

УДК 621.77:620.1

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

**ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ
НА КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ: НИКЕЛЯ, АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ,
ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ 1-0, МАГНИЕВОГО СПЛАВА
И УМЗ МЕДИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПО РАЗЛИЧНЫМ МАРШРУТАМ**

Исследовалось коррозионное поведение ультрамелкозернистых материалов: никеля, меди, титанового сплава ВТ 1-0, алюминиевого сплава, магниевого сплава AZ91d, полученных методом равноканального углового прессования. Снимались поляризационные кривые, определялись стационарные потенциалы, проводилось гравиметрическое определение токов коррозии. На основе проведенных исследований были сделаны выводы о влиянии ультрамелкозернистой структуры на коррозионное поведение данных материалов. *Ультрамелкозернистые материалы: никель, медь, титановый сплав ВТ 1-0, алюминиевые сплавы, магнийевый сплав AZ91d; стационарный потенциал; плотность тока коррозии; коррозионное поведение*

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы использование методов интенсивной пластической деформации для получения объемных наноструктурных металлов и сплавов с ультрамелкозернистой структурой в субмикроструктурном (размер зерен $d \sim 100-1000$ нм) или нанокристаллическом ($d < 200$ нм) диапазонах становится одним из наиболее актуальных направлений современного материаловедения. Методы интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяют формировать ультрамелкозернистые (УМЗ) структуры металлов и сплавов, обладающих уникальными физическими и механическими свойствами [1]. УМЗ материалы с новыми свойствами рассматриваются как перспективные конструкционные и функциональные материалы следующего поколения металлов и сплавов. Отмечена высокая прочность и пластичность некоторых УМЗ материалов, полученных методами интенсивной пластической деформации [2]. В настоящее время детали из УМЗ материалов используются в качестве имплантов, несущих конструкций в травматологии и стоматологии. В литературе отсутствуют данные о влиянии равноканального углового прессования (РКУП) на коррозионные свойства металлов и сплавов с УМЗ структурой. Целью исследова-

ний являлось изучение влияния РКУП на коррозионное поведение УМЗ материалов: никеля, алюминиевых сплавов, магниевого сплава, титанового сплава ВТ 1-0 УМЗ меди, полученной методом РКУП по различным маршрутам.

При реализации равноканального углового (РКУ) прессования заготовка неоднократно продавливалась в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися обычно под углом 90° . В процессе РКУ прессования для структурообразования весьма важными являлось направление и число проходов заготовки через каналы. Для меди было рассмотрено влияние на коррозию различных маршрутов заготовок: 1) ориентация заготовки оставалась неизменной при каждом проходе (маршрут А); 2) после каждого прохода заготовка поворачивалась вокруг своей продольной оси на угол 90° (маршрут В); 3) после каждого прохода заготовка поворачивалась вокруг своей продольной оси на угол 90° и вокруг поперечной оси (маршрут F). При использовании маршрута А12 и В12 один и тот же образец 12 раз пропускался через оснастку, что обеспечило уменьшение размеров зерен и существенное увеличение количества дислокаций [1]. При разных маршрутах РКУ прессования величина зерна уменьшается, количе-

ство дефектов возрастает, изменяется и протяженность границ зерен. Размеры зерен для металлов и сплавов после РКУ прессования приведены в табл. 1.

Таблица 1

Металл (сплав)	Размер зерна	
	КЗ	УМЗ
Никель	1–2 мкм	350 нм
Медь М1	120 мкм	200–300 нм
Алюминиевые сплавы	3–4 мкм	300–400 нм
Магнийевый сплав AZ91d	150 мкм	7–8 мкм
Титан BT1-0	10–15 мкм	0,3 мкм

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Перед испытаниями образцы тщательно зачищались наждачной бумагой с убывающей степенью зернистости и алмазной пастой до блеска, промывались дистиллированной водой и спиртом, высушивались.

При определении потенциалов без тока исследуемые образцы помещались в электрохимическую ячейку с установочными окнами для электрода сравнения и капилляра Луггина–Габера. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод ($\varphi = 0,256$ В). Изменение потенциала прослеживалось на потенциостате ПИ-50-1.1 или с помощью катодного вольтметра. За значение стационарных потенциалов принималась величина потенциала, которая не изменялась в пределах ± 10 мВ.

При снятии коррозионных кривых образцы перед испытанием зачищались наждачной бумагой с убывающей степенью зернистости до достижения 8 класса поверхности, образцы промывались дистиллированной водой и спиртом и помещались в электрохимическую ячейку и выдерживались до установления потенциала без тока. 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 [3].

При гравиметрическом определении скоростей коррозии материалы выдерживались в исследуемых растворах в электролизере. Взвешенные на аналитических весах образцы

помещались в электролизер и заливались исследуемым раствором так, чтобы образец был полностью погружен в него. Образцы помещали на определенное количество дней в исследуемый раствор. Определение скоростей коррозии проводилось при комнатной температуре. После испытания образцы обрабатывались спиртом, высушивались и взвешивались на аналитических весах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1 Исследование коррозионных свойств меди, полученной методом РКУ прессования по различным маршрутам

Исследовалось коррозионное поведение меди после РКУ прессования при различных режимах А1, А2, А4, А8, А12, В12, F12, в сравнении с крупнозернистым (КЗ) аналогом в растворах соляной, серной кислот (1М) и 3% NaCl. С увеличением количества проходов увеличивается интенсивность измельчения зерен, возрастает количество большеугловых границ, структура становится более однородной. При деформации по маршруту А1 появляются субзеренные фрагменты, при деформации по маршруту А12 образец становится более однородным. При РКУП по маршруту А (ориентировка образца остается неизменной) наблюдается монотонное изменение интенсивностей преимущественных кристаллографических ориентировок при увеличении числа проходов. Наиболее однородная микроструктура с равноосными зернами и максимальной долей БУГ формируется в случае выбора маршрута В, когда перед каждым последующим циклом РКУП заготовка поворачивается на 90° относительно ее продольной оси [4].

Снимались стационарные потенциалы меди, деформированной по различным маршрутам. В табл. 2 приведены значения стационарных потенциалов УМЗ меди в растворах HCl 1М, NaCl 3%, H₂SO₄ 1М [5]. Как видно из табл. 2, стационарные потенциалы в NaCl имеют более положительные значения по сравнению со стационарными потенциалами меди при выдерживании в HCl. С повышением количества проходов наблюдается постепенный сдвиг потенциалов в область электроположительных значений для меди, деформированной по маршрутам А2–А8. Стационарные потенциалы меди, деформированной по маршрутам А12, В12 в растворе соляной кислоты практически соизмеримы. В серной кислоте стационарные потенциалы имеют более электроположительное значение.

ние, что обусловлено образованием тонкой пассивной пленки, препятствующей растворению. С увеличением количества проходов значения стационарных потенциалов смещаются в область более положительных значений.

Таблица 2

Маршрут	Стационарные потенциалы, В		
	HCl 1M	NaCl 3%	H ₂ SO ₄ 1M
A1	0,1368	0,1856	0,2662
A2	0,1380	0,2026	0,2671
A4	0,1587	0,2020	0,2717
A8	0,1640	0,1913	0,2854
A12	0,1286	0,1778	0,3008
B12	0,1290	0,1627	0,3048
F12	0,1540	0,1834	0,3324
K3	0,1200	0,1800	0,3088

Рассмотрим влияние деформации на плотности токов коррозии. При снятии анодных и катодных кривых определялись потенциалы коррозии и плотности токов коррозии [6]. На рис. 1 приведены значения плотностей токов коррозии в HCl 1M и NaCl 3%. Как видно из рис. 1, значения плотностей токов коррозии постепенно повышаются при увеличении числа проходов. При этом плотности токов коррозии в соляной кислоте имеют большие значения по сравнению со значениями плотностей токов коррозии в хлориде натрия (в 1,5 раза).

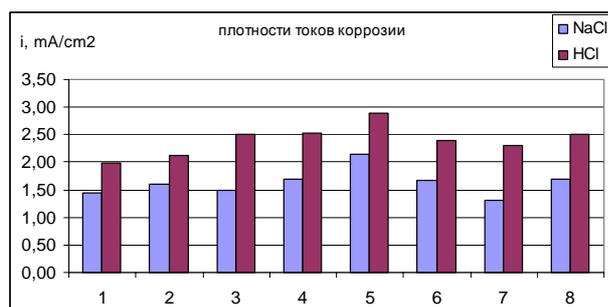


Рис. 1. Плотности токов коррозии в 3% NaCl и в 1M HCl. 1 – A1, 2 – A2, 3 – A4, 4 – A8, 5 – A12, 6 – B12, 7 – F12, 8 – исходная структура

Выявлено, что плотности токов коррозии меди, деформированной по маршрутам F12 и B12, имеют большие значения в 1M HCl в сравнении со скоростями коррозии при выдерживании в 3% NaCl [7]. В большинстве случаев плотности токов коррозии деформированной меди несколько отличаются от плотностей токов коррозии исходной струк-

туры меди, что обусловлено повышением числа дефектов структуры и увеличением протяженности границ зерен. Как в растворе HCl 1M, так и в NaCl 3% значения плотностей токов коррозии повышаются с увеличением количества проходов для меди, деформированной по маршруту А. Сравнивая плотности токов коррозии деформированной и исходной меди, можно выявить следующую закономерность: плотности токов коррозии в HCl 1M и NaCl 3% для крупнозернистой меди соизмеримы с плотностями токов коррозии меди, деформированной по маршруту А при малом количестве проходов.

Кроме плотностей токов коррозии определялись скорости коррозии гравиметрическим методом. Как видно из рис. 2, наблюдается аналогия между плотностями токов коррозии и значениями скоростей коррозии, определенных гравиметрически.

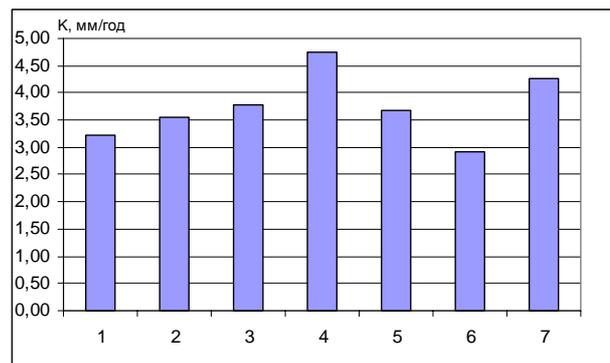


Рис. 2. Значения скоростей коррозии (мм/год), определенных гравиметрически при выдерживании в 3% NaCl: 1 – A1, 2 – A2, 3 – A8, 4 – A12, 5 – B12, 6 – F12, 7 – исходная структура

Как видно из рис. 2, с увеличением числа проходов от 1 до 12 наблюдается повышение плотностей токов коррозии, особенно для меди, деформированной по маршруту A12 ($K = 4,76$ мм/год).

При деформации по маршрутам B12, F12 скорости коррозии несколько снижаются, так как при деформации по данным маршрутам количество дефектов уменьшается, структура становится более однородной. Установлено, что скорости коррозии в соляной кислоте выше скоростей коррозии в хлориде натрия. На поверхности образцов, выдержанных в растворе хлорида натрия, обнаружен светло-зеленый осадок соединений меди типа CuCl, CuCl₂, раствор приобретает зелено-голубую окраску. Образцы растворяются равномерно, наростов порошкообразной меди не обнаружено.

Выявлено, что определение скоростей коррозии гравиметрически в соляной кислоте некорректно, так как при определении скоростей коррозии в соляной кислоте наблюдались наросты на поверхности меди в виде пирамид, предположительно состоящих из меди в свободном состоянии. Очевидно, что процесс коррозионного разрушения первоначально идет по реакции, продуктом которой являются ионы Cu^+ , которые затем вступают в реакцию диспропорционирования с образованием меди в свободном состоянии Cu^0 и ионов Cu^{2+} по реакции:



На поверхности образца, кроме порошкообразной меди, обнаружен светло-зеленый осадок соединений меди типа CuCl , CuCl_2 , CuOHCl . Растворы соляной кислоты имели зелено-голубую окраску.

Измерение скоростей коррозии меди в серной кислоте показало, что значения скоростей коррозии на два порядка ниже величин скоростей коррозии, определенных при выдерживании образцов в соляной кислоте, т.е. серная кислота тормозит коррозионное разрушение вследствие окислительного действия сульфат-ионов и растворенного в кислоте кислорода. В серной кислоте происходит пассивация меди с образованием оксидной пленки минимальной толщины. Растворы серной кислоты после полуторамесячной выдержки не изменяются по цвету и каких-либо выделений не обнаружено, поверхности образцов не изменились, питтинги отсутствуют [8].

Растворение УМЗ меди в соляной кислоте и в хлориде натрия увеличивается для маршрута А с увеличением числа проходов, для маршрутов В12, F12 скорости коррозии несколько снижаются, что связано с меньшим количеством дефектов структуры. Серная кислота пассивирует медь, причем УМЗ медь пассивируется легче, что связано с меньшим размером зерен и большей протяженностью их границ.

На основании совокупности проведенных исследований влияния РКУП на коррозионные свойства меди можно сделать следующие выводы: по мере увеличения количества проходов выявлено закономерное изменение стационарных потенциалов и, как следствие, увеличение плотностей токов коррозии и скоростей коррозии, определенных гравиметрически в активирующих электролитах типа NaCl и HCl . В серной кислоте с увеличением количества проходов потенциалы сдвигаются

в область более положительных значений и значения плотностей токов коррозии снижаются, так как на поверхности меди в УМЗ состоянии образуется более равномерная оксидная пленка.

1.2 Исследование коррозионных свойств УМЗ никеля, полученного методом РКУ прессования

Исследовалось влияние УМЗ структуры на коррозионные свойства никеля по сравнению с КЗ структурой.

Изучалось влияние структуры никеля на потенциалы без тока в различных средах. В табл. 3 приведены значения потенциалов без тока.

Таблица 3

Коррозионная среда	Потенциалы без тока, В	
	КЗ	УМЗ
1М HCl	0,066	0,062
3М HCl	0,064	0,046
3% NaCl	0,113	0,085
1М H ₂ SO ₄	0,173	0,176
5М H ₂ SO ₄	0,030	0,023

Как видно из табл. 3, в активирующих электролитах (1М и 3М HCl, 3% NaCl) потенциалы без тока для УМЗ никеля смещены в область более отрицательных значений. В растворах серной кислоты происходит пассивация УМЗ никеля и потенциалы без тока имеют более положительные значения, чем для КЗ никеля.

Таблица 4

Среда	КЗ	УМЗ
3% NaCl	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$9,00 \cdot 10^{-3}$
1М H ₂ SO ₄	$1,64 \cdot 10^{-1}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$
3М H ₂ SO ₄	$0,96 \cdot 10^{-1}$	$0,48 \cdot 10^{-1}$
5М H ₂ SO ₄	$0,40 \cdot 10^{-1}$	$0,30 \cdot 10^{-1}$

Изучалось влияние деформации на скорость коррозии никеля в КЗ и УМЗ состояниях. Как видно из табл. 4, скорости коррозии для никеля в УМЗ и КЗ состояниях в 3% NaCl резко отличаются.

Как видно из табл. 4, в 3% NaCl скорость коррозии для УМЗ никеля выше в 3 раза по сравнению со скоростью коррозии никеля с КЗ структурой. В растворах серной кислоты вследствие пассивации никеля с УМЗ структурой значения скорости коррозии ниже по сравнению со скоростью коррозии никеля с КЗ структурой; так, в 1М H₂SO₄ скорость

коррозии для никеля с УМЗ структурой в 1,5 раза меньше по сравнению со скоростью коррозии никеля с КЗ структурой [9].

Изучение микроструктуры показало, что в активирующих электролитах после выдерживания образцов с УМЗ структурой на их поверхности образуется значительно больше питтингов, чем для никеля с КЗ структурой. При увеличении времени выдержки в коррозионной среде питтинги разрастаются. Выявлено, что после выдерживания никеля в растворе серной кислоты на поверхности формируется пассивная пленка и питтинги отсутствуют.

Поляризационные исследования на неподвижном электроде показали, что при поляризации в 3% хлориде натрия наблюдается сдвиг потенциала начала активного анодного растворения в область более отрицательных значений при измельчении величины зерна и повышении плотности дислокаций (кривая 2, рис. 3).

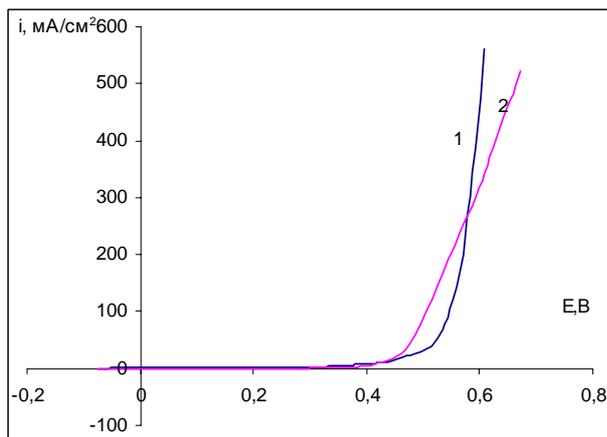


Рис. 3. Поляризационные кривые для никеля в 3% растворе хлорида натрия (1 – КЗ структура, 2 – УМЗ структура)

Установлено, что в более коррозионно-активной среде (1М HCl) (рис. 4) при возрастании плотности дислокаций происходит ионизация никеля при более отрицательных значениях электродных потенциалов по сравнению с никелем с КЗ структурой.

В серной кислоте наряду с активной областью наблюдается большая область пассивации и транспассивное растворение никеля наблюдается при потенциалах больших, чем 1,5 В. С увеличением плотности дислокаций для никеля с УМЗ структурой пассивация в растворе серной кислоты происходит при низких плотностях тока. Область пассивации для УМЗ никеля простирается от 0,52 до 1,44 В.

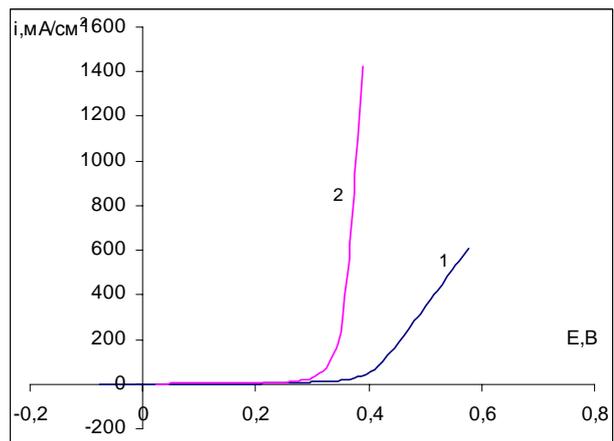


Рис. 4. Поляризационные кривые для никеля в 1М соляной кислоте (1 – КЗ структура, 2 – УМЗ структура)

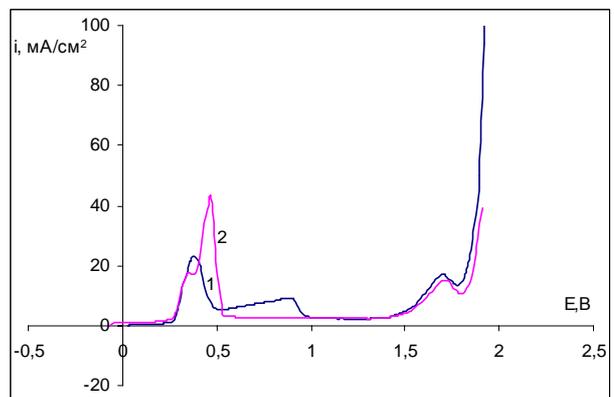


Рис. 5. Поляризационные кривые для никеля в растворе 1М серной кислоты (1 – КЗ структура, 2 – УМЗ структура)

Таким образом, в активирующих электролитах с уменьшением величины зерна и увеличением плотности дислокаций плотности поляризующего тока возрастают для никеля с УМЗ структурой в сравнении с никелем с КЗ структурой, в пассивирующем электролите с увеличением плотности дислокаций области пассивации простираются до более положительных потенциалов.

Установлено, что потенциалы без тока для крупнозернистого и УМЗ никеля зависят от природы электролита и структуры сплава: в растворе 1М HCl потенциалы без тока для КЗ никеля имеют более положительные значения по сравнению с потенциалами без тока УМЗ никеля, а в растворе 1М H₂SO₄ наблюдается обратная картина.

Аналогичные закономерности влияния структуры сплава (УМЗ и КЗ структура) в активирующих и пассивирующих электролитах обнаружены для нитинола (NiTi).

1.3 Исследование коррозионных свойств УМЗ магниевого сплава, полученного методом РКУП

Измерялись электродные потенциалы для магниевых сплавов в КЗ и УМЗ состоянии в 0,1 НСl и 3% NaCl, а также определялись токи коррозии и скорость коррозии гравиметрическим методом [10].

Установлено, что магниевый сплав после деформации в 3% NaCl имеет стационарный потенциал $-1,440$ В, а в КЗ состоянии значение стандартного потенциала более электроположительно $-1,425$ В. Сдвиг потенциала в область более отрицательных значений обусловлен тем, что границы зерен и дефекты структур сплава в УМЗ состоянии легче ионизируются, чем в КЗ состоянии.

Рассмотрим влияние структуры магниевого сплава на токи коррозии.

На рис. 6 в виде гистограмм показано значение токов коррозии для магниевых сплавов с различными структурами.

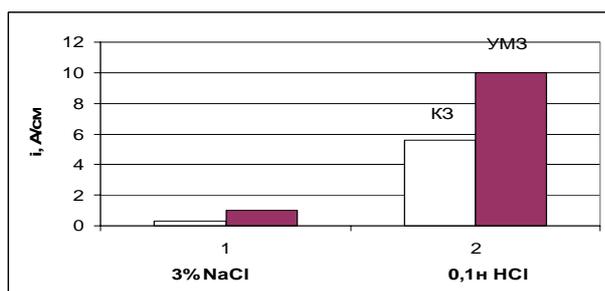


Рис. 6. Токи коррозии магниевого сплава УМЗ и КЗ структуры в 3% NaCl и 0,1н HCl

Соляная кислота является более агрессивной средой, чем хлорид натрия для магниевых сплавов, поэтому токи коррозии при выдерживании в 0,1 HCl значительно выше токов коррозии, чем в 3% NaCl. В 3% NaCl и в 0,1н HCl сплав в УМЗ состоянии корродирует с большей скоростью, чем в КЗ состоянии. Вполне закономерно, что при выдержке в 3% NaCl ток коррозии для УМЗ магниевого сплава в 10 раз ниже, чем для УМЗ сплавов после выдерживания в 0,1 HCl.

Таким образом, магниевые сплавы с УМЗ структурой отличаются по значениям электродных потенциалов и токов коррозии от сплава в КЗ состоянии.

Наряду с определением токов коррозии электрохимическим методом гравиметрически определялась скорость коррозии при выдерживании магниевого сплава в КЗ и УМЗ состояниях в тех же электролитах.

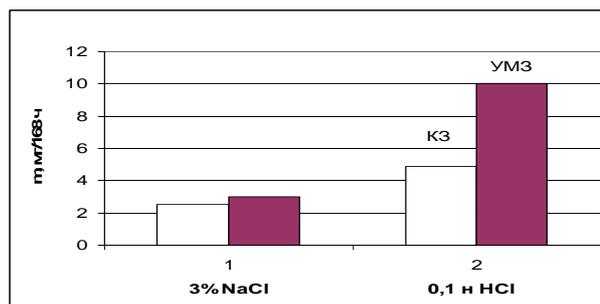


Рис. 7. Скорости коррозии магниевого сплава УМЗ и КЗ структуры в 3% NaCl и 0,1н HCl

Из рис. 7 видно, что скорости коррозии, как и токи коррозии для магниевого сплава в УМЗ состоянии выше по значениям при выдержке и в 3% NaCl и в 0,1н HCl.

Таким образом, двумя методами доказано, что магниевый сплав в УМЗ состоянии, обладающий меньшими величинами зерна и большей протяженностью границ зерен, более коррозионно активен по сравнению с магниевым сплавом исходной КЗ структуры.

1.4. Исследование коррозионного поведения УМЗ алюминиевых сплавов, полученных методом РКУП

В последнее время используются материалы из алюминиевых сплавов, обладающие повышенными прочностными характеристиками (до 800 МПа) и высокой коррозионной стойкостью.

Коррозионные испытания алюминиевых сплавов в КЗ и УМЗ состоянии проводились в 3% NaCl (1), 3% NaCl + 10 мл/л HCl ($\rho=1,18$ г/см³) (2), 3% NaCl + 0,1% H₂O₂ (3).

Кривые изменения потенциала в электролите 1 во времени для сплава 5083 представлены на рис. 8, в активирующих электролитах 1 и 2 материал в УМЗ состоянии (рис. 9, 10) характеризуются более отрицательными значениями потенциала, чем в КЗ состоянии.

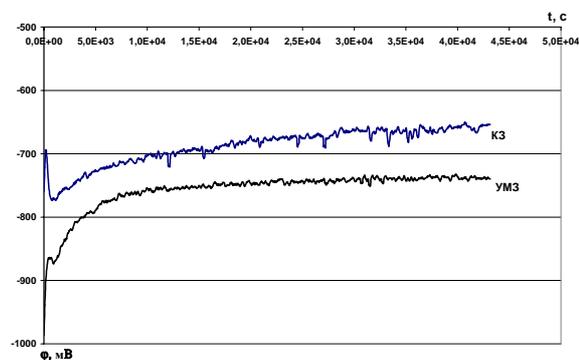


Рис. 8. Динамика изменения потенциалов без тока алюминиевого сплава 5083 в КЗ и УМЗ состояниях в активирующем электролите № 1

При введении добавки 0,1% перекиси водорода (окислителя) (рис. 11), наблюдается обратная зависимость: потенциалы для сплава в УМЗ состоянии имеют более положительные значения, что очевидно обусловлено окислительными свойствами добавки.

Для других сплавов 1420, 1421 наблюдается аналогичная картина (рис. 11), так для сплава 1421 окислительное действие перекиси водорода для УМЗ состояния проявляется в большей степени, так как потенциал сдвигается в область более положительных значений на величину порядка 0,25 В, что, очевидно, обусловлено образованием двойных соединений $Al_2O_3 \cdot Sc_2O_3$, которые экранируют поверхность сплава.

На рис. 9–11 представлены гистограммы значений стационарных потенциалов алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083 в КЗ и УМЗ состоянии после 12-часовой выдержки в электролитах 1, 2, 3. Как видно из рис. 9, в активирующих электролитах все сплавы в УМЗ состоянии имеют более отрицательные значения электродного потенциала, чем сплавы в КЗ состоянии.

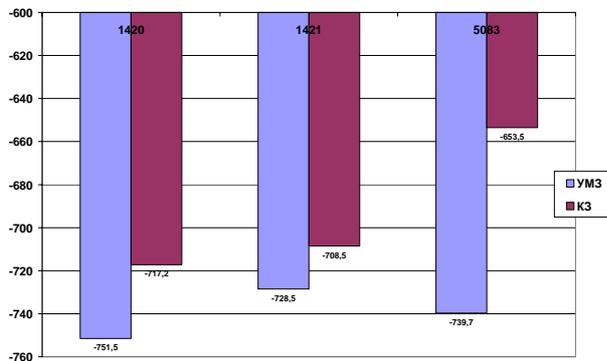


Рис. 9. Значения стационарных потенциалов алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083 в КЗ и УМЗ состояниях в активирующем электролите на основе 3% NaCl

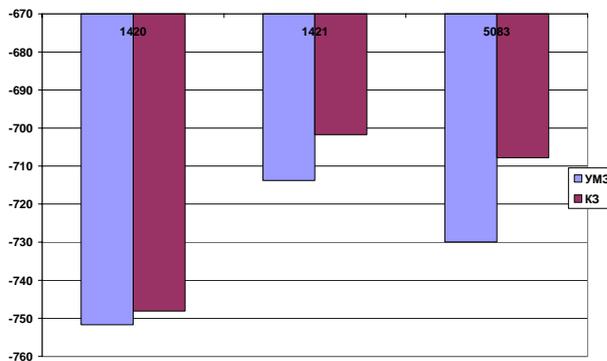


Рис. 10. Значения стационарных потенциалов алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083 в КЗ и УМЗ состояниях в активирующем электролите на основе 3% NaCl + 10 мл/л HCl

При введении окислителя перекиси водорода (рис. 11) наблюдается обратная картина вследствие пассивации УМЗ структуры: электродные потенциалы сплавов в УМЗ состоянии имеют более положительные значения, чем для сплавов в КЗ состоянии.

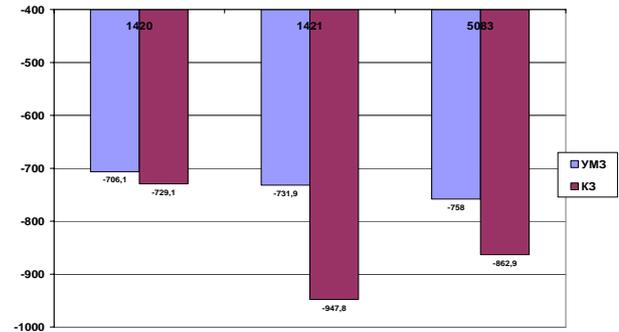


Рис. 11. Значения стационарных потенциалов алюминиевых сплавов 1420, 1421, 5083 в КЗ и УМЗ состояниях в пассивирующем электролите 3 % NaCl + 0,1% H_2O_2

Таблица 6

Кислота	Стационарный потенциал титана BT1-0 с разными структурами, В	
	Крупнозерн.	УМЗ
1M H_2SO_4	+ 0,237	+ 0,256
3M H_2SO_4	- 0,235	- 0,223
5M H_2SO_4	- 0,352	- 0,345
1M HCl	+0,193	+0,210
3M HCl	- 0,254	- 0,242
5M HCl	- 0,362	- 0,358

Таким образом, в активирующих электролитах сплавы в УМЗ состоянии более коррозионно активны так как для них характерна большая протяженность границ зерен и увеличенное количество дефектов структуры по сравнению со сплавом в КЗ состоянии.

Сплав с ультрамелкодисперсной структурой при наличии окислителя покрывается пассивирующей пленкой, которая образуется на дефектах структуры и в большей степени защищает материал от коррозии.

Исследовано влияние структуры на скорость коррозии, которая определялась гравиметрически ($г/м^2 \cdot ч$) и электрохимически ($А/см^2$).

В табл. 5 приведены данные гравиметрических и электрохимических измерений скоростей коррозии для алюминиевого сплава 5083 в КЗ и УМЗ состояниях.

Как видно из таблицы, сплав в УМЗ состоянии корродирует с большей скоростью в

Таблица 5

Электролит	5083 КЗ		5083 УМЗ	
	K, г/м ² ч	I, А/см ²	K, г/м ² ч	I, А/см ²
3% NaCl	$1,823 \cdot 10^{-3}$	$4,9814 \cdot 10^{-6}$	$4,40 \cdot 10^{-3}$	$1,2038 \cdot 10^{-5}$
3%NaCl+HCl	$5,5562 \cdot 10^{-1}$	$1,5185 \cdot 10^{-3}$	$7,23456 \cdot 10^{-1}$	$1,97721 \cdot 10^{-3}$
3%NaCl+H ₂ O ₂	$2,430 \cdot 10^{-3}$	$6,6419 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$5,3965 \cdot 10^{-6}$

электролитах 1 и 2 (в 2,4 и 1,3 раза соответственно), в электролите 3 наблюдается уменьшение скорости коррозии, как и предполагалось ранее.

Аналогичная картина влияния структуры на скорости и токи коррозии получена для других алюминиевых сплавов.

Таким образом, сравнительный анализ потенциалов без тока, скоростей коррозии и токов коррозии для алюминиевых сплавов в КЗ и УМЗ состояниях показал, что в активирующих электролитах все алюминиевые сплавы более коррозионно активны в УМЗ состоянии по сравнению с КЗ состоянием, вследствие малых величин размеров зерна (300–400 нм), большой протяженности границ зерен, значительно больших количеств дефектов структуры (10^{12} – 10^{14}).

1.5. Исследование коррозионного поведения УМЗ титана BT1-0

Активными коррозионными средами для титана являются растворы минеральных кислот (соляная, серная кислоты) [11].

Определялись стационарные потенциалы титана с КЗ и УМЗ структурой в HCl и H₂SO₄, где концентрация варьировалась от 1 до 5 моль/л. В табл. 6 приведены значения стационарных потенциалов.

Анализируя данные табл. 6, можно выявить следующие особенности коррозионного поведения титана с крупнозернистой структурой: с повышением концентрации кислоты как соляной, так и серной, потенциалы без тока сдвигаются в область отрицательных значений. Аналогичные результаты были получены в растворах минеральных кислот для титана с УМЗ структурой. Сравнение значений потенциалов без тока в растворах кислот разной концентрации показывает, что потенциалы без тока для титана с УМЗ структурой характеризуются несколько более положительными значениями и отличаются от потенциалов без тока для крупнозернистого титана на $0,010 \div 0,015$ В. Влияние деформации на установление потенциала, вследствие формирования одних и тех же химических со-

единений на поверхности, практически не обнаружено.

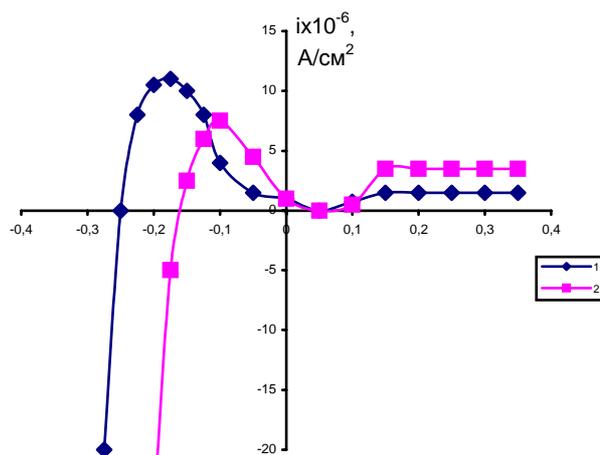


Рис. 12. Поляризационные потенциостатические кривые титана BT1-0 в 5М HCl в зависимости от структуры: 1 – крупнозернистая; 2 – УМЗ

Таблица 7

Кислота	Плотность токов коррозии титана BT1-0 с разными структурами, $i \times 10^{-6}$ А/см ²	
	КЗ	УМЗ
1М H ₂ SO ₄	81	73
3М H ₂ SO ₄	131	127
5М H ₂ SO ₄	157	150
1М HCl	64	61
3М HCl	123	117
5М HCl	169	162

Таблица 8

Электролит	Скорости коррозии титана BT1-0 с крупнозернистой и УМЗ структурой, мм/год	
	КЗ	УМЗ
1М H ₂ SO ₄	1,49	1,12
3М H ₂ SO ₄	2,87	1,52
5М H ₂ SO ₄	3,66	2,11
1М HCl	1,23	0,82
3М HCl	2,68	1,75
5М HCl	3,89	2,67

Для того чтобы выявить влияние деформации титана (рис. 12), снимались поляризаци-

онные потенциостатические кривые для титана с крупнозернистой и УМЗ структурой в соляной кислоте.

Как видно из рис. 12, для УМЗ структуры наблюдаются закономерные снижения плотности токов и сдвиг потенциалов начала анодной поляризации и максимума значения в активной области в область более положительных значений. Однако пассивация титана, как с крупнозернистой, так и с УМЗ структурой происходит при практически тех же потенциалах и токи полной пассивации крупнозернистой и УМЗ структуры практически соизмеримы.

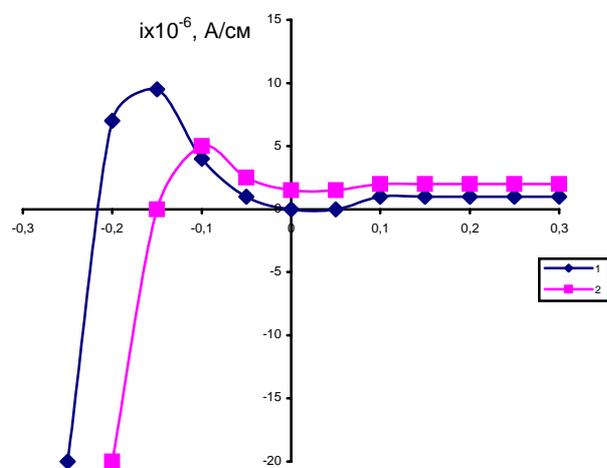
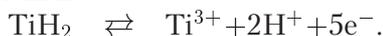


Рис. 13. Поларизационные потенциостатические кривые титана ВТ1-0 в 3М H_2SO_4 в зависимости от структуры: 1 – крупнозернистая; 2 – УМЗ

Значения токов полной пассивации и потенциала полной пассивации не зависят от концентрации серной кислоты. На рис. 13 показано влияние структуры на анодную поляризацию в 3М H_2SO_4 .

При анодном смещении потенциала от значения $\varphi = 0,0$ В идет активное растворение титана и разрушение поверхностной гидридной пленки



При этих потенциалах растворение титана термодинамически возможно в виде Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , причем Ti^{2+} сразу же окисляется до Ti^{3+} .

Как и в случае с соляной кислотой, анодная поляризация титана с УМЗ структурой по сравнению с титаном с крупнозернистой структурой начинается при более отрицательных значениях анодных потенциалов и значения токов активного анодного растворения ниже для титана с УМЗ структурой.

Электрохимическим методом определялись токи коррозии. В табл. 7 приведены зна-

чения плотности токов коррозии в минеральных кислотах различной концентрации для титана в КЗ и УМЗ состояниях.

Как видно из табл. 7, УМЗ структура характеризуется более низкими плотностями токов коррозии на $3-7 \cdot 10^{-6}$ А/см² по сравнению с исходной структурой.

Гравиметрическим методом определялись скорости коррозии по изменению массы образцов (мм/год), в табл. 8 приведены значения скорости коррозии для титана в КЗ и УМЗ состояниях.

По данным табл. 8 видно, что скорости коррозии титана ВТ1-0 с УМЗ структурой ниже, чем скорости коррозии для титана с крупнозернистой структурой во всех исследованных электролитах.

Исследования, проведенные гравиметрическим методом, подтверждают данные, полученные электрохимическим методом, где скорость коррозии титана ВТ1-0 с УМЗ структурой также несколько ниже, чем титана с крупнозернистой структурой.

Таким образом, в растворах минеральных кислот титан как с крупнозернистой, так и УМЗ структурой анодно поляризуется в активной области. При потенциалах порядка 0,10–0,05 В сплав пассивируется и токи полной пассивации достигают значений от 1 до $1,25 \cdot 10^{-6}$ А/см². С повышением концентрации как серной, так и соляной кислот наблюдается закономерный сдвиг потенциалов начала растворения и максимума активного растворения в область более отрицательных значений. С повышением концентрации серной и соляной кислоты закономерно повышаются и значения плотностей токов в области активного анодного растворения. В совокупности можно заключить, что титан с УМЗ структурой менее коррозионно активен по сравнению с титаном с крупнозернистой структурой вследствие наличия более плотной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании совокупности проведенных исследований влияния деформаций, полученных при РКУП на коррозионные свойства УМЗ материалов: никеля, алюминиевых и магниевых сплавов, меди, полученной по различным маршрутам можно сделать следующие выводы: коррозионная стойкость исследуемых материалов в активных средах значительно ниже, чем для тех же материалов с крупнозернистой структурой. Повышение

коррозионной активности УМЗ материалов по сравнению с КЗ материалами в активирующих электролитах обусловлено особенностями структуры, большей протяженностью границ зерен, высокой концентрацией зернограницных дефектов. Исходя из вышеизложенного, для эффективного использования УМЗ материалов в активных средах необходимо повышение коррозионной стойкости путем химического или электрохимического полирования и оксидирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Валиев, Р. З.** Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией / Р. З. Валиев, И. В. Александров. М. : Логос, 2000. 272 с.
2. **Исламгалиев, Р. К.** / Р. К. Исламгалиев, Р. З. Валиев // Физика металлов и металловедение. 1999. Вып. 87. Т. 3. С. 46–52.
3. **Акимов, Г. В.** Основы учения о коррозии и защите металлов / Г. В. Акимов. М. : Металлургиздат, 1946. 463 с.
4. **Dalla Torre, F.** Microstructures and properties of copper processed by equal channel angular extrusion for 1–16 passes / F. Dalla Torre, R. Lapovok, J. Sandlin, P. F. Thomson, C. H. Davies, E. V. Pereloma // Acta mater. 2004. V. 52. P. 4819–4832.
5. **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.
6. **Давыдов, А. Д.** / А. Д. Давыдов, А. М. Тимонов, А. Н. Камкин, В. В. Сысоева, Е. А. Беркман // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 1. С. 110–114.
7. **Амирханова, Н. А.** Повышение коррозионной стойкости меди М1 с ультрамелкозернистой и крупнозернистой структурой / Н. А. Амирханова, И. В. Александров, Ю. Б. Кутнякова, А. Г. Баянов // Вестник УГАТУ. 2002. Т. 2, № 4.
8. **Амирханова, Н. А.** Исследование влияния маршрутов РКУ прессования на высокоскоростное анодное растворение меди М1 / Н. А. Амирханова, И. В. Александров, Ю. Б. Кутнякова // Современная электротехнология в машиностроении : тр. междунар. конф. Тула, 2003. С. 10–12.
9. **Томашов, Н. Д.** Пассивность и повышение коррозионной стойкости металлических систем / Н. Д. Томашов // Коррозия металлов и сплавов. М. : Металлургиздат, 1963. С. 5–43.
10. **Johansen, N. A.** Corrosion resistance of UFG copper / N. A. Johansen, G. B. Adams, P. Van Rysselberghe // J. Electrochem. Soc. 15-957. V. 104. P. 339–346.
11. **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 // J. Scripta Mater. 2003.