

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС»

На правах рукописи

Волкова Ольга Владимировна

Модельные представления локальной коррозии и защита несущих
конструкций навесных фасадных систем из алюминиевых сплавов в средах,
содержащих хлориды

Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и
защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор А.В. Дуб

Москва – 2018

Оглавление

Введение.....	4
Часть I. КРИТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ.....	15
Глава I. Коррозионная стойкость и локальные виды коррозии алюминиевых сплавов в водных средах.....	15
1.1 Краткая характеристика коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в атмосферных условиях и в средах с различным значением рН.....	15
1.2. Питтинговая коррозия алюминия и сплавов на его основе.....	17
1.3. Межкристаллитная коррозия алюминиевых сплавов.....	25
1.4. Расслаивающая коррозия алюминиевых сплавов.....	27
1.5. Контактная коррозия алюминиевых сплавов.....	30
Глава 2. Краткое описание способов плазменно–электролитической обработки (ПЭО) алюминиевых сплавов.	32
2.1. Общие представление о методе ПЭО.....	32
2.2. Модельные представления протекания процессов ПЭО, разработанные сотрудниками кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ «МИСиС».....	34
Заключение по литературному обзору.....	38
1. Об отсутствии данных по коррозии навесных фасадных систем с утеплителями в средах, содержащих хлор – ионы.....	38
2. Новая модель зарождения, протекания и репассивации питтинговой коррозии алюминиевых сплавов.....	39
Часть 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	42
Глава 3. Составы материалов и их характеристика.....	42
3.1. Состав сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1.....	42
3.2. Технологии получения профилей из алюминиевых сплавов фасадных систем.....	43
3.3. Обоснование и изготовление экспериментальных сплавов типа AlCaFe, AlCa, AlFe.....	45
3.4. Подготовка образцов для электрохимических и коррозионных испытаний.....	47
3.5. Краткая характеристика горячих цинковых покрытий.....	48
3.6. Методика приготовления шлифов.....	52
Глава 4. Методика проведения экспериментов.....	54
4.1. Методики электрохимических и коррозионных исследований образцов из алюминиевых сплавов в 3 % водном растворе NaCl.....	54
4.2. Методика оценки адгезии покрытия, полученного методом ПЭО на сплаве АД31Т1, к металлической основе.....	58
4.3. Методика проведения коррозионных испытаний оцинкованной стали в контакте с утеплителями.....	58
4.4. Методика оценки максимальной прямолинейной глубины питтингов.....	61
4.5. Методика определения элементов в питтингах.....	62
4.6. Лабораторная емкостная установка для проведения процессов ПЭО и использованные электрические режимы.....	62

4.7. Методики определения толщины оксидных покрытий и их фазового состава.....	64
4.8. Методика измерения пробивного напряжения воздуха в сквозных порах покрытий.....	65
4.9. Использованный метод получения декоративных покрытий с заданным цветом.....	66
Часть 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	67
Глава 5. Влияние строения и состава сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 на их коррозионные и электрохимические характеристики в среде, содержащей хлор – ионы.....	67
5.1. Электрохимические и коррозионные испытания алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 при постоянном их погружении в 3% водный раствор NaCl.....	67
5.2. Коррозионные испытания алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 при переменном погружении в 3 % водный раствор NaCl.....	73
Глава 6. Специальные эксперименты, показавшие функционирование катодов – интерметаллидов и различную агрессивность утеплителей.....	83
6.1. Электрохимические испытания алюминиевых сплавов Al6Ca, Al6CaFe, АК12М2, Al1Fe в 3 % водном растворе NaCl.....	83
6.2. Коррозионные исследования образцов из низкоуглеродистой стали (08ПС) с горячим цинковым покрытием во влажных утеплителях.....	89
Глава. 7. Коррозионная стойкость алюминиевых сплавов в контакте с каменноватным утеплителем, у которого связующим является фенолформальдегид.....	97
7.1. Исследование видов коррозионных поражений после десятилетнего функционирования несущих конструкций навесных фасадных систем из сплавов: 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 с каменноватным утеплителем со связующим на основе фенолформальдегидной смолы в зданиях, расположенных приблизительно в 300 м от Японского моря.....	97
7.2. Коррозионная стойкость сплавов АД31Т1, 6060Т5 в контакте с каменноватным утеплителем, у которого связующим является фенолформальдегид (лабораторные исследования).....	103
Глава 8. Диэлектрические антикоррозионные покрытия на сплаве АД31Т1, получаемые после его плазменно – электролитической обработки (ПЭО)...	105
8.1. Технологические режимы и скорости получения аморфного покрытия на основе SiO ₂ способом ПЭО.....	105
8.2. Основные свойства покрытия, полученного на сплаве АД31Т1 способом ПЭО.....	109
ВЫВОДЫ.....	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	114

Введение

В последние годы в ряде городов России широкое распространение получают энергосберегающие системы наружного утепления зданий. Подобный способ утепления уже около четверти века используется строительными фирмами Германии, Австрии, Финляндии, Югославии. Он предусматривает использование несущих металлических конструкций навесных фасадных систем (НФС) – вертикальных и горизонтальных направляющих профилей, кронштейнов, выполненных из гнутых и прессованных профилей, крепежных элементов и анкеров. Несущие металлические элементы (кронштейны) крепятся к стене утепляемого здания и с помощью горизонтальных и вертикальных профилей на них навешиваются фасадные плиты или листовые декоративные изделия. Обязательным условием при монтаже НФС является создание воздушного зазора между фасадными плитами и плитным утеплителем, примыкающим вплотную к стене. Подобного рода конструкция получила название вентилируемого фасада.

Вентилируемый фасад, устраиваемый как на возводимых, так и на реконструируемых жилых, общественных и административных зданиях, является весьма ответственной инженерной конструкцией, опыт долговременного применения которой в строительстве, особенно отечественном, практически отсутствует. Информация, содержащаяся в зарубежных, по преимуществу, фирменных изданиях, носит, как правило, рекламный характер. Детали конструктивных решений, определяющих коррозионную устойчивость вентилируемого фасада, а, следовательно, и его долговечность в этих материалах не сообщаются. Тем более в открытой, доступной печати отсутствуют сведения о коррозии элементов конструкции фасадов, эксплуатируемых в различных атмосферных условиях, и выявленных видах коррозионных поражений при обследовании длительно эксплуатируемых фасадов.

Отсутствует ясность и в отношении проектного срока службы фасада, определяющего долговечность элементов и выбор способов антикоррозионной защиты. По имеющимся сведениям, в зарубежной практике срок службы вентилируемых фасадов установлен в 30 лет. В России в журнале [1, 2] предлагаемый срок службы фасадов варьируется от 25 до 50 лет. Это определяется, в частности, тем, что на настоящем уровне опыта эксплуатации фасады обладают неопределенной фактической долговечностью.

Вентилируемый фасад на многоэтажном здании (свыше 3 этажей) – это практически неремонтопригодная и недоступная для осмотра и возобновления антикоррозионных, защитных мероприятий конструкция, к обеспечению проектной долговечности которой предъявляются особенно высокие требования. Безремонтный период для фасадов ориентировочно может быть принят равным их сроку службы.

Долговечность и нормальное функционирование НФС обеспечивается соблюдением, в частности следующих требований [3]:

- все применяемые элементы конструкции должны сопровождаться документами о составе и свойствах металлического материала, а при наличии защитного покрытия - составе, свойствах и способах его нанесения;
- выбор конкретного материала осуществляется на основании результатов коррозионных испытаний, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации;
- следует исключить прямой контакт разнородных металлических материалов для всех металлоконструкций.

В связи с тем, что в фасадных системах используются тонкостенные детали, то к возможности их коррозионных повреждений следует относиться очень внимательно. Локальные коррозионные поражения могут значительно снизить их несущую способность и, как следствие, эксплуатационную безопасность. Следует учитывать локальную коррозию несущих конструкций

НФС, особенно в атмосферах, содержащих хлориды, в частности при функционировании зданий, расположенных в прибрежных морских зонах.

В несущих конструкциях НФС применяются следующие материалы: коррозионностойкие стали; углеродистые стали с цинковыми покрытиями, алюминиевые сплавы. Наибольшее применение находят углеродистые стали с горячим цинковым покрытием вследствие их более низкой стоимости [5–13]. Однако вследствие значительно большей массы стальных конструкций все большее применение находят несущие конструкции из алюминиевых сплавов: АД31Т1, 6063Т6, 6060Т5.

В паре с железом (сталью) цинк образует гальванический элемент, в котором он является растворимым электродом - анодом, то есть цинк должен эффективно защищать железо от коррозии [5–17]. Вместе с тем с появлением на его поверхности относительно плотного вторичного продукта коррозии эффективность его защиты от коррозии стали может значительно уменьшиться. Кроме того, в горячем цинковом покрытии присутствуют интерметаллиды, которые могут привести к его локальной (язвенной) коррозии вплоть до стальной основы. Не исключена в этом случае и коррозия стали.

На практике встречается большое количество случаев, когда, несмотря на наличие цинкового покрытия, в местах его нарушения протекала интенсивная коррозия сталей. Кроме того, в контакте с утеплителем, в котором конденсируется влага, может протекать интенсивная коррозия цинка, а впоследствии стали вследствие образования агрессивного электролита.

Скорость общей коррозии алюминиевых сплавов, находящихся в пассивном состоянии, стремится к нулю [14–17], но в присутствии в атмосфере коррозионно-активных веществ (в частности, хлоридов [14–27]) и контакта их с утеплителем они склонны к локальным видам коррозии, и, как следствие, к их разрушению, а также возможности выпадения заклепок и болтов из коррозионностойкой стали, применяющихся в качестве крепежа

несущих конструкций, при развитии межкристаллитной коррозии алюминиевых сплавов, находящихся в контакте с ними.

Различные виды и скорости коррозии могут иметь горячеоцинкованные стальные и алюминиевые изделия в контакте с утеплителями, имеющими разные связующие: на основе фенолформальдегидной смолы и растительных компонентов.

Наибольшее применение в навесных фасадных системах находит каменноватный утеплитель с фенолформальдегидным связующим, а наименьшее – стекляноватный утеплитель с растительным связующим. Отсутствие знаний по влиянию различных утеплителей и контактов несущих конструкций НФС с нержавеющей сталью в средах, содержащих хлор – ионы, на реализацию и интенсивность протекания различных видов локальной коррозии (питтинговой, межкристаллитной, расслаивающей) этих алюминиевых сплавов не позволяет гарантировать надежное и долгосрочное функционирование НФС на зданиях, расположенных вблизи морского побережья. Так как родоначальником практически всех видов локальной коррозии [18–22, 24, 25] является питтинговая, то необходимо и знание механизма ее протекания и основной причины репассивации. Последнее даст возможность выбирать наиболее коррозионностойкие алюминиевые сплавы.

В настоящее время приоритетным для строительной отрасли является направление строительства зданий с применением навесных фасадных систем в прибрежных зонах в городах Санкт-Петербург, Сочи, побережье Крыма и в зоне Арктики, поэтому изучение влияния хлоридсодержащих сред на коррозионную стойкость конструкционных материалов, применяемых в несущих конструкциях, особенно актуально.

Цели и задачи работы.

В связи с вышеизложенным основной целью данной работы являлось выявить условия, при которых несущие конструкции фасадных систем из алюминиевых сплавов 6063Т6, 6060Т5, АД31Т1, находящихся на зданиях, расположенных вблизи морского побережья, будут иметь достаточно высокую стойкость против локальных видов коррозии, что позволило бы их рекомендовать для надежного и длительного (возможно, до 50 лет и более) функционирования и создать модельные представления о протекании питтинговой коррозии алюминиевых сплавов, включающие основную причину репассивации питтингов.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1) исследовали коррозионную стойкость алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 как при постоянном, так и переменном погружении в 3 % водный раствор NaCl;

2) проводили электрохимические испытания алюминиевых сплавов при их нахождении в 3 % водном растворе NaCl;

3) разрабатывали модельные представления о протекании питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и основной причины репассивации питтингов;

4) исследовали коррозию образцов, вырезанных из несущих конструкций фасадных систем, изготовленных из низкоуглеродистых сталей с горячим цинковым покрытием, в контакте с различными утеплителями и связующими при их нахождении в климатической камере с заданным в ней режимом, моделирующим температуру точки росы, при циклических испытаниях в течение 30, 60, 90, 120 суток;

5) выявляли наименее агрессивный утеплитель и связующее из следующих: каменноватный со связующим на основе фенолформальдегидной смолы; стекляноватный со связующего аналогичного типа; стекляноватный с растительным связующим;

б) исследовали влияние контакта с различными утеплителями и связующими на интенсивность локальной коррозии образцов, вырезанных из несущих конструкций фасадных систем, изготовленных из алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 в климатической камере с заданным в ней режимом, моделирующим температуру «точки росы», при циклических испытаниях в течение 60 суток;

7) исследовали виды коррозионных поражений после десятилетнего функционирования несущих конструкций навесных фасадных систем из сплавов: 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1, на зданиях, расположенных в зоне береговой линии - 300 м от моря (г. Владивосток);

8) устанавливали причины различных локальных поражений алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6, зависимости интенсивности их протекания от состава и термообработки этих металлических материалов;

9) определяли оптимальную толщину покрытия, полученного плазменно – электролитической обработкой сплава АД31Т1, который можно получать в добавлении лома, содержащего повышенную концентрацию железа (технология получения этого сплава разработана в России) для значительного увеличения его коррозионной стойкости, в том числе в контакте со сталью;

Кроме того, устанавливали перспективность применения метода плазменно–электролитической обработки для последующего окрашивания изделий и конструкций из алюминиевого сплава (панелей, рам и т.д.).

Научная новизна работы.

1. Модельные представления о протекании питтинговой коррозии алюминиевых сплавов в средах, содержащих хлор – ионы, согласно которым: первоначально происходит развитие одновременно достаточно большого числа точечных поражений. При этом питтинги реализуются вокруг катодных включений и, объединяясь, образуют видимые локальные коррозионные поражения, которые исследователи часто принимают за единственный питтинг. Чем больше локальных катодов находится внутри

«единичного» питтинга–язвы или вблизи локального анода, тем больше глубина поражения сплава в этом месте. При этом происходит шунтирование тех точечных поражений, которые расположены на большем расстоянии от локальных катодов, так как в интенсивно функционирующих питтингах уменьшается сопротивление протеканию тока в электролите, находящемся в их каналах. Следовательно, основной причиной: уменьшения количества питтингов–язв является их развитие только на анодах, расположенных вблизи микрокатодов или включающих их; увеличение размеров питтингов, в том числе глубины их каналов, при уменьшении их количества, но не при уменьшении количества локальных катодных участков или участков локализации микрокатодов. Последнее является общей закономерностью протекания питтинговой коррозии; глубина питтингов возрастает при уменьшении их числа.

Вместе с тем существует большая вероятность репассивации интенсивно развивающихся питтингов вследствие: 1) увеличения рН у локальных катодов, расположенных на некотором расстоянии от питтингов, что приводит к их растворению; 2) уменьшение рН в питтингах – язвах, что приводит к высокой вероятности растворения большинства соединений – микрокатодов, расположенных в них. Последний механизм репассивации питтингов – язв наиболее вероятен. Гальванические элементы или перестают существовать, или значительно уменьшается коррозионный ток в питтингах, вследствие увеличения расстояния между ним и локальными катодами. Это приводит к репассивации питтингов или к уменьшению скорости их развития.

2. Показано, что только по определению базисов питтингостойкости и отношения количеств электричества, расходуемого при развёртке потенциала в анодном и обратном направлении, при электрохимических исследованиях и практически отсутствию следов коррозии при постоянной выдержки образцов из алюминиевых сплавов в средах, содержащих хлор–ионы, в частности, в водном растворе 3 % NaCl, нельзя утверждать, что в морской атмосфере не будет протекать питтинговая коррозия деталей и конструкций

из алюминиевых сплавов. Необходимо проводить коррозионные испытания, в большей степени имитирующие реальные условия эксплуатации конструкций.

Практическая значимость работы.

1. Рекомендовано: а) использовать вместо широко применяемого в навесных фасадных системах с несущими конструкциями, изготовленными из алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6, каменноватного утеплителя с фенолформальдегидным связующим, стекляноватный утеплитель с растительным связующим; б) для долговременной (не менее 50 лет) надежной эксплуатации несущих конструкций, изготовленных из российского более дешевого сплава АД31Т1, чем - из сплавов 6060Т5, 6063Т6, проводить его предварительную плазменно–электролитическую обработку в водном растворе, содержащем 400 г/л технического жидкого стекла, и использовать в качестве утеплителя стекляноватный с растительным связующим. При этом практически не будет протекать и коррозия этого сплава и в контакте с нержавеющей сталью.

2. Показано, что предварительная плазменно–электролитическая обработка алюминиевого сплава явится эффективным методом и для последующего окрашивания изделий и конструкций из него.

Результаты данной работы были использованы при выполнении хоздоговорных работ: «Определение долговечности несущих конструкций навесных фасадных систем, расположенных в застроенной части городов в различных климатических зонах, в зависимости от агрессивности внешней среды и интенсивности функционирования промышленных предприятий, автомагистралей, высотности зданий» (договор №026/16-503 от 31.05.2016г.); «Сравнительная оценка коррозионной стойкости оцинкованных сталей в контакте с различными видами утеплителей» (договор № 057/16-503 от 01.11.2016 г.).

Методология и методы исследования.

Для выявления вероятности питтинговой коррозии сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 в морской атмосфере проводили коррозионные и электрохимические исследования не только при постоянной их выдержки в 3% водном растворе NaCl, но и коррозионные испытания при переменном погружении их в этот электролит с промежуточной выдержкой на воздухе. Оценивали агрессивность связующих, используемых в НФС, при исследовании коррозии образцов, вырезанных из несущих конструкций, изготовленных из низкоуглеродистой стали 08пс с горячим цинковым покрытием в камере влажности по режиму, имитирующему температуру точки росы. Для реальной оценки видов и степени коррозионного поражения несущих конструкций из алюминиевых сплавов исследовали образцы, вырезанные из деталей после десятилетней эксплуатации в НФС на зданиях, расположенных в зоне береговой линии (г. Владивосток; приблизительно 300 м от Японского моря). Кроме того, на образцы из российского сплава АД31Т1 методом плазменно–электролитической обработки наносили диэлектролитическое покрытие на основе диоксида кремния, чтобы показать целесообразность применения этого метода для надежной защиты несущих конструкций навесных фасадных систем, изготовленных из этого сплава от всех видов коррозии, и его эффективности для последующего окрашивания изделий из алюминиевых сплавов. Кроме коррозионных и электрохимических исследований проводили рентгенофазовые, металлографические и микроспектральные анализы, устанавливали напряжения пробоя покрытий и их адгезию к металлической основе при помощи Scratch–test.

Положения, выносимые на защиту.

1. Модельные представления о протекании питтинговой коррозии малолегированных алюминиевых сплавов в средах, содержащих хлор–ионы.
2. Необходимость проведения коррозионных испытаний в условиях, в большей степени имитирующих реальные условия эксплуатации

алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 в морской атмосфере, в частности, при их переменном погружении в 3 % водный раствор NaCl, чем при проведении этих и электрохимических исследований при постоянном их нахождении в этом электролите. Последнее позволит установить корректный вывод о возможности реализации питтинговой коррозии этих алюминиевых сплавов в реальных условиях эксплуатации.

3. Наиболее опасные виды коррозии несущих конструкций из сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 могут протекать в зонах контакта с утеплителями (расслаивающая коррозия), на участках их контакта с крепежом из нержавеющей стали (межкристаллитная коррозия).

4. Для долговременной (не менее 50 лет) надежной эксплуатации несущих конструкций НФС, изготовленных из российского сплава АД31Т1, который можно получать, используя алюминиевый лом с повышенным содержанием железа, следует проводить его предварительную ПЭО и использовать стекловатный утеплитель с растительным связующим.

5. Для высокой производительности и низких затратах электроэнергии получения антикоррозионных диэлектрических покрытий, обладающих высокой адгезией к металлической основе, плазменно- электролитическую обработку алюминиевого сплава следует проводить при высокой концентрации технического жидкого стекла (до 300 г/л) в водном растворе. Процессы, проводимые в таком электролите, экологически чистые.

Личный вклад автора.

Выполнил анализ литературных данных по теме исследования, разработал модельные представления о протекании питтинговой коррозии алюминиевых сплавов, провел основную часть коррозионных и электрохимических исследований, а также исследований локальных видов коррозии несущих конструкций из сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 после десятилетней эксплуатации в навесных фасадных системах, в которых был использован каменноватный утеплитель со связующим из формальдегидной смолы. Данные навесные фасадные системы функционировали на зданиях, расположенных в зоне береговой линии - приблизительно 300 м от

Японского моря. Он получил антикоррозионные диэлектрические покрытия на сплаве АД31Т1 методом ПЭО, участвовал в написании научных статей и тезисов, сделал практические и научные выводы.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных результатов определяется использованием комплекса современного оборудования, коррозионных и электрохимических методов исследования, метрологическим обеспечением измерительных приборов, воспроизводимостью результатов и их сопоставимостью с данными других исследований в области исследования условий реализации и кинетики протекания локальных видов коррозии алюминиевых сплавов: питтинговой, межкристаллитной и расслаивающей.

По теме диссертации опубликовано 8 работ в научных журналах и сборниках трудов Международных и Российских конференций, в том числе 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и в изданиях, индексируемых в базе данных Scopus.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих конференциях: Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях. Научно-техническая конференция ФГУП «ВИАМ», Геленджик, 14-15 июля 2016 г.; 2-ой – 5-ый Фасадный конгресс Facades of Russia, Москва, 2015-2018 гг; Научно-техническая конференция «Фасадные системы. Теплоизоляция. Пути решения проблем безопасности, долговечности и энергосбережения на стадиях проектирования, монтажа и эксплуатации» г. Екатеринбург, 10 марта 2016 г.; «Интеллектуальный потенциал XXI века 2016», Научный взгляд в будущее, Одесса, 15-22 ноября 2016; «Защита от коррозии». Всероссийская конференция, РХТУ, Москва, 2018 г.

Часть I Критический анализ литературных данных

Глава 1 Коррозионная стойкость и локальные виды коррозии алюминиевых сплавов в водных средах

1 Краткая характеристика коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в атмосферных условиях и в средах с различным значением pH

В условиях эксплуатации материалы конструкционного назначения подвергаются агрессивному воздействию атмосферных факторов. Образующаяся в результате выпадения росы или атмосферных осадков пленка влаги на поверхности металлического материала инициирует протекание электрохимических реакций, результатом которых может стать зарождение очагов коррозионного разрушения.

Несмотря на многообразие форм проявления коррозионных процессов на металлических материалах, существует классификация, позволяющая более или менее четко относить каждое из наблюдаемых на практике коррозионных поражений к определенному классу. В один класс выделена общая коррозия, которую также называют сплошной коррозией [14, 17, 26], данный тип коррозии развивается в виде язвочек очень малого диаметра, порядка одного микрометра. В результате этого вида коррозии происходит более или менее одинаковое уменьшение толщины по всей поверхности алюминиевого изделия. Для алюминия этот тип коррозии характерен для сильнокислотных и щелочных условий. По этой причине область практического применения алюминиевых сплавов, в том числе и с анодными покрытиями на их поверхности, охватывает только растворы, pH которых больше 3, но не более 9. Установлено [28, 29], что водный оксид алюминия из растворов алюминиевых солей начинает осаждаться при $\text{pH} = 3 - 9$, а его максимальное осаждение – при $\text{pH} = 5 - 7$.

Различные алюминиевые сплавы имеют различную стойкость к общей коррозии в атмосферных условиях. Например, самые распространенные в строительстве алюминиевые сплавы, такие как 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1, которые содержат не более 0,10 % меди, обладают достаточно высокой

стойкостью к общей коррозии и в ряде условий их эксплуатации применяются без какого-либо защитного покрытия. Однако алюминиевые сплавы, содержащие более чем 0,5% меди, обычно имеют значительно более низкое сопротивление общей коррозии. Поэтому такие сплавы не должны применяться без защитных покрытий в среде с высоким содержанием хлоридов, например, вблизи дорог, для которых для борьбы с обледенением применяется соль или вблизи морского побережья [30]. В другой класс выделены локальные коррозионные процессы, общей чертой которых является то, что все они протекают на сравнительно небольших по площади участках поверхности металла и развиваются, в большом ряде случаев, с крайне высокой скоростью. В результате происходит быстрая потеря металлическими конструкциями эксплуатационных свойств из-за разрушения их сравнительно небольших участков. Повышенная опасность локальных коррозионных процессов связана с тем, что из-за малых размеров пораженных ими площадей поверхности и высоких скоростей растворения металла в них существование самого очага зачастую обнаруживается только в момент выхода оборудования из строя. Постоянное ужесточение условий эксплуатации металлического оборудования приводит к тому, что с течением времени доля локальных коррозионных поражений неуклонно возрастает.

Казалось бы, что применимость алюминиевых сплавов в качестве конструкционных материалов не обоснована в связи с более низкими значениями их временного предела прочности (150–170 МПа) по сравнению с этими значениями для сталей (275–390 МПа) [31]. Однако удельная прочность всех применяемых в навесных фасадных системах алюминиевых сплавов относительно высокая – 62–70 МПа·см³/г [31]. Вместе с тем локальные коррозионные поражения могут в значительной степени уменьшить высокие первоначальные механические свойства применяемых материалов.

Определяющее влияние на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов в электролитах, рН которых более 3, но менее 9, оказывают: низкий электродный потенциал алюминия (его стандартный электродный потенциал

– -1,67 В), высокая склонность к пассивации; наличие как анодных, так и катодных включений, и активаторов, в частности Cl^- , в электролите, несовершенства кристаллической структуры и, кроме того, скорость репассивации локальных поражений и, в большом ряде случаев, коррозионная анизотропия.

Следовательно, в пассивной области коррозионная стойкость алюминиевых сплавов определяется преимущественно локальной коррозией, которая в зависимости от характера структуры развивается во многих случаях избирательно по границам зерен, вдоль интерметаллических фаз на сильно деформированных участках [18, 19, 22, 27, 29].

По данным [18] пассивная пленка имеет многочисленные точечные нарушения – каналы. На алюминии высокой чистоты число каналов достигает $10^9/\text{м}^2$ при диаметре единичного канала около 50 нм. С увеличением содержания примесей и легирующих элементов количество каналов резко возрастает. Наличие каналов, несомненно, влияет на коррозионную стойкость алюминия и сплавов на его основе. Большая вероятность того, что они приводят к локальному нарушению пассивного состояния поверхности и к развитию питтинговых повреждений.

Следовательно, скорость общей коррозии алюминиевых сплавов является незначительной, но в присутствии в атмосфере коррозионно-активных веществ (в частности Cl^-) они склонны к локальным видам коррозии. Степень деградации функциональных свойств строительных конструкций при эксплуатации изделий в условиях агрессивной внешней среды определяет в основном надежность и срок службы изделий [4].

Началом межкристаллитной и расслаивающей коррозии является зарождение питтингов на алюминиевых сплавах.

1.2 Питтинговая коррозия алюминия и сплавов на его основе

Питтинговая коррозия металлических материалов – нарушение пассивного состояния при достижении потенциала пробоя и дальнейшей

коррозии в отдельных точках, которая автокаталитически поддерживается вследствие изменения состава раствора в вершине питтинга.

Скорость коррозии в глубину алюминиевых сплавов относительно невелика и подчиняется степенному развитию питтинга [18]. Глубина питтинговой коррозии возрастает при уменьшении числа питтингов – общая закономерность при протекании питтинговой коррозии алюминиевых сплавов [18–20].

Еще до установления сущности явления пассивности стали выявлять причины нарушения пассивного состояния в отдельных точках. Этот вид коррозии связывали [15, 19] с наличием на поверхности металлических материалов дефектов деформационного и, в частности, прокатного происхождения. Вследствие такого несовершенного рода представлений был выдвинут ряд гипотез, приведенных в [15, 28, 32], среди которых широкое распространение получила гипотеза, в основе которой лежало проникающее действие анионов галоидов через пленку. Последнее было связано с тем, что на практике чаще других встречаются случаи питтинговой коррозии, обусловленные действием анионов хлора. Предполагали, учитывая их малый радиус, что эти анионы проникают через оксидную пленку до металлической поверхности. В местах их проникновения металл или сплав начинает активно растворяться вследствие образования растворимых хлоридов. Однако эта гипотеза оказалась некорректной, поскольку было выявлено, что ионы с большим радиусом, например, перхлораты, более активно влияют на процесс зарождения питтингов на алюминиевых сплавах [33, 35]. Кроме того, питтинги зарождаются и развиваются в средах, не содержащих хлора: в некоторых органических веществах, например, в цитратах, в атмосферных условиях [20], при воздействии сульфат ионов [34].

Позднее Колотыркин Я. М. [33, 35], установил, что при достижении потенциала пробоя повышается адсорбционная способность анионов галоидов. В отдельных местах [40], которые по неустановленным причинам являются более активными, адсорбированный на металлической поверхности кислород, по его мнению, вытесняется анионами галоидов, и образуется

комплекс металл – анион, переходящий в раствор. Направленное движение анионов галоидов к местам, где катионы металла переходят в раствор, повышает их концентрацию. Поэтому введение других анионов в электролит подавляет процесс нарушения пассивности галоидными ионами вследствие уменьшения числа их переноса [19].

Кинетика пробоя пленки зависит от концентрации хлоридов, толщины пассивной пленки и электродного потенциала, а, в конечном счете, от напряженности электрического поля [19].

Увеличение скорости возникновения питтингов наблюдали экспериментально с ростом напряженности электрического поля в пассивной пленке, в местах пробоя ее участки становятся ионным проводником [19].

Как было отмечено ранее, наличие хлоридов не является обязательным условием пробоя пленки. В растворах азотнокислого натрия, не содержащих хлоридов, в дистиллированной воде также происходят пробои пленки при достижении критической напряженности электрического поля, которая реализуется при очень положительных электродных потенциалах – +1750; +2000 мВ соответственно.

При анодной поляризации сплава АД1М или АМг2М (М – отжиг) 0.0001 – 0.001 М. в водных растворах NaPO_3 , NaBO_3 , Ca(OH)_2 , KMnO_4 , NH_4NO_3 , KNO_3 , KSCN (т.е. в растворах, содержащих одновалентные анионы) на потенциостатических кривых наблюдался потенциал питтингообразования (рис. 1) [19, 20].

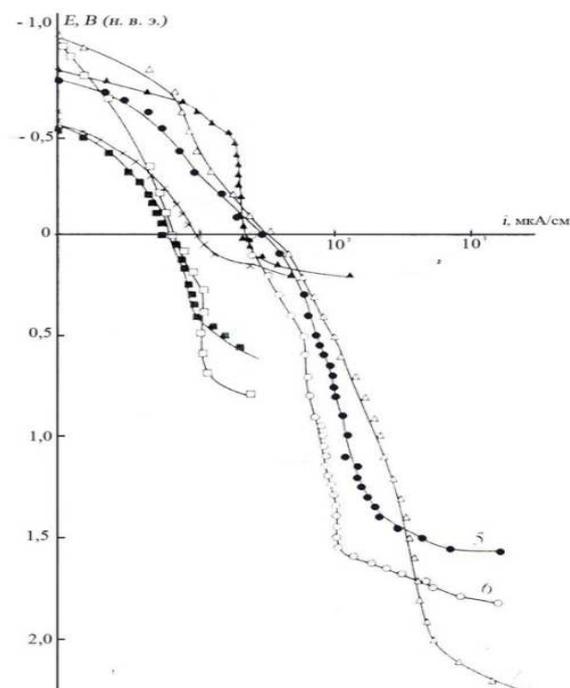


Рис. 1 Анодные поляризационные кривые сплава АД1М, из которых следует зависимость потенциала питингообразования от природы одновалентных анионов в 0.01М. водных растворах: 1 – NaBO_3 , 2 – NaPO_3 , 3 – KMnO_4 , 4 – Ca(OH)_2 , 5 – KSCN , 6 – NH_4NO_3 , 7 – KNO_3

Фрактографическими исследованиями было также подтверждено наличие питтингов на поверхности образцов, выдержанных в этих растворах при потенциале питингообразования ($E_{\text{по}}$) [20]. По величине $E_{\text{по}}$ Синявский В.С. с сотрудниками [20] разбили растворы, содержащие только одновалентные ионы, на три группы. К первой группе он отнес растворы хлоридов и других галоидов, в которых потенциал питингообразования является отрицательным по отношению к нормальному водородному электроду. Вторую группу, по его мнению, составляют растворы, содержащие PO_3^- , BO_3^- , MnO_4^- и OH^- . В них $E_{\text{по}}$ находится в пределах от 100 до 700 мВ. В третью группу он включил растворы, содержащие NO_3^- , SCN^- . В этих растворах $E_{\text{по}}$ достигает 1500 мВ и более.

По мере повышения $E_{\text{по}}$ структура питтингового поражения меняется [20].

Таким образом, при достижении критической напряженности электрического поля в диэлектрической пассивной пленке происходят ее пробои.

Однако дальнейшее интенсивное растворение металлов в образовавшихся питтингах для алюминиевых сплавов представляют как следствие локального изменения среды. С одной стороны, этому способствует увеличение концентрации ионов хлора в месте развития питтинга [28, 36], а с другой стороны, по мнению авторов [18 - 20], наиболее интенсивное влияние оказывает локальное подкисление среды, как при развитии щелевой коррозии [16]. Как показано в [16, 28, 36] рН электролита в щели вследствие протекания реакции:



устанавливается на уровне $\sim 3,2$.

Данное заключение находится в противоречии с предлагаемым механизмом репассивации, которое, как считают авторы работ [18–20], связано с образованием вторичных продуктов коррозии в питтингах.

По этой причине область практического применения алюминиевых сплавов, в том числе и с анодными покрытиями на их поверхности, охватывает только растворы, рН которых больше 3, но не более 9. Как отмечалось ранее, водный оксид алюминия из растворов алюминиевых солей начинает осаждаться при $\text{pH} = 3,5 - 9$, а его максимальное осаждение - при $\text{pH} = 5 - 7$.

Как правило, чем больше скорость коррозии в питтингах, тем выше вероятность их последующей репассивации.

Кривая зависимости скорости и стационарного потенциала от рН в 3 %-ном растворе NaCl приведена на рис. 2. Синявский считает [18, 19], что все алюминиевые сплавы имеют практически одинаковую чувствительность к питтинговой коррозии, поскольку значения потенциалов пробоя в идентичных средах у них мало различаются.

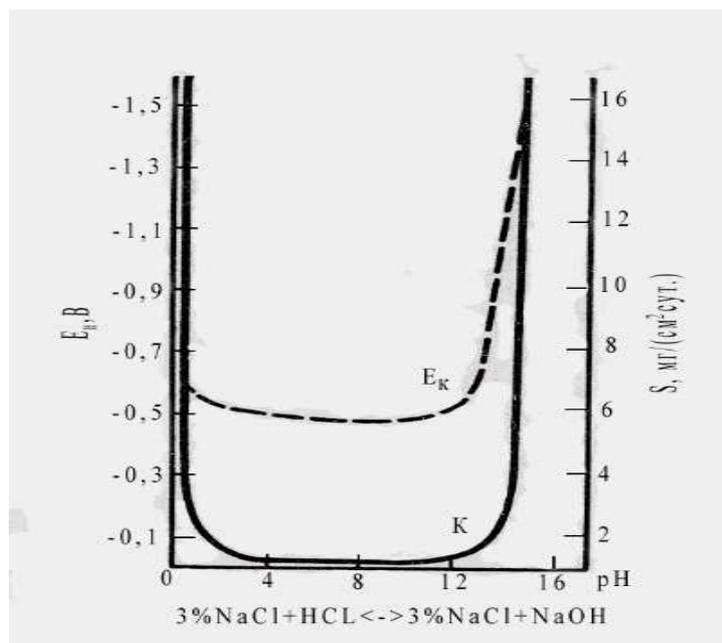


Рис. 2 Зависимость скорости коррозии (К) и электродного потенциала (E_k) алюминия от pH 3%-ного NaCl

Для алюминия высокой чистоты развитие питтингов преимущественно находится в полной зависимости от ориентации кристаллографических плоскостей. В большинстве сред питтинговая коррозия развивается на плоскости (100) [15, 18–20].

Однако для алюминиевых сплавов кристаллографическое распространение питтинга является не единственной и даже не основной формой его развития, поскольку значительное влияние, как указывалось выше, оказывают также структурные неоднородности и несовершенства кристаллической структуры. Зарождение питтингов при достижении потенциала пробоя происходит не в одной точке, а в достаточно большом количестве точек, частично или преимущественно группирующихся вблизи катодных или анодных фаз алюминиевого сплава. Происходит развитие одновременно достаточно большого числа точечных поражений, образующих сложные сплетения извилистых микротоннелей; так как при своем развитии питтинги встречают фазовые составляющие алюминиевого сплава. В разрезе на микрошлифе всегда видны отдельные точки – проекции сечений многочисленных узких каналов.

Несовершенства структуры, такие как вакансии, также могут способствовать тоннельному распространению питтингов. Не исключено и зарождение питтингов в местах выхода дислокаций [19, 36]; то есть в ядре дислокаций.

Первоначальное развитие множественных каналов в конечном счете приводит к образованию более крупных коррозионных язв, которые обычно и называют питтингами. По этой причине наиболее интенсивное коррозионное поражение алюминиевых сплавов наблюдали [21] в приморских атмосферах вследствие высокой концентрации хлоридов.

Следует отметить, что до настоящего времени время отсутствует однозначное понимание того, что выполняет функции интенсивного катода, когда включения и дно питтингов являются анодами. Если при питтинговой коррозии, например, нержавеющей сталей существует модель протекания питтинговой коррозии [15–17, 23, 28, 33, 37–40], то для алюминиевых сплавов данный механизм ее протекания не однозначен.

Модель протекания питтинговой коррозии нержавеющей сталей схематически изображена на рис.3. Она объясняет процесс развития коррозионной язвы на стали, погруженной в аэрированный раствор NaCl. Поверхность металла внутри язвы становится анодом, на котором протекает реакция растворения металла.

На поверхности пассивной электропроводящей пленки протекает катодная реакция:



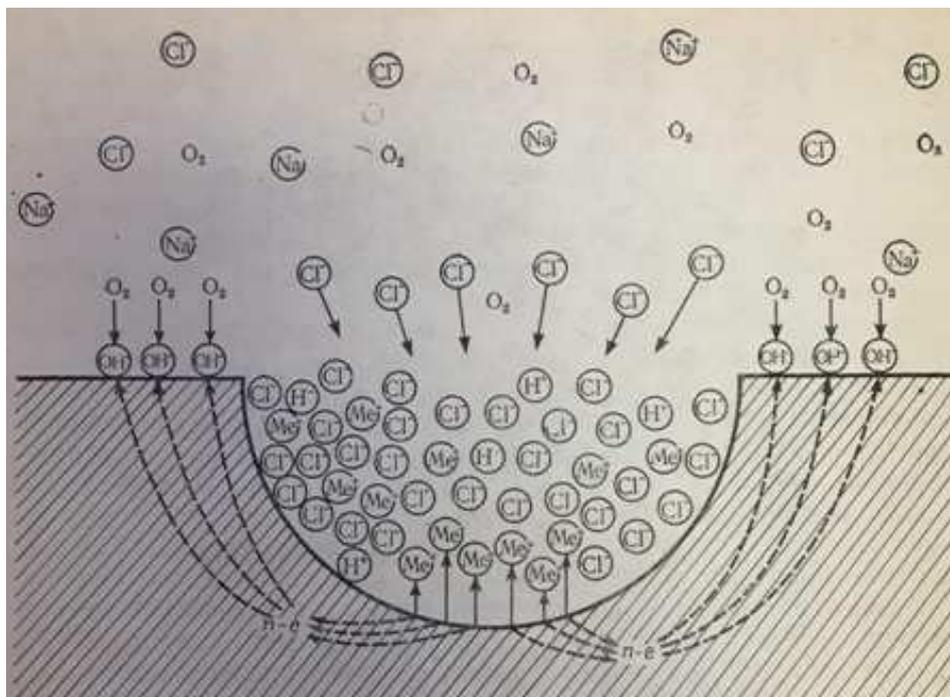
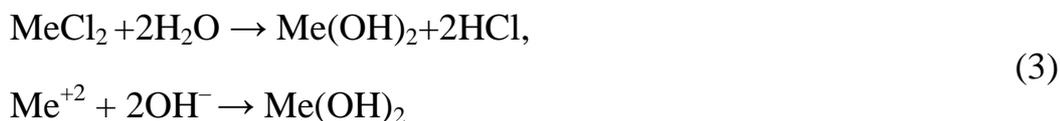


Рисунок 3 – Автокаталитический характер процесса питтинговой коррозии, протекающей на коррозионностойкой стали в средах, содержащей хлориды:

катод – пассивная пленка; анод – внутренняя поверхность питтинга

Внутри питтинга происходит повышение кислотности раствора вследствие протекания реакций:



Как повышение кислотности раствора, так и увеличение в нем концентрации хлоридов приводят к увеличению скорости растворения металла, что, в свою очередь, вызывает рост силы внутреннего тока и дальнейшее концентрирование ионов хлора в полости язвы.

Повышение кислотности раствора в язве может быть очень сильным. Так, при питтинге стали X18H8 в морской воде с $\text{pH} = 8$ раствор внутри язвы может подкисляться до $\text{pH} = 1,2 - 2,0$. Образующаяся при гидролизе нерастворимая гидроокись металла может вступать в дальнейшие вторичные реакции с окружающим язву раствором. Так $\text{Fe}(\text{OH})_2$ может окислиться до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 .

Твердые продукты коррозии частично заполняют питтинг и образуют характерные наросты, закрывающие ее устье. Автокаталитическое увеличение скорости растворения сплава процессе развития язвы наблюдается до тех пор, пока не будет достигнуто некоторое предельное значение, определяемое рядом факторов (составом сплава и среды, геометрией язвы и т. д.). До этого момента развитие язвы протекает под активационным контролем, когда скорость анодной реакции перехода ионов металлов из кристаллической решетки в раствор определяет скорость всего процесса.

В дальнейшем же скорость процесса начинает лимитироваться скоростью диффузии веществ, так как развитие питтинга на коррозионностойкой стали идет под диффузионным контролем, и в первом приближении становится постоянной. Иногда процесс развития питтинга самопроизвольно прекращается.

На алюминиевых сплавах образуются диэлектрические пассивные пленки [23], что указывает на иную причину, чем на коррозионностойких сталях, образования гальванических элементов.

Следует отметить, что в полуфабрикатах и деталях из алюминия различной чистоты и малолегированных алюминиевых сплавов, в том числе АД31, 6063, 6060, образование и развитие питтингов по границам зерен наблюдается также нередко, как и межкристаллитная коррозия [18, 19, 22, 25].

1.3 Межкристаллитная коррозия алюминиевых сплавов

Межкристаллитная коррозия (МКК) по существу является одной из форм развития питтинговой коррозии. Причиной МКК является ускоренное растворение металла по границам зерен [14–19, 21–23, 25–29, 37–41]. Основы теории МКК сплавов на основе алюминия были заложены Акимовым [41] с использованием теории многоэлектродных систем.

На основе результатов экспериментов механизм МКК можно представить в виде развития питтинга, сосредоточенного вследствие структурной неоднородности по границам зерен. Показано, что даже на чистом алюминии питтинги могут развиваться вблизи границ зерен. Это обусловлено энергетическим состоянием границ, которое способствует нарушению пассивного состояния и возникновение гальванических элементов вследствие различного энергетического состояния на участках этих границ. Учитывая изложенное выше, можно представить две схемы зарождения и развития МКК [17, 18, 19, 22, 23, 28]. Первая схема – для сплавов, не имеющих непрерывных анодных включений (например, группировки интерметаллических соединений железа и меди), расположенные вблизи границ зерен. Преимущественное зарождение питтинга связано с энергетическим состоянием границ, катодным эффектом интерметаллических соединений и наличием пустот, образовавшихся вследствие коагуляции вакансий.

Считается [17, 18, 19, 22, 23, 28], что в сплавах системы Al–Cu, Al–Cu–Mg и Al–Zn–Mg–Cu МКК зарождается за счет гальванической коррозии между зоной матрицы свободной от меди и выделенными интерметаллидами на границах. Развитие МКК происходит по механизму питтинговой коррозии вблизи границ (катодных фаз). Коррозионная среда в узких микротоннелях подкисляется. В результате происходит расширение и объединение тоннелей в более крупные формирования, то есть в итоге происходит непрерывное распространение коррозии вблизи границ зерен.

Второй механизм МКК [18, 19, 22] – для сплавов, имеющих непрерывные анодные участки по границам зерен, например, для сплавов системы Al–Mg с высоким содержанием магния, где β -фаза может выделяться на границах в виде непрерывных участков. В этом случае не обязательной является группировка катодных микроэлементов непосредственно на границах или вблизи них. При этом считают, что матрица должна быть обязательно эффективным катодом по отношению к

выделившейся фазе. Однако в большем ряде случаев на поверхности алюминия формируется толстая (не менее 20 мкм) диэлектрическая пассивная пленка. Последнее указывает на недоработку данного механизма реализации и развития МКК. Следовательно, механизм МКК сплавов Al–Li–Cu (Al_2CuLi – анод), Al–Zn–Mg (MgZn_2 – анод) и Al–Mg (Mg_5Al_8 – анод) должен быть доработан.

В зависимости от вида структуры МКК можно также разделить на два основных вида [18, 19, 22].

Первая – кристаллографическая. Она обусловлена образованием активных в коррозионном плане участков по высокоугловым границам рекристаллизованных зерен на определенной стадии рекристаллизации. Причиной этого является накопление и коагуляция вакансий в этих местах.

Вторая – структурно–распадная, связана с образованием коррозионно–активных зон в непосредственной близости к располагающимся по границам частицам некогерентных или частично когерентных фаз. Чувствительность к МКК зависит от степени распада при закалке, фазовой и электрохимической гетерогенности границ. Увеличивая скорость охлаждения при закалке, можно достичь критических значений, выше которых фазовая МКК не развивается из-за отсутствия структурно–электрохимической гетерогенности границ. Чувствительность к структурной МКК при этом сохранится, хотя она будет меньше, чем у чистого алюминия, учитывая меньший размер зерен.

Еще более опасным локальным видом коррозии алюминиевых сплавов, чем МКК, является расслаивающая коррозия.

1.4 Расслаивающая коррозия алюминиевых сплавов

Расслаивающая коррозия (РСК) – наиболее опасный вид коррозии для алюминиевых сплавов. Она представляет собой подповерхностную коррозию, развивающуюся в направлении максимальной пластической деформации и приводящей к отслаиванию частиц и пластин сплава, а в конечном итоге, полному разрушению его при достаточно длительной выдержке [18, 19, 25]. Этот вид коррозии характерен, в основном, для

алюминиевых сплавов, имеющих волокнистую структуру, вызванную прокаткой или прессованием. Расслаивающая коррозия не тормозится с течением времени и поэтому представляет большую опасность. Вероятность проявления расслаивающей коррозии есть даже в обычных атмосферных условиях, но в большей мере она проявляется в хлоридсодержащих средах, то есть в морских и приморских средах. При этом эффективность работы активно-пассивного элемента в этих условиях зависит от величины и формы границ зерен, от температуры, деформации и ориентировки вторых фаз. В этом смысле расслаивающая коррозия является комплексным выражением коррозионной анизотропии. Соотношение этих трех основных показателей по-разному проявляется в сплавах различных систем. Для сплавов системы Al–Zn–Mg решающее влияние на РСК имеет текстура деформации и ориентировка вторых фаз, а для сплавов Al–Cu–Mg более характерна связь расслаивающей коррозии с формой зерна.

Наиболее низкое сопротивление РСК в свежезакаленном состоянии наблюдается у сплавов, содержащих железо хром, которые входят в интерметаллические соединения, являющие катодами. Интерметаллиды строчечно располагаются в направлении вектора деформации, и растворение анодных фаз матрицы вокруг катодных частиц носит направленный характер. При этом, чем выше содержание в полуфабрикатах, катодных составляющих и чем плотнее расположение их в строчку, тем выше интенсивность РСК.

Развитие РСК происходит по механизму щелевой коррозии. При этом внутренние напряжения, выделяющийся на катодных участках водород, а также расклинивающее действие продуктов коррозии «автокаталитически» поддерживают на определенном уровне скорость электрохимического процесса в зоне реакции.

После рекристаллизации или искусственного старения анодные участки из сплошных или непрерывных становятся дискретными, что приводит к уменьшению или даже к устранению РСК.

В атмосферных условиях наиболее подвержены такому виду коррозии сплавы систем Al–Cu–Mg (Д16Т, ВД17 и др.), Al–Zn–Mg–Cu (В95Т1), Al–Mg–Si (АК6Т1) [18, 19, 29].

РСК подвержены в большей степени тонкие прессованные полуфабрикаты профилей и толстые листы и плиты с преимущественно нерекристаллизованной волокнистой структурой, в меньшей степени - массивные поковки, штамповки и толстые плиты, панели.

Таким образом, появлению РСК обуславливают следующие основные факторы:

- сильная ориентированная микроструктура вследствие пластической деформации,
- образование благоприятного анодного пути вдоль границы зерен в результате электрохимического действия между выделениями и приграничной зоной,
- наличие агрессивной среды. Основной движущей силой, приводящей к расслаивающей коррозии, является напряжение, которое образуется под влиянием нерастворимых продуктов коррозии, приводящей к проникновению электролита к сплаву.

Н.В. Pickering в своей работе [42] подтвердил, что механическое напряжение образуется в том случае, когда объем продуктов коррозии больше объема исходного металла.

Действие хлоридов на сопротивление РСК показывает, что этот вид коррозии является специфическим, поскольку развивается только в присутствии галоидных ионов и полностью отсутствует в других средах, даже очень агрессивных по отношению к алюминиевым сплавам. Сопротивление РСК зависит от многих внутренних факторов, главным из которых является структурное состояние полуфабрикатов, что оно связано прежде всего с межкристаллитной ориентацией путей распространения РСК. РСК подвержены в атмосферных условиях только те полуфабрикаты,

которые имеют ориентированную структуру (волокнистая нерекристаллизованная или рекристаллизованная с формой зерна, сильно уменьшенной по высоте). На полуфабрикатах, имеющих рекристаллизованное, близкое к равноосному зерно, расслаивающая коррозия не развивается. Для них характерна обычная межкристаллитная или питтинговая коррозия [18, 19].

При рассмотрении локальных видов коррозии алюминиевых сплавов следует учитывать, что металлоконструкции, изготовленные из разнородных материалов, в процессе эксплуатации при воздействии агрессивных компонентов внешней атмосферы подвержены контактной коррозии.

1.5 Контактная коррозия алюминиевых сплавов

При обсуждении проблем коррозионной стойкости и долговечности металлоконструкций не следует забывать о том, что при их конструировании используются разного рода сопряжения, которые в реальных условиях эксплуатации представляют собой гальванические элементы. Сказанное означает необходимость учитывать и возможность контактной коррозии сопрягаемых деталей. Эти гальванопары в зависимости от внешних условий (в частности, влажности, загрязненности) могут быть и безопасными и весьма опасными [19, 28].

Наиболее неблагоприятным следует считать соединение деталей из неанодированных алюминиевых сплавов со сталями или неоцинкованной оцинкованной стали – в этом случае интенсивно разрушаются и алюминиевый сплав, и оцинкованная сталь. Особенно этот момент надо учитывать при эксплуатации металлоконструкций в среднеагрессивных – городской влажной промышленной и приморской средах [19, 21, 27, 29]. В зависимости от агрессивной среды и коррозионной анизотропии алюминиевых сплавов могут протекать как питтинговая, так и межкристаллитная и расслаивающая коррозия, том числе и на широко используемых в строительной промышленности сплавов: АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6.

Оценку коррозионной стойкости элементов металлического каркаса НФС проводят в соответствии с СП 28.13330.2017 "Защита строительных конструкций от коррозии" (актуализованная редакция СНиП 2.03.11-85). Расчет производится в соответствии с пунктом 9.3. «Требования к защите от коррозии поверхностей стальных и алюминиевых конструкций». Однако в настоящем СП отсутствуют описание влияния материалов утеплителей на коррозионную стойкость алюминиевых несущих конструкций навесных фасадных систем, требования к защите их от коррозии. Вместе с тем это влияние может быть существенным, учитывая, что они и используемые в них связующие могут в значительной степени изменить состав электролита и его рН; то есть непредсказуемо увеличить коррозию алюминия, в том числе привести к опасным локальным поражениям несущих конструкций. Последнее может привести к потере их прочности и катастрофическим последствиям.

Для защиты от коррозии алюминиевых сплавов, в том числе и находящихся в контакте со сталью, широко используется их анодирование и окрашивание.

Однако более эффективным и методом, чем анодирование, в настоящее время считается способ микродугового оксидирования [43–60], или, как наиболее часто стали его называть ряд исследователей, например в [61–70], плазменно–электролитического оксидирования. Вместе с тем он является одним из способов метода плазменно–электролитической обработки металлических материалов [71–77].

Глава 2 Краткое описание способов плазменно – электролитической обработки алюминиевых сплавов

2.1 Общие представления о методе плазменно – электролитической обработки

Большое внимание как в России, так и за рубежом уделяется методу плазменно – электролитической обработки (ПЭО) алюминиевых сплавов, позволяющего получать на их поверхности антикоррозионные, износ- и эрозионностойкие, диэлектрические, с высоким напряжением пробоя, теплозащитные, декоративные покрытия [71–77].

В [75, 76] дано следующее определение метода плазменно–электролитической обработки легких конструкционных сплавов (ПЭО): «это совокупность процессов получения неорганических композиционных покрытий с заданными функциональными свойствами на поверхности электропроводящего материала, находящегося в электролите в качестве рабочего электрода, в высоковольтном режиме, обеспечивающем функционирование анодных плазменных микрозарядов, постоянно загорающих и гаснущих на различных локальных участках поверхности электрода, как бы (при визуальном наблюдении) перемещающихся по его поверхности».

Основные достоинства метода ПЭО перед другими методами получения защитных покрытий на алюминиевых сплавах обусловлены высокой температурой в плазменных анодных микрозарядах (более, чем 2500°C [43, 78, 79]).

Преимущества:

1) возможность получения покрытий с высокими показателями физико–механических (износостойкость и эрозионная стойкость, адгезия к металлической основе, сопротивление усталости) и физико–химических (теплозащитная и антикоррозионная способности, удельное электрическое сопротивление, напряжение пробоя, термостойкость) свойств;

2) небольшая площадь рабочего участка, поскольку не требуется тщательной предварительной обработки поверхности образцов или изделий из алюминиевых сплавов (промывки, травление, обезжиривание, осветление), которая обязательно наличествует при других методах, в частности анодирования [80];

3) высокая экологическая чистота процессов ПЭО вследствие разрешенных соединений, растворимых в воде;

4) возможность получения равномерных по толщине и одинаковых по свойствам покрытий на всей на всей поверхности изделий сложной геометрической формы;

5) возможность получения декоративных антикоррозионных покрытий с низкими затратами электроэнергии и высокой производительностью процессов ПЭО (средняя скорость может достигать не менее 4 мкм/мин при заданной плотности тока 4 А/дм²).

Следует еще раз подчеркнуть, что метод плазменно–электролитической обработки алюминиевых сплавов включает два основных способа роста покрытий на их поверхности: окисление металлической основы (микродуговое оксидирование – МДО) и электролиз анионов или полианионов на участках рабочего электрода, близко расположенных к плазменным микроразрядам, с последующей их плазменно–термохимической обработкой).

Первыми (1956 – 1965г.) У. Нейл и Л. Грасс [81–87] смогли получать методом ПЭО на аноде композиционные оксидные покрытия из компонентов подложки и электролита.

Процессы микродугового оксидирования проводят в электролитах с небольшим содержанием анионов и/или полианионов в электролитах при относительно больших плотностях переменного тока (от 10 до 60 А/дм²); то есть требуются большие затраты электроэнергии при получении покрытий. Рост покрытий происходит в основном за счет окисления металлической основы. При этом получают износостойкие антикоррозионные, как правило, толстые (более 80мкм), кристаллические оксидные покрытия на поверхности

алюминиевых сплавов. Скорость роста покрытия и их свойства в значительной степени зависят от природы алюминиевых сплавов.

Процессы электролиз анионов или полианионов на рабочий электрод с последующей плазменно–термохимической обработкой осажденного вещества проводят, как правило, в водных растворах, содержащих большие концентрации полианионов или анионов, таких как $n[\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$, $\text{Al}(\text{OH})^{4-}$, при небольших плотностях заданного тока ($\leq 10 \text{ А/дм}^2$). Последние способы позволяют получать антикоррозионные аморфные покрытия на поверхности алюминиевых сплавов. При этом скорость роста покрытий и их свойства практически не зависят от природы алюминиевых сплавов.

После проведения процессов ПЭО алюминиевых сплавов получают покрытия, имеющие высокую адгезию к металлической основе [44, 77].

Процессы ПЭО алюминиевых сплавов всегда включают окисление металлической основы, но в ряде случаев процессы получения покрытий нельзя называть микродуговым оксидированием, так как большая доля роста покрытий происходит по механизму электролиза ионов или полианионов.

2.2 Модельные представления протекания процессов ПЭО, разработанные сотрудниками кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ «МИСиС»

Сотрудниками кафедры защиты металлов и технологии поверхности НИТУ «МИСиС» на основе критического рассмотрения опубликованных гипотетических механизмов и обобщения большого числа экспериментальных данных и были предложены следующие основные положения, которые соблюдаются при протекании ПЭО алюминиевых сплавов с использованием емкостной установки [76, 88, 89]:

- 1) первоначально образуется пористое покрытие по механизму анодирования и/или электролиза, приводящее к значительному росту анодного напряжения;

- 2) происходит образование парогазовой фазы в сквозных порах покрытия вследствие джоулевого тепловыделения и анодного выделения кислорода;
- 3) наступает высокая асимметрия напряжения, которое первоначально задается из промышленной сети (анодное напряжение становится значительно больше катодного);
- 4) реализуются плазменные анодные микрозаряды при достижении анодным напряжением напряжения пробоя парогазовой фазы в ряде ее мест;
- 5) рост покрытия происходит вследствие:

а) высокотемпературного взаимодействия поверхности металлического дна сквозных пор и испаряющихся атомов металлических компонентов сплава с окислителями плазмы (например, O , O^- , O^{2-} , O^{3-} , F^- , F);

б) выноса плазмы на поверхность покрытия, ее охлаждение и затвердевание, что приводит к образованию покрытия, в основном, из оксида металлической основы (МДО). При этом в большинстве случаев образуется характерная «блинчатая» морфология поверхности [90];

в) вхождения в состав покрытия химических соединений, в большинстве случаев оксидов, образующихся в результате плазменно-термохимического преобразования осажденных анионов или полианионов из электролита;

2) площадь металлического дна «эффективных» сквозных пор, в которых в локальный момент реализуются плазменные микрозаряды, значительно меньше, чем суммарная сквозная пористость покрытия;

3) рост покрытия происходит заполнением сквозных пор различными, в большинстве случаев оксидами, соединениями. Это приводит к уменьшению их количества, а, следовательно, увеличивается энергия, выделяемая в остальных сквозных порах. Последнее является причиной того, что с увеличением длительности проведения процессов ПЭО при гальваностатическом режиме последовательно и самопроизвольно происходит переход от стадии «искровых» разрядов на стадию более

крупных и более интенсивно горящих плазменных микроарядов, а в конечном итоге, если не закончить проведение процессов ПЭО, они переходят на дуговую стадию (рис. 4).

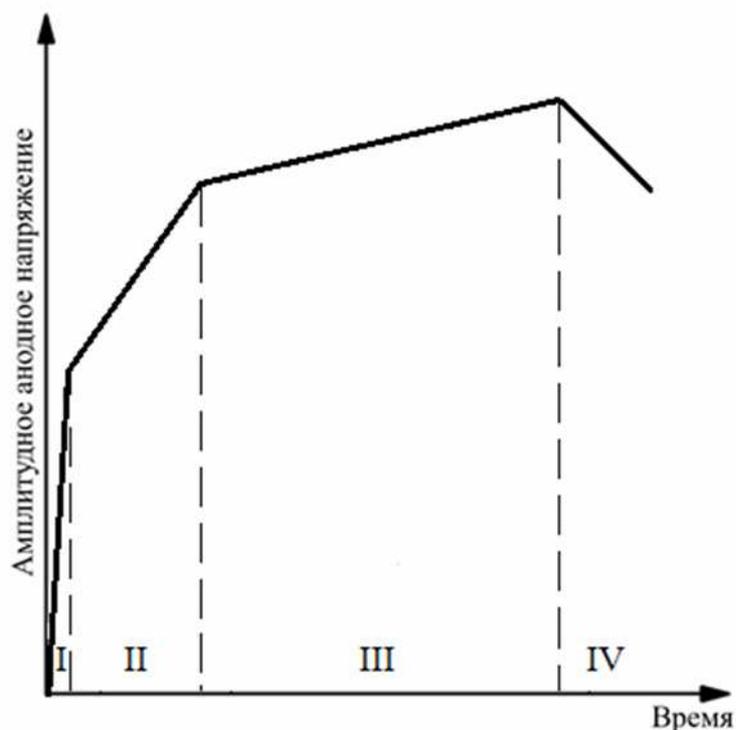
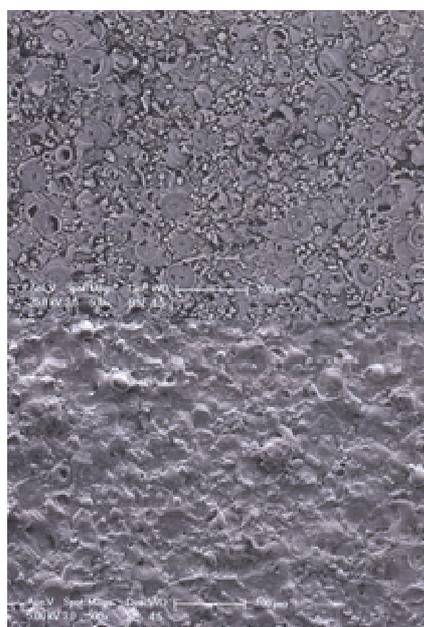


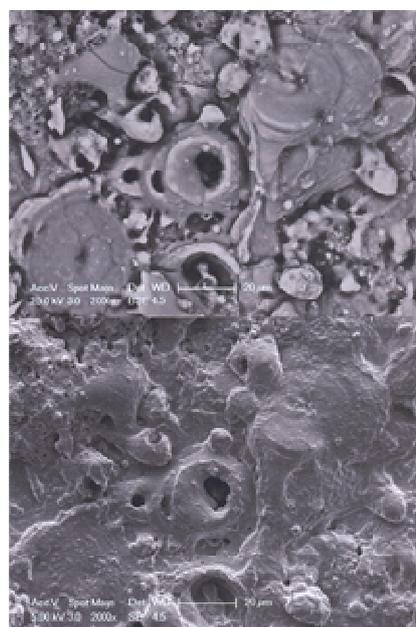
Рис.4 – Типичная формовочная кривая микродугового оксидирования лёгких сплавов; четыре стадии процессов ПЭО: I) анодирование и/или электролиз с визуально наблюдаемым свечением рабочего электрода в прозрачных электролитах; II) анодирование и/или электролиз с наличием множества плазменных микроарядов, напоминающих искры; III) анодирование и/или электролиз с наличием плазменных более крупных микроарядов; IV) дуговая стадия, приводящая к локальным макродефектам в покрытии

4) постоянное самогашение плазменных микроарядов происходит вследствие того, что напряжение пробоя парогазовой фазы, формирующейся над вынесенной на локальный участок поверхности покрытия плазмой (температура не менее 2500 °С, а, по данным [63], в центре и на периферии пламенного микроаряда до 19500 и 3500 °С соответственно), больше, чем анодное напряжение;

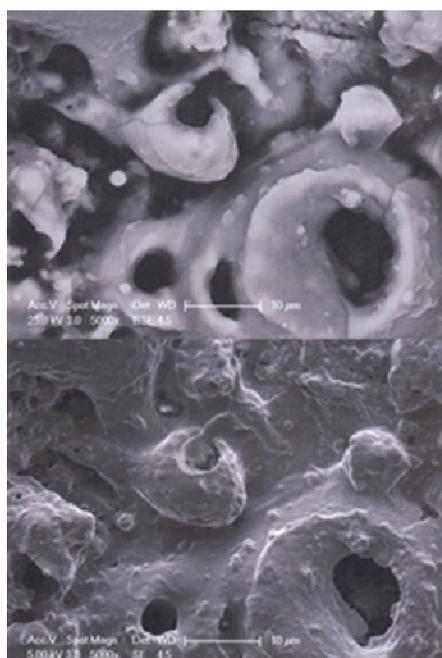
5) первоначальное возникновение плазменных разрядов происходит на тех участках поверхности электрода, где наибольшая плотность тока, проходящего между электродами (рис. 5).



а)



б)



в)

Рис. 5 – Фотографии морфологии поверхности покрытия толщиной приблизительно 40 мкм, сформированного способом МДО на сплаве Д16 при использовании щелочно–силикатного электролита, полученных при различных увеличениях: а) 500; б) 2000; в) 5000; верхняя половина фотографии – обратно рассеянные электроны, нижняя – вторичные электроны

Заключение по литературному обзору:

1 Об отсутствии данных по коррозии навесных фасадных систем с утеплителями в средах, содержащих хлор – ионы

Из критического анализа литературных данных следует, что нет ясности в отношении надежного срока службы несущих конструкций из алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6, используемых в навесных фасадных системах, в том числе применяемых на зданиях, расположенных вблизи моря (морская атмосфера), так как отсутствуют корректные данные по влиянию на вид и интенсивность протекания локальной коррозии этих сплавов: 1) утеплителей с различными связующими; 2) не выявлено влияние стальных крепежей из нержавеющей стали; 3) не установлена различная агрессивность утеплителей с разными связующими. Кроме того, не выявлен эффективный способ защиты несущих конструкций из российских алюминиевых сплавов АД31Т1, который при функционировании с менее агрессивным утеплителем обеспечил бы ему длительную (возможно, более 50 лет) и надежную работоспособность в навесных фасадных системах, в том числе применяемых на зданиях, расположенных на или вблизи морского побережья.

Несомненно, что при разработке эффективного способа ПЭО необходимо выбрать условия, при которых процесс получения диэлектрических антикоррозионных покрытий на несущие конструкции НФС, изготовленные из алюминиевых сплавов, будет протекать при небольших плотностях тока

Для объективной оценки вероятности реализации интенсивности протекания локальных видов коррозии алюминиевых сплавов необходимо и понимание причин – почему: а) чем больше скорость коррозии в питтингах, тем выше вероятность их последующей репассивации, так как вряд ли она происходит вследствие образования рыхлых вторичных продуктов в питтингах, рН в которых может уменьшаться до 3,2; б) чем меньше поверхностная плотность питтингов, тем больше, как правило, их глубина; в)

в зависимости от агрессивности электролита может протекать как межкристаллитная, так и более опасная расслаивающая коррозия.

В связи с вышеизложенным предложена новая вероятная модель зарождения, протекания и репассивации питтинговой коррозии алюминиевых сплавов.

2 Новая модель зарождения, протекания и репассивации питтинговой коррозии алюминиевых сплавов

Существует большая вероятность образования локальных гальванических элементов. Первоначально происходит развитие одновременно достаточно большого числа точечных поражений (на формирующихся локальных анодах и катодах). При этом питтинги могут реализоваться вокруг катодных включений и, объединяясь, образуют видимые локальные коррозионные поражения, которые исследователи часто принимают за «единичный» питтинг [15–17, 24, 25]. Электрохимическая коррозия в питтингах реализуется только при наличии эффективных катодов (рис. 6). Однако диэлектрическая пассивная пленка, образующаяся на поверхности алюминиевых сплавов, не может являться катодом [23, 29]. Электрохимическая питтинговая коррозия развивается вследствие наличия локальных катодов.

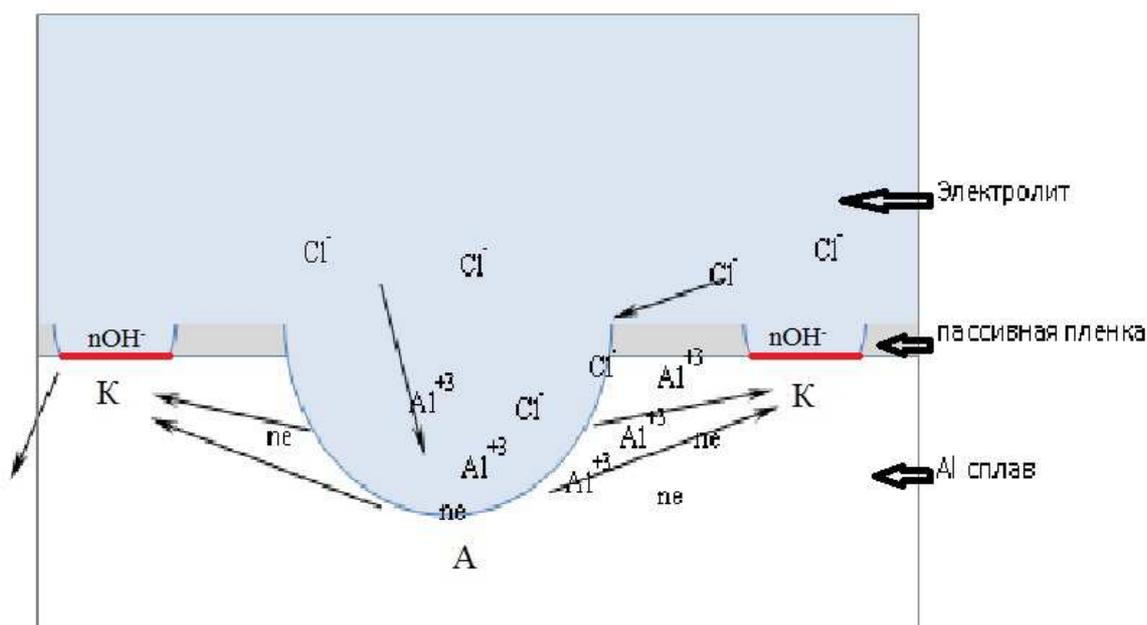


Рисунок 6 – Иллюстрация к электрохимической коррозии в питтинге:

К – катод; А – анод

Чем больше локальных катодов находится вблизи локального анода или внутри «единичного» питтинга – язвы, тем больше глубина поражения сплава в этом месте. При этом происходит шунтирование тех точечных поражений (локальных анодов), которые расположены на большем расстоянии от локальных катодов, так как в интенсивно функционирующих питтингах уменьшается сопротивление протеканию тока в электролите, находящемся в их каналах. Он переносится растворяющимся алюминием и ионами хлора, катионами водорода вследствие локального подкисления среды в питтинговых каналах. Следовательно, основной причиной: уменьшения количества питтингов – язв является их развитие только на локальных анодах, расположенных вблизи микрокатодов или включающих их; увеличения размеров питтингов, в том числе глубины их каналов, при их уменьшении, но не при уменьшении локальных катодных участков или участков локализации микрокатодов. Последнее является общей закономерностью протекания питтинговой коррозии; глубина питтингов возрастает при уменьшении их числа [18, 19].

Вместе с тем существует большая вероятность репассивации интенсивно развивающихся питтингов вследствие: 1) увеличения рН у локальных катодов, расположенных на некотором расстоянии от питтингов, что приводит к их растворению, если в соединениях, имеющих более положительный потенциал, чем таковой у алюминия, находится элемент, интенсивно растворяющийся в щелочных растворах (к таким соединениям, вероятно, следует отнести интерметаллиды, содержащие медь); 2) уменьшение рН в питтингах – язвах [18–20, 28], что приводит к высокой вероятности растворения большинства соединений – микрокатодов, расположенных в них. Последний механизм репассивации питтингов – язв наиболее вероятен.

Гальванические элементы или перестают существовать, или значительно уменьшается коррозионный ток в питтингах, вследствие увеличения расстояния между ним и локальными катодами (рис.7). Это приводит к репассивации питтингов или к уменьшению скорости их

развития. Несомненно, что образование малорастворимых вторичных продуктов коррозии при рН в каналах больше трех также препятствует быстрому развитию питтингов. Уменьшается площадь участков металлического дна каналов питтингов, контактирующих с агрессивной средой [129].

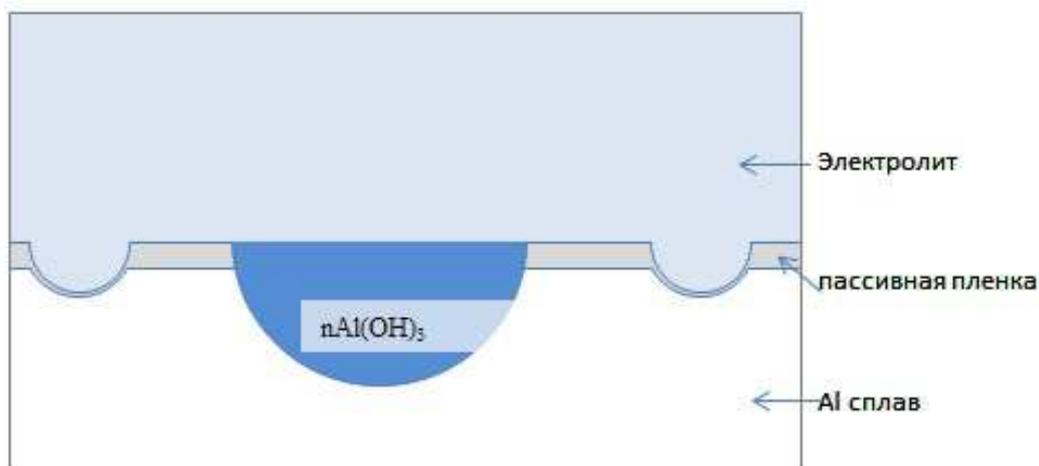


Рисунок 7 – Иллюстрация к механизму репассивации питтинга

Из выше изложенного следует, что чем больше скорость коррозии в питтингах – язвах, тем выше вероятность их последующей репассивации или значительного уменьшения скорости их развития.

Для отсутствия интенсивного развития питтингов в алюминиевых сплавах необходимо или уменьшить в них количество катодных включений, или проводить их легирование элементом, который создаст в них при соответствующей термообработки интерметаллиды, потенциалы которых будут близки к потенциалу алюминия в среде, содержащей одновалентные ионы, в частности хлор – ионы.

Часть 2 Методика исследований

Глава 3 Составы материалов и их характеристика

3.1 Состав сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1

В настоящее время широкое применение в строительной промышленности находят сплавы серии бxxx. В России в основном изготавливают прессованные профили из международных алюминиевых сплавов марок 6060, 6063 по ГОСТ 22233-2001 [91] и российского – АД31 по ГОСТ 4784-97 [111]. В соответствии с требованиями ГОСТ сплав 6060 проходит термообработку Т5, 6063 – Т6, АД31 – Т1 (эквивалент Т6 по европейскому стандарту EN 755-2). Составы этих сплавов в соответствии с ГОСТ представлены в таблице 1.

Таблица 1

Элементный состав сплавов АД31Т1 по ГОСТ 4784—97, 6060Т5 и 6063Т6 по ГОСТ 22233—2001

ГОСТ	Марка сплава	Массовая доля элементов, %								
		Кремний	Железо	Медь	Марганец	Магний	Хром	Цинк	Титан	Алюминий
4784-97	АД31	0,2—0,5	0,35—0,50	0,10	0,15	0,45—0,90	0,10	0,10	0,10	Основа
22233-2001	6060	0,3—0,6	0,10—0,30	0,10	0,10	0,35—0,60	0,05	0,15	0,10	Основа
22233-2001	6063	0,2—0,6	0,15—0,35	0,10	0,10	0,45—0,90	0,05	0,15	0,10	Основа

Несмотря на требования по соблюдению ГОСТ 22233-2001 и ГОСТ 4784—97, составы сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 не всегда на 100 % удовлетворяют этим требованиям (табл. 2). Исследования элементного состава (микрорентгеновальный анализ) этих сплавов, предоставленных производителями алюминиевых конструкций (U-KON, ТАТПРОФ), позволил установить реальный состав этих сплавов (табл. 2). Элементный состав алюминиевых сплавов, казалось бы, в незначительной степени отличается от

значений ГОСТ. Вместе с тем такое отклонение может привести к разной степени вероятности протекания различных видов локальной коррозии особенно в средах, содержащих хлор-ионы.

Составы материала образцов алюминиевых сплавов серии бxxxx по данным микрорентгеноспектрального анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2

Элементный состав алюминиевых сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1

Образец	Массовая доля элементов, % ^{*)}									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
6063Т6	0,27	0,35	0,10	0,05	0,53	0,010	0,006	0,13	0,02	Основа
АД31Т1	0,31	0,48	0,05	0,15	0,49	0,018	0,016	0,17	0,02	Основа
6060Т5	0,27	0,21	0,03	0,05	0,36	0,005	0,009	0,03	0,02	Основа

^{*)} Средний результат из трех параллельных определений. Точность по ГОСТ 18895-97.

3.2 Технологии получения профилей из алюминиевых сплавов для несущих конструкций навесных фасадных систем

Алюминиевые профили обычно изготавливают методом прямой экструзии (прямого прессования) (рис. 8). Из алюминиевого расплава нужного химического состава отливают цилиндрические слитки (столбцы). Нагретые столбцы загружают в подогретый контейнер прессы. Гидравлический поршень выдавливает профиль через отверстия матрицы. Форма отверстия матрицы и ее внутренняя конструкция определяют форму профиля.

Для получения заданного уровня прочности профили должны быть: а) нагреты до температуры под закалку, б) закалены (быстро охлаждены) и в) упрочнены старением (естественным или искусственным). Обычно закалку профилей, которые имеют достаточно высокую температуру, проводят охлаждая их вентиляторами или ускоренными потоками воздуха непосредственно на экструзионном прессе. Такого охлаждения вполне

достаточно для закалки тонкостенных профилей из сплавов АД31 или 6060 и 6063. При такой закалке достигается состояние профилей Т5.

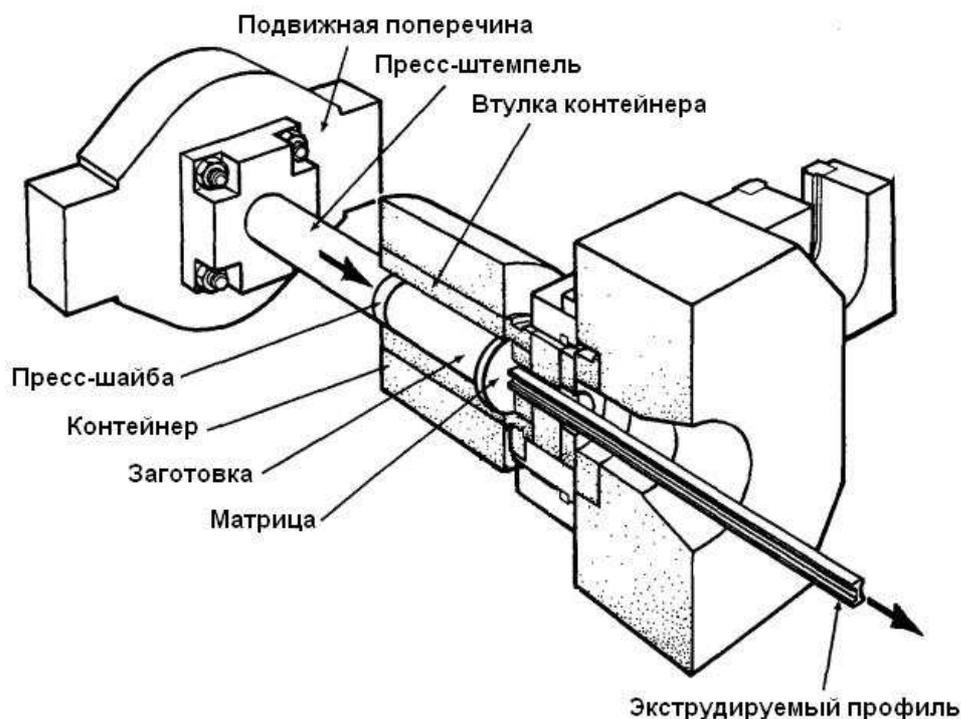


Рисунок 8 – Процесс прямой экструзии (прямого прессования)

Заключительной стадией термической обработки для большинства алюминиевых профилей является искусственное или естественное старение. Искусственное старение заключается в выдержке профилей в течение несколько часов при температуре 170-200 °С; естественное старение профилей - в выдержке профилей в течение некоторого времени (до нескольких месяцев) при комнатной температуре. Механические свойства профилей после естественного старения ниже, чем после искусственного старения, но пластические характеристики, например, относительное удлинение, выше. Механизм упрочнения старением заключается в том, что в результате закалки алюминиевых профилей легирующие элементы сплава оказываются в твердом растворе алюминия. Затем эти легирующие элементы постепенно выделяются из раствора в виде микроскопических твердых включений (кластеров). Эти кластеры препятствуют движению дислокаций под воздействием напряжений. Поэтому прочность алюминиевого сплава возрастает.

Таким образом, вид и природа включений из различных фаз в матрице этих сплавов являются функцией от технологии получения несущих конструкций фасадных систем, в которые входит различные их термообработки.

3.3 Обоснование и изготовление экспериментальных сплавов типа AlCaFe, AlCa, AlFe

В основе гипотезы о протекании питтинговой коррозии на сплавах АД31Т1 и 6063Т6 находится наличие интерметаллидов, содержащих элементы с различным электродным потенциалом. Вместе с тем отрицается коррозия вследствие субмикрорелектрохимической гетерогенности интерметаллидов. Совместно с сотрудниками кафедры «Литейные технологии и художественная обработка материалов» для доказательства этого и возможности замены наиболее широко применяемого в промышленности сплава типа АК12 (силумина) были изготовлены специальные экспериментальные сплавы.

Известно, что основной группой литейных алюминиевых сплавов являются силумины, которые используются для получения фасонных отливок различными методами литья, в том числе литьем под давлением [92—94]. Этим способом изготавливается большая часть отливок для деталей легковых автомобилей, а также для получения различных корпусных деталей сложной формы, например, секций отопительных радиаторов. Специфика сплавов, предназначенных для литья под давлением, заключается в том, что с целью повышения производительности процесса, они, как правило, содержат железо в большем количестве по сравнению со сплавами, получаемыми литьем в кокиль и землю. В частности, в сплавах типа АК12М2 (и зарубежных аналогах: АА380, 383, 384 и др.) среднее содержание железа составляет около 1 % [92—95]. Благодаря добавке железа отливки легче извлекаются из пресс-формы. Вместе с тем медь и железо могут приводить к образованию эффективных катодов в силуминах и, как следствие, к

активации коррозионных, в том числе локальных, процессов, которые, в большинстве случаев, начинаются с питтинговой коррозии [18, 19, 28], особенно, в средах, содержащих хлор-ионы. В [96, 97] на примере экспериментального сплава Al-6масс. % Ca, Al-6 масс. % Ca-1масс. % Fe обоснована принципиальная возможность применения сплавов на основе алюминиево-кальциевой эвтектики для получения отливок методом литья под давлением. Оценка литейных и механических свойств сплава Al – 6 масс. % Ca, Al-6 масс. % Ca-1 масс. % Fe показала, что они находятся на высоком уровне, не уступая свойствам эвтектических силуминов. Структура экспериментального сплава Al-6масс.%Ca, Al-6масс.% Ca-1масс. % Fe имеет более тонкое дисперсное строение по сравнению с силумином АК12М2. Именно этот силумин представляется наиболее подходящим объектом для сравнения, поскольку его получают литьем под давлением, вводя в его состав до 1% Fe [95]. Фазовый состав сплава Al- 6масс.%Ca, Al- 6масс.% Ca-1масс.% Fe образуется, согласно экспериментальным данным авторов [96, 97], с первоначальным выпадением первичных кристаллов алюминия, которые практически не содержат кальция и железа, а затем вследствие протекания эвтектической реакции: $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca + Al_{10}CaFe_2$. В сплаве Al-6масс.%Ca, Al-6масс.% Ca-1масс.% Fe происходит полное связывание железа в тройную фазу $Al_{10}CaFe_2$. Эта фаза, по нашему мнению, не может являться эффективным катодом вследствие очень отрицательного потенциала у Ca (стандартный электродный потенциал — 2,87 В). Следовательно, данный сплав должен иметь более отрицательный стационарный потенциал и более высокую стойкость к питтинговой коррозии, чем таковые у силумина АК12М2, содержащего эффективные катоды: интерметаллиды Al_5FeSi и Al_2Cu , а также медь, находящуюся в твердом растворе на основе алюминия [96, 97].

Склонность к питтинговой коррозии в средах, содержащих хлорид натрия, исследовали у 4^{ex} сплавов: сплав Al-6масс.%Ca (далее Al6Ca), Al-6 масс.%Ca-1 масс.% Fe (далее Al6Ca1Fe), Al-1 масс.% Fe (далее Al1Fe),

AK12M2. Второй и третий сплавы были приготовлены для того, чтобы сравнить влияние отдельного легирования алюминия 6 масс.% Ca и 1 масс.% Fe, и совместного его легирования этими элементами на склонность алюминиевых сплавов к питтинговой коррозии. В сплаве Al1Fe содержится интерметаллид Al_3Fe , который является катодом и должен активировать процесс коррозии алюминия, а сплав Al6Ca содержит анод $-Al_4Ca$, вытравливание которого может привести к образованию алюминиевой поверхности и высокой коррозионной стойкости этого сплава.

Сплавы AlCaFe, AlCa, AlFe готовили на основе алюминия марки А85 (ГОСТ 11069-2001) в графитошамотном тигле в электропечи сопротивления фирмы LAC. Кальций вводили в чистом виде, а железо в виде лигатуры Al–10 масс.% Fe. Разливку осуществляли в чугунные формы при температуре 730-740 °С, получая слитки размерам 15x60x200 мм. Слитки основного сплава Al6Ca1Fe расплавляли непосредственно перед получением отливок на машине литья под давлением. Элементный состав сплавов по данным спектрального анализа, проведенный с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Bruker Elemental с искровым источником возбуждения спектра (точность 0,002 масс. %), приведен в табл. 3.

Таблица 3

Элементный состав литейных алюминиевых экспериментальных сплавов и сплава AK12M2

Сплав	Концентрация, масс.%							
	Al	Ca	Fe	Si	Mg	Cu	Zn	Mn
Al6Ca	основа	6,1	0,054	0,071	0,005	0,018	0,013	0,002
Al6Ca1Fe	основа	6,03	1,186	0,069	0,005	0,0046	0,012	0,0063
Al1Fe	основа	0,005	0,98	0,008	0,0012	0,0057	0,0029	0,0046
AK12M2	основа	0,008	0,5	10,78	0,207	2,26	0,816	0,402

3.4 Подготовка образцов для электрохимических и коррозионных испытаний

Образцы для электрохимических и коррозионных исследований вырезали из: 1) несущих конструкций (трех видов) навесных фасадных систем, изготовленных из алюминиевых сплавов: 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 2) отливок 4^{ex} сплавов: сплав Al–6 масс.%Ca–1 масс.% Fe (Al6Ca1Fe), Al – 1масс.% Fe (Al1Fe), Al–6 масс.% Ca (Al6Ca), АК12М2. Образцы запрессовывали в шайбы из непроводящей эпоксидной смолы марки ЭДП. Затем металлическую поверхность образцов полировали до шероховатости (R_a) \leq 1 мкм. При помощи цапонлака изолировали часть поверхности, чтобы рабочая поверхность образцов, предназначенных для испытаний стала приблизительно равной 1см².

Перед исследованиями поверхности образцов, предназначенных для коррозионных и электрохимических испытаний, обезжиривали этиловым спиртом, промывали в дистиллированной воде и сушили фильтровальной бумагой.

3.5 Краткая характеристика горячих цинковых покрытий

В мировой практике самым востребованным из металлических покрытий являются цинковые покрытия. Благодаря которым в мире ежегодно защищают 37 – 39 млн. т стальных изделий, это примерно 3,5 млрд. м² поверхности. Для этой цели используется более 2,5 млн. т цинка, что составляет третью часть его производства [5, 8].

Цинк является анодом и, в большем ряде случаев, защищает стальную основу от коррозии электрохимически (катодная защита) [5–17]. Это покрытие успешно применяется для защиты металлоизделий от коррозии за счет относительной простоты технологии и оборудования для его нанесения.

В частности, широко применяются профили из оцинкованных сталей с различными утеплителями в качестве энергосберегающих строительных несущих и ограждающих конструкций.

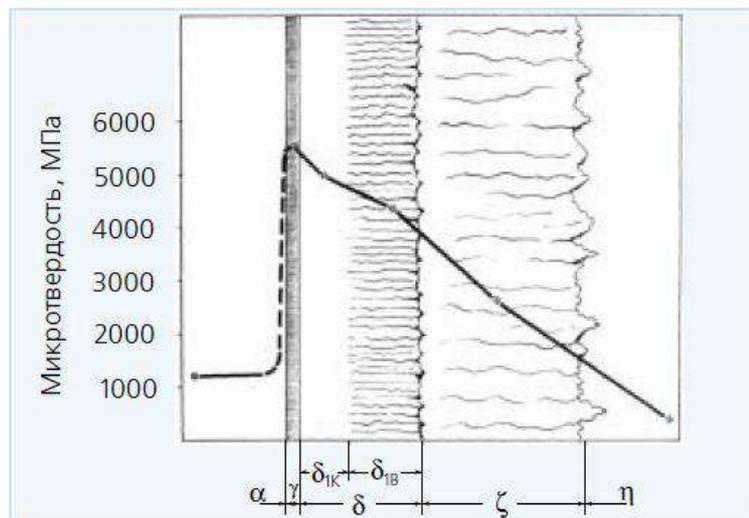


Рисунок 10 – Схема расположения слоев цинкового покрытия

В покрытие, полученном методом горячего цинкования на стали, присутствует 5 фаз (α , γ , δ , ζ , η), указанных на рис. 10. Переходной фазой [26] от основного металла к слою покрытия является α – фаза. Данная фаза имеет вид светлой полосы в структуре основного металла. Данная фаза содержит от 20 до 27 процента железа и является поставщиком для процесса диффузии. На поверхности стали непосредственно находится γ – фаза, которая находится в виде очень узкой темной полосы, толщина которой составляет от 1 до 3 мкм. Далее после зоны γ – фазы в цинковом покрытии следует слой δ – фазы с содержанием железа от 11,6 до 7 процентов. При травлении δ – фазы обнаруживается две зоны: компактную, примыкающую к γ – фазе, и столбчатую (волокнистой структуры). Следующая за δ – фазой ζ – фаза обычно имеет ярко выраженную столбчатую структуру. Содержание железа в ζ – фазе составляет от 6,2 до 6,0 процентов. Непосредственно верхний слой покрытия составляет η – фаза, которая представляет собой цинк. Максимальная растворимость железа в цинке равна 0,009 процентов, но с повышением температуры до 450 °С она возрастает до 0,03 процентов. Верхний слой цинковых покрытий, полученных в расплаве цинка, может составлять от третьей части до половины и более толщины слоя покрытия в зависимости от режима цинкования. В большинстве случаев состав этой фазы может соответствовать составу расплава цинка, однако за частую в

верхнем слое может быть обнаружено повышенное содержание железа [5, 6, 11], например, когда в этот слой внедряются кристаллы интерметаллидов в виде ζ -фазы. Различие в химическом составе и структурные неоднородности по толщине покрытия отрицательно сказываются на коррозионной стойкости покрытия и других его свойствах. Наиболее хрупкими фазами в диффузионном цинковом покрытии являются γ -фазы и ζ -фазы, а самой наиболее коррозионнотойстойкой и достаточно пластичной является δ -фаза (FeZn_7). Скорость роста отдельных фаз может меняться в зависимости от температуры процесса цинкования. Кроме того, каждая фаза в соответствии с диаграммой состояния системы Fe-Zn устойчива в определенном температурном интервале. Наиболее коррозионнотойстойкими и прочными являются покрытия с однородной структурой.

Покрытие на стали, полученное горячим цинкованием, основано на взаимной спайке металлов по поверхности и представляет собой обычно оболочку цинка, загрязненную примесью основного металла (железо). Внутренний или соединяющий слой покрытия с металлической основой имеет более твердое и хрупкое соединение в сравнении с внешним слоем, состоящим почти исключительно из чистого цинка (рис. 11).

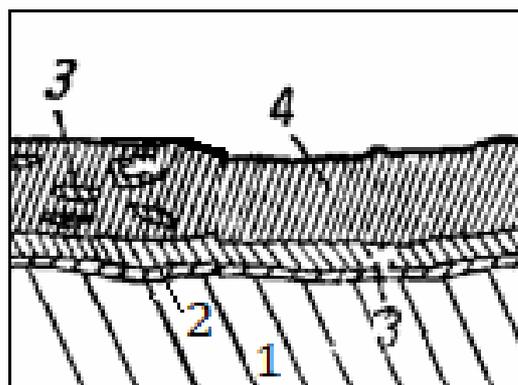


Рисунок 11 – Схематическое более реальное, чем, представленное на рис.10, строение цинкового покрытия, полученного горячим методом: 1 – основной металл; 2 – железоцинковый сплав, богатый железом; 3– железоцинковый сплав, более бедный железом; 4– цинк

Антикоррозионная способность горячего покрытия вследствие загрязнений цинка в большинстве случаев уступает электролитическому покрытию [102, 103] одинаковой толщины. Толщина всего слоя покрытия, полученным методом горячего цинкования, колеблется в очень больших пределах и точная регулировка ее в данном случае невозможна. Толщина зависит от продолжительности пребывания изделий в ванне, температуры, формы и характера обработки изделий.

В большинстве случаев толщина покрытия бывает очень неравномерной на поверхности одного и того же изделия. Например, при цинковании листов [30] из жести на разных участках поверхности толщина слоя может изменяться от 0,07 до 0,13 мм. Неравномерность покрытия изделий сложной формы, имеющих глубокие рельефы, неизбежна. Разница в толщине слоя в таких случаях на различных участках поверхности очень часто бывает значительно большей, чем на плоских ровных изделиях. Вследствие этого расход цинка в большинстве случаев бывает большим на покрытие изделий сложной формы.

Готовая продукция проверяется на соответствие требованиям ГОСТ 9.307-89 [104].

Вместе с тем, согласно данным фирмы ООО «КНАУФ Инсулейшен», известно, что, в большом количестве случаев, несмотря на наличие цинкового покрытия, в местах его нарушения протекает интенсивная коррозия стали, из которых изготовлены несущие конструкции. Для объяснения этого был выполнен договор «Сравнительная оценка коррозионной стойкости оцинкованных сталей в контакте с различными видами утеплителей» под руководством Волковой О.В (см. приложение 1), краткое содержание которого приведено в [127].

3.6. Методика приготовления шлифов

Для приготовления шлифов проводили заливку образцов в смолу «Eromet Mollding Compound» (производства «Buehler»), с помощью запрессовочного автоматического пресса «SimpliMet 1000» (рис.12).

Помещали исследуемые образцы в центр рабочего столика, затем опускали столик и засыпали образец смолой. Контролировали уровень засыпки – над образцом было не менее 1 см смолы. Далее проводили автоматическая запрессовка образцов при давлении 29 МПа и температуре 150 °С.



Рисунок 12 – Вид пресса «SimpliMet 1000»

После запрессовки, с помощью шлифовально-полировального автоматического станка «Vector Phoenix Beta» (рис.13), получали шлифы при нагрузке 15 Н и скорости вращения 150 об/с. Также последовательно были использованы шлифовальные бумаги (от 320 Р до 2500 Р – размер абразивов изменяли приблизительно от 40 до 5 мкм). Во время шлифовки и полировки продукты износа удалялись струей воды.



Рисунок 13 – Внешний вид шлифовально-полировального станка «Vector Phoenix Beta»

Глава 4 Методика проведения экспериментов

4.1 Методики электрохимических и коррозионных исследований образцов из алюминиевых сплавов в 3 % водном растворе NaCl

Электрохимические и коррозионные исследования проводили в 3 % водном растворе NaCl при температуре $26 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

При электрохимических исследованиях использовали цифровой потенциостат IPC-Pro 3A со встроенным микропроцессором и выходом на персональный компьютер. Управление потенциостатом осуществляли с помощью прилагаемого пакета программ (IPC-2000). Исследования проводили в стандартных двух- и трехэлектродной электрохимических ячейках. В качестве электродов вспомогательного и сравнения применяли платиновый и хлорсеребряный (ЭСР-10101) электроды соответственно. В работе значения потенциалов приведены по отношению к стандартному водородному электроду. Анодную поляризацию осуществляли в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Начальный потенциал поляризации был отрицательнее, чем стандартные потенциалы этих сплавов не менее, чем на 150 мВ. При «критической» плотности тока $i_{кр} = 10 \text{ мА/см}^2$ изменяли направление развёртки потенциала на обратное, проводя поляризацию с той же скоростью.

О склонности сплава к питтингообразованию судили [105, 106] по отношению $Q_{пр}/Q_{обр}$ и базисов питтингостойкости. Значение $Q_{пр}/Q_{обр} \geq 1$ соответствует общему или селективному растворению сплава, а $Q_{пр}/Q_{обр} < 1$ – образованию питтингов. Количество электричества (Q), прошедшее через электрод, определяли интегрированием силы тока от длительности интервалов – до ($Q_{пр}$) и после ($Q_{обр}$) достижения значения «критической» плотности тока:

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} I(T) dT \quad (4)$$

где T_1 – время начала поляризации (для прямого хода), либо время достижения «критической плотности тока» (для обратного хода), сек.

T_2 – время достижения «критического тока» (для прямого хода), либо время окончания поляризации (для обратного хода), сек.

Питтингостойкость сплавов тем выше, чем выше значения базисов питтингостойкости $\Delta E_{ПО} = E_{ПО} - E_{стац}$, $\Delta E_{РП} = E_{РП} - E_{стац}$, где $E_{ПО}$ - потенциал питтингообразования, $E_{РП}$ - потенциал репассивации питтингов, $E_{кр}$ - потенциал достижения «критической» плотности тока (10 А/см^2), при которой осуществляли смену направления развёртки потенциала, $E_{ст}$ – стационарный потенциал сплава в водном растворе, содержащем 3 % NaCl.

Коррозионные исследования алюминиевых сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 проводили при постоянной длительной (в течение 90 суток) выдержки образцов в 3 % водном растворе и при периодическом погружении, используя установку (рис. 14), которая позволяла периодически выдерживать образцы в 3% водном растворе NaCl в течение 10 минут с последующим их подъемом из электролита и выдержкой на воздухе в течение 50 минут. Через каждые 7 суток образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. После длительных испытаний (56; 112 суток) изучали морфологию поверхности образцов визуально и с помощью сканирующего микроскопа марки «Jeol» «JSM-6610LV».

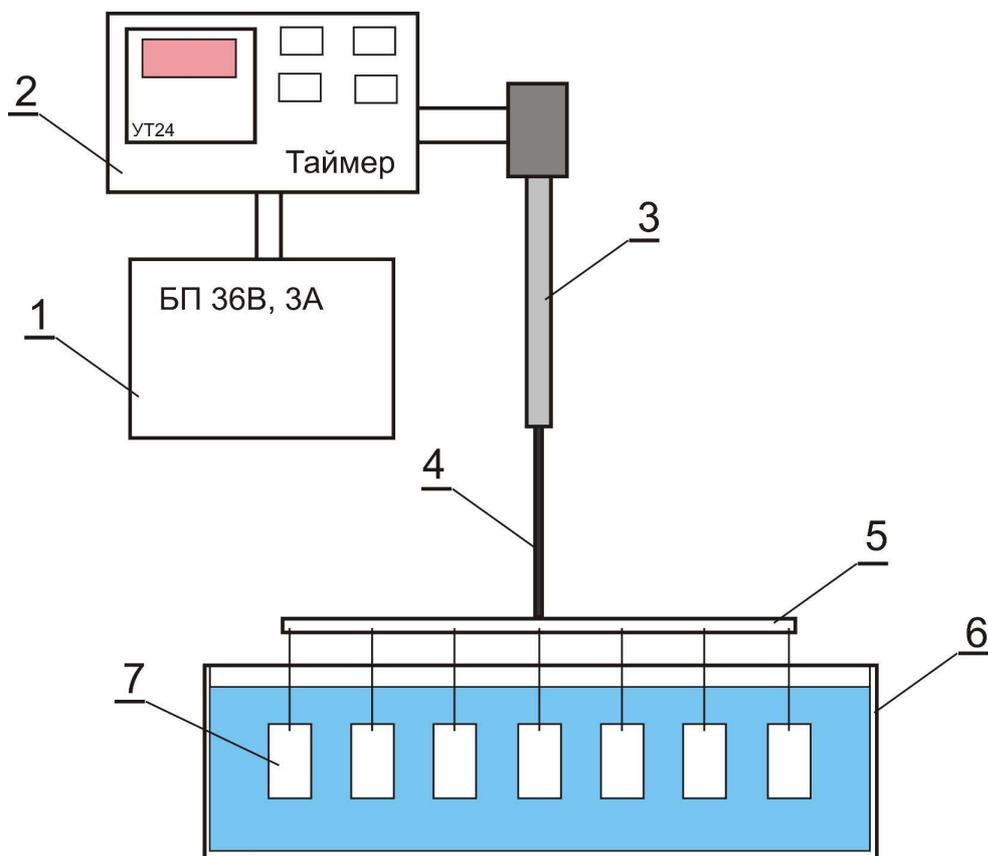


Рисунок 14 – Блок схема установки для исследования коррозии материалов с их переменным погружением в электролит:

- 1) блок питания;
- 2) программируемый таймер УТ24;
- 3) актуатор НАRL-3612;
- 4) подвижный шток актуатора;
- 5) штанга с образцами;
- 6) ванна с раствором 3% NaCl;
- 7) исследуемые образцы.

Последние испытания в большей степени имитировали реальную коррозионную стойкость алюминиевых сплавов в морской атмосфере, чем электрохимические и коррозионные испытания при постоянной выдержке в 3% водном растворе NaCl. Кроме того, в климатической камере (рис.15) проводили коррозионные испытания образцов, вырезанных из несущих конструкций, изготовленных из сплавов АД31Т1, 6060Т5 без покрытия и с покрытием, которые находились в контакте с каменноватным утеплителем со связующим на основе фенолформальдегидной смолы.



Рисунок 15 – Внешний вид климатической камеры КТ-ТХВ-80

Коррозионные испытания экспериментальных литейных алюминиевых сплавов и сплава АК12М2 проводили, выдерживая образцы в камере соляного тумана (рис.16) в течение 700 ч.



Рисунок 16 – Внешний вид камеры солевого тумана

После этих выдержек изучали морфологию поверхности образцов с помощью оптического микроскопа Olympus GX51 (OM).

4.2 Методика оценки адгезии покрытия, полученного методом ПЭО на сплаве АД31Т1, к металлической основе

При помощи метода «Scratch-test» качественно оценивали адгезию покрытия к подложке.

Метод («Scratch-test») заключался в нанесении повреждений (царапин) на поверхность образца при помощи вдавливания алмазного конусного индентора типа Роквелла (конус с углом в 120° при вершине и закругление радиусом 0,2 мм) при динамически изменяемой нагрузке и статической скорости.

Следует отметить, что при динамически изменяемой нагрузке и статической скорости у испытываемого алюминиевого сплава с покрытием были плоскопараллельные поверхности, что позволило относительно точно определять погружения индентора в образец.

При «Scratch-test» оценивали глубину погружения индентора и нагрузку.

Технические условия проведения испытания:

- предварительная нагрузка 5 Н; после чего обнулили положение индентора относительно оси Z;

- при движении индентора по поверхности с постоянной скоростью 0,1 мм/с линейно увеличивалась нагрузка до 50Н. Скорость увеличения нагрузки зависела от длины трека – 10 мм;

- снимали микрофотографию хода царапины при помощи микроскопа.

По появлению металлического блеска, резкого снижения кривой царапины оценивали величину адгезии.

4.3 Методика проведения коррозионных испытаний оцинкованной стали в контакте с утеплителями

Образцы для исследования коррозионной стойкости оцинкованной стали вырезали из несущих конструкции навесных фасадных систем. По внешнему виду оцинкованные профили до коррозионных испытаний (рис.17)

соответствуют требованиям ГОСТ 9.307-89 [104]: поверхность гладкая, без признаков нарушения его сплошности и видимого рисунка кристаллизации, цвет серебристо-серый, полублестящий, наплывы цинка отсутствуют. Толщина цинкового покрытия составляла 20–25мкм.



Рисунок 17 – Стальной профиль с горячим цинковым покрытием

На стальные оцинкованные образцы были установлены следующие утеплители: стеклянные штапельные волокна со связующими из растительных компонентов (рис. 18а) и на основе фенолформальдегидной смолы (рис. 18б); из каменных волокон со связующим на основе фенолформальдегидной смолы (рис.19).



а)



б)

Рисунок 18 – Оцинкованная сталь с утеплителями из стеклянных штапельных волокон со связующим из: а) растительных компонентов; б) на основе фенолформальдегидной смолы



Рисунок 19 – Оцинкованная сталь с утеплителем из каменных волокон со связующим на основе фенолформальдегидной смолы

Для оценки коррозионной стойкости цинковых покрытий и их антикоррозионной способности по три образца, вырезанных из профилей, с различными утеплителями выдерживали в течение 30–90 суток в климатической камере (рис.15) при условиях: 16 часов при температуре -5°C и 8 часов при температуре $+35^{\circ}\text{C}$. При этом при изменении температуры происходило выпадение «росы» (имитация температуры точки росы).

Проводили оценку морфологии поверхностей профилей после выдержки в климатической камере визуально и методом оптической фрактографии с использованием микроскопа Альтами МЕТ (рис.20).

После изготовления шлифов из образцов, вырезанных из профилей, оценивали глубину локальных точечных и язвенных поражений при помощи металлографического комплекса Альтами МЕТ (рис.20) в соответствии с требованиями ГОСТ 9.311-87 [34].



Рисунок 20 – Металлографического комплекса Альтами МЕТ.

4.4 Методика оценки максимальной прямолинейной глубины питтингов

Для определения максимальной глубины прямолинейной части питтингов использовали контактный профилометр SJ-402 (рис. 21)

Многokrатно проводили тестирование, а затем выбирали максимальные по геометрическим размерам питтинги, сформированные на сплавах АД31Т1, 6063Т6, 6060Т5.



Рисунок 21 – Контактный профилометр SJ-402

4.5 Методика определения элементов в питтингах

Для определения различных элементов в питтингах в алюминиевых сплавах использовали сканирующий электронный микроскоп марки «Jeol» «JSM-6610LV» с энергодисперсионным анализатором «INCA SDD X-MAX» с программным обеспечением INCA Energy (рис.22). Метод имеет точность порядка 1 %, а предел обнаружения элементов доходит до 0,01 %.



Рисунок 22 – Сканирующий электронный микроскоп «Jeol» «JSM-6610LV»

4.6 Лабораторная емкостная установка для проведения процессов ПЭО и использованные электрические режимы

Схема лабораторной емкостной установки для проведения процессов ПЭО, представлена на рисунке 23.

Объем рабочей ванны лабораторной установки составляет 10 л. Такой объем водоохлаждаемой рабочей ванны и наличие электромешалки позволяют проводить эксперименты с хорошей воспроизводимостью в течение достаточно длительного времени (отсутствовал нагрев электролитов до температур выше 27 °С при проведении экспериментов).

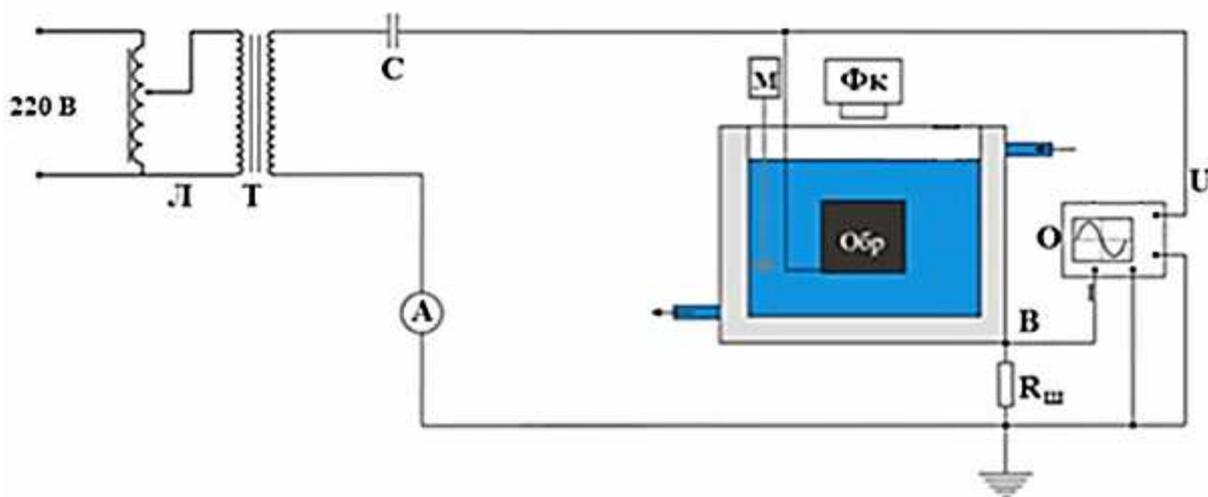


Рисунок 23 – Принципиальная схема лабораторной емкостной установки: Л – лабораторный трансформатор (ЛАТР), подключенный к первичной к первичной обмотке повышающего трансформатора; Т – повышающий трансформатор; Обр – образец; В – водоохлаждаемая ванна из коррозионностойкой стали с двойными стенками, которая является и вспомогательным электродом; О – цифровой осциллограф; А – амперметр переменного тока; М – электромешалка, предназначенная для отвода тепла от образца; Фк – фотокамера; Rш – шунтирующее сопротивление для обеспечения наблюдения мгновенных значений анодных и катодных токов, напряжения с помощью цифрового осциллографа

ПЭО образцов из сплава АД31Т1 проводили в гальваностатическом режиме при плотностях переменного тока $0,5\text{--}10 \text{ А/дм}^2$. Типичные мгновенные значения токов и напряжений представлены на рис. 24. Амплитудные анодные и катодные напряжения при получении толщины покрытия приблизительно 45 мкм – 420 В и 60 В соответственно.

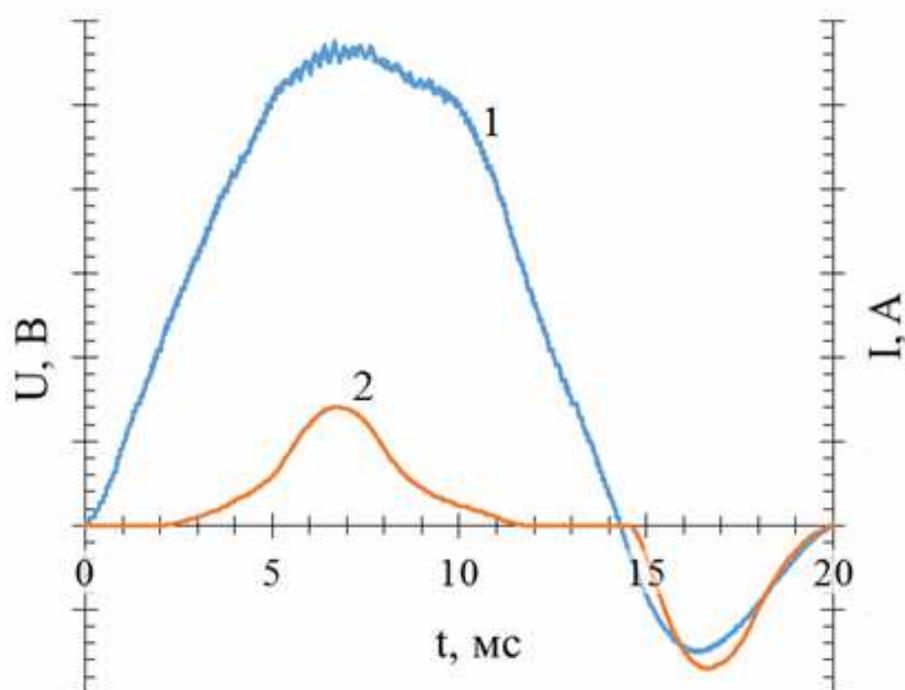


Рисунок 24 – Типичные мгновенные значения напряжений (1) и токов (2) при ПЭО сплава АД31Т1

4.7 Методики определения толщины оксидных покрытий и их фазового состава

Съемку рентгеновских спектров в НИТУ «МИСиС» на кафедре физического металловедения с покрытий проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (TOKYO BOEKI) с использованием монохроматизированного $\text{Co K}\alpha$ -излучения.

Для определения толщины покрытий, полученных методом ПЭО, использовали толщиномер ISOSCOPE[®] FMP10 (HELMUT FISHER), работающий по методу вихревых токов. Действие прибора основано на следующем принципе: первичное высокочастотное переменное магнитное поле, генерируемое током, протекающим через датчик, индуцирует вихревые токи в материале подложки (рис.25). Возникающее в результате этого вторичное магнитное поле ослабляет первичное. Наблюдаемый эффект ослабления, зависящий от расстояния (то есть от толщины оксидного покрытия) между материалом подложки и датчиком, прибором преобразуется в значение толщины покрытия.

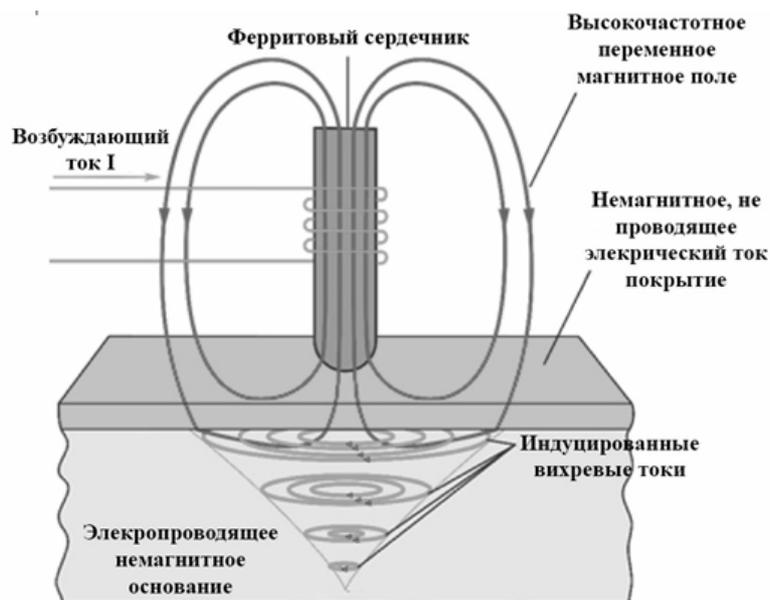


Рисунок 25 – Схема, поясняющая принцип действия толщиномера, работающего по методу вихревых токов

Прибор калибровали, используя эталоны различной толщины (24,6 – 246 мкм) и отполированные образцы из сплавов АД31Т1, на которых (на других образцах) измеряли толщину покрытий, перед каждой серией измерений. На различных участках поверхности образца проводили не менее 20 замеров толщины покрытия, после чего фиксировали среднее значение толщины и среднеквадратичное отклонение от нее.

Кроме того, из контрольных образцов изготавливали поперечные шлифы и оценивали толщину покрытий при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-6610LV «JEOL».

4.8 Методика измерения пробивного напряжения воздуха в сквозных порах покрытий

Для установления пробивного напряжения ПЭО покрытий использовали установку, электрическая схема которой представлена на рисунке 26. Предварительно образцы проходили несколько этапов подготовки, заключающихся в промывке, сушке около часа в вакуумном сушильном шкафу LP-404 при $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и остывании на воздухе до $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. После образец установили в держатель и присоединили покрытие

к горизонтальной площади медной пластины (толщина 1 мм). Скорость подъема напряжения составляла 60 – 90 В/с. Температура проведения опыта 23 – 25 °С при относительной влажности 65 – 70 %.

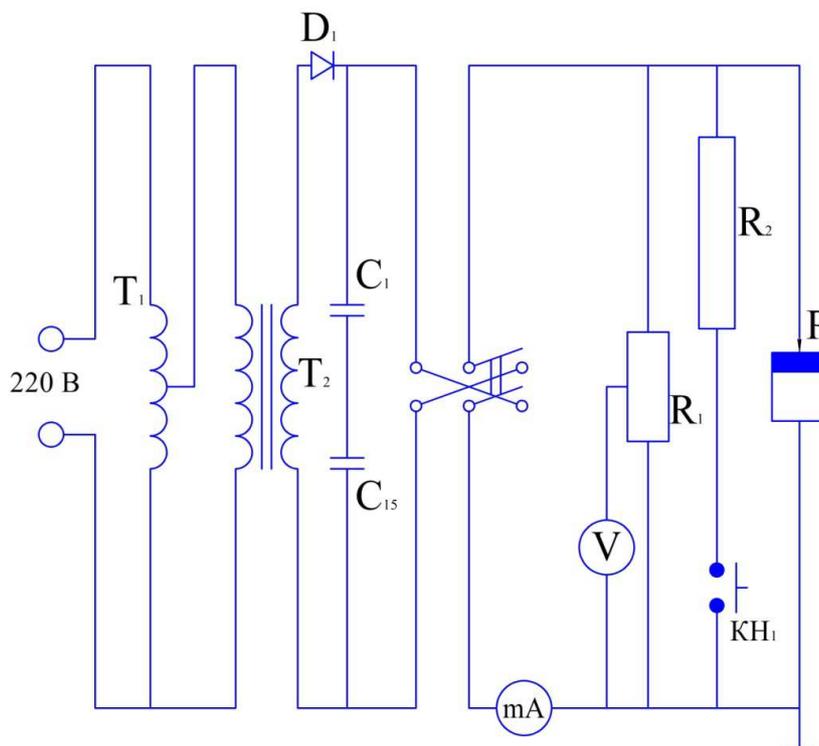


Рисунок 26 – Схема установки для измерения пробивного напряжения:
 T_1 – автотрансформатор (РНО-250-5); T_2 – повышающий трансформатор;
 D_1 – однополупериодный выпрямитель; C_1 - C_{15} – конденсаторы
 сглаживающего фильтра; R_1 – делитель напряжения с сопротивлением 390
 МОм, коэффициентом деления 1:100; V – высоковольтный вольтметр ВУ-15
 (класс точности 2,5); $КН_1$ – кнопка для разряда конденсаторов после
 измерения

4.9 Использованный метод получения декоративных покрытий с заданным цветом

Для придания декоративного и заданного цвета (светло- и темнокрасного, синего, болотного) покрытиям проводили их окрашивание. С этой целью распыляли аэрозольные неорганические краски на поверхность образцов с покрытиями. Толщина покрытий, полученных методом ПЭО, была приблизительно 50 мкм, что гарантировало их высокую антикоррозионную способность (см. 8.2.).

Часть 3 Результаты опытов и их обсуждение

Глава 5 Влияние строения и состава сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 на их коррозионные и электрохимические характеристики в средах, содержащих хлор – ионы

5.1 Электрохимические и коррозионные испытания алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 при постоянном их погружении в 3% водный раствор NaCl

Стационарные потенциалы алюминиевых сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 в 3% водном растворе NaCl отличаются незначительно (рис. 27, табл.4).

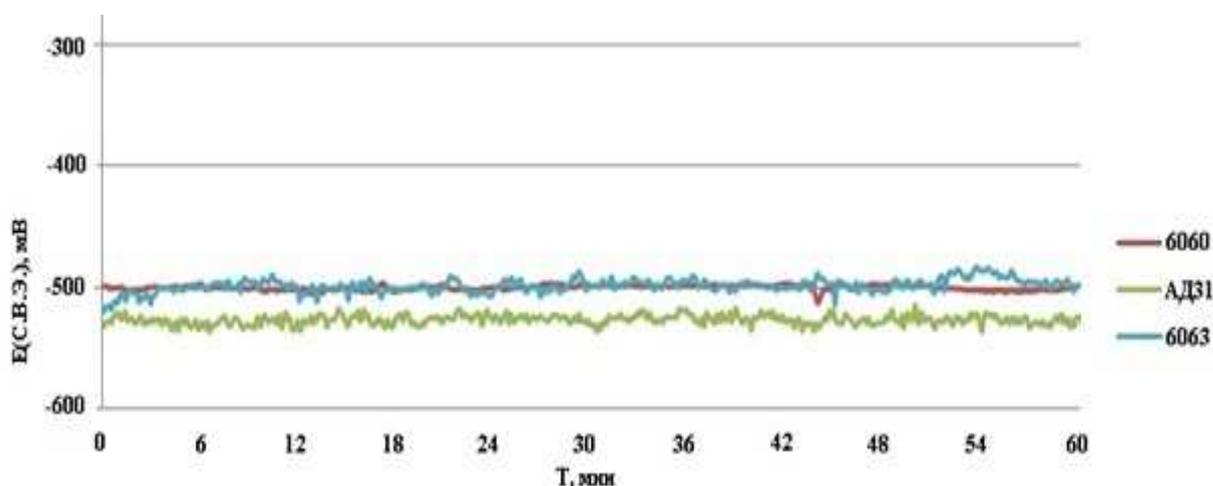


Рисунок 27 – Стационарные потенциалы E (с.в.э.) строительных сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 в 3 % водном растворе NaCl

Таблица 4

Значения стационарных потенциалов алюминиевых сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 в 3 % водном растворе NaCl

Сплав	Стационарный потенциал, мВ (н.в.э)
АД31Т1	$- 529 \pm 12$
6060Т5	$- 496 \pm 10$
6063Т6	$- 498 \pm 13$

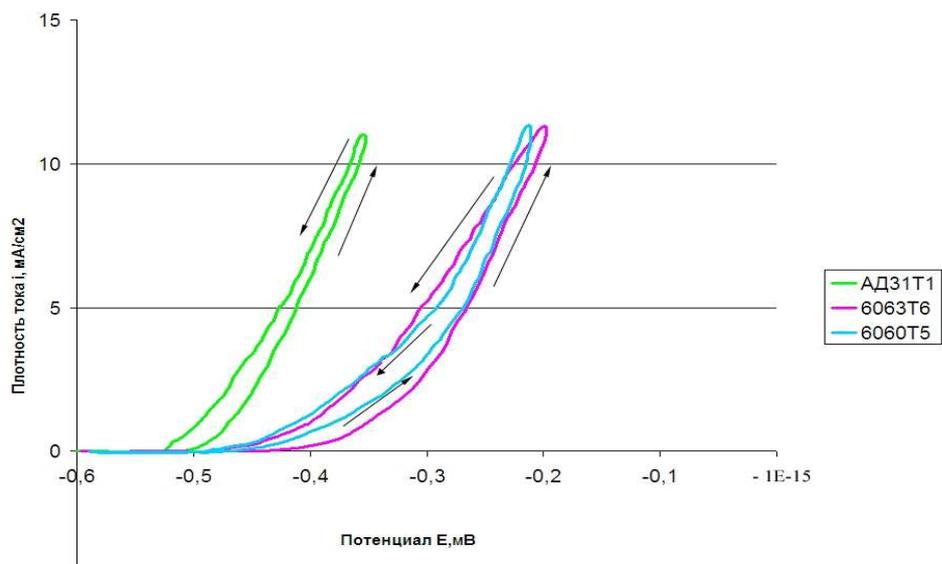
Однако у сплава АД31Т1 в этом водном растворе стационарный потенциал приблизительно на 33-35 мВ отрицательнее по сравнению с потенциалами алюминиевых сплавов 6060Т5, 6063Т6 при аналогичных условиях.

Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа, в сплаве АД31Т1 повышенное содержание железа по сравнению со сплавами 6060Т5, 6063Т6 (табл. 2). Следовало ожидать более положительный, а не более отрицательный потенциал у российского алюминиевого сплава по сравнению с зарубежными алюминиевыми сплавами, широко используемыми в российской строительной промышленности. Вместе с тем в сплаве АД31Т1 повышенное содержание марганца (табл.2).

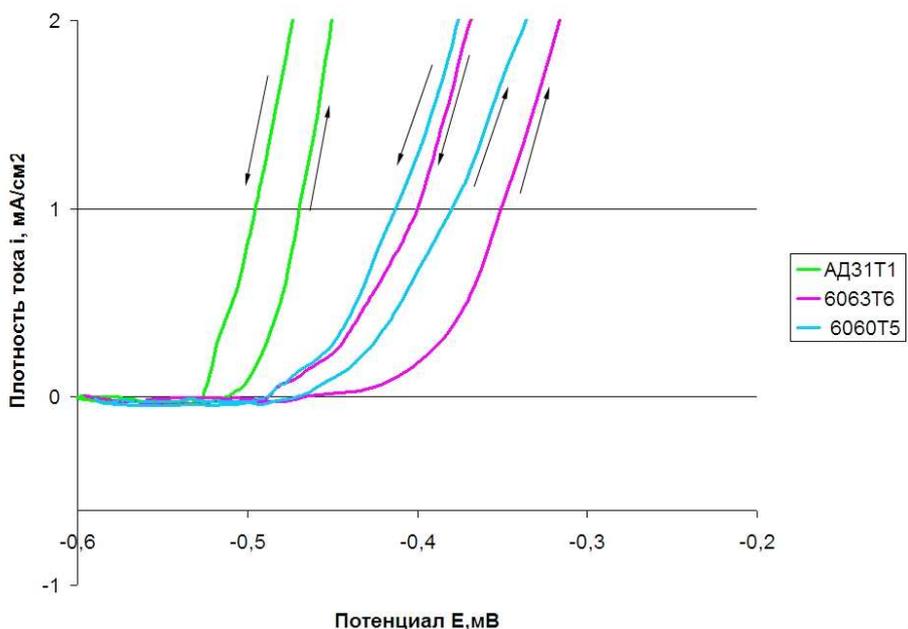
Марганец, согласно данным [18, 19], или легирует железо, или образует с ним интерметаллиды $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_6$, AlFeMnSi с достаточно отрицательными электродными потенциалами, уменьшая при этом его влияние, как вредной катодной примеси. Вероятно, по этой причине у сплава АД31Т1 более отрицательный потенциал, чем у его зарубежных «аналогов». Именно поэтому, сплав АД31Т1 более дешевый, так как для его получения можно использовать лом, содержащий повышенную концентрацию железа, по сравнению с другой лигатурой, используемой для литья алюминиевых сплавов. Следует отметить, что в отличие от существующего мнения [28], в частности для интерметаллида CuAl_2 , практически не протекает коррозия интерметаллидов $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Al}_6$, AlFeMnSi в растворах близких к нейтральным [18, 19] вследствие их субмикрорентгенохимической гетерогенности. Только в сплавах типа твердых растворов атомы компонентов не теряют полностью своей индивидуальности. Томашов Н.Д. и Чернова Г.П. [28] объясняют последнее чисто энергетическими соотношениями. Активность металлов уменьшается за счет снижения свободной энергии образования сплава. Однако уменьшение свободной энергии образования сплава невелико и составляет 418 кДж/г-ат., что соответствует облагораживанию потенциалов компонентов в положительную сторону приблизительно на 20 мВ. Вместе с

тем, уменьшение свободной энергии протекания коррозионных реакций для неблагородных технических металлов составляет $10-10^2$ кДж/г-ат., то есть соответствует ЭДС коррозионного процесса порядка 0,2–2,0 В.

Из анодных поляризационных кривых, снятых неоднократно (примеры представлены на рис.28), были определены потенциалы питтингообразования и потенциалы репассивации (табл.5).



а)



б)

Рисунок 28 –Анодные поляризационные кривые сплавов: 1) 6060Т5; 2) 6063Т6; 3) АД31Т1(а); скорость развёртки потенциала 1 мВ/сек; (б) фрагмент анодных поляризационных кривых в области небольших потенциалов – при или близких потенциалах к образованию питтингов на сплавах и их репассивации; стрелками показано направление развёртки потенциалов.

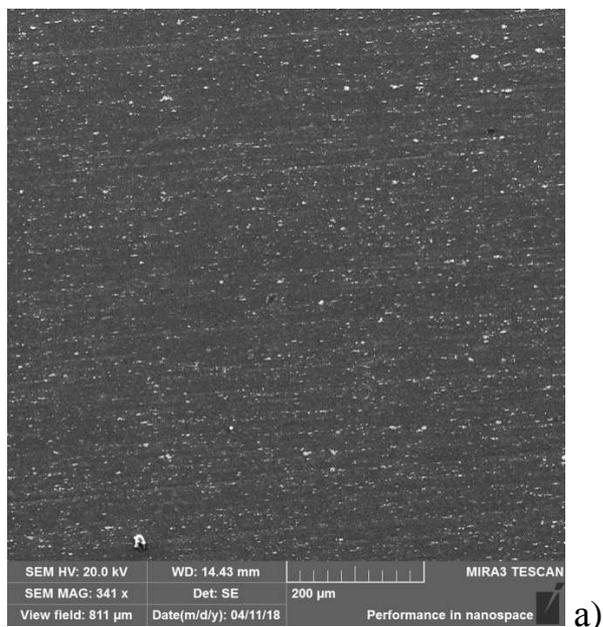
Потенциалы питтингообразования и репассивации питтингов на
алюминиевых сплавах АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6.

Сплав	Потенциалы питтингообразования, мВ	Потенциалы репассивации, мВ
АД31Т1	-462 ± 12	-466 ± 14
6060Т5	-388 ± 10	-391 ± 9
6063Т6	-391 ± 13	-401 ± 13

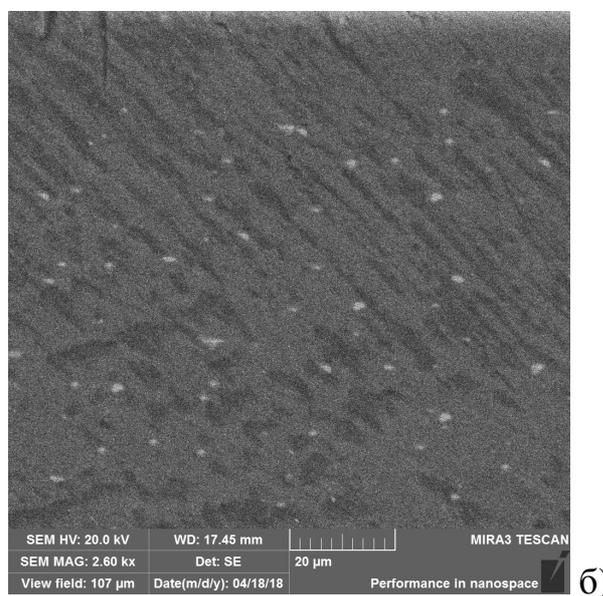
Из экспериментальных данных (табл.5) и стационарных потенциалов (табл.4) следует, что данные сплавы являются питтингостойкими в 3% водном растворе NaCl, так как $\Delta E_{по}$ приблизительно 65; 110; 110 мВ для сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063 Т6 соответственно, $\Delta E_{рп}$ приблизительно 65; 105; 95 мВ для сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063 Т6 соответственно (области питтингостойкости имеют достаточно высокие значения), а $-Q_{пр}/Q_{обр} > 1$ (1,08; 1,11; 1,14 соответственно).

Действительно, даже после длительной выдержки (90 суток) в 3 % водном растворе NaCl на поверхности этих сплавов отсутствовали точечные очаги коррозии.

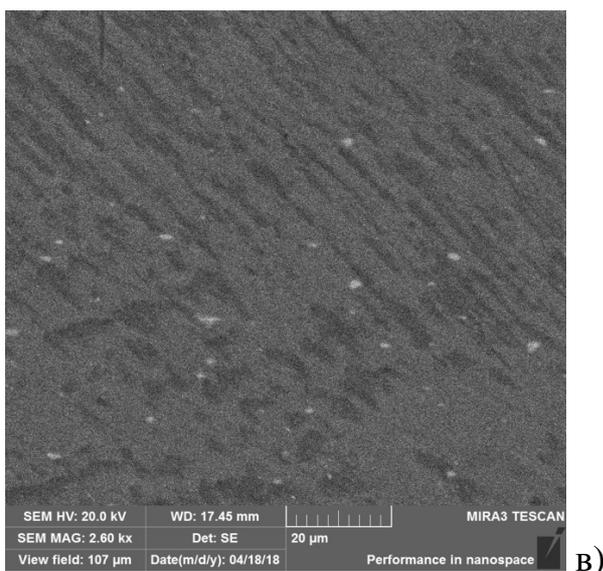
Только при анодной поляризации (до 10 мА/см²) появляются явно выраженные локальные очаги коррозии (питтинги) (рис. 29 а-в). При большом увеличении (10,3 кХ) четко выявляются питтинги со вторичными продуктами коррозии (рис.30).



а)



б)



в)

Рисунок 29 – Микрофотографии поверхности сплавов АД31Т1 (а), 6063Т6 (б), 6060Т5 (в) после анодной поляризации в 3 % водном растворе NaCl

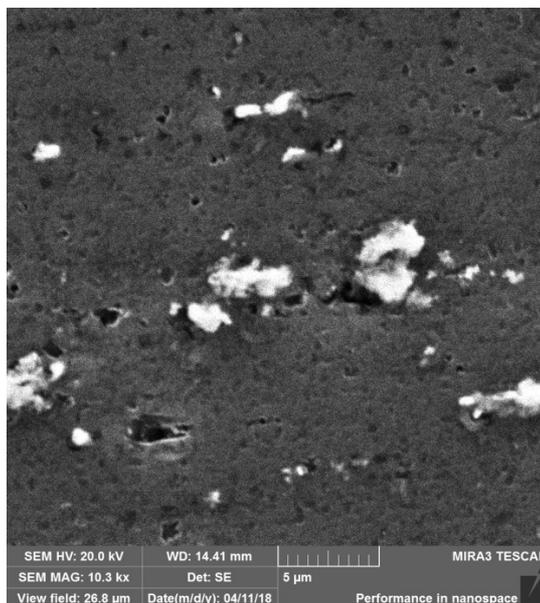


Рисунок 30 – Микрофотография поверхности сплава АД31Т1 после анодной поляризации в 3 % водном растворе NaCl; x1000

Следует отметить, что наименьшее количество питтингов при анодной поляризации образуется на сплаве 6060Т5, чем на сплавах АД31Т1, 6063Т6. Согласно общей закономерности, чем меньше поверхностная плотность питтингов, тем больше должна быть их глубина и площадь на поверхности алюминиевого сплава. Однако оценочные данные по поверхностным размерам питтингов указывают на то, что эта закономерность не соблюдается для малолегируемых алюминиевых сплавов (см. 7.1). Последнее указывает на значительное влияние степени природы катодных включений в сплаве и количества их сегрегации в слабых местах пассивной пленки.

Из вышеприведенных данных следует, что образование питтингов на малолегируемых алюминиевых сплавах может протекать только при анодной поляризации или, что согласно [108], при увеличении окислительной способности электролита с одновременным увеличением концентрации агрессивных ионов, в частности Cl^- .

Действительно, даже при постоянной выдержки в течение 90 суток в 3 % водном растворе NaCl на поверхности этих алюминиевых сплавов отсутствовала локальная коррозия (отсутствовали питтинги).

Казалось бы алюминиевые сплавы АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 должны и в реальных условиях эксплуатации в качестве строительных материалов быть питтингостойкими в средах, содержащих Cl⁻-ионы. Однако, внешние условия их эксплуатации в значительной степени изменяются и только проведение коррозионных испытаний при работе конструкций из этих сплавов в средах с изменяющейся концентрацией Cl⁻-ионов может указать на их стойкость к питтинговой и, что более опасно, последующей межкристаллитной и расслаивающей коррозии. Более приближенные к реальным условиям эксплуатации алюминиевых сплавов в морской атмосфере являются испытания с их циклическим погружением в 3 % водный раствор NaCl.

5.2 Коррозионные испытания алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 при переменном погружении в 3 % водный раствор NaCl

Несмотря на приведенные электрохимические испытания и коррозионные испытания при постоянной выдержки в 3 % водном растворе NaCl, которые указали на отсутствие и невозможность питтинговой коррозии, при периодическом погружении малолегированных алюминиевых сплавов в этот электролит через 51, 56, 65 суток на поверхности сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 соответственно появились локальные очаги коррозии.

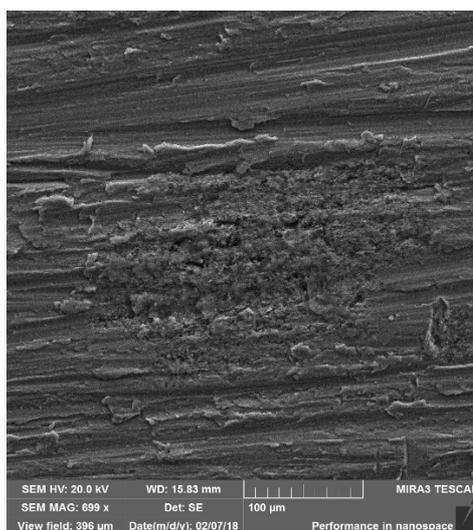
Питтинги реализуются вокруг катодных включений (рис. 31, 33, 35) и, объединяясь, образуют видимые локальные коррозионные поражения (питтинги – язвы), которые, как указывалось выше, исследователи часто принимают за единичный питтинг. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа (рис. 32; 34; 36) и данным, приведенным в [18, 19] катодными включениями у сплавов 6063Т6 и АД31Т1 являются сегрегированные многочисленные частицы соединений, содержащие Fe, вероятно β (Fe,Si)Al и (Mn,Fe)Al, AlFeMnSi, а у сплава 6060Т5 – вероятно Ti, Si. При этом вероятность образования интерметаллидов (Mn,Fe)Al, AlFeMnSi в сплаве АД31Т1 намного больше,

чем в сплавах 6063Т6 и 6060Т5 вследствие меньшего содержания в последних Mn (табл.2).

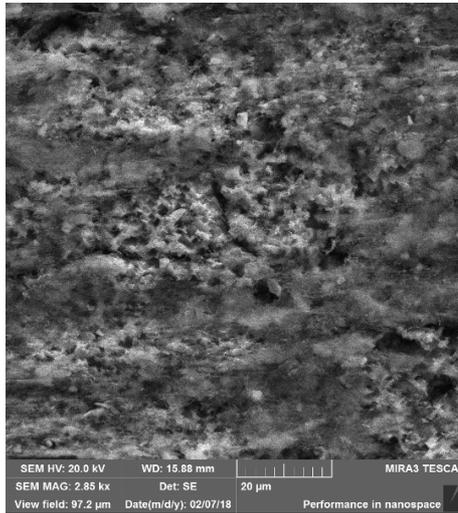
К сожалению, вследствие возможного извилистого характера питтингов в данной работе, используя методику оценки максимальной прямолинейной глубины питтингов, определяли глубины их прямых участков и максимальные площади. После 70 суток глубина прямолинейного участка питтингов на сплаве 6063Т6 (рисунок 37) наибольшая (может достигать в ряде случаев 120 мкм, а максимальная площадь их поверхности, примерно $0,57 \text{ мм}^2$ – радиус 150 мкм).

На сплаве АД31Т1 за это же время суток сформировались питтинги, максимальная глубина прямолинейного участка которых, была примерно 50-60 мкм, а максимальная площадь питтингов была практически такая же, как и у питтингов на сплаве 6063Т6 (рисунок 38).

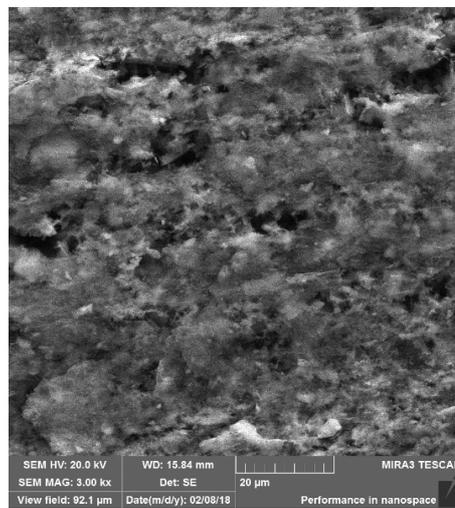
Наименьшие размеры питтингов (обнаруженная максимальная глубина – 12 - 15 мкм, площадь – не более $0,06 \text{ мм}^2$) за это же время испытаний сформировались на сплаве 6060Т5 (рисунок 39).



a)



б)



в)

Рисунок 31 – Микрофотографии питтинга на сплаве 6063Т6; а) x 1000, б) x2500, в) x3000

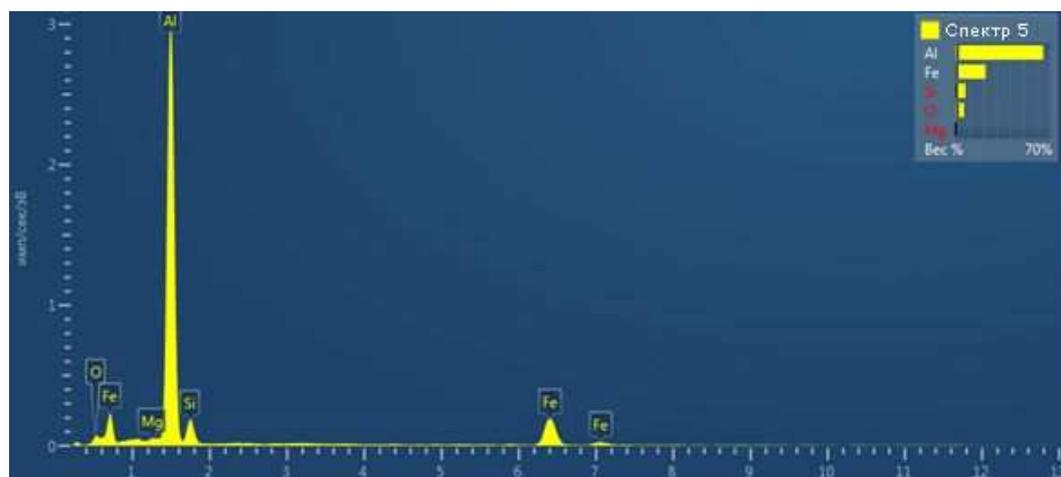
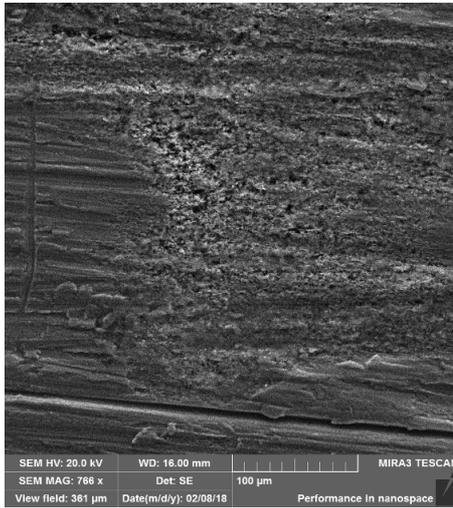
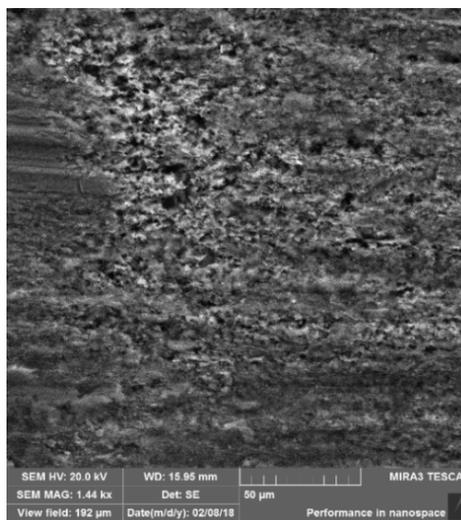


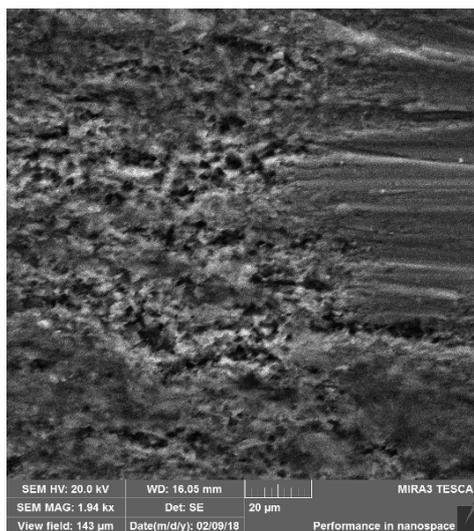
Рисунок 32 — Данные микрорентгеноспектрального анализа сплава, позволяющие определить элементный состав в питтингах, образовавшихся на сплаве 6063Т6



а)



б)



в)

Рисунок 33 — Микрофотографии питтингов на сплаве АД31Т1;
а) — x 1000, б) — x 2000, в) — x2500

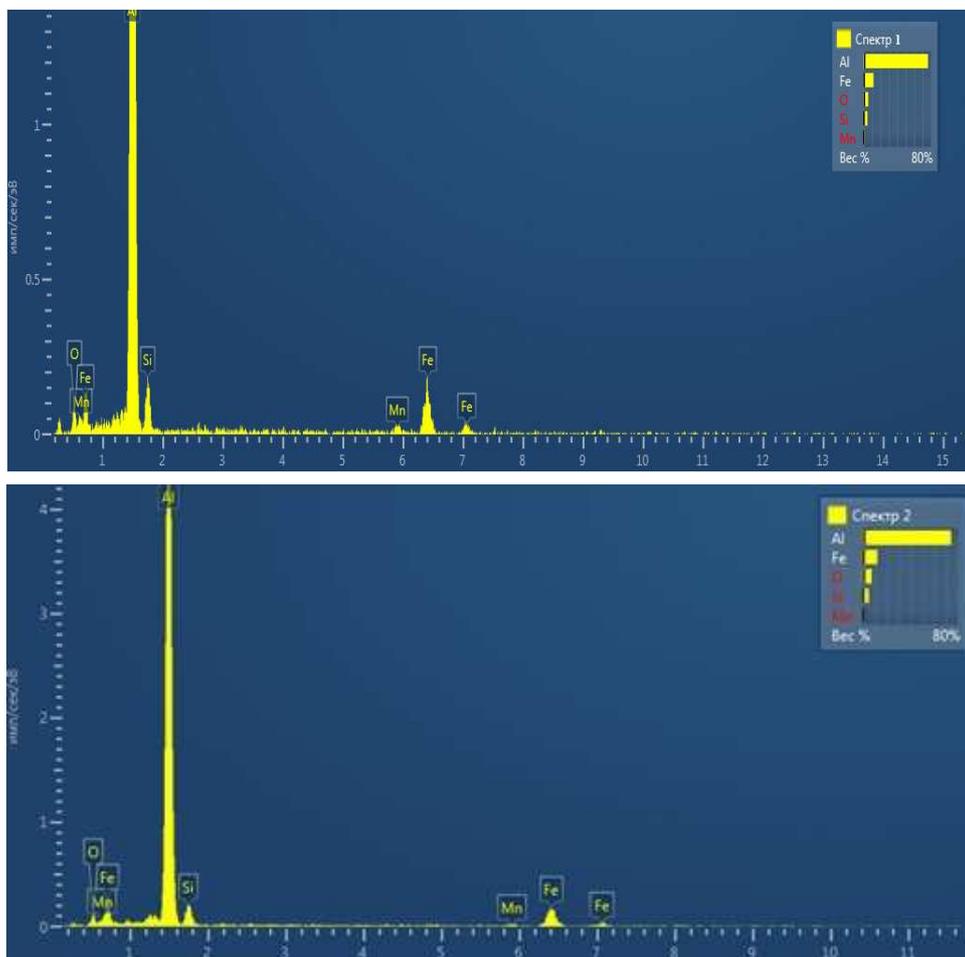


Рисунок 34 — Данные микрорентгеноспектрального анализа сплава, позволяющие определить элементный состав в питтингах, образовавшихся на сплаве АД31Т1

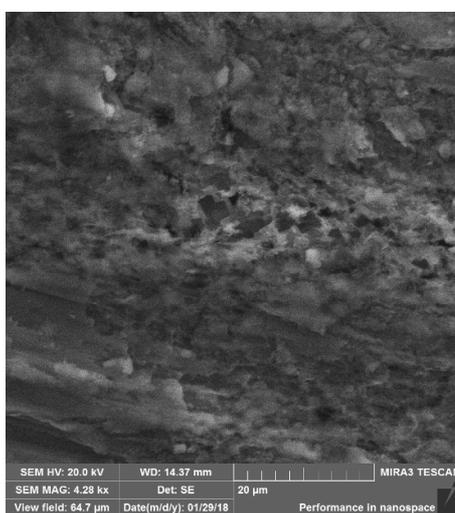
Казалось бы, что геометрические размеры питтингов на сплаве АД31Т1 должны быть больше (больше содержание железа в этом сплаве (табл.2), чем на сплаве 6063Т6. Однако, как указывалось выше, в сплаве АД31Т1 вследствие большего содержания марганца (табл.2) уменьшается интенсивность функционирования соединений железа в качестве катода. Авторы [18, 19], указывают, что интерметаллиды $(Mn,Fe)Al$, $AlFeMnSi$ значительно нейтрализуют вредное влияние железа и «повышают защитные свойства оксидной пленки». Они считают [18, 19], что по этой причине реализуются в атмосферных условиях случаи, когда коррозионная стойкость сплава АМц выше, чем у алюминия.

В связи с этим на сплаве АД31Т1 формируются питтинги - язвы меньшего размера, чем на сплаве 6063Т6. Разница в максимальных глубинах

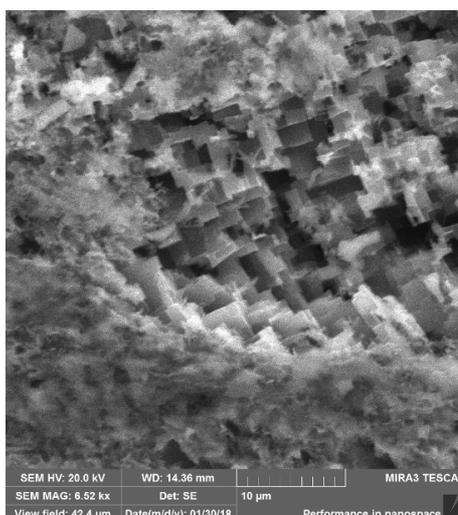
прямолинейных участков питтингов в этих сплавах достигает приблизительно 7–9 мкм.



а)



б)



в)

Рисунок 35 – Микрофотографии коррозионных поражений на сплаве 6060T5; а) –х 2000, б) – х 4000, в) – х 6500

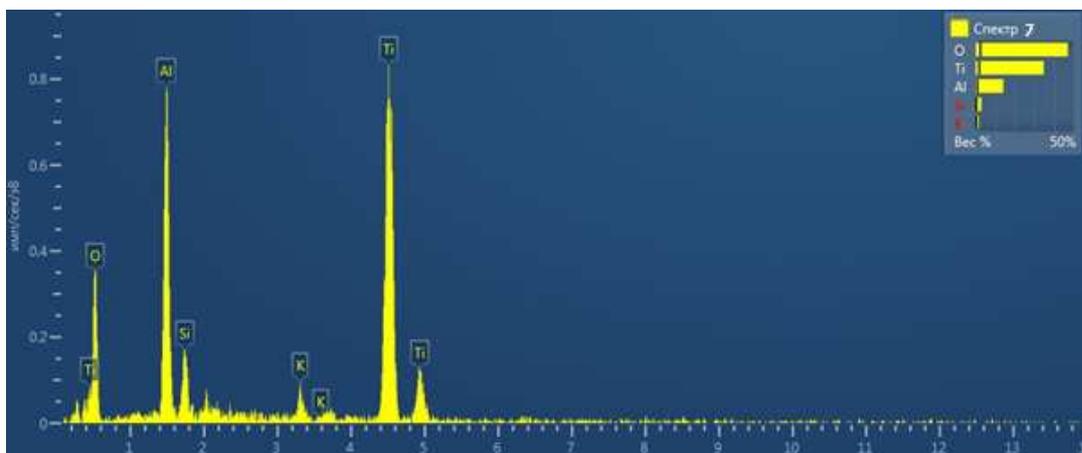


Рисунок 36 — Данные микрорентгеноспектрального анализа, позволяющие определить элементный состав в питтингах, образовавшихся на сплаве 6060T5

Наименьшие геометрические размеры питтингов на сплаве 6060T5, чем на других алюминиевых сплавах (6063T6, АД31Т1) обусловлено тем, что катодная эффективность интерметаллидов, содержащих железо, намного больше, чем титана, находящегося в пассивном состоянии или интерметаллидов, содержащих этот элемент [18, 19, 126], и свободного кремния [118, 119] в сплаве 6060T5. Наличие этих металлов связано с неполной закалкой (T5) вследствие неполного растворения элементов (магния, кремния, титана) в алюминиевой матрице [109, 110, 121].

Вместе с тем с дальнейшим увеличением длительности коррозионных испытаний до 112 суток, максимальные геометрические размеры питтингов на сплавах 6063T6 (рис. 37) и АД31Т1(рис. 38) практически не изменяются. Последнее обусловлено тем, что при функционировании питтингов - язв происходит уменьшение в них pH. Согласно данным [18–20], pH в питтингах - язвах на алюминиевых сплавах может уменьшаться до 3,2. Уменьшение pH происходит вследствие образования $\text{Al}(\text{OH})_3$ по реакции: $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ и кулоновского притяжения к катионам Al^{3+} анионов Cl^- . В кислой среде, большая вероятность растворения интерметаллидов, содержащих железо [14–17], и, как следствие, репассивация питтинга. Вследствие небольшой глубины питтинга и коррозионной устойчивости титана и кремния при таком значении pH, в сплаве 6060T5 репассивация питтингов не

происходит. Вытравливается, вероятно, из сплава только магний, находящийся на поверхности. Однако незначительная скорость развития питтингов, учитывая наличие продуктов коррозии и низкой эффективности кремния и титана, находящегося в пассивном состоянии, в качестве катодов, не происходит значительного локального коррозионного поражения этого сплава (рис. 39). Различие в природе катодных составляющих в сплавах АД31Т1, 6063Т6, 6060Т5, вероятно, и приводит к различным формам питтингов. Большая вероятность межкристаллитных питтингов на сплавах АД31Т1 (рис.31), 6063Т6 (рис. 33) и кристаллографических питтингов на сплавах 6060Т5 (рис. 35) [18–20]. Наличие межкристаллитных питтингов при изменении состава коррозионной среды может приводить с увеличением длительности нахождения алюминиевых сплавов в ней, или межкристаллитной или расслаивающей коррозии. Последняя может протекать, если имеется коррозионная анизотропия у образцов из алюминиевых сплавов, вырезанных из профилей (см. 7.1)

Таким образом, показано, что, проведя только электрохимические испытания можно прийти к некорректному выводу об отсутствии питтинговой коррозии на широко применяемых в строительстве алюминиевых сплавах АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 в средах, содержащих Cl^- ионы. Для корректной оценки склонности этих сплавов к питтинговой коррозии необходимо проводить коррозионные испытания с периодическим погружением их в водный раствор, содержащий Cl^- ионы, и промежуточными выдержками на воздухе. Изменение концентрации Cl^- ионов на поверхности сплавов приводит к их питтинговой коррозии.

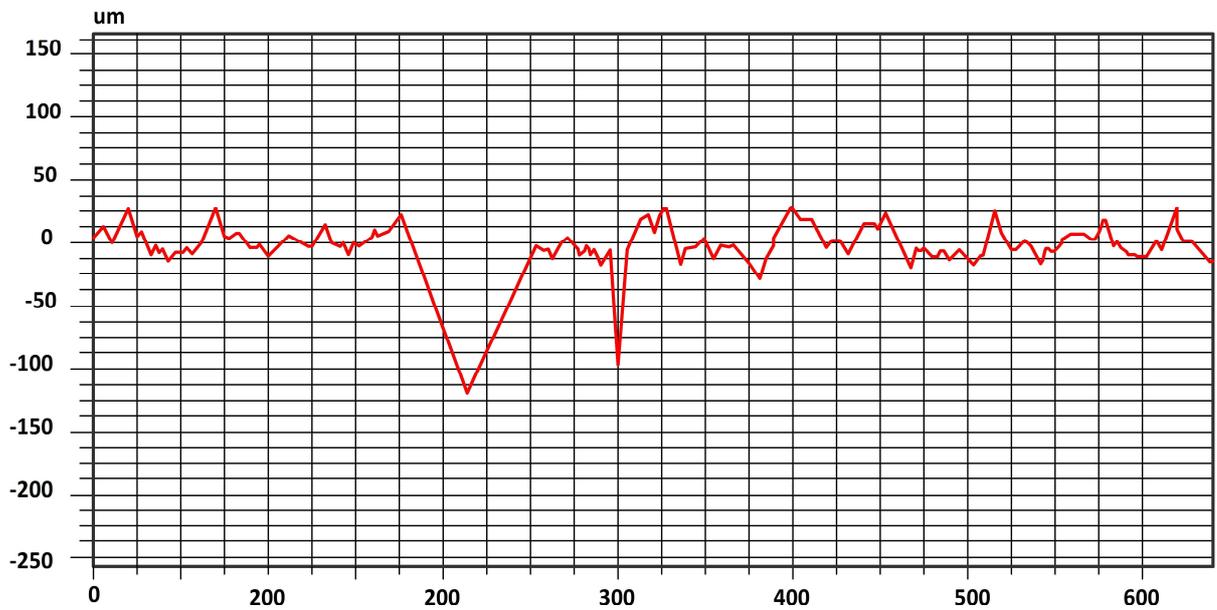


Рисунок 37 – Шероховатость и глубина максимальных питтингов на сплаве 6063Т6 после длительности коррозионных испытаний в течение 56 суток

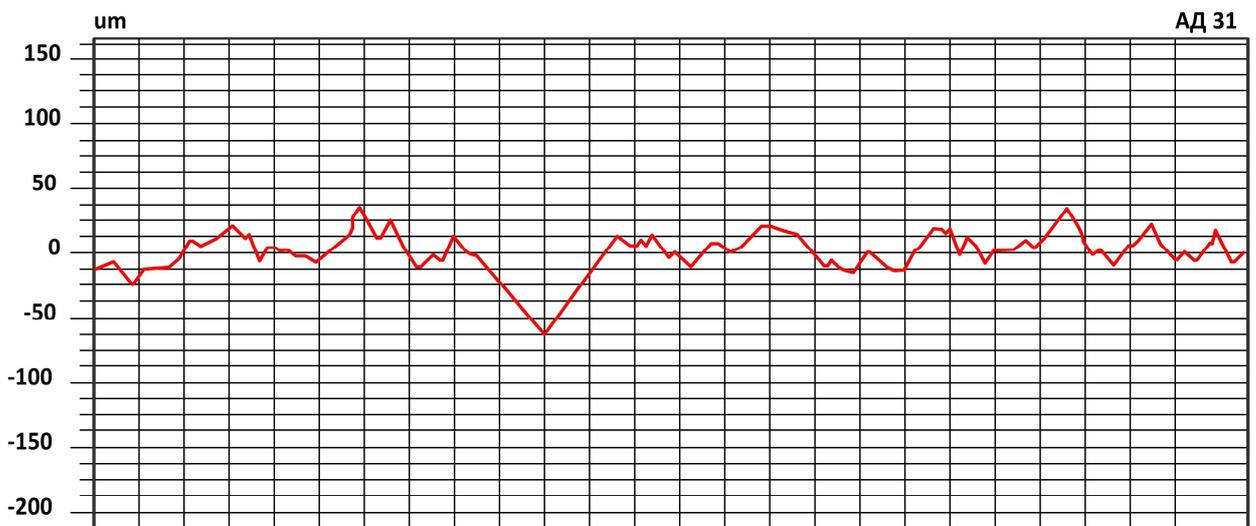


Рисунок 38 – Шероховатость и глубина максимальных питтингов на сплаве АД31Т1 после длительности коррозионных испытаний в течение 56 суток

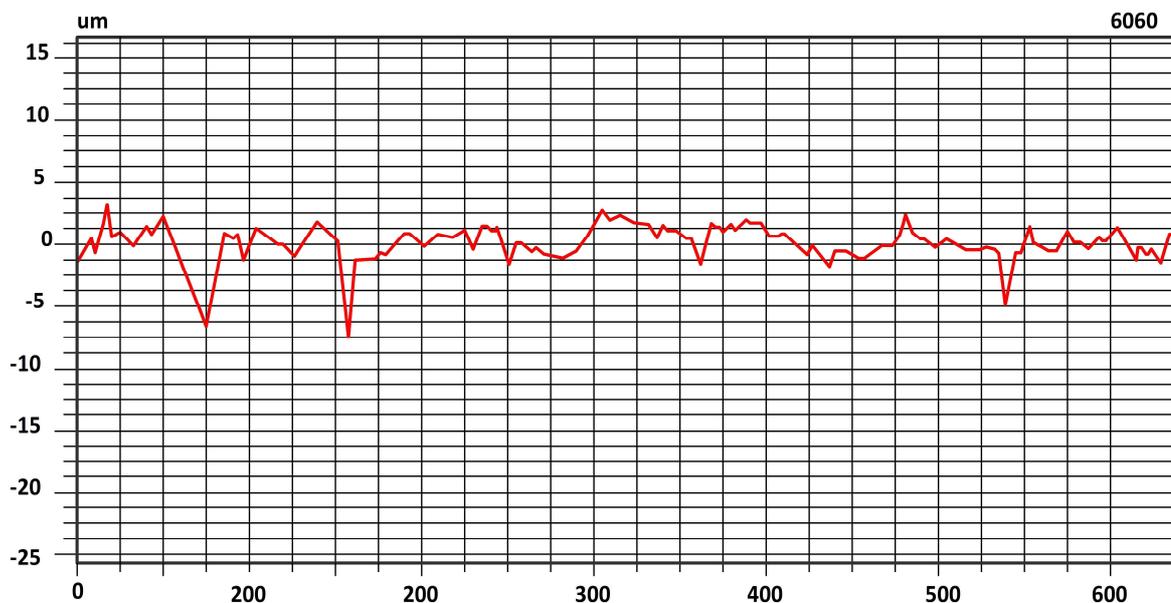


Рисунок 39 – Шероховатость и глубина максимальных питтингов на сплаве 6060T5 после длительности коррозионных испытаний в течение 56 суток

Корректность вышеприведенной модели образования гальванических пар, где катодами являются интерметаллиды, подтвердили электрохимические испытания алюминиевых сплавов Al6Ca, Al6CaFe, АК12М2, Al1Fe в 3 % водном растворе NaCl.

Глава 6 Специальные эксперименты, показавшие функционирование катодов
– интерметаллидов и различную агрессивность утеплителей

6.1 Электрохимические испытания алюминиевых сплавов Al6Ca, Al6CaFe,
AK12M2, Al1Fe в 3 % водном растворе NaCl

Из данных электрохимических испытаний следует, что в 3 % водном растворе NaCl:

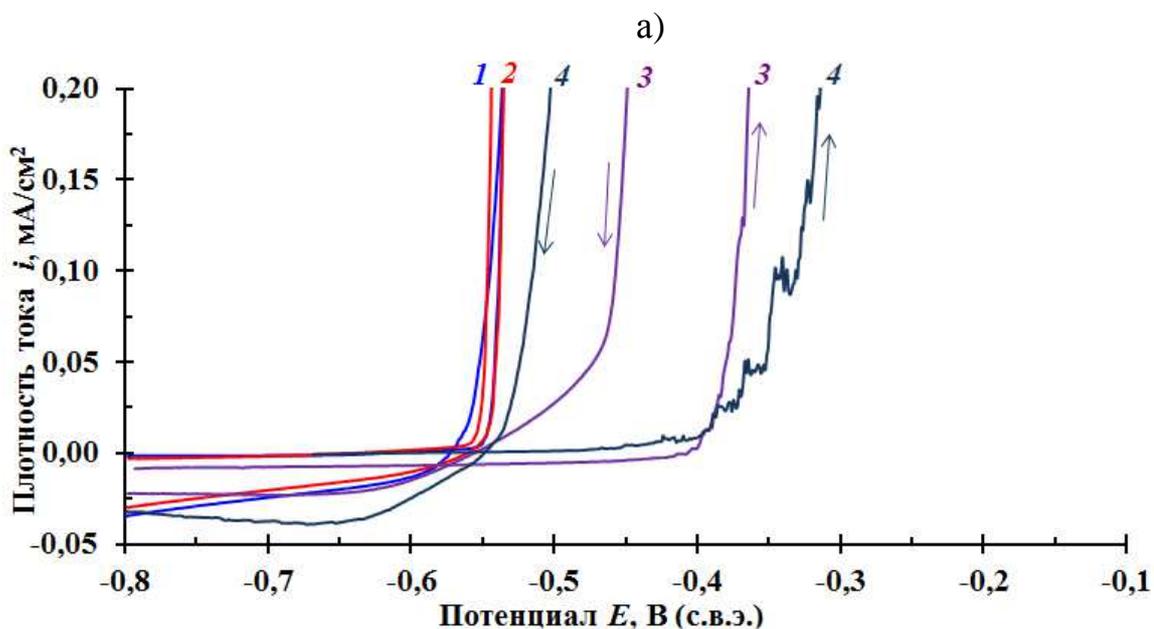
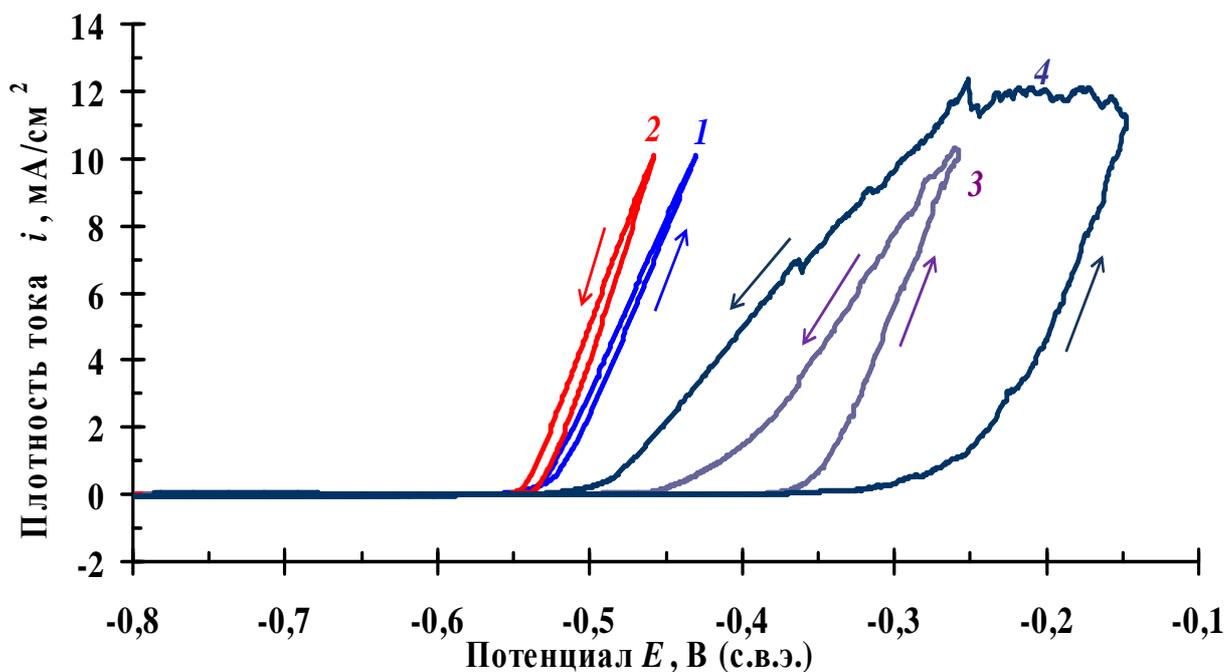
1) наибольшие значения имеют стационарные потенциалы у сплавов AK12M2, Al1Fe (приблизительно -0,48; -0,51В), а наименьшее значение – у алюминиевых сплавов, легированных Ca и Fe (приблизительно -0,69 В – Al6Ca; -0,70 В – Al6Ca1Fe). Катодные включения приводят к смещению потенциалов в положительную сторону. Дополнительное легирование сплава Al6Ca железом, казалось бы, должно сместить потенциал в положительную сторону. Вместе с тем нахождение Fe в соединении Al₁₀CaFe₂, вероятно, исключает его индивидуальные электрохимические характеристики;

2) наибольшей общей заторможенностью процесса растворения сплавов (меньшей плотностью тока) при анодной поляризации образцов обладает сплав Al1Fe, наименьшей – сплавы Al6Ca и Al6Ca1Fe, а сплав AK12M2 имеет промежуточную скорость растворения (рис.а). Вместе с тем из экспериментальных данных (рис. 40) и стационарных потенциалов (табл.б) следует, что наибольшую склонность к питтинговой коррозии имеет сплав AK12M2 $-Q_{пр}/Q_{обр} < 1$ (0,61), а $\Delta E_{по} = 60$ мВ, $\Delta E_{рп} = - 160$ мВ. Эти данные указывают о невозможности питтингов к репассивации. Сплав Al1Fe также имеет высокую склонность к питтинговой коррозии – $Q_{пр}/Q_{обр} < 1$ (0,22), а $\Delta E_{по} = 85$ мВ, $\Delta E_{рп} = - 130$ мВ.

Следует отметить, что по мнению авторов [106], потенциал $E_{рп}$ практически не зависит от исходного состояния металлической поверхности (степени окисления, шероховатости и т.д.). Его можно рассматривать как объективную характеристику коррозионной системы металл-раствор, определяемую физико-химическими параметрами обеих составляющих.

Потенциал E_{no} чувствителен к состоянию поверхности металла, условиям аэрации, небольшим колебаниям температуры и состава раствора, то есть не является объективной характеристикой питтингостойкости металла, но может служить косвенной характеристикой индукционного периода.

Большая заторможенность процесса растворения этого сплава, оцениваемая по плотности анодного тока с учетом всей поверхности сплава, контактирующего с электролитом, не указывает на степень опасности коррозионного поражения, так как площадь питтингов, как правило [22], является небольшой величиной. Глубина коррозионного поражения у сплавов Al₆Ca; Al₆Ca₁Fe, вероятно, может быть намного меньшей, так как они подвержены общему или селективному растворению эвтектики. На это указывает отношение $Q_{пр}/Q_{обр}$, которое больше 1 (1,12; 1,22 соответственно) и большие значения базисов питтингостойкости: $\Delta E_{по} \approx 130; 120$ мВ, а $E_{рп} \approx 120; 105$ мВ соответственно. Вероятно, в первую очередь вытравливается Al₄Ca, который, несомненно, является анодом по отношению к другим фазам, из которых состоят эти сплавы. Тонкое дисперсное строение эвтектики не позволяет образоваться микро- и макродефектам и тем более приводит к межкристаллитной или раслаивающей коррозии. На растворение интерметаллида косвенно указывает смещение стационарного потенциала сплава после коррозионных испытаний в положительную сторону на 50 ± 20 мВ.



б)

Рис. 40 – Анодные поляризационные кривые (а) сплавов: 1) Al6Ca; 2) Al6Ca1Fe; 3) АК12М2; 4) Al1Fe; скорость развёртки потенциала 1 мВ/сек; (б) фрагмент анодных поляризационных кривых в области небольших потенциалов – при или близких потенциалах к образованию питтингов на сплавах и их репассивации; стрелками показано направление развёртки потенциалов.

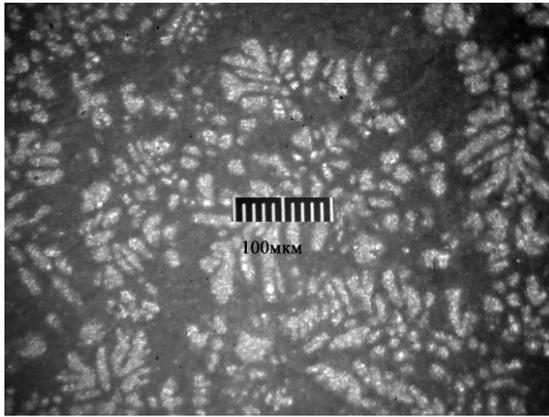
Таблица 6.

Потенциалы питтингообразования и репассивации питтингов на алюминиевых сплавах Al6Ca, Al6Ca1Fe, АК12М2, Al1Fe в 3 % водном растворе NaCl.

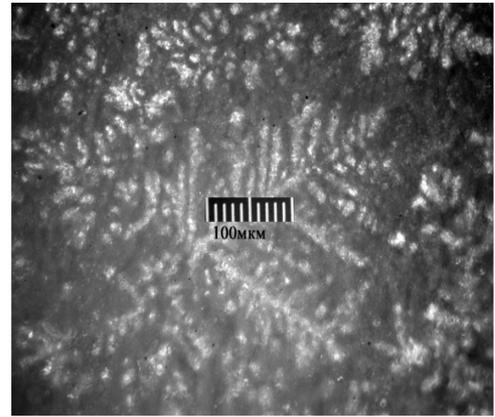
Сплав	Потенциалы питтингообразования, мВ	Потенциалы репассивации, мВ
Al6Ca	-560 ± 5	-570 ± 15
Al6Ca1Fe	-580 ± 10	-595 ± 15
АК12М2	-420 ± 20	-640 ± 30
Al1Fe	-425 ± 10	-580 ± 25

Результаты коррозионных испытаний подтвердили вид коррозионных поражений алюминиевых сплавов, установленных по результатам электрохимических исследований. На рис. 41 приведена морфология поверхности сплавов после их выдержки в камере соляного тумана и в 3% водном растворе NaCl. Наиболее отчетливо проявляются сферические питтинги на сплаве Al1Fe. На сплаве АК12М2 развиваются типичные межкристаллитные кристаллографические питтинги [6], отчетливо проявляющиеся после выдержки в 3 % растворе NaCl. Они наиболее опасны, так как усиливается чувствительность сплавов к межкристаллитной коррозии или к межзеренному коррозионному растрескиванию под напряжением [6, 22].

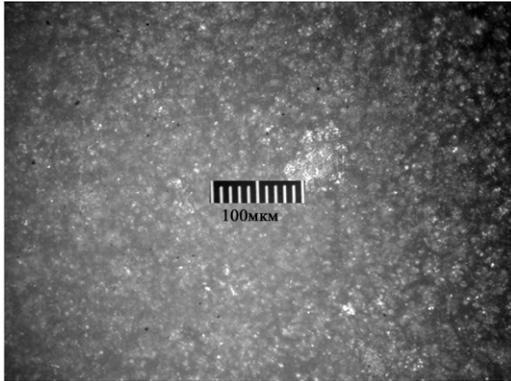
Сплав Al6Ca1Fe, у которого временное сопротивление прочности превышает 200 МПа и высокая стабильность механических свойств, не склонен к питтинговой коррозии (рис. 41, II). Дополнительным преимуществом этого сплава является возможность использования относительно дешевых марок алюминия с повышенным содержанием железа для его выплавки. В сплаве Al6Ca1Fe железо находится в тройном соединении ($Al_{10}CaFe_2$) и не оказывает существенного влияния на коррозию алюминиевого сплава.



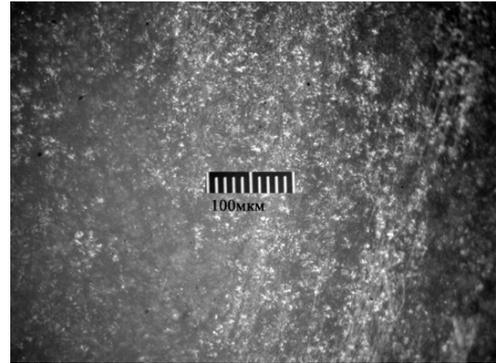
Ia



Iб



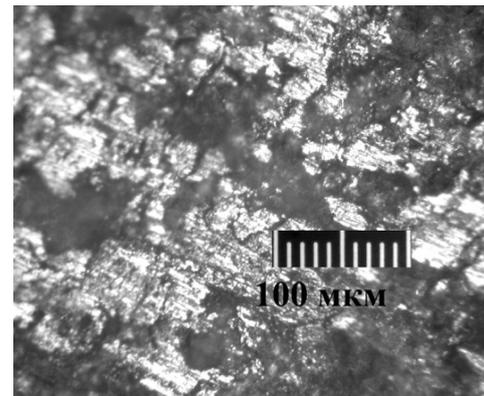
IIa



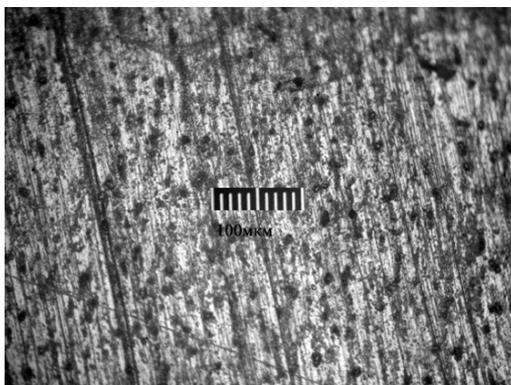
IIб



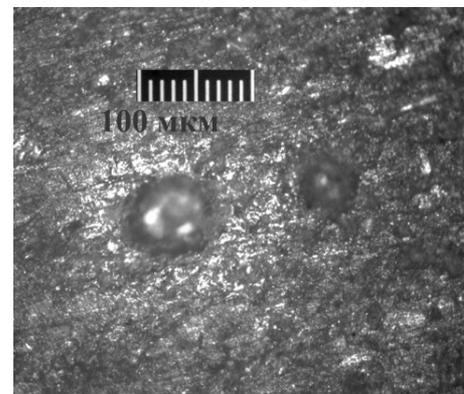
IIIa



IIIб



IVa



IVб

Рисунок 41 – Морфология поверхности сплавов после их выдержек в камере соляного тумана (а) и в 3% водном растворе NaCl (б) в течение 700 ч.:

I) Al6Ca; II) Al6Ca1Fe; III) AK12M2; IV) Al1Fe.

Таким образом, из сплавов Al6Ca1Fe, АК12М2, содержащих повышенное содержание железа (до 1 %), для высокой производительности процессов литья под давлением, по коррозионной стойкости в водных средах, содержащих Cl-ионы, экспериментальный сплав Al6Ca1Fe превосходит промышленный литейный сплав АК12М2 [128]. Выявлено, что вследствие нахождения Fe в соединении Al₁₀CaFe₂, которое не является эффективным катодом, электрохимическое и коррозионное поведение сплава Al6Ca1Fe близко к таковым у сплава Al6Ca. Они не подвержены питтинговой коррозии в 3% водном растворе NaCl, как бинарный алюминиевый сплав Al1Fe и промышленный сплав АК12М2. Показано, что на сплаве АК12М2 в водных средах, содержащих хлор-ионы, интенсивно развиваются межкристаллитные кристаллографические питтинги, которые могут являться родоначальниками межкристаллитной коррозии или приводить к межзеренному коррозионному растрескиванию под напряжением.

Стационарный потенциал у сплава Al6Ca1Fe практически не изменился ($E_{ст} = -0,695 \pm 0,045$ В). Последнее косвенно указывает, что не происходит растворение интерметаллидов, содержащих железо и элементов, имеющих значительные отрицательные потенциалы. При этом уменьшается их функционирование в качестве эффективных катодов.

Алюминиевые сплавы, благодаря их высокой удельной прочности, начинают вытеснять в утеплителях стали с горячими цинковыми покрытиями. Последнее обусловлено не только большим весом стальных изделий, но также тем, что цинковые покрытия не являются высокоэффективными в качестве защиты сталей от коррозии в ряде сред. В частности, к сотрудникам кафедры металлургии стали, новых технологических процессов и защиты металлов НИТУ «МИСиС» обратились представители фирмы ООО «КНАУФ Инсулейшен» с просьбой выявить причину коррозии сталей с горячим оцинкованным покрытием и выявить менее агрессивный утеплитель для его применения в строительных конструкциях, в частности в стальных оцинкованных профилях [127]. В связи с этим были проведены исследования коррозионного поведения оцинкованной стали, из которой

изготовлены профили, в электролитах, которые образуются во влажных утеплителях. Проведение данных исследований позволит рекомендовать и утеплитель для несущих конструкций НФС, изготовленных из алюминиевых сплавов.

6.2 Коррозионные исследования образцов из низкоуглеродистой стали (08ПС) с горячим цинковым покрытием во влажных утеплителях

Широко применяемые утеплители из каменноватных и стекляноватных штапельных волокон изготавливают со связующим из фенолформальдегидной смолы. Вместе с тем начинают применять утеплители из растительных компонентов. При попадании влаги в различные утеплители, образуются электролиты с разной степенью агрессивности по отношению к оцинкованной стали, то есть, находясь в контакте с влажными минераловатными теплоизоляционными материалами, оцинкованная сталь подвержена коррозии [127]. При этом может протекать не только общая, но и наиболее опасная язвенная коррозия цинкового покрытия.

Сравнить агрессивность различных утеплителей по отношению к металлическим материалам, в том числе к оцинкованной стали, из которых изготавливают несущие конструкции навесных фасадных систем, являлось одной из основных задач данного исследования.

После выдержки в климатической камере в течение 60 циклов испытаний (длительность испытаний 60 суток) на образцах, вырезанных из оцинкованных профилей, в зависимости от их контакта с различными видами утеплителей, зафиксированы следующие коррозионные поражения:

- 1) при контакте образцов со стекляноватым утеплителем с растительным связующим - поматовение поверхности (рис. 42) в виде тонкого белого налета, характерного для начальной стадии коррозии цинкового покрытия (локальные коррозионные повреждения отсутствуют);



Рисунок 42 – Внешний вид поверхности образца в контакте со стекляноватным утеплителем с растительным связующим, после выдержки в климатической камере

2) при контакте образцов со стекляноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим - сплошной белый налет с неупорядоченно расположенными множественными серыми пятнами, диаметром 7 – 10 мм, площадь которых составляет приблизительно 30 процентов от площади образцов (рис. 43). Кроме того, имеются локальные язвы, а на остальных участках образцов обнаружено уменьшение цинкового слоя до 10 мкм, что приблизительно составляет 45 % от начальной толщины цинкового слоя;



Рисунок 43 – Внешний вид поверхности, оцинкованной стали в контакте со стекляноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим, после выдержки в климатической камере в течение 60 суток

3) при контакте образцов с каменноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим корродировала вся их поверхность: множественные пятна белого цвета и язвенная коррозия цинкового слоя (рис. 44). При этом на торцевых срезах появились «коричневые» вторичные продукты коррозии. Протекала на торцевых срезах коррозия стальной основы, вероятно, с образованием ржавчины (рис.45).



Рисунок 44 – Внешний вид поверхности оцинкованной стали при контакте с каменноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим, после выдержки в климатической камере в течение 60 суток

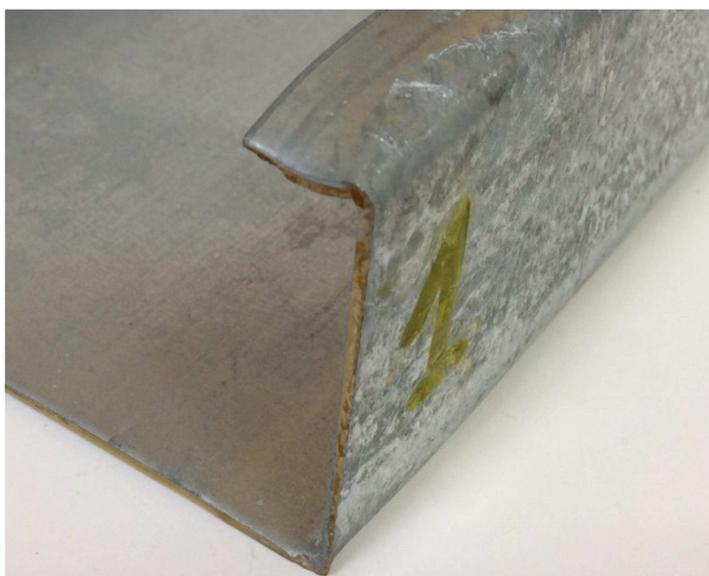


Рисунок 45 – Внешний вид торцевого среза оцинкованной стали при контакте с каменноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим, после выдержки в климатической камере в течение 60 суток.

Стационарные потенциалы оцинкованных сталей в водных растворах, с нахождением в них различных утеплителей и связующих указывают (табл.7), что цинк находится в активном состоянии. Однако с увеличением длительности испытаний общая коррозия цинка значительно уменьшается вследствие образования $Zn(OH)_2$ на его поверхности при рН электролитов от 5,3 до 5,7 [28]. Следовательно, уменьшается эффективность катодной защиты стали. Не происходит ее полной защиты и продолжают функционировать собственные гальванические элементы в ней.

Таблица 7

Стационарные потенциалы оцинкованных сталей в водных растворах различных утеплителей и связующих.

№раствора	№ опыта	Растворы, полученные после выдержек утеплителей в воде	$E_{\text{стац.}}, В$	Среднее значение $E_{\text{стац.}}, В$
1	1	Раствор стекляноватного утеплителя с фенолформальдегидным связующим.	-0,663	-0,652
	2		-0,649	
	3		-0,644	
2	4	Раствор каменноватного утеплителя с фенолформальдегидным связующим.	-0,735	-0,727
	5		-0,727	
	6		-0,718	
3	7	Раствор стекляноватного утеплителя с растительным связующим.	-0,614	-0,617
	8		-0,617	
	9		-0,619	

Наглядно показывает уменьшение скорости общей коррозии цинка изменение средней скорости его растворения в различных интервалах испытаний (длительность одного интервала 30 суток) в климатической камере при контакте образцов со стекловатным утеплителем с фенолформальдегидным связующим:

В таблице 8 представлены фотографии морфологии поверхности цинкового покрытия после различных длительностей выдержек в климатической камере (30; 60; 90 суток) при контакте с различными утеплителями. Из этих данных следует, что только со стекляноватным утеплителем с растительным связующим практически не происходит интенсивная коррозия цинкового покрытия; не выявлены и наиболее опасные ее виды (точечная, язвенная) при всех длительностях в климатической камере.

Следовательно, из экспериментальных данных (см. рис. 42 – 45 и табл. 8), следует, что по уменьшению степени агрессивности по отношению к оцинкованной стали утеплители располагаются в следующем порядке: каменноватный со связующим на основе фенолформальдегидной смолы; стекляноватный со связующим аналогичного типа и стекляноватный с растительным связующим.

На локальных участках, когда глубина язвенных повреждений соизмерима с толщиной защитного слоя и дно язвы достигает поверхности, стали, цинковое покрытие перестает работать эффективным анодом по отношению к стальной основе (рис. 46).



Рисунок 46 – Внешний вид оцинкованной стали при контакте с каменноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим после выдержки в климатической камере в течение 120 циклов

Фотографии морфологии поверхности цинкового покрытия после различных длительностей нахождения образцов в климатической камере при контакте с различными утеплителями

Утеплители	Выдержка, суток		
	30	60	90
Стекловатный утеплитель растительным связующим			
Стекловатный утеплитель фенолформаль- дегидным связующим			
Каменноватный утеплитель фенолформаль- дегидным связующим			

Таким образом, причиной коррозии стали (отсутствие ее катодной защиты), несомненно, является то, что уменьшается эффективность электрохимической защиты вследствие окисления цинка с образованием $Zn(OH)_2$ на его поверхности [125].

Наличие язвенной коррозии, вероятно, обусловлено тем, что покрытие, полученное на стали методом горячего цинкования, всегда содержит

включения из соединений, содержащих железо (Fe_xZn_y) в локальных его местах (рис.47). Последнее приводит к образованию гальванической пары (анод – цинк, а катод – Fe_xZn_y) и большой вероятности интенсивной язвенной коррозии (рис. 48).



Рисунок 47 – Структура цинкового покрытия, полученного на стали методом горячего цинкования

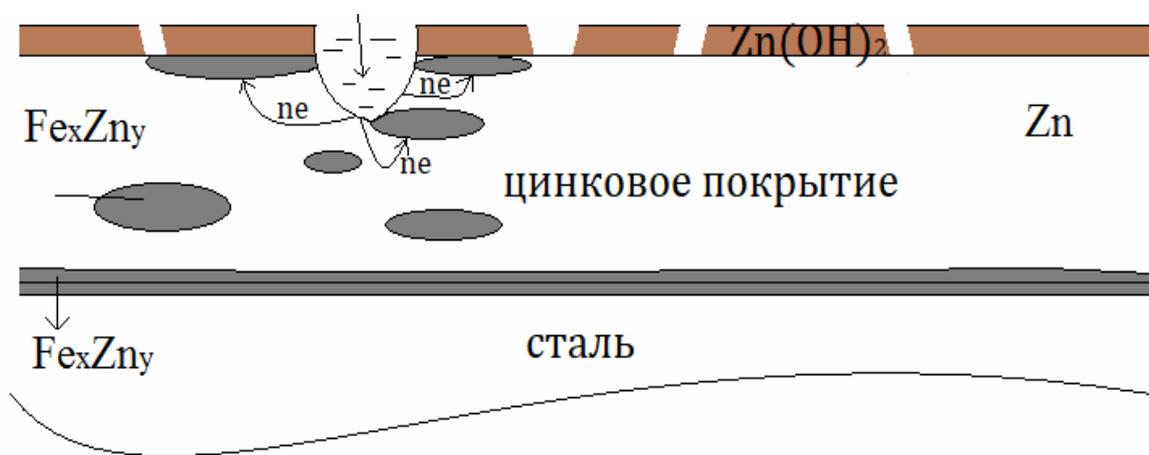


Рисунок 48 – Схема образования коррозионных язв в покрытии, полученном на стали методом горячего цинкования

Дно язвы достигает поверхности слоев, состоящих из соединений, содержащих железо (Fe_xZn_y), что приводит к увеличению скорости растворения цинка вследствие работы гальванических элементов [8].

Экспериментальным подтверждением отсутствия эффективной катодной защиты стали при наличии цинкового покрытия на ее поверхности, когда образовался слой из продукта вторичной коррозии цинка является коррозия стальных (Ст 20) болтов, установленных в оцинкованной стальной кронштейн (рис. 49), после длительной выдержки (150 суток) в камере соляного тумана.



Рисунок 49 – Коррозия стальных болтов, вкрученных в оцинкованную стальную пластину, после 150 суток в камере соляного тумана

Большая вероятность того, что коррозия оцинкованных профилей в строительных конструкциях будет иметь аналогичный механизм в некоторых влажных утеплителях.

Следовательно, можно рекомендовать для надежного использования несущих конструкций из оцинкованной стали не утеплители со связующим на основе фенолформальдегидной смолы, а утеплители с растительным связующим [127].

Однако до настоящего времени в большинстве НФС используют каменноватные утеплители со связующим на основе фенолформальдегидной смолы [132].

Часть площади (около 50 %) использованных деталей несущих конструкций навесных фасадных систем из алюминиевых сплавов находилась в контакте с каменноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим (рис.51). Из фотографий, представленных на рис. 52 и рис. 53, следует, что наибольшая коррозия сплава 6060Т5 протекает на участке площади, находящемся в контакте с утеплителем. При этом явно выраженные, локальные повреждения образуются на границе раздела (в узкой зоне) сплава 6060Т5 с утеплителем - протекала межкристаллитная коррозия (рис. 53).

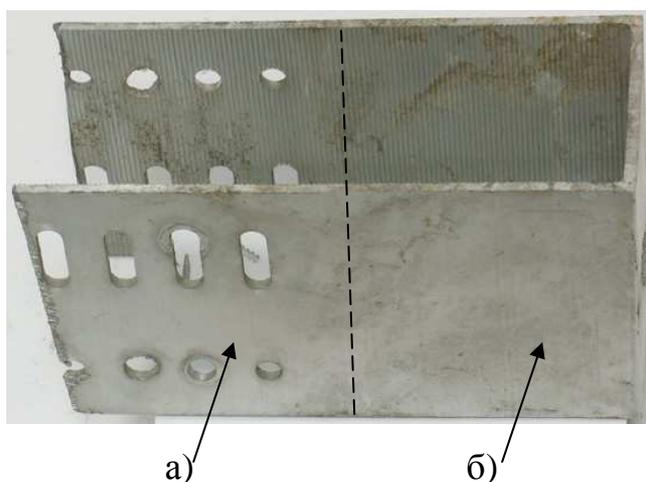


Рисунок 51 – Внешний вид детали несущей конструкции навесной фасадной системы из алюминиевого сплава 6060Т5: а) без контакта; б) в контакте утеплителем

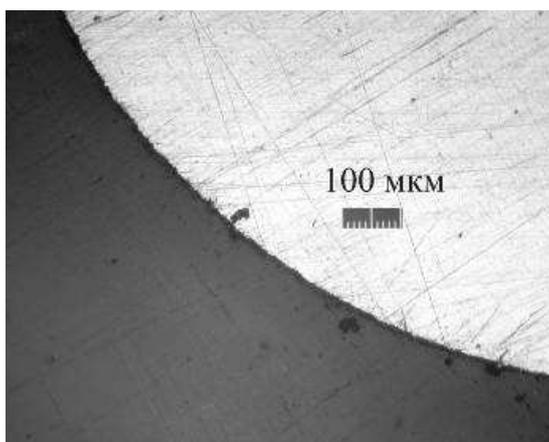


Рисунок 52 – Вид небольших коррозионных поражений на шлифах из сплава 6060Т5 (см. рис.51)

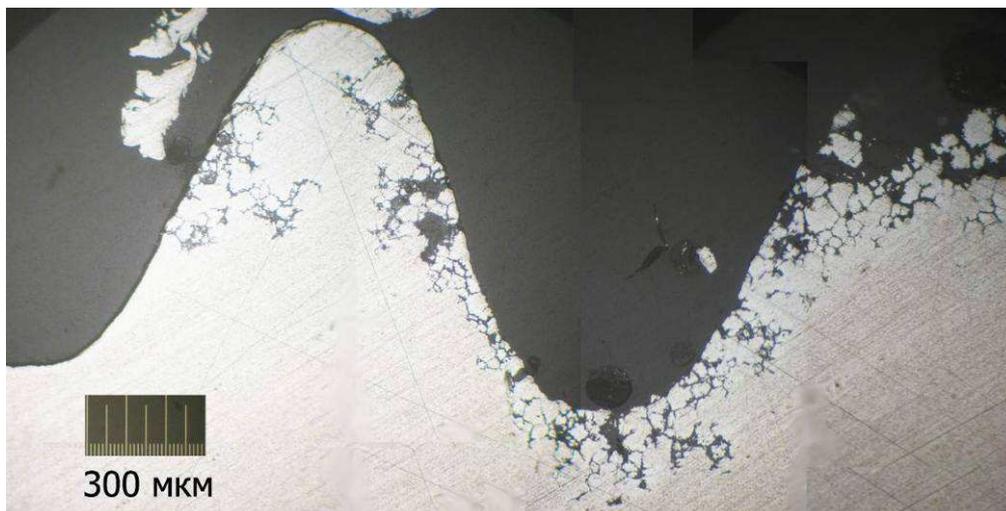


Рисунок 53 – Межкристаллитная коррозия в зоне контакта профиля из сплава 6060T5 с утеплителем

После нахождения фенолформальдегидного связующего (10 г/л) в дистиллированной воде рН раствора становится приблизительно 5,1. При функционировании несущих конструкций с утеплителями с этим связующим при попадании влаги, несомненно, образуется кислый раствор.

Следует отметить, что и при отсутствии контакта с утеплителем может протекать межкристаллитная коррозия (рис. 54), если данный алюминиевый сплав находится в контакте с нержавеющей сталью (X18H10).

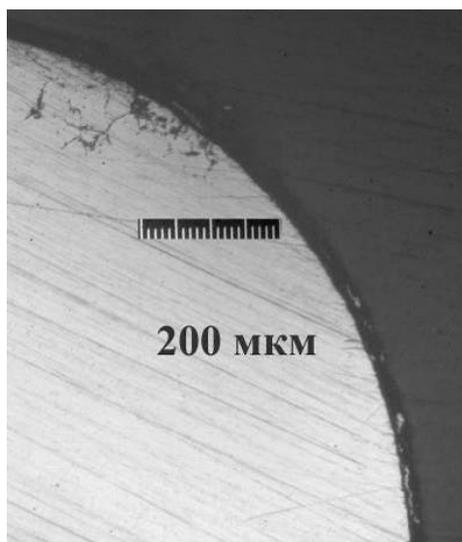
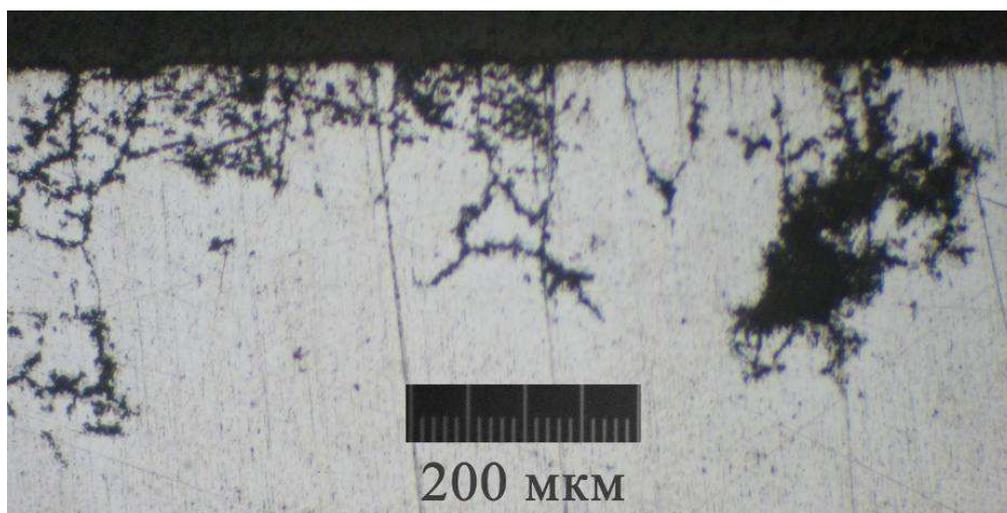


Рисунок 54 – Локальная (не явно выраженная межкристаллитная) коррозия в зоне контакта сплава 6060T5 со сталью X18H10

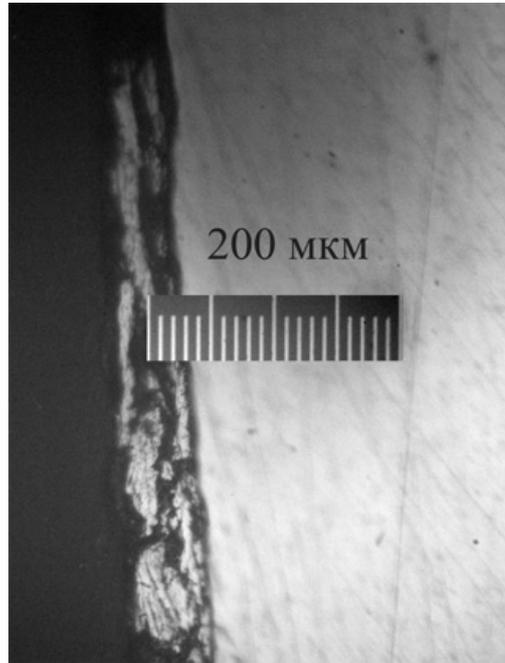
Значительно интенсивней протекает коррозия несущих конструкций навесных фасадных систем из сплавов 6063Т6 (рис.55) и АД31Т1 (рис.56) вследствие наличия в них эффективных катодов β - (Fe,Si)Al и менее эффективных (Mn, Fe)Al₆ [18, 19]. При этом на поверхности несущих конструкций навесных фасадных систем из этих сплавов протекала, как питтинговая коррозия на большей части поверхности (рис. 55а, рис. 56а), межкристаллитная на участке сплавов, контактирующих с нержавеющей сталью (рис. 55 б; рис. 56 б), так и наиболее опасная расслаивающая коррозия на границе раздела сплав – утеплитель (рис. 55 в; рис. 56 в).



а)



б)

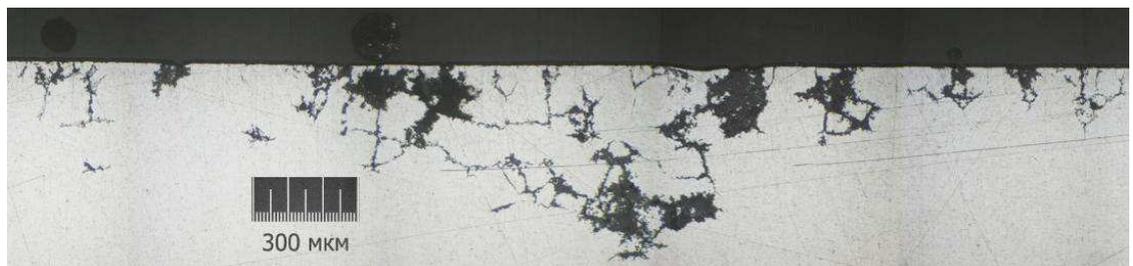


в)

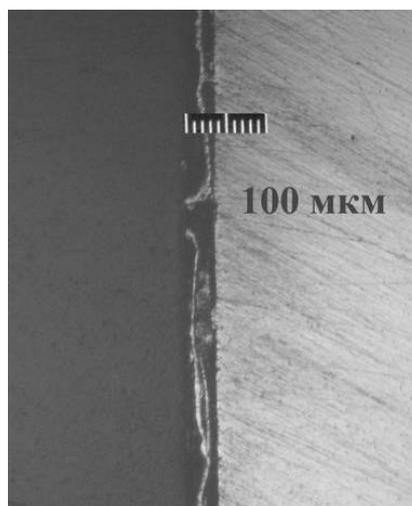
Рисунок 55 – Различные виды коррозии на разных участках сплава 6063Т6:
а) - питтинговая на большей поверхности сплава; б) - межкристаллитная в
зоне контакта со сталью Х18Н10; в) – расслаивающая в зоне контакта с
утеплителем (на ватерлинии)



а)



б)



в)

Рисунок 56 – Различные виды коррозии на разных участках сплава АД31Т1: а) – питтинговая на большей поверхности сплава; б) – межкристаллитная в зоне контакта со сталью Х18Н10; в) – расслаивающая на границе раздела сплава с утеплителем

Интенсивность протекания этих локальных видов коррозии больше, как и следовало ожидать, на сплаве 6063Т6 (рис. 55), чем на сплаве АД31Т1 (рис. 56).

Наличие расслаивающей коррозии, вероятно, обусловлено: 1) кристаллографической коррозионной анизотропией сплавов 6063Т6, АД31Т1 2) наличием ватерлинии, где длительное время и при повышенной температуре в атмосфере сохраняется электролит. При этом образуется гальваническая пара – катод под тонким слоем электролита с протеканием процессов как с водородной, так и кислородной деполяризацией [28], анод под более толстым слоем электролита.

К сожалению, стекляноватный утеплитель растительным связующим после выполнения договора с ООО «КНАУФ Инсулейшен» только рекомендован к широкому использованию в навесных фасадных системах, как менее агрессивный, так как после его нахождения (10 г/л) в дистиллированной воде рН раствора не менее 5,9.

Эти исследования подтвердили корректность данных по коррозионной стойкости систем «стали с цинковым покрытием – утеплители», которые

также указали на меньшую агрессивность стекляноватного утеплителя с растительным связующим.

Таким образом, испытания образцов из сплавов 6060Т5, АД31Т5 6063Т6 с переменным их погружением в 3 % водный раствор NaCl и оценка локальных коррозионных поражений после 10^и летней эксплуатации несущих конструкции из этих сплавов в навесных фасадных системах после их функционирования в зданиях, расположенных в зоне береговой линии (300 м от моря) показали, что наибольшую коррозионную стойкость имеет сплав 6060Т5, близкую к нему сплав АД31Т1, а наименьшую - 6063Т6. При этом механизм возникновения питтинговой коррозии идентичен, как после эксплуатации этих сплавов в морской атмосфере, так и при испытаниях с переменным погружением в 3 % водный раствор NaCl. Однако и наиболее коррозионностойкий сплав 6060Т5 подвержен межкристаллитной коррозии в местах контакта со сталью Х18Н10 и в зоне контакта с каменноватным утеплителем, у которого связующим является фенолформальдегид (подчеркиваем, что в настоящее время в основном применяется этот утеплитель).

Вывод о высокой агрессивности камноватного утеплителя с фенолформальдегидным связующим подтвердили и лабораторные эксперименты по коррозионной стойкости алюминиевых сплавов.

7.2 Коррозионная стойкость сплавов АД31Т1, 6060Т5 в контакте с каменноватным утеплителем, у которого связующим является фенолформальдегид (лабораторные исследования)

После выдержки в климатической камере (рис. 102) наиболее коррозионностойкого алюминиевого сплава 6060Т5 и сплава АД31Т1, разработанного в России, находящихся в контакте с этим утеплителем, в течение 90 суток на границе раздела этих сплавов и утеплителя протекали различные локальные виды коррозии. Если на сплаве 6060Т5 протекала только питтинговая коррозия (рис. 52), то на сплаве АД31Т1 – и наиболее опасная расслаивающая коррозия (рис. 57).

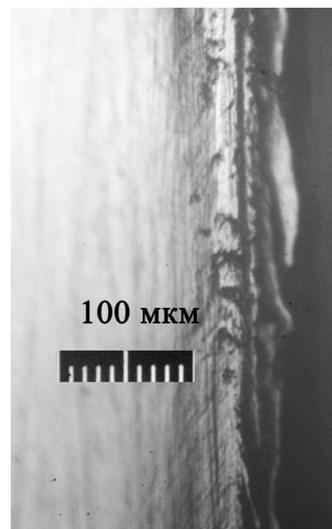
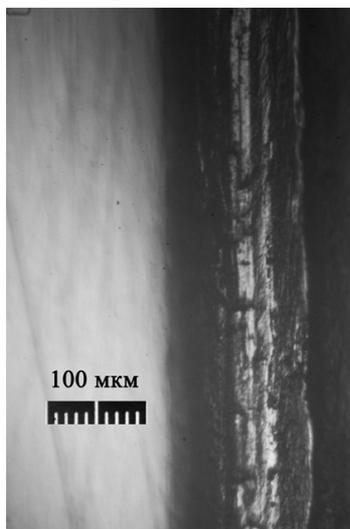


Рисунок 57 – Расслаивающая коррозия на границе раздела сплава АД31Т1 с каменноватным утеплителем, у которого связующим являлся фенолформальдегид, после испытаний в климатической камере в течение 90 суток; фотографии получены с различных участков образцов

Гарантировать долговременную (до 50 лет) эксплуатацию несущих конструкции из сплавов 6063Т6, АД31Т1, находящихся в контакте в навесных фасадных системах с каменноватным утеплителем, у которого связующим является фенолформальдегид, вероятно, можно только после получения на их поверхности антикоррозионных покрытий. К сожалению, использование более коррозионностойкого алюминиевого сплава 6060Т5 сдерживается из-за его высокой стоимости. Стоимость 1 тонны сплава 6060Т5 на 15 % больше, чем сплава АД31Т1. Длительное использование несущих конструкций из сплава АД31Т1 в навесных фасадных системах, находящихся в контакте с каменноватным утеплителем, у которого связующим является фенолформальдегид, вероятно, возможно только после получения на его поверхности диэлектрических антикоррозионных покрытий.

Глава 8 Диэлектрические антикоррозионные покрытия на сплаве АД31Т1, получаемые методом плазменно – электролитической обработки

8.1 Технологические режимы и скорости получения аморфного покрытия на основе SiO₂ способом плазменно – электролитической обработки

Покрытия на образцах, вырезанных из несущих конструкций навесных фасадных систем, изготовленных из сплава АД31Т1, получали способом плазменно – электролитической обработки (ПЭО) при заданных плотностях переменного тока 0,5 – 10 А/дм² в щелочном водном растворе, содержащем 400 г/л ТЖС.

При заданной плотности тока 4 А/дм² средняя скорость роста покрытия на образцах составляла 4,1 мкм/мин до толщины приблизительно 50 мкм, и практически не изменялась при длительности проведения экспериментов в течение 165 суток (покрытия на образцы периодически наносили в течение 10ч., а затем был перерыв – приблизительно 14ч.). Затем она уменьшалась до приблизительно 3,7 мкм/мин при дальнейшем проведении экспериментов в течение 40 суток. Для стабилизации скорости роста покрытия (приблизительно до 4,1 мкм/мин) в электролит добавляли 40 г/л ТЖС через 165 суток проведения экспериментов. В течение последующих 40 суток проведения экспериментов скорость роста покрытия – $4,1 \pm 0,25$ мкм/мин.

Большая длительность работоспособности щелочного водного раствора, содержащего 400 г/л ТЖС обусловлена незначительным изменением средней скорости роста покрытия на образцах с уменьшением концентрации ТЖС от 400 до 340 г/л (табл. 9). Только при концентрации ТЖС 330 г/л средняя скорость роста покрытия уменьшилась не менее, чем на 11 % при заданных плотностях переменного тока (табл. 9).

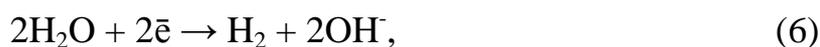
Наличие переменного тока (катодной ее составляющей) необходимо для поддержания высокой плотности анодных плазменных микроразрядов на поверхности рабочего электрода. Согласно [57, 112 - 114], в покрытиях, сформированных методом ПЭО на алюминиевых сплавах имеются, как «эффективные», так и «неэффективные» сквозные поры. «Эффективные»

сквозные поры – поры, в которых после пробоя парогазовой фазы, сформированной вследствие джоулевого тепловыделения и анодного выделения кислорода, выделяется энергия, достаточная для реализации процессов, приводящих к росту покрытия. «Неэффективные» поры – поры, заполненные рыхлыми продуктами, в частности, оксидами кремния (рис.). Через последние поры происходит утечка тока, что приводит: а) к непроизводительным затратам электроэнергии; б) уменьшается поверхностная плотность эффективных анодных плазменных микрозарядов. Уменьшение поверхностной плотности плазменных микрозарядов может привести к образованию рыхлых наростов – осаждение вещества без их плазменно – термохимической обработки.

При проведении процессов ПЭО в анодно-катодном режиме происходит трансформация «неэффективных» сквозных пор в «эффективные» (рис. 58) вследствие растворения рыхлых продуктов из диоксида кремния по реакции:



Последнее обусловлено тем, что в катодный полупериод прохождения тока увеличивается рН электролита, который находится в сквозных порах покрытия из-за протекания реакции:



Не исключена вероятность их разрыхления и выноса выделяющимся водородом в электролит, который находится в объеме рабочей ванны, в катодный полупериод протекания тока.

Последнее подтверждается тем, что при проведении процессов ПЭО в анодном режиме уже при толщинах более 20 мкм на поверхности покрытий образуются рыхлые осадки.

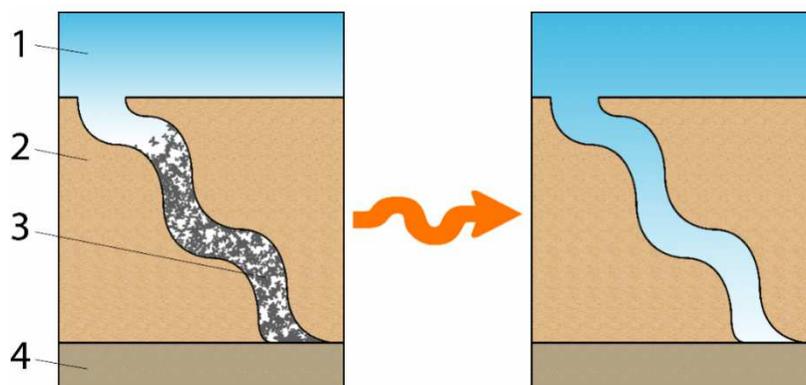


Рисунок 58 – Схема перехода «неэффективной» в «эффективную» сквозную пору

Таблица 9

Средняя скорость роста (V) покрытия при проведении процессов ПЭО при различных заданных плотностях переменного тока в щелочных водных растворах с концентрацией ТЖС от 310 до 400 г/л

Концентрация ТЖС, г/л	Плотность тока, А/дм ²	V , мкм/мин
400	2	2,0
400	4	4,1
400	8	8,3
400	10	10,1
370	4	4,1
370	10	10,0
350	4	4,0
350	10	9,9
330	4	3,65
330	10	2,9
310	4	3,5
310	10	2,6

Покрyтия, полученные в щелочных водных растворах, содержащих более 100 г/л ТЖС, являются аморфными [117]. На их поверхности в основном формируется аморфный диоксид кремния (рис. 59, рис.60; табл.

10). Аморфное покрытие образуется вследствие высокой температуры в плазменных анодных микроразрядах (более 2500°C [43, 78, 79]), коротким временем существования (от 10 мкс до 3,5 мс [78, 118, 119]) каждого микроразряда, быстрым остыванием осажденного на покрытие вещества при проведении процессов ПЭО в холодном электролите ($18 - 22^{\circ}\text{C}$).

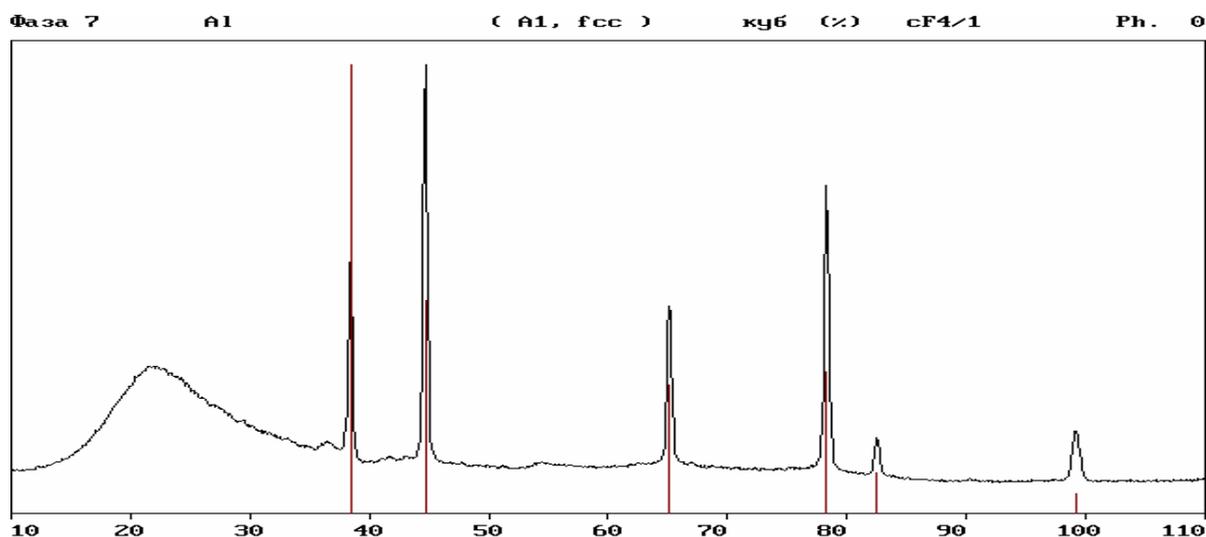


Рисунок 59 – Дифрактограмма покрытия, полученного методом ПЭО, толщиной 50 мкм

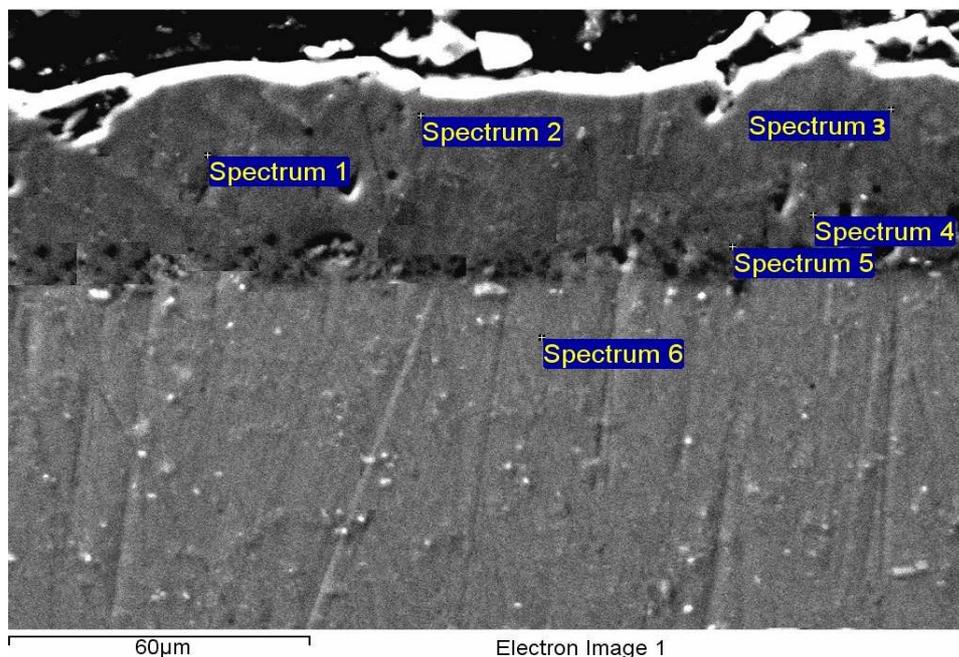


Рисунок 60 – Микрофотография поперечного шлифа сплава АД31Т1 с покрытием, полученным методом ЭПТХО, с пропуском переменного тока между электродами

Распределение элементов по толщине покрытия и в слое сплава АД31Т1,
прилегающего к нему

Спектр	Содержание (в масс. долях, %)						Примечание
	Al	Fe	Mg	Mn	Si	O	
Спектр 1	–		–	–	67,00	33,00	Анализ элементного состава проведен по точкам (см. рисунок 60)
Спектр 2	–		–	–	62,65	37,35	
Спектр 3	0,2		0,13	–	69,84	39,83	
Спектр 4	5,51		–	–	64,36	39,90	
Спектр 5	7,27		–	0,11	59,49	34,63	
Спектр 6	99,09	0,43	0,36	0,12	–	–	

8.2 Основные свойства покрытия, полученного на сплаве АД31Т1 способом
плазменно – электролитической обработки

Покрытия до толщины 35 мкм не обладают высокой антикоррозионной способностью. При периодическом погружении алюминиевого сплава АД31Т1 с покрытиями, толщина которых не превышала 35 мкм, в 3 % водный растворе NaCl через 60 ± 3 суток на поверхности появились точки – очаги коррозии (рис. 61).



Рисунок 61 – Внешний вид образца сплава АД31 после испытаний при периодическом погружении в 3 % NaCl

Вместе с тем при толщине покрытий 50 мкм и более, когда покрытие является достаточно плотным при аналогичном испытании, но в течение и 140 суток отсутствовали локальные очаги коррозии.

Средняя удельная масса образцов после тщательных промывок в водопроводной воде, а затем выдержки в течение 3 суток в дистиллированной воде до коррозионных исследований и после них практически не изменялась – находилась в разбросе ее отклонений от среднего значения (360 ± 55 мг/дм²).

Полученные покрытия являются диэлектрическими, с высоким напряжением пробоя. Например, при толщинах покрытия приблизительно 50; 60 мкм напряжения пробоя 630 ± 70 , 710 ± 60 В соответственно. Наличие диэлектрических антикоррозионных покрытий позволяет использовать этот сплав в контакте со сталью. После выдержки в камере соляного тумана в течение 150 суток на поверхности образцов отсутствовали очаги коррозии. Адгезия покрытия к металлической основе является высокой. Действительно (рисунок 24), только при нагрузке 47 Н происходил скол покрытия с поверхности образца. В [123] указано, что при значениях более 35 Н адгезия покрытий к металлической основе является удовлетворительной (рис. 62).

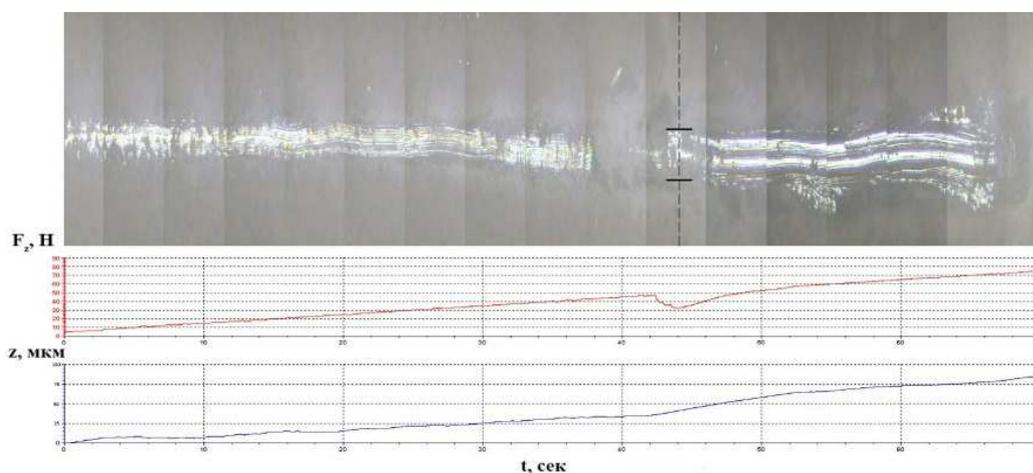


Рисунок 62 – Данные по оценке адгезии покрытий к сплаву АД31 толщиной 50 мкм (скретч-тест)

Вероятно, что перед скалыванием покрытия происходит пластическая деформация сплава, что и вызывает отрыв его внутреннего слоя от металлической основы.

Антикоррозионное диэлектрическое покрытие толщиной приблизительно 50 мкм, имея высокую адгезию к металлической основе,

легко окрашивается (рис. 63) вследствие наличия пористого внешнего слоя [75, 76].

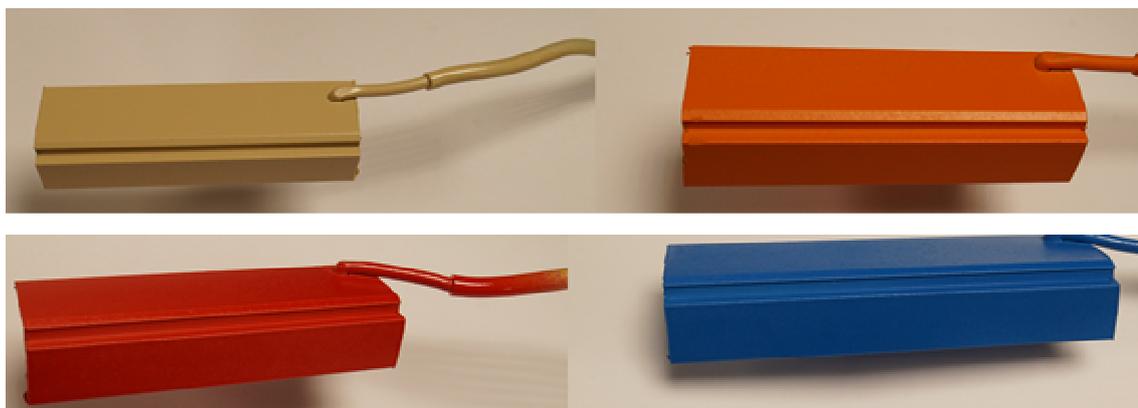


Рисунок 63 – Внешний вид образцов, прошедших предварительную ПЭО и последующее окрашивание

Покрyтия, получаеmые разрабоtанным способом ПЭО, можно проводить при низких плотностях тока. При этом скорость роста покрyтия является удовлетворительной – она практически прямо пропорциональна плотности тока. Например, при плотности тока $0,5 \text{ A/дм}^2$ скорость роста покрyтия ($0,51 \pm 0,03 \text{ мкм/мин}$) приблизительно в 8 раз меньше, чем при 4 A/дм^2 .

Последнее указывает на эффективность применения разрабоtанного способа ПЭО для нанесения антикоррозионного слоя и на крупногабаритные строительные конструкции для придания им декоративного вида последующим окрашиванием.

Вероятно, использование метода ПЭО [133, 134] и стеклянoватного утеплителя с растительным связующим позволяет гарантировать надежное долговечное (не менее 50 лет) функционирование НФС на зданиях, расположенных около береговых морских линий.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что питтинговая коррозия алюминиевых сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 в 3%-ом водном растворе NaCl протекает только при анодной поляризации или при переменном погружении сплавов в этот электролит. Последнее более реально отражает коррозионное поведение этих сплавов в средах, содержащих Cl-ионы, в частности в морской атмосфере.
2. Установлено, что наибольшую склонность к локальным видам коррозии имеют сплавы 6063Т6 и АД31Т1, а наименьшую – сплав 6060Т5. Последнее обусловлено наличием более эффективных катодов - интерметаллидов у сплавов 6063Т6 и АД31Т1, чем катодов, вероятно, кремния и титана, образующихся после термообработки Т5 сплава 6060.
3. Выявлено, что наибольшей агрессивностью обладает водный раствор, образующийся в каменноватном утеплителе с фенолформальдегидным связующим, а наименьший – водный раствор, образующийся в стекляноватном утеплителе с растительным связующим. Последнее обусловлено, в частности, образованием более кислого водного раствора в первом утеплителе, чем во втором.
4. Обнаружены на несущих конструкциях на сплавах 6063Т6, АД31Т1 три вида явно выраженных локальных видов коррозии после 10 лет эксплуатации в строительных сооружениях, расположенных в морской атмосфере: 1 – питтинговая коррозия на основной поверхности конструкций; 2 – межкристаллитная - при контакте с нержавеющей сталью; 3 – расслаивающая – на границе раздела каменноватного утеплителя с этими сплавами.
5. Обоснована меньшая скорость различных видов локальной коррозии на сплаве АД31Т1, чем на сплаве 6063Т6 - менее эффективные катоды в сплаве АД31Т1 вследствие наличия в них марганца, который входит в состав интерметаллидов, содержащих железо.
6. Показано, что эффективным методом защиты от коррозии является метод плазменно-электролитической обработки сплава АД31Т1, который является

более дешевым по сравнению со сплавом 6063Т6 и, особенно, по сравнению со сплавом 6060Т5. Сплав АД31Т1 можно получать, используя алюминиевый лом, содержащий большое количество железа.

7. Рекомендовано для долговременной (вероятно, не менее 50 лет) надежной эксплуатации несущих конструкций, изготовленных из сплава АД31Т1, проводить предварительную ПЭО и использовать стекляноватный утеплитель с растительным связующим.

Список использованной литературы

1. Калинин А.Ю. Основные проблемы контроля качества, связанные с выполнением фасадных отделочных работ//Строительные материалы. – 2003. – № 7. – С. 19-22.
2. Антонов О.С. Утепление навесных вентилируемых фасадов//Строительные материалы. – 2003. – № 7. – С. 26-28.
3. ТР 161-05 «Технические рекомендации по проектированию, монтажу и эксплуатации навесных фасадных систем», 2003.
4. Дуб А.В., Волкова О.В. Методики оценки и прогнозирования коррозионной стойкости строительных металлоконструкций в различных климатических зонах//«Новости материаловедения. Наука и техника» УДК 620.193.21 Издательство: Арпан (Москва). – 2016. – №6(24). – С.2.
5. Цинкование: Справочник/Е.В. Проскуркин, В.А Попович, А.Т Мороз; Под ред. к. т. н. Е.В. Проскуркина.– М.: Металлургия, 1988. – С 528.
6. Смирнов А.В. Горячее цинкование.– М.: Металлургия, 1953.– С. 284.
7. Патент SU 1787169 А3 Способ подготовки стали под горячее цинкование/ Т.С. Девяткина, Н.П. Зайкова, Р.И. Кириенко, Л.М. Близнюк заявка 18.04.90.– опубликовано: 07.01.93 Бюл. №1.
8. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология; Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– М.: Глобус, 2014.– С. 252.
9. Ильин В.А. Цинкование и кадмирование; Под ред. П.М. Вячеславова.–Л.: Машиностроение, 1961.
10. Галимский А.И. Преимущества и недостатки горячего цинкования// Журнал защита поверхности.– 2012.– №12.– С. 62–63.
11. Бондарева О.С., Таразанов И.В., Петрова К.Н. Исследование физико-механических и коррозионных свойств горячих цинковых покрытий на строительных профилях // Статья. Известия Самарского научного центра Российской академии наук.– 2015.– Т. 17.– № 6-2.– С. 397–401.
12. Бондарева О.С., Таразанов И. В., Петрова К.Н. Исследование физико – механических и коррозионных свойств горячих цинковых покрытий на

строительных профилях// Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2015– т17. - №6. – С. 307 - 401

13. Проскурин Е. В., Попович В. А., Мороз А. Т. Цинкование. Спр. Изд. – М.: Металлургия, 1988. – С. 528.

14. Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 480.

15. Эванс Ю. Р. Коррозия и окисление металлов. – М.: Машгиз, 1962. – 856 с.

16. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1970. – С. 448.

17. Жук Н. П. Курс коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1968. – С. 407.

18. Синявский В. С., Вальков В. Д., Будов Г. М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1979. – С. 224.

19. Синявский В. С., Вальков В. Д., Калинин В. Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – С. 368.

20. Синявский В. С. Закономерности развития питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и ее взаимосвязь с коррозией под напряжением // Защита металлов. – 2001. –Т. 37. –№ 5. – С. 521–530.

21. Синявский В. С., Калинин В. Д. Коррозия и способы защиты алюминиевых сплавов в морской воде соответственно их составу и ее структуре // Защита металлов, 2005. – т.41. - №4. – С. 347-359.

22. Синявский В. С., Уланова В.В., Калинин В.Д. Особенности механизма межкристаллитной коррозии алюминиевых сплавов// Труды Всероссийской конференции по коррозии и электрохимии мемориал Я.М. Колотыркина. Москва, 2003.

23. Кеше Г.К. Коррозия металлов. Физико–химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. – С. 400.

24. Бакулин А. В. Потенциал репассивации алюминиевых сплавов и его связь с коррозионным растрескиванием //Защита металлов. 2001. – Т.37, №5. – С. 504 – 510.

25. Шизби П. Г., Пиннер Р. Обработка поверхности и отделка алюминия. Справочное руководство. /Пер. с англ. М.: «АЛЮСИЛ МВиТ». 2011. – Т.1. – С. 602.
26. Улиг. Г. Г. Коррозия металлов. – Изд – во «Металлургия». 1968. – С. 308.
27. Улиг. Г. Г., Ревин Р. У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. /Пер. с англ. – Л.: Химия. 1985. – С. 456.
28. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы: Учебн. Пособие для вузов. – М.: Metallurgy, 1993. – С. 416.
29. Ракоч А. Г., Бардин И. В. Коррозионностойкие и жаростойкие материалы: коррозионная стойкость легких конструкционных сплавов в различных средах. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2011. – С. 78.
30. Design Manual. Success with Aluminium Profiles, SAPA, 2014
31. Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М. и др. Физические величины: Справочник. Под ред. И. С. Григорьева, Э. С. Мелихова / М.: ЭнергATOMиздат, С. 1991 – 1232.
32. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – С. 263.
33. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. – М.: Metallurgy, 1985. – С. 88.
34. Extended Abstracts 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo. – 1972. – P. 454.
35. Колотыркин Я. М., Гильман В. А. Влияние ионов хлора на электрохимическое и коррозионное поведение циркония // ДАН СССР. – 1961. – Т. 137. – № 3. – С. 642–645.
36. Peterson M. H., Senox T. Y., Grover R. E. Materials Protection, – 1970. – № 1. – V. 9. – P. 23–29.
37. Коррозия алюминия и алюминиевых сплавов/ Под редакцией Дж. Р. Дэйвиса // НП АПРАЛ, – 2016. – С. 333.
38. Васильев В. Ю. Коррозионные процессы, коррозионно-стойкие материалы и методы защиты от коррозии. / Учебное пособие. М.: МИСиС, 1988. – С. 92.

39. Szklaska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminium // Corrosion Science. – 1999. – V. 41. – P. 1743-1767.
40. Скалли. Дж. Основы учения о коррозии и защиты металлов. М. : Мир, 1978. – С. 224.
41. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов. М. – Л.Изд. АН СССР, 1945. - С. 414.
42. Pickering H.W. IR Voltage in crevices during crevice corrosion and sacrificial cathodic protection, Zeitschrift fur physikalische chemie. 221 (11-12): (2007). – P. 1441-1454
43. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов/ Владивосток: Дальнаука, 1997.– 186с.
44. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование)/ М.: ЭКОМЕТ, 2005.– С. 368.
45. Sun X.T., Jiang Z.H., Xin S.G., Yao Z.P. Composition and mechanical properties of hard ceramic coating containing α -Al₂O₃ produced by microarc oxidation on Ti– 6Al– 4V alloy, Thin Solid Films. 471. (2005). P. 194– 199.
46. Wei, T.B. Yan F.Y., Tian J., Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy, J. Alloys Compd. 389. (2005). P. 169– 47.Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П., и др. Износостойкость покрытий, нанесенных анодно-катодным микродуговым методом// Трение и износ. – 1988. –Т. 9, № 2. – С. 286-290.
48. Ковалев В. Л. Кинетика и механизм образования композиционных микродуговых покрытий на алюминиевых сплавах/ Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2012.– 24. – С. 511.
49. Щедрина И.И. Свойства и скорость образования покрытий на сплаве Д16 при проведении процесса микродугового оксидирования при различных режимах/ Автореферат дис. ... канд.хим.наук. М., 2011. – С. 24.
50. Ковалев В.Л., Ракоч А.Г., Гладкова А.А. Влияние формы тока на формирование износостойких микродуговых покрытий на поверхности сплава Д16 в щелочном (рН = 12– 12.5) электролите// Сбор. Науч. Трудов по

материалам международной научно– технической конференции « Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития». Т.16./ Одесса: Черноморье, 2010. – С. 66– 67.

51. Криштал М.М. Влияние структуры алюминиево-кремниевых сплавов на процесс образования и характеристики оксидного слоя при микродуговом оксидировании// *Металловедение и термическая обработка металлов*, 2004. – №9. – С. 20-25.

52. Чигринова Н.М., Чигринов В.Е., Кухарев А.А. Тепловая защита поршней высокофорсированным анодным микродуговым оксидированием// *Защита металлов*, 2000. Т. 36, № 3. – С. 303-309.

53. Малышев В.Н. Упрочнение поверхностей трения методом микродугового оксидирования/ автореф. докт. техн. наук. М., 1999. – С.53.

54. Эпельфельд А.В. тепловые и диэлектрические свойства электроизоляционных МДО–покрытий // *Научные труды/ РГФЗУ Инженерный факультет– агропромышленному комплексу*. М.: 2001. С. 191, 192.

55. Matykina E., Arrabal R., Skeldon P., Thompson G.E. Optimisation of the plasma electrolytic oxidation process efficiency on aluminium, *Surf. Interface Anal*, 42. (2010). – P. 221– 226.

56. Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Дунькин О.Н. Разработка технологических режимов для получения тонких МДО – покрытий повышенной твердости // *Сборник научных трудов. Инженерная механика, материаловедение и надежность оборудования.*– Новомосковск, 1998.– С. 66– 71.

57. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин. И.В., Жаринов П.М., Щедрина И. И., Ковалев В.Л. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов// *Коррозия: Материалы, защита*, 2007.№12. С. 36– 40. Петросянц. А.А., Малышев В.П., Федоров В.А., Марков Г.А. Кинетика изнашивания покрытий, нанесенных методом микродугового оксидирования// *Трение и износ*, 1984. – Т.5,№2. – С.350-354.

58. Nominé A., Martin J., Noël C., Gérard-Henrion, Belmonte T., Bardin I., Kovalev V., Rakoch A. The Evidence of Cathodic Micro-discharges during Plasma Electrolytic Oxidation Process// *Appl. Phys. Lett.*, 2014, Vol.104. Issue 8. No.081603.
59. Ракоч А.Г., Баутин В.А., Бардин И.В., Ковалев В.Л. Механизм и кинетические особенности микродугового оксидирования магниевого сплава МЛ 5пч в электролитах, содержащих NH_4F // *Коррозия: Материалы, Защита*, 2007. – № 9. – С. 7- 13.
60. Тимошенко А.В., Опара Б.К., Ковалев А.Ф. Микродуговое оксидирование сплава Д16Т на переменном токе в щелочном электролите// *Защита металлов*, 1991. – Т. 27, № 3. – С. 417– 424.
61. Ерохин А.Л., Любимов В.В., Ашитков Р.В. Модель формирования оксидных покрытий при плазменно-электролитическом оксидировании алюминия в растворах силикатов// *Физика и химия обработки материалов*. – 1996. – № 5. – С. 39– 44.
62. Yerokhin A.L., Lyubimov V.V., Ashitkov R.V. Phase formation in ceramic coatings during plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys// *Ceramic International*. – 1998. – Vol. 24, № 1. – P. 1-6.
63. Dunleavy C.S., Curran J.A., Clyne T.W. Self-similar scaling of discharge events through PEO coatings on aluminium// *Surface and Coatings Technology*. – 2011. – Vol. 206, № 6. – P. 1051-1061.
64. Тонконог Н. Л. Плазменное электролитическое оксидирование алюминия в щелочных растворах/ Автореф. дис. ... канд.тех.наук.– Днепропетровск, 2005.– 18 с.
65. Arrabal R., Matykina E., Viejo F., Skeldon P., Thompson G.E. Corrosion resistance of WE43 and AZ91D magnesium alloys with phosphate PEO coatings, *Corros. Sci.* 50. – 2008. – P. 1744– 1752.
66. Srinivasan P.B., Liang J., Blawert C., Stormer M., Dietzel W. Effect of current density on the microstructure and corrosion behaviour of plasma electrolytic oxidation treated AM50 magnesium alloy, *Appl. Surf. Sci.* 255. – 2009. – P. 4212– 4218.

67. Jaspard-Mecuson F., Czerwiec T., Henrion G., Belmonte T., Dujardin Viola L.A., Beauvir J. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the plasma electrolytic oxidation (PEO) process, *Surf. Coat. Technol.* 201. – 2007. – P. 8677– 8682.
68. Matykina E., Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium, *Corros. Sci.* 51. – 2009. – P. 2897– 2905.
69. Matykina E., Arrabal R., Scurr D.J., Baron A., Skeldon P., Thompson G.E. Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminium using O-18 tracer, *Corros. Sci.* 52. – 2010. – P. 1070– 1076.
70. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Завидная А.Г. Плазменное электролитическое оксидирование металлов и сплавов в тартратсодержащих растворах/ Владивосток: Дальнаука, 2008.– С. 144.
71. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Борисов А.М. и др. Синтез керамикоподобных покрытий при плазменно-электролитической обработке вентильных металлов// Известия АН. Серия физическая. – 2000. –Т. 64, № 4. – С. 763-766.
72. Yerokhin A. L., Voevodin A.A., Lyubimov V.V., Zabinski J., Donley M. Plasma electrolytic fabrication of oxide ceramic surface layers purposes on aluminium alloys// *Surface and Coatings Technology.* – 1998. –V. 110, Is. 3. – P. 140-146.
73. Ерохин А.Л. Физико-химические процессы при плазменно-электролитической обработке сплавов алюминия в силикатных электролитах/ Автореф. дис. ... канд.тех.наук – Тула, 1995.– С. 19.
74. Баковец В.В., Поляков О.В., Долговесова И.П. Плазменно-электролитическая анодная обработка металлов/ Новосибирск: Наука, 1991 – С. 167.
75. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Гладкова А.А. Анодирование легких сплавов при различных электрических режимах. Плазменно-электролитическая нанотехнология/ М.: Изд-во ООО «Старая Басманная».– 2012.– С. 495.

76. Ракоч А.Г., Гладкова А.А., Дуб АВ. Плазменно – электролитическая обработка алюминиевых и титановых сплавов. –М.: Изд. Дом МИСиС, 2017. – С. 160.
77. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М. Плазменно–электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов/ М.: Изд - во «Техносфера». 2011. – т. 1.– С. 463; т. 2. – С. 512.
78. Yerokhin A.L., Snisko A.L., Gurevina N.L. Leyland A., Pilkington A., Matthews A. Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – 36. – P. 2110-2120.
79. Dunleavy C. S., Golosnoy I. O., Curran J.A., Clyne T. W. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation // *Surface & Coatings Technology*. – 2009. – 203. – P. 3410 – 3419.
80. Аверьянов Е.Е. Справочник по анодированию. – М.: Машиностроение, 1988. – С. 224.
81. Neil W., Wick R. Effect of various polyvalent metal anion addition to an alkaline magnesium anodizing bath // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1957. – V. 104, № 6. – P. 356 – 359.
82. Neil W. The preparation of cadmium niobate by an anodic spark reaction // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1958. – V. 105, № 9. – P. 544 – 547.
83. Gruss L.L., Neil W. Anodic Spark Reaction Products in Aluminate, Tungstate and Silicate Solutions // *Electrochemical Technology*. – 1963. – V. 1, № 9. – P. 283 – 287.
84. Neil W. Gruss L.L. Anodic film growth by anion deposition in aluminate, tungstate and phosphate solutions // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1963. – V. 110, № 8. – P. 853 – 855.
85. Neil W., Gruss L.L., Husted D.G. The anodic synthesis of CdS films // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1965. – V. 112, № 7. – P. 713 – 715.
86. Pat. 2, 778,789 US. Cr – 22 process / Mc Neil W.; 1957
87. Pat. 3,293,158 US (Cl. 204-56). Anodic spark reaction process and articles / Mc Neil W., Gruss L.L.; 1966.

88. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Баутин В.А., Лебедева Н.А., Магурова Ю.В., Бардин И.В. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом// Защита металлов. – 2006. – Т. 42, №2. – С. 173-184.
89. Ракоч А.Г., Сеферян А.Г., Номинэ А. О кинетических особенностях роста покрытия на поверхности сплава Д16 при смене технологических режимов анодирования// Коррозия: Материалы, Защита. – 2012. – 7. – С. 38-46.
90. Sundararajan G., Rama Krishna L. Mechanisms underlying the formation of thick alumina coatings technology // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 167. – P. 269 – 277.
91. ГОСТ 22233-2001 Профили прессованные из алюминиевых сплавов для светопрозрачных ограждающих конструкций. Технические условия
92. Gilbert Kaufman, Elwin L. Rooy, Aluminum Alloy Castings: Properties, Processes, and Applications. Materials Park, ASM International. – 2004. – P. 340.
93. Золоторевский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов - М: МИСиС, 2005. – С. 376.
94. Белов Н.А., Савченко С.В., Белов В.Д. Атлас микроструктур промышленных силуминов- М.: Издательский Дом МИСиС, 2009. – С. 204.
95. ГОСТ 1583–93. Сплавы алюминиевые литейные. – М.: Изд - во стандартов, 1993 г.
96. Белов Н. А., Наумова Е. А., Илюхин В. Д., Дорошенко В.В. Структура и механические свойства отливок сплава Al-6%Ca-1%Fe, полученных литьем под давлением // Цветные металлы – 2017. – № 3.
97. Белов Н. А., Наумова Е. А., Акопян Т. К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. – М.: Издательский дом « Руда и Металлы», 2016. – С. 256.
98. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 2 /Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – С. 1024.

99. Ханденсен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Metallurgizdat, 1962. – т.2. – С. 1188.
100. Маас Э. Коррозия и защита от ржавчины, перевод с немецкого.–М, Техника управления, 1930. – С. 45.
101. Константинов В.М., Иваницкий Н.И., Астрейко Л.А. Анतिकоррозионные цинковые покрытия на стальных изделиях: перспективы термодиффузионных покрытий // Литье и Metallургия.– 2013.–№ 4 (73).– С. 107–110.
102. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий: Справочник.– М.: Metallургия, 1985.– С. 56.
103. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами: Учеб. пособие.– М.: Химия, 1979.– 351 с.
104. ГОСТ 9.307-89.ЕСЗКС.Покрyтия цинковые горячие. Общие требования и методы контроля.– М.: Издательство стандартов, 1989.
105. ГОСТ 9.912-89 (СТ СЭВ 6446-88) Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии
106. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии/Под ред. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – С. 336.
107. ГОСТ 9.311-87 ЕСЗКС «Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы оценки коррозионных поражений». – М.: Издательство стандартов, 1989.
108. Extended Abstracts 5th International Congress on Metallic Corrosion, Tokyo, 1972. – P. 454.
- 109 Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.А. Материаловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов/М.: МИСиС, 2001 – С. 416.
110. Альтман М.Б., Абрамцумян С.М., Аристова З.Н и др. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник– 2-е изд./М.: Metallургия, 1984. – С. 528.
- 111 Гост 4784-97 «Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки.

112. Ракоч А.Г., Бардин И.В., Ковалев В. Л. и др. Микродуговое оксидирование легких конструкционных сплавов. Часть 2. Влияние формы тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности легких конструкционных сплавов в щелочных ($\text{pH} \leq 12,5$) электролитах // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – №3. – С.59-62.
113. Ракоч А.Г. Магурова Ю. В., Бардин И. В. и др. Экзотермическое окисление дна каналов микроразрядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 12. – С.36-40.
114. Жаринов П.М. Эффективные микроразряды и новые способы нанесения покрытий на изделия из алюминиевых сплавов./ – Автореф. дис. ... канд.хим.наук. – М.: 2009. – С. 24.
115. Щедрина И.И., Ракоч А.Г., Сеферян А.Г. О влиянии катодной составляющей переменного тока на предельную толщину микродуговых покрытий // Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции Научные исследования и их практическое применение. Современное состояние и пути развития, 2010 (4-15 октября 2010 г) – Одесса: Черноморье. – 2010. – том 4. – С. 6-7.
116. Ракоч А.Г., Дуб А. В., Бардин. И.В., Ковалев В.Л., Щедрина И. И., Сеферян А. Г. К вопросу о влиянии комбинированных режимов на предельную толщину микродуговых покрытий // Коррозия, материалы, защита. – 2009. – №11. – С. 32 – 36.
117. Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Хла Мо и др. Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 1. – С. 28 - 33.
118. Matykhina E., Arrabal R., Whiteside P., Skeldon P., Thompson G. E. Ceramic coatings with zirconium nanoparticles on aluminium and magnesium by plasma electrolytic oxidation // T.S. Sudarshan, P. Nylen (Eds.), Proceedings of 21 st

International Conference on Surface Modification Technologies, Valar Docs, Trollhattan, Sweden, 2008.

119. Krysmann W., Kurze P., Dittrich K. H., Schneider H. G. Process Characteristics and Parameters of Anodic Oxidation by Spark Discharge (ANOF) // *Crystal Res. and Technol.* – 1984. – V.19., № 7. – P. 973–979.

120. Yerokhin A.L., Leyland A., Matthews A. Kinetic aspects of aluminiumtitanate layer formation on titanium alloys by plasma electrolytic oxidation// *Applied Surface Science*, 2002. – V. 200. – P. 172-184.

121. Фридляндер И.Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы / М.: Наука, 1979. – 208 с. к 109, 110

122. Акт выполненных работ по договору №057/16-503 от 01.11.2016.

123. Yerokhin A.L., Shatrov A., Samsonov V. et.al. Oxide ceramic coating on aluminium alloys produced by a pulsed bipolar plasma electrolytic oxidation process // *Surface and Coating Technology*. 2005. – V. 199 (2-3). – P.150–157.

124. Асталюхина А.С., Пикалов Е.С. Характеристика современных методов нанесения защитных цинковых покрытий // *Успехи современного естествознания*. –2015. –№11-1. – С.11-14

125. Kuklik V., Kudlacek J. Hot-Dip Galvanizing of Steel Structures. Amsterdam: Elsevier. – 2016. – P.133-143

126. Белов Н.А., Савченко С.В., Белов В.Д. Микроструктура промышленных силуминов. Москва: МИСиС, 2009.

127. Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г., Сафонов И.А. Исследование влияния минераловатных теплоизоляционных материалов на коррозионную стойкость горячеоцинкованной стали// *УДК 669.58.620.193 «Цветные металлы»*. –2018. –№3. – С. 65-69.

128. Volkova O.V., Dub A.V., Rakoch A.G., et. al. Comparison of the Tendency to Pitting Corrosion of Casting of Al₆Ca, Al₁Fe and Al₆Ca₁Fe Experimental Alloys and AK12M2 Industrial Alloy// *Non-ferrous Metals*. – 2017. – №5. – С.644-648

129. Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г., Гладкова А.А. Модельные представления о возникновении, развитии и репассивации питтингов на алюминиевых сплавах//Интеллектуальный потенциал XXI века 2016, Научный взгляд в будущее. – Одесса. – В. 4., Т. 8. –2016. – С. 50-53.
130. Волкова О.В. Методики оценки и прогнозирование коррозионной стойкости строительных металлоконструкций в различных климатических зонах// Сборник научно-технической конференции «Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях»//ФГУП «ВИАМ». – 2016.
132. Волкова О.В. Коррозионная стойкость металлоконструкций фасадных систем с вентилируемым зазором// «Крепёж, клеи, инструмент и...». – 2015. – № 4 (54). – С.49-51.
133. Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г., Гладкова А.А. Коррозия и защита систем из алюминиевых сплавов в средах, содержащих хлориды// Сборник научно-технической конференции «Защита от коррозии». Всероссийская конференция, РХТУ. – Москва. – 2018 г.
134. Волкова О.В., Дуб А.В., Ракоч А.Г. Способ защиты от контактной коррозии алюминиевых изделий, соединенных заклепками или болтами из нержавеющей сталей// Свидетельство о регистрации ноу-хау №02-691-2017 ОИС, 27 марта 2017.

Исполнитель: НИТУ "МИСиС"
119049, Россия, г. Москва, Ленинский
проспект, д.4
ИНН: 7706019535 КПП: 770601001
30101810200000000593 БИК 044525593,
ОКТМО 45384000, Р/сч
40503810602204000000 АО "АЛЬФА-БАНК"
г.Москва ОКПО 02066500
КБК 0000000000000000130

Шифр темы: 1023237

Заказчик: ООО «КНАУФ Инсулейшн»
ИНН:5045033365 , КПП:504501001 143400,
Московская обл., Ступино, ул.
Индустриальная, вл.2 ,
Р/с:40702810600000000314 в ООО «Дойче
Банк», БИК:044525101,
К/с:30101810100000000101

АКТ №1 от 28.02.2017 г.
сдачи-приемки научно-технической продукции
По договору №057/16-503 от 01.11.2016 за 1 этап 2017 г.

Сравнительная оценка коррозионной стойкости оцинкованных сталей в контакте с различными видами утеплителей

Мы, нижеподписавшиеся, представитель исполнителя Проректор М.Р. Филонов с одной стороны и представитель заказчика Финансовый директор О.В. Стрельковская с другой стороны составили настоящий акт о том, что научно-техническая продукция

Удовлетворяет условиям договора, требованиям технического задания и календарного плана.

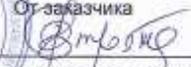
Краткое описание научно-технической продукции
В соответствии с прилагаемой аннотацией.

Договорная цена составила по договору 100 000,00 руб.
Выполнено с начала работ 100 000,00 руб. , за 1 этап - 100 000,00 руб.

Общая сумма аванса, перечисленная по договору, составила 100 000,00 руб.
Удержано с начала работ 100 000,00 руб. , за 1 этап - 100 000,00 руб.
Следует к перечислению 0,00 руб.

Работу сдал:
Ст. исполнитель

Проректор М.Р. Филонов


Работу принял:
От заказчика

Финансовый директор О.В. Стрельковская
