃, H₂O₂ и в присутствии обоих окислителей.

На рис. 2 приведены значения потенциалов без тока для магниевых сплавов в КЗ и УМЗ состояниях. В присутствии окислителя NaNO₃ потенциал УМЗ сплава имеет более электроположительное значение, чем для КЗ состояния.

Определялись токи коррозии в 3% NaCl и в растворах оксидирования.

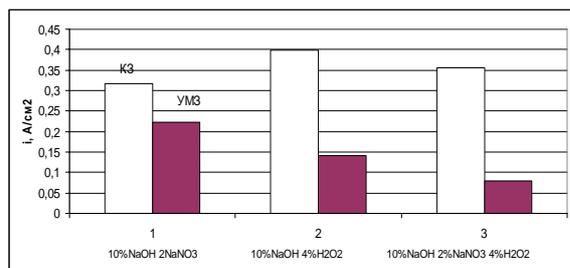


Рис. 3. Плотности токов коррозии магниевого сплава УМЗ и КЗ структуры в 3% NaCl после оксидирования в щелочной среде с добавлением окислителей NaNO₃, H₂O₂

Как видно из рис. 3, сплав в УМЗ состоянии после оксидирования в растворе ионизируется с меньшей скоростью, чем в КЗ состояниях (1,4 раз), в растворе с H₂O₂ различие в токах коррозии выше в 2,7 раз. Еще в большей мере понижаются токи коррозии в присутствии двух окислителей — в 4,4 раза.

4. Влияние химического полирования на коррозионную стойкость алюминиевого сплава 5083 в крупнозернистом и ультрамелкозернистом состоянии

Несмотря на то, что основой сплава является алюминиевая матрица, покрытая оксидной пленкой, данная оксидная пленка не обеспечивает коррозионной стойкости для УМЗ состояния сплава. Для повышения коррозионной стойкости сплава в УМЗ состоянии, данный сплав подвергали химическому полированию со временем выдержки 5 минут в электролитах на основе ортофосфорной кислоты с добавками перекиси (электролит 1), азотной и уксусной кислот (электролит 2). После химического полирования измерялись электрохимическим методом токи коррозии. Поляризационные зависимости для сплава в КЗ и УМЗ состояниях приведены на рис. 4 и 5.

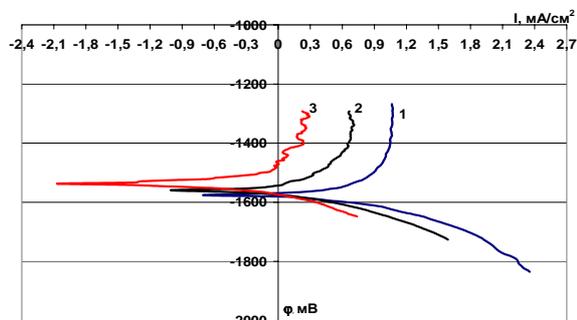


Рис. 4. Поляризационные зависимости для алюминиевого сплава 5083 КЗ в 3% NaCl: 1 — до химического полирования; 2 — после химического полирования в электролите на основе H₃PO₄+H₂O₂; 3 — после химического полирования в электролите на основе H₃PO₄+HNO₃+CH₃COOH

Сравнение токов коррозии до и после химического полирования для алюминиевого сплава в КЗ и УМЗ состояниях в электролите (1) и (2) (табл. 2, рис. 3) показало, что химическая полировка способствует понижению токов коррозии алюминиевого сплава 5083 как для КЗ так и для УМЗ состояний. Сплав в УМЗ состоянии наиболее стоек после химического полирования в электролите (1), где добавкой является окислитель — перекись водорода, для КЗ состояния после химического полирования в электролите (1) происхо-

дит снижение токов коррозии в 2,29 раза, для УМЗ структуры в электролите (1) снижение токов коррозии в 7,53 раз. Для сплава с КЗ структурой наиболее эффективным является электролит (2), где происходит снижение тока коррозии в 6,55 раз.

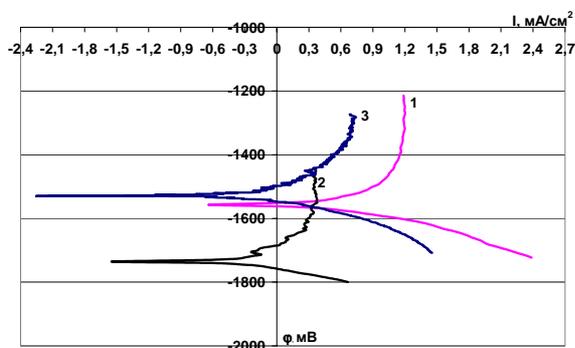


Рис. 5. Поляризационные зависимости для алюминиевого сплава 5083 УМЗ в 3% NaCl: 1 — до химического полирования; 2 — после химического полирования в электролите на основе $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$; 3 — после химического полирования в электролите на основе $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$

Таблица 2

Сплав 5083	Плотности токов коррозии, I , mA/cm^2		
	до химполирования	после химполирования электролит (1)	после химполирования электролит (2)
КЗ	9,77	4,26	1,49
УМЗ	12,88	1,71	3,98

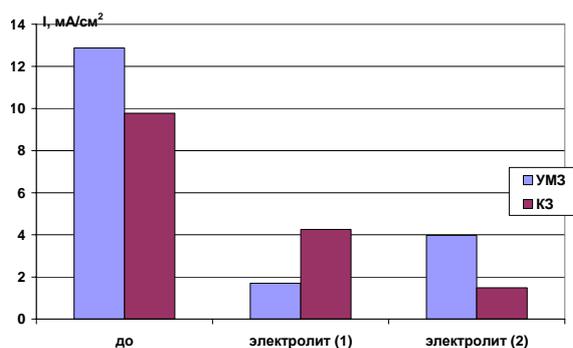


Рис. 6. Значения токов коррозии алюминиевого сплава 5083 в КЗ и УМЗ состояниях до и после химического полирования в электролитах (1) и (2)

Существенное снижение токов коррозии после химического полирования, особенно для УМЗ структуры, обусловлено тем, что в процессе химического полирования на сплаве с УМЗ структурой образуется более равномерная, очевидно, беспористая оксидная

пленка, защищающая сплав от коррозии, при этом, чем больше окислительная способность электролита, тем в большей мере проявляются защитные свойства пленки, особенно для сплава в УМЗ состоянии.

Таким образом, можно сделать следующее заключение: для защиты от коррозионного разрушения алюминиевого сплава в УМЗ состоянии наиболее приемлемым является химическое полирование в электролите на основе ортофосфорной кислоты с добавкой перекиси водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что химическое полирование данных УМЗ материалов способствует снижению плотностей токов коррозии и скоростей коррозии в большей степени по сравнению с крупнозернистыми аналогами, что связано с большей протяженностью границ зерен материалов с УМЗ структурой и формированием ровной тонкой пассивной пленки по границам зерен и дефектам структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Акимов, Г. В.** Основы учения о коррозии и защите металлов / Г. В. Акимов. М.: Металлургиздат, 1946. 463 с.
2. **Томашов, Н. Д.** Пассивность и повышение коррозионной стойкости металлических систем / Н. Д. Томашов // Коррозия металлов и сплавов. М.: Металлургиздат, 1963. С. 5–43.
3. **Амирханова, Н. А.** Повышение коррозионной стойкости меди М1 с ультрамелкозернистой и крупнозернистой структурой / Н. А. Амирханова, И. В. Александров, Ю. Б. Кутякова, А. Г. Баянов // Вестник УГАТУ. 2002. № 4. Т. 2.
4. **Balyanov, A. G.** Corrosion resistance of ultra fine-grained titanium / A. G. Balyanov, J. B. Kutnyakova, N. A. Amirkhanova, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev // Journal Scripta Mater. 2003.
5. **Баранова, Л. В.** Металлографическое травление металлов и сплавов / Л. В. Баранова, Э. Л. Демина. М.: Металлургия, 1986. 256 с.
6. **Валиев, Р. З.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. М.: Логос, 2000. 272 с.
7. **Чернов, Б. Б.** Коррозионное поведение меди в 3%-ном растворе хлорида натрия и морской воде / Б. Б. Чернов, К. Т. Кузовлева, А. А. Овсянникова // Защита металлов. 1985. № 1.
8. **Давыдов, А. Д.** Электрохимия / А. Д. Давыдов, А. М. Тимонов, А. Н. Камкин, В. В. Сысоева, Е. А. Беркман. 1984. Т. 20, № 1. С. 110–114.