

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

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2018

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В последние годы в ряде городов России широкое распространение получили энергосберегающие системы наружного утепления зданий. Подобное решение уже около четверти века используется строительными фирмами Германии, Австрии, Финляндии, Югославии. Он предусматривает крепление утеплителя применением несущих металлических конструкций навесных фасадных систем (НФС), изготовленных из коррозионностойкой стали (X18H10), сталей с горячим цинковым покрытием. Однако в последнее время все большее применение вследствие низкой удельной массы и достаточной прочности находят алюминиевые сплавы, в основном: 6063Т6, 6060Т5, АД31Т1. В связи с тем, что в фасадных системах используют тонкостенные детали, то их локальное коррозионное повреждение может значительно снизить их несущую способность и, как следствие, эксплуатационную безопасность, что требует специального внимания. Несмотря на то, что скорость общей коррозии алюминиевых сплавов, находящихся в пассивном состоянии, имеет очень низкие значения, в присутствии в атмосфере коррозионно-активных веществ (в частности, хлоридов) и контакта с утеплителем, они склонны к локальным видам коррозии. Как следствие, коррозионные повреждения могут приводить к разрушению деталей, а также выпадению заклепок и болтов из коррозионностойкой стали, применяющихся в качестве крепежа несущих конструкций, при межкристаллитной коррозии участков сплавов, находящихся в контакте с ними. В настоящее время наиболее широкое распространение в НФС находят каменноватный утеплитель с фенолформальдегидным связующим, а наименьшее – стекляноватный утеплитель с растительным связующим. Несмотря на то, что коррозионное поведение алюминиевых сплавов широко изучено, системных исследований поведения алюминиевых сплавов в условиях их использования в НФС в различных условиях эксплуатации не проводили. Отсутствие знаний по влиянию различных утеплителей и контактов несущих конструкций НФС с коррозионностойкой 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 исходным типом практически всех видов локальной коррозии является питтинговая, то необходимо знание механизма ее протекания и основной причины репассивации. Последнее даст возможность выбирать наиболее эффективные коррозионностойкие алюминиевые сплавы.

В настоящее время перспективными регионами для строительной отрасли являются прибрежные зоны - Санкт-Петербург, Сочи, побережье Крыма, зона Арктики и поэтому изучение влияния хлоридсодержащих сред на коррозионную стойкость конструкционных материалов, применяемых в несущих конструкциях с применением навесных фасадных систем, особенно актуально.

Степень разработанности темы исследования

Коррозионному поведению алюминиевых сплавов при их нахождении в пассивном состоянии посвящены многочисленные работы, в том числе таких выдающихся ученых, как Синявский В. С., Акимов Г. В., Томашов Н.Д., Колотыркин Я.М., Батраков В.П., Розенфельд И. Л., Кеше Г., Эванс Ю.Р. Эти ученые с сотрудниками показали высокую чувствительность алюминиевых сплавов к локальным видам коррозии, особенно, в средах, содержащих хлор – ионы.

Они установили, что: 1) родоначальникам практически всех локальных видов коррозии алюминиевых сплавов является питтинговая; 2) реализация питтингов зависит от концентрации хлоридов, толщины пассивной пленки и электродного потенциала, а, в конечном итоге, от напряженности электрического поля; 3) в отличие от коррозионностойких сталей существует большая вероятность репассивации питтингов на их поверхности; 4) при катодной «защите» может интенсивно протекать коррозия алюминиевых сплавов, вследствие образования щелочной среды; 4) в питтингах происходит значительное уменьшение рН среды (до 3,2); 5) причиной межкристаллитной коррозии является реализация гальванических элементов, у которых аноды расположены или прилегают к границам зерен; 6) после механической обработки этих сплавов может резко проявляться коррозионная анизотропия, которая может привести к расслаивающей коррозии и, как следствие, к полному разрушению тонкостенных деталей; 7) наиболее подвержены коррозионному растрескиванию алюминиевые сплавы с повышенной и высокой прочностью. Эти их основополагающие заключения были, несомненно, учтены в данной работе.

К сожалению: 1) не были разработаны модельные представления, которые бы корректно объяснили причины большей глубины питтингов при уменьшении их поверхностной плотности на алюминиевых сплавах, а также механизм их репассивации; 2) никто из исследователей не изучал коррозионную агрессивность утеплителей, применяемых в навесных фасадных системах, и коррозионную стойкость несущих конструкций НФС на зданиях, расположенных вблизи морского побережья.

Цель и задачи исследования

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 проводили следующие работы:

- 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 низкоуглеродистой стали с горячим цинковым покрытием, в контакте с различными утеплителями и связующими при их нахождении в климатической камере с 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; стеклянноватный со связующим аналогичного типа; стеклянноватный с растительным связующим;
- 6) 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 (ПЭО) сплава АД31Т1, который можно получать из

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 единичный 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 хозяйственных 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 10^{ей} 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 диэлектrolитическое 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.

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.

Публикации.

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. 3 – в сборниках докладов научных конференциях. 1 – ноу-хау.

Объем и структура диссертации.

Диссертация состоит из введения, 3 частей, 8 глав, выводов, списка использованных источников из 134 наименований. Диссертация изложена на 127 страницах, содержит 10 таблиц и 63 рисунка.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цель и основные задачи исследования.

Первая и вторая главы содержат краткий литературный обзор, в котором приведены: краткая характеристика коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в

атмосферных условиях и в электролитах, имеющих различное значение pH; условия и особенности протекания питтинговой, межкристаллитной, расслаивающей коррозии на алюминиевых сплавах и их контактной коррозии и их отличие от протекания локальных видов коррозии на коррозионностойких сталях; краткое описание способов плазменно – электролитической обработки алюминиевых сплавов.

При этом указан ряд недостатков представлений о протекании питтинговой коррозии алюминиевых сплавов и предложена модель ее протекания.

В **третьей** и **четвертой** главах описаны составы образцов из сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6, оцинкованной стали, вырезанных из несущих конструкций, дана краткая характеристика технологических режимов их получения, методы проведения коррозионных и электрохимических испытаний и оценки вида, размеров питтингов - язв, элементного состава в них. Коррозионные испытания сталей с горячим цинковым покрытием проводили в климатической камере, моделируя температуру «точки росы», при циклических испытаниях в течение 30, 60, 90, 120 суток, а алюминиевых сплавов АД31Т1, 6060Т5 - при аналогичных условиях, но в течение 60 суток. Описаны методы анализов вида и интенсивности локальных поражений несущих конструкций, изготовленных из сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 и находящихся в контакте с каменноватным утеплителем, у которого связующим являлась формальдегидная смола, функционирующих в НФС в течение десяти лет на зданиях, расположенных приблизительно в 300 м. от Японского моря (г. Владивосток).

Приведено описание способов ПЭО сплава АД31, методов металлографического, микрорентгеноспектрального, рентгенофазового анализов, оценки напряжения пробоя воздуха в порах покрытия, адгезии покрытия к сплаву, окрашивания покрытий напылением аэрозольных неорганических красок.

В **пятой** главе приведены установленные стационарные потенциалы сплавов АД31Т1, 6063Т6, 6060Т5 в 3%-ном водном растворе NaCl. По поляризационным кривым прямой и обратной анодной поляризации (рис. 1) установлены отношение $Q_{пр}/Q_{обр}$ и потенциалы питтингообразования и репассивации, что позволило рассчитать базисы питтингостойкости. Из этих данных следовало, что эти сплавы являются питтингостойкими в 3% водном растворе NaCl, так как $\Delta E_{по} \approx 27; 48; 42$ мВ, $\Delta E_{рп} \approx 45; 60; 60$ мВ для сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063 Т6 соответственно (области питтингостойкости имеют достаточно высокие значения), а $- Q_{пр}/Q_{обр} > 1$ (1,08; 1,11; 1,23 соответственно).

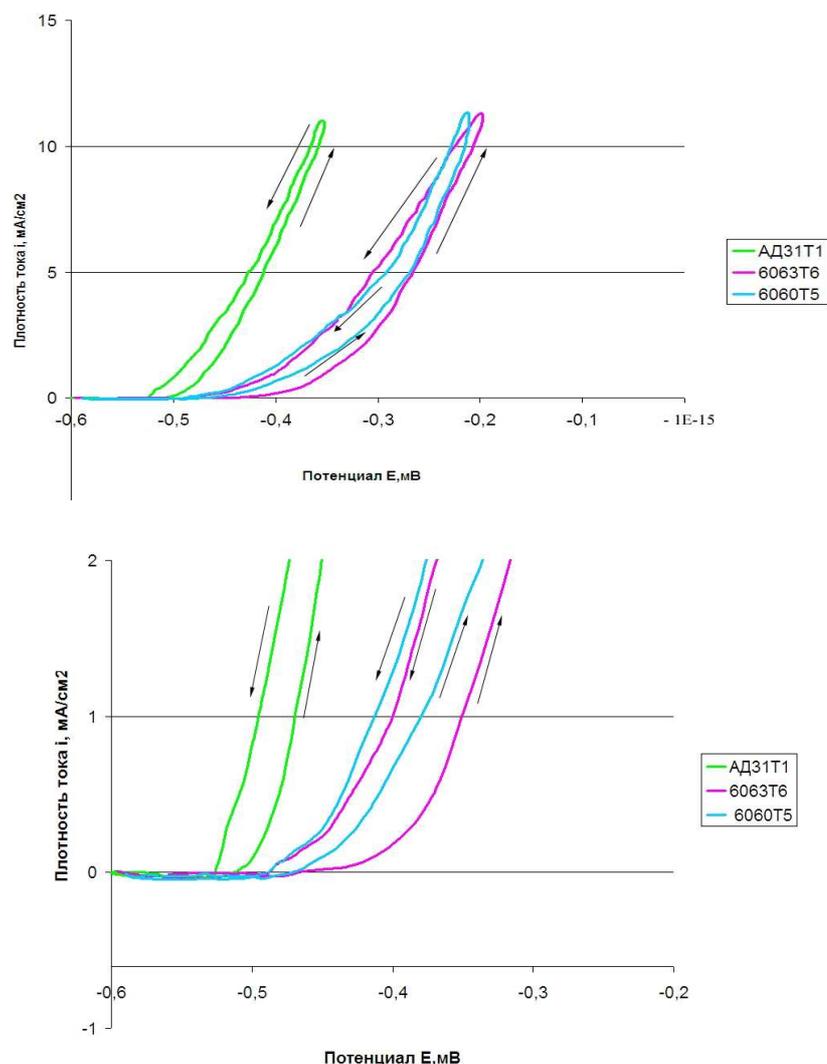


Рисунок 1 –Анодные поляризационные кривые сплавов: 1) 6060Т5); 2) 6063Т6; 3) АД31Т1(а); скорость развёртки потенциала 1 мВ/сек; (б) фрагмент анодных поляризационных кривых в области небольших потенциалов – при или близких потенциалах к образованию питтингов на сплавах и их репассивации; стрелками показано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

Действительно, даже после длительной постоянной выдержки (90 суток) в 3% водном растворе NaCl на поверхности этих сплавов отсутствовали точечные очаги коррозии. Однако при анодной поляризации или периодическом погружении этих сплавов в 3% водный раствор NaCl на 10 мин. и выдержек на воздух в течение 50 минут при суммарном времени проведения экспериментов 51, 56, 65 суток на поверхности сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 соответственно появились локальные очаги коррозии.

Питтинги реализовались вокруг катодных включений и, объединившись, образовали отчетливо видимые локальные коррозионные поражения (питтинги – язвы), которые исследователи часто принимают за единичный питтинг (рис. 2). Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа (рис. 3) и данными, полученными

Синявским В. С. с сотрудниками, 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 у последних марганца.

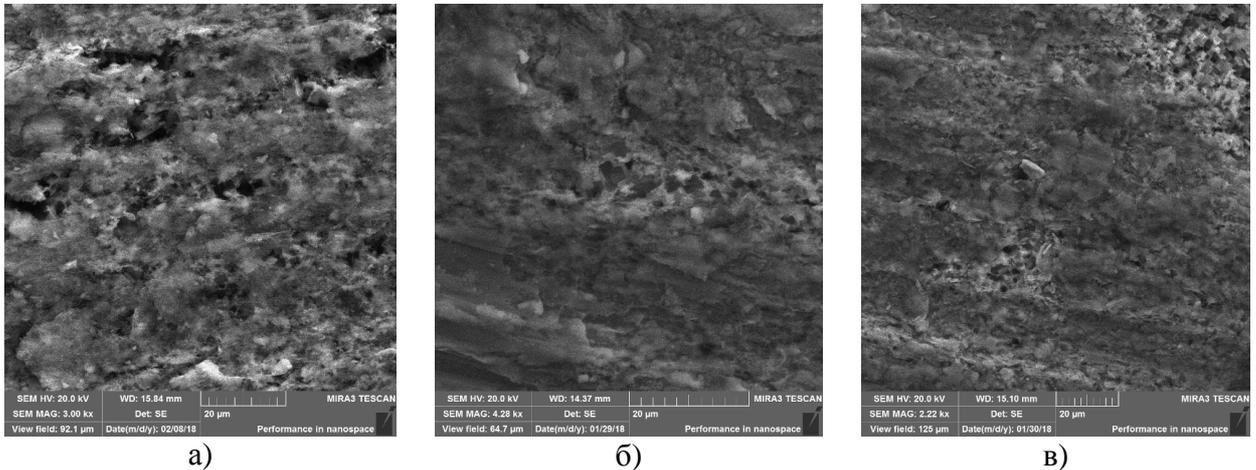
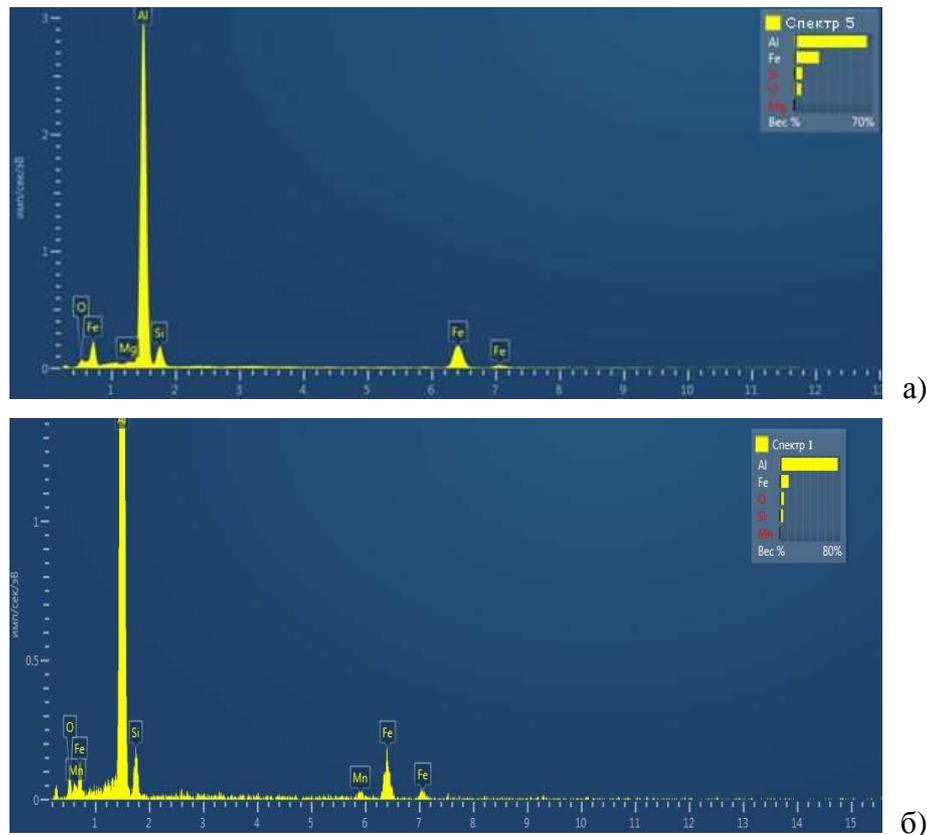


Рисунок 2 – Микрофотографии питингов, сформированных на сплавах: а) – 6063Т6; б) - АД31Т1; в) - 6060Т5.



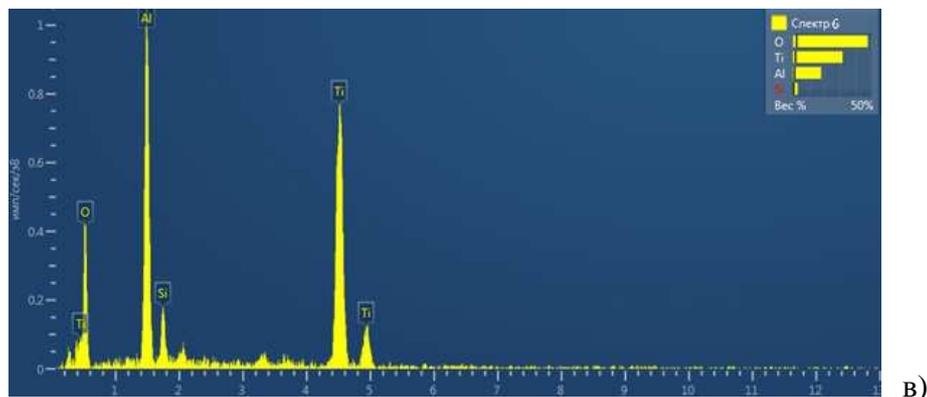


Рисунок 3 – Данные микрорентгеноспектрального в питтингах, образованных на сплавах:

а) – 6063Т6; б) - АД31Т1; в) - 6060Т5.

Казалось бы, что геометрические размеры питтингов на сплаве АД31Т1 должны быть больше (более повышенное содержание железа в этом сплаве), чем на сплаве 6063Т6. Однако в сплаве АД31Т1 вследствие большего содержания Mn уменьшается интенсивность функционирования соединений железа в качестве катода. Синявский В.С. с сотрудниками указывают, что интерметаллиды (Mn,Fe)Al, AlFeMnSi значительно нейтрализуют вредное влияние железа. Так как еще менее эффективными катодами, чем соединения, содержащие Fe, являются Si и Ti, как следствие, по уменьшению питтингостойкости сплавы располагаются в ряду: 6060Т5; АД31Т1; 6063Т6.

Таким образом, для корректной оценки склонности алюминиевых сплавов к питтинговой коррозии в морской атмосфере необходимо проводить коррозионные испытания с периодическим их погружением в водный раствор, содержащий Cl⁻—ионы, и последующей выдержкой на воздухе. Увеличение концентрации Cl⁻—ионов на поверхности сплавов при их промежуточной выдержке на воздухе приводит к питтинговой коррозии. В основе гипотезы о протекании питтинговой коррозии на сплавах АД31Т1 и 6063Т6 находится наличие интерметаллидов, содержащих элементы с различным электродным потенциалом. Следовательно, отрицается интенсивная коррозия вследствие субмикрорентгенохимической гетерогенности интерметаллидов. Для доказательства этого и возможности замены наиболее широко применяемого в промышленности сплава типа АК12М2 (силумина) были изготовлены специальные экспериментальные сплавы: Al — 6 масс. % Ca (далее Al6Ca), Al—6 масс.% Ca—1 масс. % Fe (далее Al6Ca1Fe), Al—1 масс.% Fe (далее Al1Fe).

В шестой главе приведены результаты электрохимических исследований сплавов Al6Ca, Al6Ca1Fe, Al1Fe, и АК12М2. Было установлено, что склонность к питтинговой коррозии имеют сплавы АК12М2, Al1Fe: $Q_{пр}/Q_{обр} \approx 0,61$, $\Delta E_{по} = 70$ мВ, $\Delta E_{рп} = - 90$ мВ; $Q_{пр}/Q_{обр} \approx 0,22$, $\Delta E_{по} = 85$ мВ, $\Delta E_{рп} = - 70$ мВ соответственно. Сплавы Al6Ca; Al6Ca1Fe подвержены только 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 (табл.1).

Таблица. 1. 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	- 130 ± 5	- 120 ± 15
Al6Ca1Fe	- 120 ± 10	- 105 ± 15
АК12М2	- 420 ± 20	-650 ± 30
Al1Fe	- 425 ± 10	- 580 ± 25

В сплаве Al6Ca1Fe железо находится в тройном соединении ($Al_{10}CaFe_2$) и не является катодом; то есть не оказывает существенного влияния на коррозию алюминиевого сплава. Последнее указывает на то, что не происходит растворение интерметаллидов, потенциал которых значительно смещается в отрицательную сторону от стационарного потенциала Fe, вследствие наличия в них элементов (Al, Ca). Результаты коррозионных испытаний сплавов в 3% водном растворе подтвердили вид коррозионных поражений алюминиевых сплавов, установленных по результатам электрохимических исследований. Сплав Al6Ca1Fe, у которого временное сопротивление прочности превышает 200 МПа и высокая стабильность механических свойств, не склонен к питтинговой коррозии. Он может явиться заменой промышленного сплава АК12М2.

Исследования, проведенные в 3% водном растворе NaCl, не могут однозначно указать на коррозионное поведение несущих конструкций, изготовленных из сплавов АД31Т1, 6060Т5, 6063Т6 или из оцинкованной стали, так как в НФС они находятся в контакте с утеплителями, которые могут в значительной степени изменять агрессивность среды. 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: при контакте образцов со стеклянатоватным утеплителем с растительным связующим — поматовение поверхности в виде тонкого белого налета, характерного для начальной стадии коррозии цинкового покрытия (локальные коррозионные повреждения отсутствовали); 2) при контакте образцов со стеклянатоватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим — сплошной белый налет с неупорядоченно расположенными множественными серыми пятнами. 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; 3) при контакте образцов с каменноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим корродировала вся их поверхность: множественные пятна белого цвета и язвенная коррозия цинкового слоя. При этом на торцевых срезах появились «коричневые» вторичные продукты коррозии. На торцевых срезах протекала коррозия стальной основы с образованием ржавчины (рис.4). Следовательно, уменьшается эффективность катодной защиты стали, а именно, не происходит ее полной защиты, так как в ней продолжают функционировать собственные гальванические элементы.

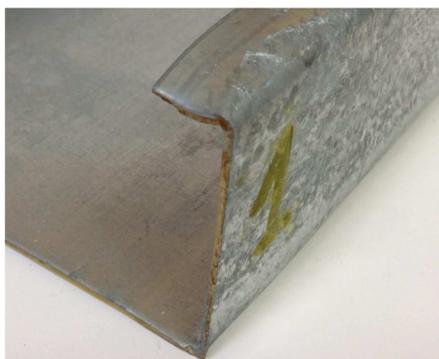


Рисунок 4 — Внешний вид торцевого среза оцинкованной стали при контакте с каменноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим, после выдержки в климатической камере в течение 60 суток

Из этих данных следует, что только со стекляноватным утеплителем с растительным связующим практически не происходит интенсивная коррозия цинкового покрытия; в частности, не выявлен и наиболее опасный ее вид (язвенная коррозия) при течение всего времени испытаний в климатической камере. 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 оцинкованную стальную пластину (рис. 5), после длительной выдержки (150 суток) в камере соляного тумана.



Рисунок 5 – Коррозия стальных болтов, установленных в оцинкованную стальную пластину, после 150 суток в камере влажности

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 с утеплителями не со связующим на основе фенолформальдегидной смолы, а утеплители с растительным связующим.

Вместе с тем наибольшее применение имеют утеплители со связующим на основе фенолформальдегидной смолы. Следует отметить, что после нахождения фенолформальдегидного связующего (10 г/л) в дистиллированной воде рН раствора приблизительно 5,1, а после нахождения растительного связующего – рН приблизительно 5,9. При функционировании несущих конструкций с утеплителями с этим связующим при попадании влаги, несомненно, образуется кислый раствор.

В седьмой главе» описаны несущие конструкции навесных фасадных систем после эксплуатации на зданиях, расположенных в зоне береговой линии (г. Владивосток, ул. Станюкевича - приблизительно 300 м от моря) (рис. 6), которые были предоставлены для исследования согласно договору № 026/16-503 от 31.05.2016г. «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».

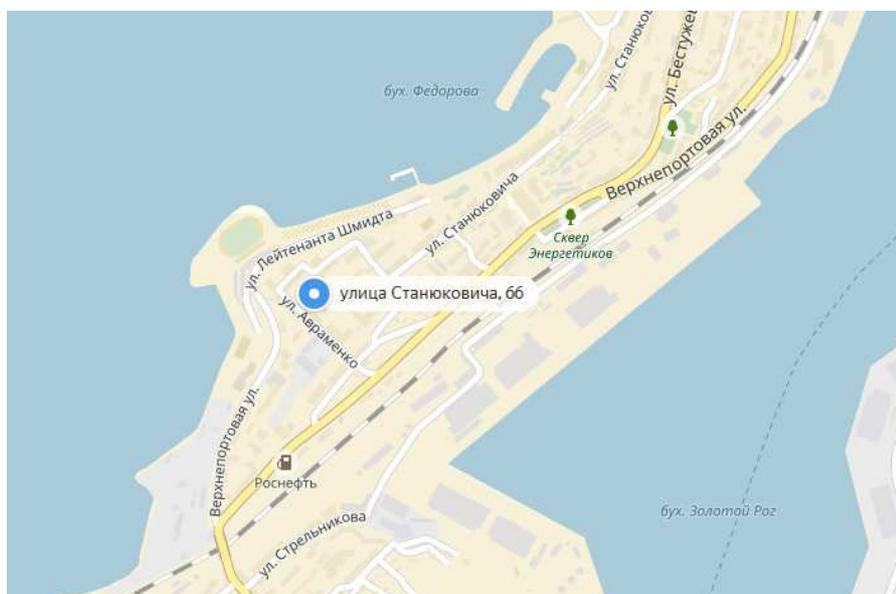


Рисунок 6 – Карта, на которой синим кругом отмечена улица, где располагаются здания, с которых были демонтированы НФС после 10 лет эксплуатации.

Часть площади (около 50 %) использованных деталей несущих конструкций навесных фасадных систем из сплавов 6060Т5, 6063Т6, АД31Т1 находилась в контакте с

каменноватным утеплителем с фенолформальдегидным связующим. Наибольшая коррозия сплава 6060Т5 протекает на участке площади, находящемся в контакте с утеплителем. При этом заметные локальные повреждения образовались на границе раздела (в узкой зоне) сплава 6060Т5 с утеплителем — заметно протекала межкристаллитная коррозия (рис.7).

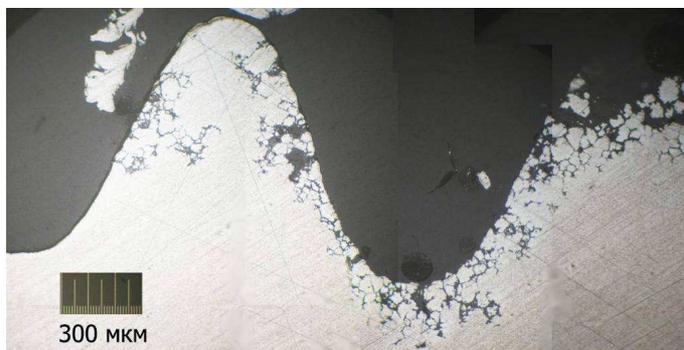
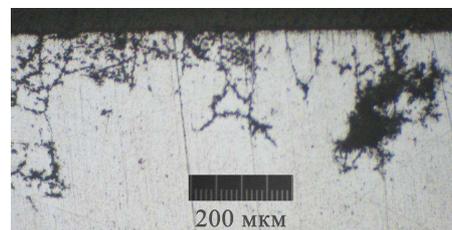


Рисунок 7 – Межкристаллитная коррозия в зоне контакта алюминиевого профиля из сплава 6060Т5 с утеплителем

Следует отметить, что и при отсутствии контакта с утеплителем протекала межкристаллитная коррозия, когда данный алюминиевый сплав находился в контакте с коррозионностойкой сталью Х18Н10. Значительно интенсивней протекала коррозия несущих конструкций навесных фасадных систем из сплавов 6063Т6 и АД31Т1 вследствие наличия в них эффективных катодов β - (Fe,Si)Al и менее эффективных катодов (Mn, Fe)Al₆. При этом на поверхности несущих конструкций навесных фасадных систем из этих сплавов протекала, как питтинговая коррозия на большей части поверхности (рис. 8 а), межкристаллитная на участке сплавов, контактирующих с коррозионностойкой сталью (рис. 8 б), так и наиболее опасная расслаивающая коррозия на границе раздела сплав – утеплитель (рис.8 в).



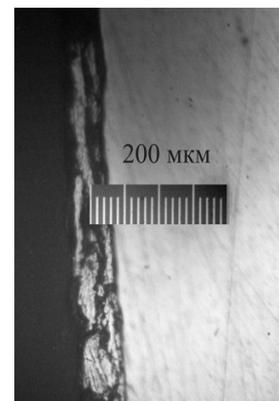
Ia)



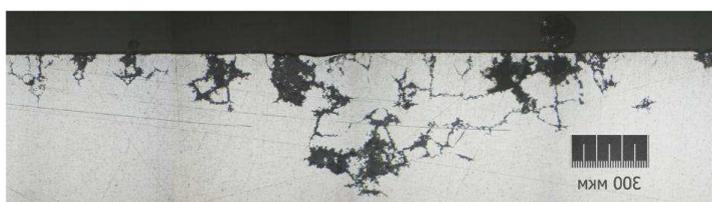
Iб)



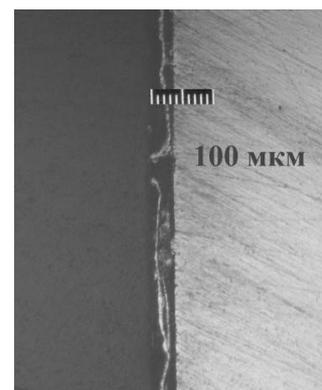
Ив)



IIа)



II б)



IIв)

Рисунок 8 – Различные виды коррозии на разных участках сплавов 6063Т6 (I), АД31Т1 (II): а) - питтинговая на большей поверхности сплава; б) - межкристаллитная в зоне контакта со сталью Х18Н10; в) – расслаивающая в зоне контакта с утеплителем

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 депольризацией вдоль ватерлинии; анод - под более толстым слоем электролита.

К сожалению, стекляноватный утеплитель с растительным связующим после выполнения договора «Сравнительная оценка коррозионной стойкости оцинкованных сталей в контакте с различными видами утеплителей» 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 десятилетней 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 каменноватного утеплителя, у которого связующим является фенолформальдегидная смола, подтвердили и лабораторные эксперименты по коррозионной стойкости алюминиевых сплавов. После выдержки в климатической камере наиболее коррозионностойкого алюминиевого сплава 6060Т5 и сплава АД31Т1, разработанного в России, находящихся в контакте с этим утеплителем, в течение 60 суток на границе раздела этих сплавов и утеплителя протекали различные локальные виды коррозии. Если на сплаве 6060Т5 протекала только питтинговая коррозия, то на сплаве АД31Т1 – и наиболее опасная расслаивающая коррозия (рис. 9).

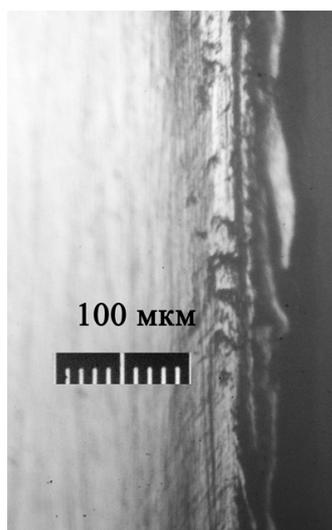


Рисунок 9 — Расслаивающая коррозия на границе раздела сплава АД31Т1 с каменноватным утеплителем, у которого связующим являлся фенолформальдегидная смола, после испытаний в климатической камере в течение 60 суток

Гарантировать долговечную (до 50 лет) эксплуатацию несущих конструкции из сплавов 6063Т6, АД31Т1, находящихся в навесных фасадных системах в контакте с каменноватным утеплителем, у которого связующим является фенолформальдегидная смола, вероятно, можно только после получения на их поверхности антикоррозионных диэлектрических 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.

В восьмой главе приведена технология и свойства покрытий, полученных методом плазменно-электролитической обработки. Покрытия получали на образцах, вырезанных из несущих конструкции навесной фасадной системы, изготовленной из сплава АД31Т1, при заданной плотности переменного тока 4 А/дм^2 в щелочном водном растворе, содержащем 400 г/л ТЖС. Средняя скорость роста покрытия на образцах составляла приблизительно 4,1 мкм/мин до толщины приблизительно 50 мкм, и практически не изменялась при длительности проведения экспериментов в течение 165 суток. 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. Только при концентрации ТЖС 330 г/л средняя скорость роста покрытия уменьшилась не менее, чем на 11 % при заданных плотностях переменного тока. На поверхности алюминиевого сплава в основном формируется плотное покрытие из аморфного диоксида кремния (рис.10, 11, табл. 2.) Аморфное покрытие образуется вследствие высокой температуры в плазменных анодных микроразрядах и, коротким временем существования (от 10 мкс до 3,5 мс) каждого микроразряда, быстрым остыванием осажденного на покрытии вещества при проведении процессов ПЭО в холодном электролите ($18 - 22^{\circ}\text{C}$).

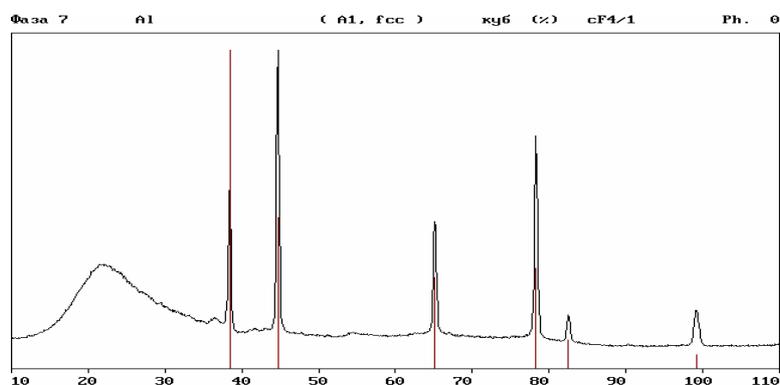


Рисунок 10 – Дифрактограмма покрытия, полученного методом ПЭО, толщиной 50 мкм

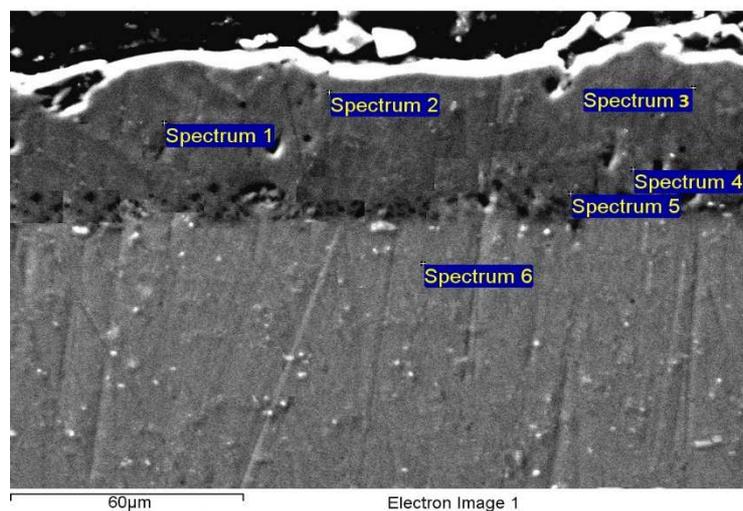


Рисунок 11 – Микрофотография поперечного шлифа сплава АД31Т1 с покрытием, полученным методом ПЭО

Таблица 2 – 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 11)
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	–	–	

Покрyтия до толщины 35 мкм не обладают высокой антикоррозионной способностью. При периодическом погружении алюминиевого сплава АД31Т1 с покpытиями, толщина которых не превышала 35 мкм, в 3 % водный раствор NaCl через 60 ± 3 суток на поверхности появились черные точки- очаги коррозии (рис. 12).



Рисунок 12 – Внешний вид образца сплава АД31 после испытаний при периодическом погружении в 3 % NaCl

Вместе с тем при толщине покрытий 50 мкм и более, при аналогичном испытании, но в течение 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 с покрытием в контакте с коррозионнстойкой сталью отсутствовали очаги коррозии. Антикоррозионное диэлектрическое покрытие толщиной приблизительно 50 мкм, имея высокую адгезию к металлической основе, легко окрашивается (рис.13) вследствие наличия пористого внешнего слоя.

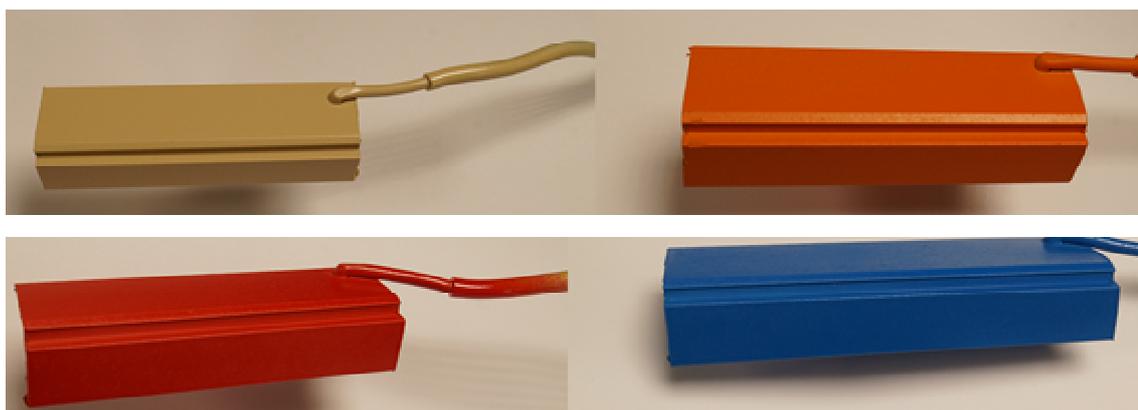


Рисунок 13 – Внешний вид образцов, прошедших предварительную ПЭО и последующее окрашивание

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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-ти летней 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.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих печатных работах:

В научных изданиях, рекомендуемых ВАК РФ:

1. 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

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

3. 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.

В других изданиях:

4. Дуб А.В., Волкова О.В. Методики оценки и прогнозирование коррозионной стойкости строительных металлоконструкций в различных климатических зонах//«Новости материаловедения. Наука и техника». Изд.:Арпан (Москва) – 2016. - №6 (24) - С.2.
5. 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. – В. 4. Т. 8. – Одесса. 2016 – С. 50-53.
6. 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.
7. Волкова О.В. Коррозионная стойкость металлоконструкций фасадных систем с вентилируемым зазором// «Крепёж, клеи, инструмент и...». – 2015. - № 4 (54) – С.49-51.
8. 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.