

УДК 669.721.5

Корозійна стійкість литих магнієвих сплавів зі скандієм

Ю. О. Зеленюк, В. М. Чорний*

В. А. Шаломєєв, кандидат технічних наук

Е. І. Цивірко, доктор технічних наук, професор

Запорізький національний технічний університет, Запоріжжя

*Запорізький державний медичний університет, Запоріжжя

*Досліджено вплив хімічного складу, структурних складових литих магнієвих сплавів Мл-5 та Мл-10 на корозійну стійкість у водних розчинах з різним вмістом хлористого натрію. Встановлено, що швидкість корозії сплавів залежить від їх хімічного складу і зростає зі збільшенням розмірів і кількості інтерметалідів в сплаві, а також концентрації хлористого натрію в розчині. ***

Широкий спектр галузей (авіа-, ракето- та машинобудування, електроніка, медицина та ін.) використовують вироби відповідального призначення з магнієвих сплавів [1, 2]. Такі вироби експлуатуються за різних умов навантаження в середовищах, що суттєво впливають на їх надійність та робочий ресурс [3]. Однією з важливих характеристик виробів з магнієвих сплавів є корозійна стійкість [4], що потребує проведення спеціальних досліджень.

В даній роботі вивчали вплив хімічного складу та структурних складових литих магнієвих сплавів Мл-5 та Мл-10 на швидкість їх корозії в водних розчинах з різним вмістом хлористого натрію.

Магнієві сплави Мл-5 та Мл-10 (табл. 1, ГОСТ 2879-79 [5]) виплавляли в індукційній тигельній печі ІПМ-500 за серійною технологією. Розплав рафінували флюсом ВІ-2 (40 – 48 % $MgCl_2$, 30 – 40 % KCl , 5 % $BaCl_2$, 3 – 5 % CaF_2) у роздавальній печі, з якої порційно відбирали ковшем розплав і вводили в нього магній-скандієву лігатуру з розрахунком отримати у сплаві 0, 0,05, 0,1, 1,0 % (мас. частка) скандію. Розплав від температури 730 ± 5 °С заливали в піщано-глинисті форми для одержання зразків діаметром 12 мм. Одержані зразки проходили термічну обробку в печах типу Бельв'ю і ПАП-4М за режимом: нагрівання (до 415 ± 5 °С для сплавів Мл-5 та 540 ± 5 °С для Мл-10), витримка 15 годин, охолодження на повітрі і старіння при 200 ± 5 °С (витримка 8 годин, охолодження на повітрі).

Структурні складові сплавів досліджували на мікроскопі «Neophot-32» після травлення шліфів реактивом: 1 % азотної кислоти, 20 % оцтової кислоти, 19 % дистильованої води, 60 % етиленгліколю. Хімічний склад структурних складових магнієвих сплавів визначали на електронному мікроскопі-мікроаналізаторі з енергодисперсійною приставкою РЕММА-202М і РЕМ-161.

Для корозійних досліджень виготовляли зразки розмірами $\varnothing 10 \times 6$ мм з шорсткістю поверхні не гірше $Ra \leq 2,5$ мкм. Кожний зразок обмірювали

** В роботі брали участь В. І. Великий, В. В. Лукінов (ВАТ «Мотор Січ»), Л. П. Осаул (ЗНТУ).

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних магнієвих сплавів

Марка сплаву	Вміст елемента, % (мас. частка)								
	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Cu	Ni	Nd	Zr
Мл-5	8,62	0,32	0,26	0,04	0,016	0,02	-	-	-
Мл-10	0,013	0,23	0,0015	0,005	0,011	0,0012	0,005	2,2	0,46

штангенциркулем з точністю до 0,1 мм і зважували його на аналітичних вагах АДВ-200 з точністю до 0,0001 г.

Корозійні випробування проводили у водних розчинах з вмістом 0,7, 0,9, 3,0 % NaCl при температурі $36 \pm 1,0$ °С, стабільність якої забезпечувалась ультратермостатом УТ-15. Зразки перед розміщенням в розчин з хлористим натрієм знежирювали етиловим спиртом. Через 3, 5, 7, 10, 20, 30 діб зразки виймали з розчину, з їх поверхні видаляли продукти корозії хромовим ангідридом, у якому зразки витримували при температурі 18 – 25 °С протягом 1 – 5 хв.

Після видалення продуктів корозії зразки промивали у проточній та дистильованій воді, висушували та зважували на вагах АДВ-200.

Втрату маси Δm (г/м²) розраховували за формулою:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (1)$$

де m_0 – вага зразка до випробування, г; m_1 – вага зразка після випробування і видалення продуктів корозії, г; S – площа поверхні зразка до випробування, м².

Швидкість корозії K [г/(м²·д)] розраховували за формулою:

$$K = \frac{\Delta m}{\tau}, \quad (2)$$

де τ – тривалість випробування (діб).

Визначали середню швидкість корозії зразків для кожного варіанту випробування, використовуючи вимірювання на базі 2 – 4 зразків.

Металографічні дослідження показали, що структура стандартного сплаву Мл-5 складалася з δ -твердого розчину, інтерметалідів (γ -фази Mg₁₇Al₁₂) та евтектики типу $\delta + \gamma$ (Mg₁₇Al₁₂), яка розташована по границях зерен (рис. 1 а). Зі збільшенням вмісту скандію у сплаві Мл-5 зменшувалася кількість евтектики, а при вмісті 1,0 % Sc евтектичні виділення практично були відсутні (рис. 1). Мікрорентгеноспектральним аналізом встановили, що при введенні скандію в сплав Мл-5 вміст магнію в інтерметалідах зменшувався від 82 до 33 %, збільшувався вміст алюмінію від 14,8 до 26,92 %, марганцю від 1,8 до 6,5 %, а вміст скандію складав 32,72 %.

Мікроструктура зразків сплаву Мл-10 (рис. 1) складалася з δ -твердого розчину та евтектики ($\delta + \gamma$ -фази) округлої форми, розміри якої з підвищенням концентрації скандію від 0,05 до 1,0 % в сплаві збільшувалися від 20 до 60 мкм. Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що в евтектиці сплаву Мл-10 зі скандієм присутні цирконій (4 %), неодим (до 4 %) та скандій (0,55 %). У евтектиці сферичної форми було в 1,5 – 2,0 рази більше скандію, ніж у δ -твердому розчині.

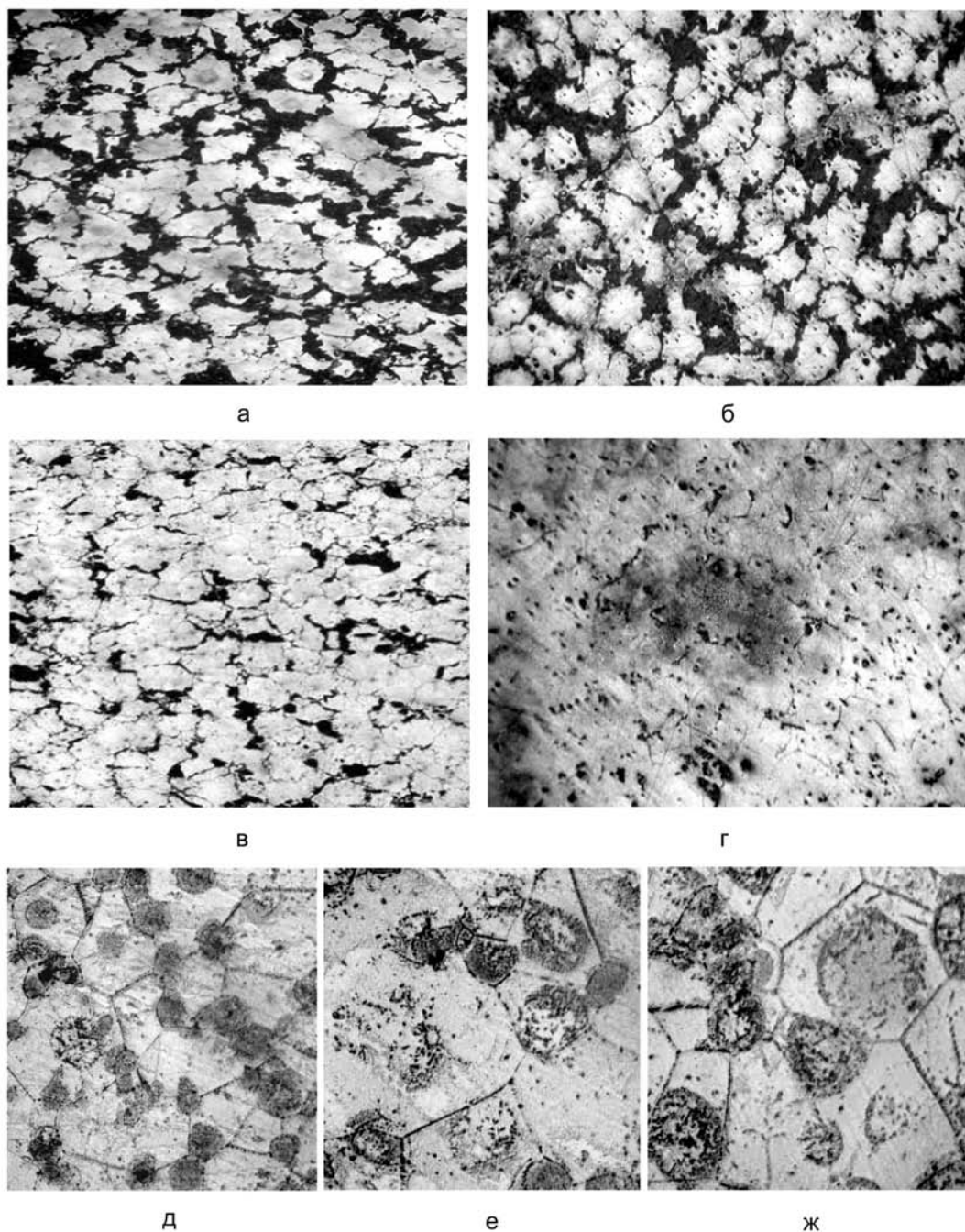


Рис. 1. Мікроструктура зразків сплавів Мл-5 (а – г) та Мл-10 (д – ж) зі скандієм. а – стандартний сплав Мл-5, б – 0,05 % Sc, в – 0,1 % Sc, г – 1,0 % Sc, д – стандартний сплав Мл-10, е – 0,1 % Sc, ж – 1,0 % Sc. x 100.

Кількісна оцінка показала, що в зразках зі сплаву Мл-5 розміри інтерметалідів не перевищували 20 мкм (табл. 2). При збільшенні вмісту скандію від 0 до 1,0 % середній розмір інтерметалідів зменшувався від 7,7 до 3,64 мкм. Встановлено, що вже при вмісті 0,05 % скандію в сплаві частка інтерметалідів з розмірами менше 4 мкм збільшувалася майже в 2 рази, зменшувалася більше, ніж в 2 рази, доля

Структура, зношування, руйнування

Таблиця 2

Кількісна оцінка інтерметалідів в зразках сплаву Мл-5 зі скандієм

Вміст скандію розрахунковий, % (мас. частка)	Кількість інтерметалідів на довжині 50 мм					Середній розмір інтерметалідів, мкм
	Загальна	Розмірні групи, мкм				
		до 4,0	4,1 – 7,9	8,0 – 15,0	15,1– 19,0	
0	<u>82</u>	<u>26*</u>	<u>22</u>	<u>28</u>	<u>6</u>	7,7
	100	32	27	34	7	
0,1	<u>122</u>	<u>74</u>	<u>36</u>	<u>12</u>	0	4,08
	100	61	29	10		
1,0	<u>164</u>	<u>102</u>	<u>52</u>	<u>10</u>	0	3,64
	100	62	32	6		

*Примітка: над рискою – кількість інтерметалідів, під рискою – % від загальної кількості

інтерметалідів з розмірами до 15 мкм, а інтерметаліди з розмірами більше 15 мкм не спостерігалися.

Кількісна оцінка структурних складових в зразках зі сплаву Мл-10 показала (рис. 2), що зростання вмісту скандію до 1,0 % приводило до збільшення середніх розмірів евтектики ($\delta + \gamma$ -фази) від 14 до 60 мкм (рис. 2 а). Мінімальні розміри зерна δ -фази (58 мкм) забезпечував вміст в сплаві 0,1 % Sc (рис. 2 б). При наявності в сплаві 1,0 % Sc розмір δ -фази збільшувався до 100 мкм.

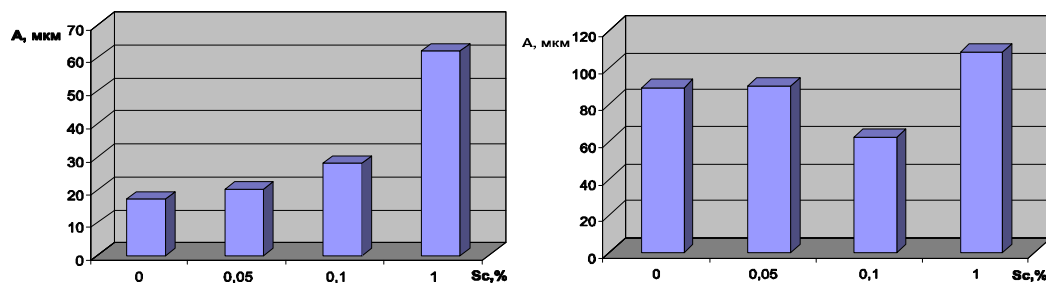


Рис. 2. Середні розміри структурних складових (А) сплаву Мл-10 з різним вмістом скандію.
а – $\delta + \gamma$ -фаза, б – δ -фаза.

Порівняльний аналіз швидкості корозії зразків магнієвих сплавів (табл. 3) показав, що хімічний склад сплавів суттєво впливає на процес корозії у водних розчинах хлористого натрію. Так, зразки сплаву Мл-5 порівнянно зі сплавом Мл-10 майже в 100 разів швидше розчинялись в розчинах з 0,9 та 3,0 % NaCl. Для обох сплавів при збільшенні в розчині хлористого натрію від 0,7 до 3,0 % зростає швидкість корозії. Для сплаву Мл-5 від 85,4 до 472,9 г/(м²·д), а сплаву Мл-10 від 2,15 до 3,08 г/(м²·д).

Вплив скандію на корозію зразків сплавів Мл-5 та Мл-10 був суттєво різним. З підвищенням вмісту скандію в сплаві Мл-5 від 0 до 0,1 % швидкість корозії в розчині з 0,9 % NaCl зменшувалася від 219,4 до 15,13 г/(м²·д) (табл. 3). Подальше зростання вмісту скандію до 1,0 % приводило до помітного 93,73 г/(м²·д) збільшення швидкості корозії. Спостерігається певна залежність між хімічним складом, розмірами та кількістю включень інтерметалідної фази в сплаві Мл-5. Так меншу швидкість корозії в розчині з 0,9 % NaCl мали зразки сплаву Мл-5 з 0,1 % Sc. Це можна пов'язати з суттєвою зміною хімічного складу інтерметалідів, зменшенням (на 40 %) їх середнього розміру за рахунок відсутності включень з розмірами більше 15 мкм і збільшенням майже в 2 рази частки інтерметалідів з розмірами менше 4 мкм (табл. 2).

Таблиця 3

Хімічна корозія магнієвих сплавів в розчинах з різним вмістом хлористого натрію

Марка сплаву	Вміст NaCl в розчині, %	Кількість зразків	Вміст скандію розрахунковий, % (мас. частка)	Особливості корозії	
				Розчинення зразків, (доба)	Середня швидкість корозії, К, г/(м ² · д)
Мл-5	0,7	3	0	>30	85,4
		4	0	10	219,4
	0,9	3	0,1	>30	15,13
		3	1,0	>30	93,73
		2	0	5	472,9
Мл-10	0,7	3	0	>30	2,15
		3	0,05	>30	13,55
		3	0,1	>30	11,71
		3	1,0	>30	50,79
	0,9	3	0	>30	2,47
	3,0	3	0	>30	3,08

Присутність скандію в сплаві Мл-10 збільшила швидкість корозії зразків. Так, при зростанні середнього розміру евтектики (рис. 2 а) помітно підвищилась швидкість корозії металу.

При випробуванні зразків сплаву Мл-10 в розчині 0,7 % NaCl встановлена достовірна ($r = 0,98$) прямопропорційна лінійна залежність між середнім розміром евтектики А та швидкістю корозії V (рис. 3):

$$V = - 10,04 + 1,01 \cdot A, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{д}). \quad (3)$$

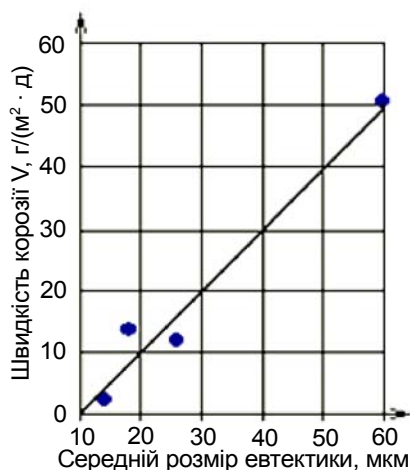


Рис. 3. Вплив середнього розміру евтектики А в зразках сплаву Мл-10 з різним вмістом скандію на швидкість корозії V.

Таким чином встановлено, що на швидкість корозії в водних розчинах хлористого натрію суттєво впливає хімічний склад магнієвого сплаву. Магнієві сплави системи Mg – Al (Мл-5) в порівнянні зі сплавами системи Mg – Nd – Zr (Мл-10) показали на 2 порядки більшу швидкість корозії. Зі збільшенням вмісту хлористого натрію в водних розчинах від 0,7 до 3,0 % швидкість корозії обох магнієвих сплавів зростає.

Введення в сплав Мл-5 скандію помітно зменшує швидкість корозії в водних розчинах хлористого натрію. При вмісті в розчині 0,9 % NaCl меншу швидкість корозії мав сплав з 0,1 % Sc. Встановлено, що зміна швидкості корозії зразків зі сплаву Мл-5, що містить скандій, пов'язана зі зміною складу, розмірів та розподілу за розмірними групами інтерметалідів.

Введення в сплав Мл-10 скандію до 0,1 % підвищує швидкість корозії в розчині 0,7 % NaCl

в 6 разів, а при вмісті 1,0 % скандію більше, ніж у 20 разів. Суттєвий вплив на збільшення швидкості корозії в присутності скандію в сплаві Мл-10 можна пов'язати зі зростанням розмірів евтектики та зміною її хімічного складу.

Література

1. Богуслаев В. О., Качан О. Я., Долматов А. І. Технологія виробництва авіаційних двигунів. Ч.ІІ. Основи технології виробництва авіаційних двигунів. – Запоріжжя: ВАТ “Мотор Січ”, 2005. – 518 с.
2. Диринга Х., Майер П., Фехнер Д. Настоящее и будущее магниевых сплавов в нашей цивилизации. // Литейн. пр-во. “ 2006. – № 1. – С. 4 – 7.
3. Фридляндер И. Н, Корнышева И. С, Волкова Е. Ф. Магний и литейные алюминиевые сплавы. // Авиационные материалы. Избранные труды 1932 – 2007. Юбилейный научно-технический сборник. – М.: ВИАМ, 2007. – 353 с.
4. Мальцева Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии – Пенза: ПГУ, 2000. – 211 с.

Одержано 25.03.11.

Ю. А. Зеленюк, В. Н. Черный, В. А. Шаломеев, Э. И. Цивирко

Коррозионная стойкость литых магниевых сплавов со скандием

Резюме

Исследовали влияние химического состава, структурных составляющих литых магниевых сплавов Мл-5 и Мл-10 на коррозионную стойкость в водных растворах с разным содержанием хлористого натрия. Установлено, что скорость коррозии сплавов зависит от их химического состава и повышается при увеличении размеров и количества интерметаллидов в сплаве, а так же концентрации хлористого натрия в растворе.

J. O. Zelenyuk, V. M. Cherny, V. A. Shalomayev, E. I. Tsivirko

Corrosion resistance of cast magnesium alloys with scandium

Summary

The influence of a chemical composition of structural constituents of cast magnesium alloys Ml-5 and Ml-10 on the corrosion resistance in water solutions with the various maintenance of sodium chloride. It is established that speed of corrosion depends on alloys chemical composition and increases at the increase in the size and quantity of intermetallic compounds in an alloy as well as concentration of sodium chloride in a solution.