

УДК 669.018.28

Н.Е. КАЛИНИНА¹, О.А. КАВАЦ², В.Т. КАЛИНИН³^{1,2}Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара, Украина³Национальная металлургическая академия Украины, Украина

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Приведено влияние дисперсного модификатора карбида кремния на коррозионную стойкость литейных алюминиевых сплавов. Показаны химические составы исследуемых алюминиевых сплавов. Разработана технология введения частиц SiC в расплавы силуминов. Достигнуто повышение механических и технологических свойств литейных алюминиевых сплавов. Приведена классификация видов коррозионных поражений. Даны методы сравнительных испытаний по коррозионной стойкости алюминиевых сплавов. Показаны результаты проведенных исследований коррозионной стойкости модифицированных сплавов АЛ4 и АЛ4С. Предложено теоретическое обоснование отмеченного снижения скорости коррозии алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: *алюминиевый сплав, модификатор, дисперсная частица, коррозионная стойкость, общая коррозия, межкристаллитная коррозия.*

Введение

Литейные алюминиевые сплавы системы алюминий-кремний применяют в машиностроении для изготовления ответственных деталей сложной конфигурации.

Для повышения уровня механических и технологических свойств отливок из алюминийкремниевых сплавов, называемых силуминами, используют модифицирование. При этом измельчается структура отливки, снижается пористость, повышается пластичность.

При модифицировании литейных алюминиевых сплавов марок АЛ4 и АЛ4С (табл. 1) дисперсными частицами карбида кремния размерами до 0,1 мкм отмечено повышение механических и технологических свойств сплавов.

Таблица 1

Химический состав
исследуемых силуминов

Сплав	Содержание элементов, % мас.					
	Al	Si	Mg	Mn	Sb	Fe
АЛ4	ОСН	9,2	0,3	0,3	-	1,0
АЛ4С		9,2	0,3	0,3	0,18	0,9

Модифицирование сплавов АЛ4 и АЛ4С снижает количество газовых пор на 25 %, повышает жидкотекучесть и герметичность [1].

1. Формулирование проблемы

Применение легких сплавов осложняется одновременным развитием нескольких видов коррозии при различных способах испытания. Развитие коррозионного растрескивания может быть обусловлено внутренними напряжениями в отливке, возникновением напряжений под действием образующихся вторичных продуктов коррозии и рядом других дополнительных процессов. Суммарный эффект всех возможных видов коррозии при таком испытании называют общей коррозией. Для оценки общей коррозионной стойкости определяют относительные потери характеристик прочности и пластичности. Более универсальным способом является определение максимальной глубины и характера коррозионных поражений. Полный цикл испытаний включает также комплекс электрохимических измерений и фрактографические исследования [2].

Классификация видов коррозии при металлографическом анализе включает 8 видов [3], которые расположены последовательно в ряд в порядке увеличения степени влияния их на эксплуатационные характеристики изделий (рис. 1).

Важным фактором, определяющим возможность широкого применения алюминиевых сплавов в машиностроении, является их коррозионная стойкость. В данной работе для определения коррозионной стойкости литейных алюминиевых сплавов АЛ4 и АЛ4С, модифицированных карбидом кремния, проведены испытания на общую и межкристаллитную коррозию [4].

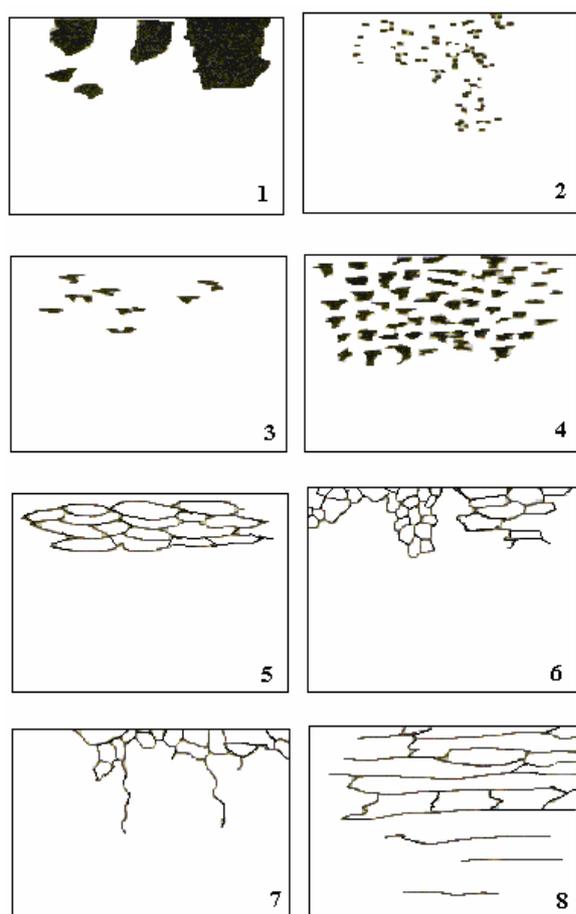


Рис. 1. Классификация видов коррозионных поражений:
 1 – питтинг; 2 – тоннельный питтинг;
 3, 4, 5 – слоевая коррозия;
 6 – межкристаллитная коррозия;
 7 – коррозионное растрескивание;
 8 – расслаивающая коррозия.

**2. Решение проблемы.
 Теоретическое обоснование**

Исследовали алюминиевые сплавы АЛ4, АЛ4С, АЛ4Д, а также сплавы АЛ4 и АЛ4С после модифицирования 0,1 % SiC.

Для получения сравнительных данных по коррозионной стойкости сплавов проводили испытания на общую коррозию по ГОСТ 9.017-94. Для имитации жёстких условий эксплуатации был выбран метод испытаний в условиях 100 %-ной относительной влажности, а также метод периодического воздействия 3 %-го раствора хлористого натрия NaCl при комнатной температуре. Продолжительность испытаний в обоих случаях составила 30 суток.

Испытания в условиях 100 %-ной относительной влажности проводили в камере влажности по следующему циклу:

а) 1-я ступень – относительная влажность до 100 %, температура 40 °С, продолжительность 8 ч;

б) 2-я ступень – относительная влажность до 100 %, температура комнатная, продолжительность 16 ч.

Оценку коррозионной стойкости алюминиевых сплавов согласно ГОСТ 9.017-94 проводили по изменению внешнего вида образцов и по изменению массы.

Анализ результатов испытаний показал, что все исследуемые алюминиевые сплавы, независимо от состояния поверхности, имеют достаточно высокую коррозионную стойкость при испытании в условиях 100 %-й относительной влажности (табл. 2); коррозионные поражения практически отсутствуют. После 3-х циклов испытаний на всех образцах отмечено потемнение поверхности в виде единичных пятен и точек. Через 10 циклов испытаний в камере влажности на образцах из алюминиевого сплава АЛ4 до и после модифицирования дисперсным карбидом кремния отмечено потемнение поверхности в виде пятен, занимающих от 40 до 80 % площади поверхности. Аналогичное потемнение поверхности характерно и для сплава АЛ4С до и после модифицирования SiC.

Таблица 2
 Результаты испытаний сплавов на общую коррозию

Сплав	Среда испытания	Скорость коррозии, кг/(м ² ·сут)
АЛ4	100 %-ная относительная влажность	11,02·10 ⁻⁶
АЛ4+SiC		9,44·10 ⁻⁶
АЛ4С		14,27·10 ⁻⁶
АЛ4С+SiC		13,42·10 ⁻⁶
АЛ4	периодическое воздействие 3 %-ного раствора NaCl	5,04·10 ⁻⁶
АЛ4+SiC		4,55·10 ⁻⁶
АЛ4С		7,88·10 ⁻⁶
АЛ4С+SiC		7,46·10 ⁻⁶

Скорость коррозии образцов из исходных и модифицированных сплавов АЛ4 и АЛ4С составила от 9,44·10⁻⁶ до 14,27·10⁻⁶ кг/(м²·сут), что дало возможность в соответствии со шкалой коррозионной стойкости отнести указанные сплавы к группе «весьма стойкие». После испытаний в условиях периодического воздействия 3 %-ного раствора хлористого натрия на поверхности исходных и модифицированных сплавов АЛ4 и АЛ4С наблюдались коррозионные поражения в виде отдельных мелких

точек, однако скорость коррозии при этом также незначительна – от $4,55 \cdot 10^{-6}$ до $7,88 \cdot 10^{-6}$ кг/(м²·сут).

Результаты испытаний на общую коррозию показывают, что модифицирование частицами SiC приводит к повышению коррозионной стойкости сплавов за счёт снижения скорости коррозии: сплава АЛ4 на 10,8...16,7 %, сплава АЛ4С – на 5,6...6,3 %. Повышение коррозионной стойкости можно объяснить измельчением структуры алюминиевых сплавов. При модифицировании увеличивается протяжённость многочисленных межфазных границ, Интерметаллиды и примесные атомы, которые располагались в межфазных границах в сплаве до модифицирования, распределяются после модифицирования на более значительной площади. Следовательно, они будут оказывать меньшее отрицательное влияние на коррозионную стойкость алюминиевых сплавов. Важную роль оказывает и напряжённое состояние модифицированной структуры. При введении дисперсных частиц SiC микрообъёмы сплавов АЛ4 и АЛ4С становятся более энергетически напряжёнными, что и повышает коррозионную стойкость.

Для алюминиевых сплавов характерна межкристаллитная коррозия (МКК). Чувствительность к МКК появляется вследствие структурной неоднородности границ зёрен, выделения вторых фаз, обеднения или обогащения примыкающих участков α -твёрдого раствора легирующими элементами, образования субмикро- и микропустот из-за стока и коагуляции вакансий.

Межкристаллитная коррозия развивается по механизму точечной коррозии [5]. В этом случае нарушение пассивного состояния (пробой) происходит вследствие определенного энергетического состояния поверхности, характеризуемого значением электродного потенциала. Соответственно, при наличии таких непрерывных путей, как границы зёрен, коррозия развивается с большей скоростью. Таким образом, межкристаллитная коррозия алюминиевых сплавов в общем случае является разновидностью точечной коррозии.

Изучение склонности алюминиевых сплавов к межкристаллитной коррозии проводили по ГОСТ 9.021-82 в растворе, содержащем: 3 %-ный раствор хлористого натрия и 1 % соляной кислоты. Температура раствора составляла 18...25 °С, продолжительность испытания 24 ч. Оценку результатов испытаний проводили металлографическим методом. Для этой цели изготовили шлифы, которые исследовали металлографическим способом при увеличении $\times 100$.

Исследования показали, что сплавы АЛ4 и АЛ4С, как исходные, так и модифицированные, не проявляют склонности к межкристаллитной корро-

зии. Сплав АЛ4Д склонен к межкристаллитной коррозии (рис. 2), максимальная глубина которой составила 350 мкм.



Рис. 2. Характер межкристаллитной коррозии в образце сплава АЛ4Д, $\times 160$.

Заключение

Предложена технология изготовления порошкового модификатора SiC в виде таблеток, определены оптимальные параметры равномерного распределения дисперсных частиц SiC в расплавах силуминов. Применение дисперсного модификатора карбида кремния является экологически безопасным, приводит к измельчению структуры отливок из силуминов.

Работы, проведенные в промышленных условиях, показали значительное повышение механических и технологических свойств литейных алюминиевых сплавов марок АЛ4 и АЛ4С при модифицировании дисперсными частицами карбида кремния размерами до 0,1 мкм. В результате работ по исследованию коррозионной стойкости модифицированных алюминиевых сплавов отмечено снижение скорости коррозии: сплава АЛ4 на 10...16 %, сплава АЛ4С – на 5...7 % при испытаниях на общую коррозию, при этом модифицированные сплавы АЛ4 и АЛ4С не проявляют склонности к МКК.

Литература

1. Калинина Н.Е. Изучение распределения дисперсных частиц карбида кремния в расплавах силуминов / Н.Е. Калинина, О.А. Кавац, В.Т. Калинин // *Вісник Дніпропетровського університету*. – 2008. – № 4. – С. 37-42.
2. Жуков А.П. Основы металловедения и теории коррозии / А.П. Жуков, А.И. Малахов. – М. : Высш. шк., 1991. – 166 с.
3. Шрайер Л.Л. Коррозия: справочник / Л.Л. Шрайер. – М. : Металлургия, 1981. – 632 с.

4. Калинина Н.Е. Влияние модифицирования на механические и коррозионные свойства литейных алюминиевых сплавов / Н.Е. Калинина, О.А. Кавац, В.Т. Калинин // Проблемы высокотемпературной техники: сб.

наук. праць. – Днепропетровск, 2008. – С. 57-61.

5. Ульянин Е.А. Структура и коррозия металлов и сплавов : справочник / Е.А. Ульянин. – М. : Металлургия, 1989. – 400 с.

Поступила в редакцию 9.04.2009

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Е.А. Джур, Днепропетровский национальный университет им. О.Гончара, Днепропетровск, Украина.

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ МОДИФІКОВАНИХ ЛИВАРНИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Н.Є. Калініна, О.А. Кавац, В.Т. Калінін

Наведений вплив дисперсного модифікатора карбіду кремнію на корозійну стійкість ливарних алюмінієвих сплавів. Показані хімічні склади досліджуваних алюмінієвих сплавів. Розроблено технологію введення частинок SiC у розплави силумінів. Досягнуто підвищення механічних і технологічних властивостей ливарних алюмінієвих сплавів. Приведено класифікацію видів корозійних уражень. Дані методи порівняльних випробувань по корозійній стійкості алюмінієвих сплавів. Показані результати проведених досліджень корозійної стійкості модифікованих сплавів АЛ4 і АЛ4С. Запропоновано теоретичне обґрунтування відзначеного зниження швидкості корозії алюмінієвих сплавів.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, модифікатор, дисперсна частинка, корозійна стійкість, загальна корозія, міжкристалітна корозія.

CORROSION STABILITY OF THE MODIFIED CASTING ALUMINIUM ALLOYS

N.E. Kalinina, O.A. Kavats, V.T. Kalinin

The influence of disperse modifier carbide of silicon is resulted on corrosion stability of castings aluminium alloys. The chemical compositions of the investigate aluminium alloys are shown. A rise of the mechanical and technological properties of casting aluminium alloys is achieved. The classification of the aspects of corrosion hits is proposed. Methods of comparable tests on corrosion stability of aluminium alloys were proposed. The results of conducted researches of corrosion stability of the modified alloys AL4 and AL4S are shown. A theoretical substantiation of the mention reduce of corrosion velocity of aluminium alloys was proposed.

Key words: aluminium alloy, modifier, disperse particle, corrosion stability, general corrosion, intercrystallized corrosion.

Калинина Наталия Евграфовна – д-р техн. наук, профессор кафедры технологии производства Днепропетровского национального университета им. О. Гончара, Днепропетровск, Украина.

Кавац Олег Анатольевич – аспирант кафедры технологии производства Днепропетровского национального университета им. О. Гончара, Днепропетровск, Украина.

Калинин Василий Тимофеевич – д-р техн. наук, профессор кафедры литейного производства Национальной металлургической академии Украины, Днепропетровск, Украина.