

## ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ ПІД ЧАС МОДИФІКУВАННЯ

Калінін А.В.

ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури»

**Анотація.** Вивчено корозійні властивості алюмінієвих сплавів систем  $Al-Mg$ ,  $Al-Mg-Sc$  і  $Al-Si$  до та після модифікування. Проведено випробування на загальну, міжкристалітну, розшаровну корозію та корозійне розтріскування сплавів  $AMg6$ ,  $AL4$ . Результати показали ефективність модифікування алюмінієвих сплавів  $AL4$  карбідом кремнію.

**Ключові слова:** алюмінієві сплави, наномодифікатор, карбід кремнію, корозійні властивості.

### Вступ

Технологія виготовлення виконує істотну роль у розвитку металургії та машинобудування. Впровадження нових ефективних, менш метало- та енергоємних технологій дозволить створювати високопродуктивні, надійні і довговічні, конкурентоспроможні машини та обладнання, а також приймати технологічні рішення, здатні якісно змінити процеси споживання трудових і матеріальних ресурсів.

### Аналіз публікацій

Проведено аналіз публікацій проблеми модифікування алюмінієвих сплавів. У напружених конструкціях машинобудування і будівельній техніці широко використовуються деформуючі алюмінієві сплави систем  $Al-Mg$ ,  $Al-Si-Mn$  і ливарні алюмінієві сплави системи  $Al-Si$ . Аналіз сучасного стану проблеми механічних, технологічних та експлуатаційних властивостей алюмінієвих сплавів систем  $Al-Mg$ ,  $Al-Mg-Sc$ ,  $Al-Si$  дозволяє зробити висновок про доцільність модифікування розплаву нанодисперсними тугоплавкими композиціями. Для ефективного засвоєння наномодифікаторів композиції повинні мати наступні властивості: відповідність фізико-хімічної природи елементів модифікатора та матриці сплавів; ізоморфність кристалічних решіток; невелику різницю атомних радіусів; відсутність розчинності в основній матриці; високу температуру плавлення введеної композиції, що має певний критичний розмір при кристалізації.

Перспективні напрями модифікування алюмінієвих сплавів у світі ведуться в галузі застосування порошкових модифікаторів. Застосування таких модифікаторів полегшує технологічний процес, є екологічно безпечним, призводить до рівномірного розподілу

введених наноконпозицій по перерізу виливка, що підвищує міцність, пластичні властивості сплавів та їх стабільність. Модифікаторами можуть виступати карбіди, нітриди, карбонітриди та інші тугоплавкі елементи та сполуки.

Перспективні напрями модифікування алюмінієвих сплавів у світі ведуться в галузі застосування порошкових модифікаторів. Застосування таких модифікаторів полегшує технологічний процес, є екологічно безпечним, призводить до рівномірного розподілу введених наноконпозицій по перерізу виливка, що підвищує міцність, пластичні властивості сплавів та їх стабільність.

В машинобудуванні і будівельної індустрії для деталей відповідального призначення застосовують алюмінієві сплави систем  $Al-Mg$ ,  $Al-Mg-Sc$ ,  $Al-Si$  марок  $AMg6$ ,  $D16$ ,  $1201$ ,  $1570$ ,  $AL4$ . Такі сплави мають високі показники механічних властивостей, високу пластичність, деформованість, зварюваність, що обумовлює їх перспективність для відповідальних конструкцій [4-5]. Однак застосування легких сплавів ускладнюється одночасним розвитком різних видів корозії при експлуатації. З урахуванням високих вимог, що пред'являються до продукції машинобудування, а так само дії агресивних середовищ при експлуатації. Вивчено корозійні властивості ливарних деформованих алюмінієвих сплавів систем  $Al-Mg$ ,  $Al-Mg-Sc$ ,  $Al-Si$ .

Одним з ефективних шляхів підвищення якості виливків, усунення стовпчастої і віялової структури, подрібнення зерна і дендритної структури, досягнення однорідної структури і підвищення корозійних властивостей є модифікування [6-9]. Промислові підприємства України застосовують модифікування ливарних алюмінієвих сплавів солями натрію. Однак легкоплавкі солі натрію не тех-

нологічні для обробки масивних розплавів, оскільки короткий час дії модифікатора не дозволяє досягти необхідного подрібнення зерна і підвищення механічних і технологічних характеристик сплавів. Перспективним напрямом покращення якості та властивостей алюмінієвих сплавів є застосування дисперсних тугоплавких модифікаторів на основі карбідів, нітридів, боридів, чистих металів розмірами частинок 10...100 нм [10]. Роль нанодисперсних добавок-модифікаторів зводиться до створення в розплаві додаткових штучних центрів кристалізації. Для цього такі добавки повинні бути співрозмірні з критичними зародками матричної фази сплавів і забезпечувати достатню їх кількість для отримання в литві дрібнодисперсної структури. Як показано в роботі [11], найбільш ефективними модифікаторами алюмінієвих сплавів визнані порошки тугоплавких сполук на основі титану і кремнію з розміром частинок менше 100 нм.

На механічні властивості алюмінієвих сплавів суттєво впливають розміри частинок зміцнюючої фази. Промислові експерименти з застосуванням дисперсних частинок SiC у широкому діапазоні розмірів 0,075...0,100; 10...20; 30...40; 50...60 і 90...100 мкм виявили, що зі зменшенням розмірів частинок карбиду кремнію межа міцності сплаву АЛ4 зростає з 115 до 260 МПа (рис. 1).

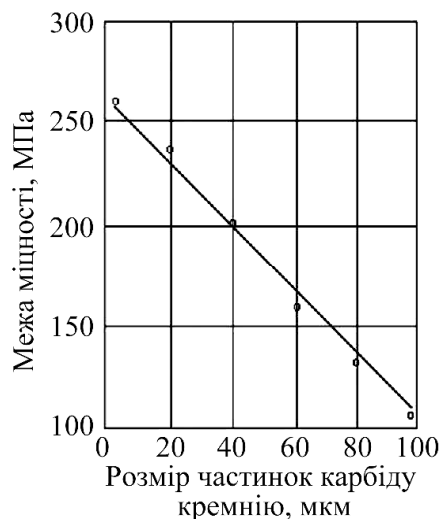


Рис. 1. Вплив розмірів частинок SiC на міцність сплаву АЛ4

Для визначення оптимальної кількості модифікатора карбиду кремнію виконали промислові плавки та випробування зразків, що пройшли термічну обробку за режимом Т6 (гартування і штучне старіння).

Для комп'ютерної обробки даних складу сплавів і вмісту модифікаторів використали програму Microsoft Excel. Аналіз результатів засвідчив, що модифікування частинками карбиду кремнію в кількості 0,1 мас. % максимально підвищує пластичність сплаву АЛ4 за одночасного збільшення межі міцності і межі текучості.

#### Мета і постановка завдання

Метою роботи є підвищення корозійної стійкості алюмінієвих сплавів модифікуванням. Для досягнення мети були поставлені завдання: провести дослідження комплексу фізико-механічних властивостей, необхідних технологічних характеристик, корозійної стійкості та структури сплавів до і після модифікування.

#### Матеріали та методи досліджень

У цій роботі досліджували корозійні властивості сплавів АЛ4, АМг6, 1570 до і після модифікування. З метою покращення якості та технологічності алюмінієвих сплавів проведено модифікування їх розплавів тонкодисперсними порошками на основі карбиду кремнію SiC середнім розміром частинок до 100 нм. Дисперсний порошок SiC був обраний виходячи з відповідності кристалічних решіток алюмінію і SiC (г.ц.к.) і малої відмінності атомних радіусів з матрицею. Порошок SiC  $\beta$ -модифікації, отриманої способом плазмохімічного синтезу [11, 12].

Для визначення корозійної стійкості алюмінієвих сплавів, модифікованих карбідом кремнію, проведені випробування на загальну, міжкристалітну й розшарувальну корозію, а також корозійне розтріскування.

Для отримання порівняльних даних щодо корозійної стійкості сплавів проводили випробування на загальну корозію за ГОСТ 9.017-94. Для імітації умов експлуатації був обраний метод випробувань в умовах 100 % відносної вологості, а також метод періодичного впливу 3 % розчину NaCl у разі кімнатної температури. Оцінку корозійної стійкості алюмінієвих сплавів проводили металографічним методом і за зміною маси зразків. Міжкристалітну корозію (МКК) визначали згідно з ГОСТ 902 -84. Плоскі зразки розміром 20x10x3 мм вирізали з центральної частини виливків. Металографічним способом фіксували характер корозії та максимальне значення глибини міжкристалітної корозії. Розшаровна корозія (РШК) – вид корозії, яка розвивається переважно паралельно вектору

деформації, що створюється в процесі пресування напівфабрикатів. РШК супроводжується утворенням тріщин у напрямку деформації, відшаровуванням окремих частинок металу або повним руйнуванням зразків [14]. РШК здебільшого проходить за межами зерен, що мають довгасту форму. Випробування проводили відповідно до ГОСТ 9904-82. Корозійне розтріскування – ураження металу, викликане одночасним впливом корозійного середовища та статичним розтягувальним напруженням. У процесі випробування на корозійне розтріскування занурення зразків проводили в 3 % розчин NaCl циклічно. Загальна тривалість випробувань становила 45...55 діб.

### Результати та їх обговорення

Аналіз результатів випробувань показав, що всі модифіковані алюмінієві сплави незалежно від стану поверхні мають досить високу корозійну стійкість у процесі випробувань в умовах 100 % вологості. На зразках сплаву АЛ4 до модифікування відзначено потемніння поверхні у вигляді плям, які займають до 70 % площі поверхні; після модифікування – 20 % площі поверхні.

Результати випробувань на загальну корозію показали, що модифікування порошком  $\beta$ -SiC призводить до підвищення корозійної стійкості сплавів за рахунок зниження швидкості корозії на 11...17 %. Підвищення корозійної стійкості можна пояснити зміною структури сплавів. У процесі модифікування збільшується протяжність міжфазних меж. Інтерметаліди й домішкові атоми, які розташовувалися на міжфазних кордонах у спла-

вах до модифікування, розподіляються після модифікування на більшій площі. Отже, домішки будуть мати менш негативний вплив на корозійну стійкість сплавів. Важливу роль відіграє і напружений стан модифікованої структури [13]. За умови введення дисперсних частинок SiC мікрооб'єми сплавів стають більш енергетично напруженими, що підвищує корозійну стійкість системи.

Чутливість сплавів до МКК з'являється внаслідок структурної неоднорідності меж зерен, виділення вторинних фаз, збіднення або збагачення прилеглих ділянок  $\alpha$ -Al твердого розчину легуючими елементами. У модифікованих ливарних (АЛ4) і деформованих (АМг6, 1570) сплавах схильність до МКК не виявлена. Оскільки сплави систем Al-Mg, Al-Mg-Sc належать до деформованих і використовуються у зварних конструкціях, то досліджували розшаровну корозію і корозійне розтріскування. Результати випробувань сплавів АМг6 і 1570 на розшаровну корозію показали наявність газових бульбашок діаметром 2...3 мм по всій площі немодифікованих зразків, що оцінюється 5 балами. У модифікованих зразках газові бульбашки займали менше ніж 10 % площі, що оцінюється 2 балами корозії.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що вперше запропоновано спосіб модифікування алюмінієвих сплавів нанопорошками з метою підвищення всіх видів корозії під час експлуатації виробів. Корозійне розтріскування оцінювали на основному металі та зварному шві, виконаному аргонно-дуговим зварюванням. Результати випробувань наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Дані корозійного розтріскування сплавів АМг6 і 1570

| Сплав         | Корозійне розтріскування |                                                 |              |                                                 |
|---------------|--------------------------|-------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------|
|               | Основний метал           |                                                 | Зварений шов |                                                 |
|               | Напруга, МПа             | Тривалість випробування до розтріскування, діб. | Напруга, МПа | Тривалість випробування до розтріскування, діб. |
| АМг6 вихідний | 0.9                      | 40                                              | 200          | 40                                              |
| АМг6 модиф.   | 0.9                      | Більше ніж 45                                   | 250          | 45                                              |
| 1570 вихідний | 0.8                      | 45                                              | 220          | 45                                              |
| 1570 модиф.   | 0.9                      | Більше ніж 55                                   | 250          | 55                                              |

### Висновки

1. Випробування алюмінієвих сплавів АМГ6, 1570, АЛ4 на загальну та міжкриста-

літну корозію показали відсутність корозії в модифікованих зразках.

2. Досягнуто зниження розшаровної корозії у сплаві 1570 з 5 балів у немодифікованих зразках, до 2 балів у модифікованих.

3. Корозійне розтріскування модифікованих сплавів систем Al-Mg, Al-Mg-Sc було відсутнє протягом більше ніж 55 діб.

Отримані результати підтверджують ефективність модифікування алюмінієвих сплавів нанодисперсними композиціями.

### Література

1. Литература, краткий обзор алюминиевой промышленности Украины.
2. Алюминий: свойства физические металловедение. Справочник / под ред. Дж.Е. Хэтча. – Металлургия, 1989. – 422 с.
3. Спеціальні конструктивні матеріали / Ю.П. Солнцев, С.Б. Беліков, І.П. Волчок, С.П. Шейко. – Запоріжжя: ВАЛПИС-поліграф, 2010.
4. Большаков В.И. Структурная теория упрочнения конструкционных сталей и других материалов: монография. – Днепропетровск: Свидлер, 2010. – 484 с.
5. Белецкий В.М., Кривов Г.А. Алюминиевые сплавы: справочник / под ред. И.Н. Фридляндера. – Киев, 2005. – 365 с.
7. Мильман Ю.В., Коржова Н.П., Сирко А.И. Алюминий и его сплавы // Неорганические материалы. Металлы и технологии. – Киев: Наукова думка, 2008. – Т. 2, кн. 1. – С. 52–68.
6. Мальцев М.В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – Москва: Металлургия, 1964. – 214 с.
7. Ищенко А.Я. Алюминиевые высокопрочные сплавы для сварных конструкций // Прогресивні матеріали і технології. – Київ: Академперіодика, 2003. – Т. 1. – С. 50–82.
8. Богуслаев В.О., Качан О.Я., Калініна Н.Є. Авіаційно-космічні матеріали і технології. – Запоріжжя: МоторСіч, 2009. – 385 с.
9. Костин В.А., Григоренко Г.Н., Жуков В.В. Модифицирование структуры сварных швов высокопрочных низколегированных сталей наночастицами тугоплавких металлов // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2016. – С. 93–98.
10. Калинина Н.Е., Вилишук З.В. Наномодификаторы перспективных алюминиевых сплавов // Вісник Дніпропетровського національного університету. – Дніпропетровськ: 2011. – Вип. 15. – Т. 2. – С. 29.
11. Калинин В.Т., Федотов В.А. Синтез и применение нанодисперсных модификаторов // Системні технології: зб. наук. праць. – 2002. – Вип. 91. – С. 61–71.
2. Aluminum: physical properties, metal science. Reference / ed. J.E. Hatch. – Moskva: Metallurgy, 1989. – 422 s.
3. Special constructive materials / Y.P. Solntsev, S.B. Belikov, I.P. Volchok, S.P. Sheiko. – Zaporozhye: VALPIS-Polygraph, 2010. – 336 s.
4. Bolshakov V.I. Structural theory of hardening of structural steels and other materials: monograph. – Dnipro: Svidler, 2010. – 484 s.
5. Beletsky V.M., Krilov G.A. Aluminum alloys: Reference / ed. I.N. Friedlander. – Kyiv, 2005. – 365 s.
6. Milman Y.V., Korzhova N.P., Sirko A.I. Aluminum and its alloys / Inorganic materials. Metals and Technologies. – Kyiv: Naukova Dumka, 2008. – Т. 2, book. 1. – С 52–68.
7. Maltsev M.V. Modification of the structure of metals and alloys. – Moskva: Metallurgy, 1964. – 214 s.
8. Ischenko V.O., Kachan O.Y., Kalinina N.E. Aerospace materials and technologies. – Zaporozhye: MotorSich, 2009. – 385 s.
9. Kostin V.A., Grigorenko G.N., Zhukov V.V. Modification of the structure of welds of high-strength low-alloy steels by nanoparticles of refractory metals // Construction, materials science, engineering. – 2016. – S.93–98.
10. Kalinina N.E., Vilishuk Z.V. Nanomodifiers of promising aluminum alloys // Bulletin of the Dnipro National University. – Dnipro, 2011. – Vip. 15. – Т. 2. – С.25–29.
11. Kalinin V.T., Fedotov V.A. Synthesis and use of nanodispersed modifiers // System Technologies: 3b. scientificslave. – 2002. – Vip. 91. – P. 61–71.

**Калінін Александр Васильович**, докторант, +380683579535, e-mail: kalinin.duep@gmail.com, ДВНЗ «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24 а, Дніпро, Дніпропетровська обл., 49000.

### Повышение коррозионной стойкости алюминиевых сплавов при модифицировании

**Аннотация.** Изучены коррозионные свойства алюминиевых сплавов систем Al-Mg, Al-Mg-Sc, Al-Si до и после модификации. Проведены испытания на межкристаллитную, расслаивающую коррозию и коррозионное растрескивание сплавов АМгб, АЛ4. Результаты показали эффективность модифицирования алюминиевых сплавов АЛ4 карбидом кремния.

С целью стабилизации структуры, повышения коррозионной стойкости и эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов проведены эксперименты по обработке жидких расплавов нанодисперсными композициями на основе карбида кремния. Материалами исследования были литейные и деформируемые алюминиевые сплавы систем Al-Si, Al-Mg-Sc, Al-Mg.

Для повышения комплекса физико-механических свойств и достижения необходимых технологических характеристик, в том числе свариваемо-

### References

1. A brief overview of the aluminum industry in Ukraine.

сти, применяли комплексный модификатор, который обеспечивает измельчение структуры алюминиевых сплавов.

Перспективные направления модификации алюминиевых сплавов в мире ведутся в области применения порошковых модификаторов. Использование таких модификаторов облегчает технологический процесс, является экологически безопасным, приводит к равномерному распределению введенных наноконпозиций по сечению отливки, что повышает прочность, пластические свойства сплавов и их стабильность.

Обработку алюминиевых расплавов проводили нанодисперсным таблетированным модификатором на основе карбида кремния по разработанной технологии. Модификатор с размером частиц до 100 нм получен способом плазмохимического синтеза. Проведено испытание исходных и модифицированных сплавов на общую межкристаллитную и расслаивающую коррозию по стандартным методикам. В модифицированных сплавах не обнаружено межкристаллитной коррозии. Коррозионное растрескивание не происходило даже после 55 суток испытания.

**Ключевые слова:** алюминиевые сплавы, наномодификаторы, карбид кремния, коррозионные свойства.

**Калинин Александр Васильевич**, докторант, +380683579535, e-mail- kalinin.duep@gmail.com, ГВУЗ «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», ул. Чернышевского, 24 А, г. Днепр, 49000, Украина.

#### **Increasing the corrosion resistance of aluminum alloys when modified**

**Abstract.** The corrosion properties of aluminum alloys of Al-Mg, Al-Mg-Sc and Al-Si systems before and after modification were studied. Tests were made for intergranular, layered corrosion and corrosion cracking of AMg6, AL4 alloys. The results showed

the modification efficiency of aluminum alloys AL4 by silicon carbide.

In order to stabilize the structure, increase the corrosion resistance and the performance properties of aluminum alloys, experiments were conducted on the treatment of liquid melts with nanosized compositions based on silicon carbide. The research materials were foundry and deformed aluminum alloys of Al-Si, Al-Mg-Sc, Al-Mg systems.

Promising directions of modification of aluminum alloys in the world are conducted in the field of application of powder modifiers. The use of such modifiers facilitates the technological process, is environmentally safe, leads to a uniform distribution of the introduced nanocompositions over the cross-section of the casting, which increases the strength, plastic properties of the alloys and their stability.

Industrial enterprises of Ukraine apply modification of foundry aluminum alloys with sodium salts.

To increase the complex of physical and mechanical properties and to achieve the required technological characteristics, including weldability, a complex modifier was used to provide grinding of the structure of aluminum alloys

Processing of aluminum melts was performed by a nanosized tablet modifier based on silicon carbide using the developed technology. A modifier with a particle size of up to 100 nm was obtained by the method of plasma chemical synthesis. The initial and modified alloys were tested for general intercrystalline and stratification corrosion by standard methods. In modified alloys found intercrystalline corrosion. Corrosion cracking did not even occur after 55 days of testing.

**Key words:** aluminum alloys, nanomodifier, silicon carbide, corrosion properties.

**Kalinin Aleksandr**, doctoral student, +380683579535, e-mail- kalinin.duep@gmail.com, DVNZ «Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture», 24 A Chernyshevskogo Street, Dnipro, 49000, Ukraine.