

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al–Mg–Ge

Л. Г. ЩЕРБАКОВА¹, Н. П. КОРЖОВА¹, Т. М. ЛЕГКА², А. В. САМЕЛЮК¹,
І. В. ВОСКОБОЙНИК¹, В. Х. МЕЛЬНИК¹

¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ;

² Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Досліджено вплив легування на механічні та корозійні властивості ливарних евтектичних (α -Al + Mg₂Ge)-сплавів алюмінію на основі потрійної системи Al–Mg–Ge. Електрохімічними (вольтамперометричним, хронопотенціометричним) та гравіметричним методами вивчено їх корозійне розчинення у 3%-му розчині NaCl. Встановлено, що згідно зі шкалою корозійної тривкості ці сплави тривкі або дуже тривкі, а за поєднанням корозійних і механічних властивостей можуть конкурувати з промисловими ливарними сплавами алюмінію.

Ключові слова: корозія, ливарні сплави алюмінію, механічні властивості, потрійна система Al–Mg–Ge.

The influence of alloying on the mechanical and corrosion properties of casting eutectic (α -Al + Mg₂Ge) aluminum alloys based on the Al–Mg–Ge ternary system has been studied. Corrosion dissolution of these alloys in 3% NaCl solution is studied by electrochemical (voltammetric, chronopotentiometric) and gravimetric methods. It is shown that according to the scale of corrosion resistance these alloys are stable or very stable, and the combination of corrosion and strength properties can compete with industrial casting aluminum alloys.

Keywords: corrosion, casting aluminum alloys, mechanical properties, ternary system Al–Mg–Ge.

Вступ. На сьогодні алюмінієві сплави залишаються основним конструкційним матеріалом в авіаційній промисловості, зростає частка виробів з алюмінію в авто- та суднобудуванні. Замінюючи сталь алюмінієм під час розроблення нових поколінь транспортних засобів, можна, знижуючи вагу виробу, зменшити витрати пального, викиди вихлопних газів, а отже, підвищити екологічну безпеку [1, 2]. Найекономічнішим способом виробництва деталей є лиття, тому актуально створити нові високоміцні ливарні сплави алюмінію. При цьому важливо не тільки оцінити їх механічні та ливарні характеристики, а й корозійну тривкість, на яку впливають структура, хімічний та фазовий склад сплаву [3]. Зважаючи на умови експлуатації (наприклад, морські судна та авіація), необхідно зрозуміти корозійну поведінку цих сплавів у середовищах, що містять йони хлору. Тому мета цього дослідження – вивчити корозійну тривкість у 3%-му розчині NaCl ливарних евтектичних (α -Al + Mg₂Ge)-сплавів на основі потрійної системи Al–Mg–Ge.

Матеріали і методи випроб. Досліджували три евтектичні (α -Al + Mg₂Ge)-сплави на основі системи Al–Mg–Ge, хімічний склад яких близький за основними компонентами та відрізнявся легувальними елементами (табл. 1): нелегований до-евтектичний сплав Al–Mg–Ge (сплав 1), в який згодом вводили скандій (сплав 2),

а також (α -Al + Mg₂Ge)-сплав, легований цинком і міддю (сплав 3). Додатково для твердорозчинного зміцнення в сплави 2 і 3 додавали Cr, Mn, Zr, Ti у кількостях, які не спричиняли суттєвого розширення інтервалу їх кристалізації.

Таблиця 1. Хімічний склад досліджуваних сплавів

Сплави	Хімічний склад, at. %							
	Al	Ge + Mg	Mn	Cr	Ti + B	Sc	Zr	Zn + Cu
1	94,697	5,303	–	–	–	–	–	–
2	94,226	5,303	0,2	0,05	0,05	0,13	0,04	–
3	89,63	7	0,2	0,05	0,05	–	0,04	3,03

Виплавлювали вилівки в електропечі опору з чистих шихтових матеріалів (Al, Ge, Zn) та лігатур (Al–30Mg, Al–4Mn, Al–4Cr, Al–5Ti–1B, Al–2Sc, Al–4Zr та Al–30Cu). Після виплавлювання для реалізації дисперсійного механізму зміцнення вилівки термічно обробляли за такими режимами: сплав 1 – старіння при 180°C, 5 h; сплав 2 – старіння при 300°C, 5 h; сплав 3 – гартування від 520°C з подальшим старінням при 120°C, 20 h. Структуру вивчали методом світлової мікроскопії (мікроскоп Neophot-32). Короткочасні випробування на розтяг циліндричних зразків діаметром 3 mm виконували на універсальній машині УТМ-100 зі швидкістю деформації 10^{-3} s^{-1} .

Корозійно-електрохімічні характеристики зразків вивчали електрохімічними методами (вольтамперометричним, хронопотенціометричним). Для електрохімічних досліджень використовували комп'ютеризований потенціостат-гальваностат PGSTAT 4-10 у триелектродній електрохімічній комірці ЯСЕ-2. Потенціали вимірювали в 3%-му розчині NaCl відносно насиченого хлоридсрібного електрода порівняння, не перераховуючи на стандартний водневий електрод. Випробовували без перемішування в аерованому розчині при 20...25°C. Полярizaційні криві знімали в режимі лінійної зміни потенціалу зі швидкістю 1 mV/s (вольтамперометричний метод). Допоміжним був платиновий електрод. Отримали залежності зміни потенціалу поверхні зразків сплавів (E) з часом витримки. Струм корозії сплавів ($I_{\text{кор}}$, A/m²) визначали екстраполяцією початкових лінійних ділянок катодних та анодних полярizaційних кривих у координатах $E - \lg I$ і перераховували у ваговий показник швидкості корозії (g/m²·h) за формулою [9]:

$$K = 3600 I \cdot A / (F \cdot n \cdot S),$$

де I – струм корозії, А; F – стала Фарадея; n – валентність металу (приймали рівною 3); A – атомна маса (для алюмінію дорівнює 26,98 g/mol); S – площа, m².

Гравіметричні випробування тривали 78 days за повного занурення зразків розмірами 3×0,8×0,3 cm у 3%-ий розчин NaCl, поверхню яких спочатку механічно обробляли та знежирювали, а потім упродовж 10 min витримували у повітрі перед зануренням в електроліт.

Під час визначення швидкості корозії K ваговим методом розраховували відношення різниці мас зразка в початковому стані g_0 та після корозії g_1 до площі поверхні S та часу тестування τ :

$$K = (g_0 - g_1) / (S \cdot \tau). \quad (1)$$

Масовий показник корозії (K) перераховували в об'ємний за формулою

$$\Pi = 8,76 K / \gamma,$$

де γ – густина сплаву, яка дорівнює $2,62 \text{ g/cm}^3$. Стан поверхні зразків після випробувань досліджували на растровому електронному мікроскопі Superprobe-733 (JEOL).

Результати та їх обговорення. У структурі литих сплавів (рис. 1) присутні первинні дендрити α -Al та бінарна евтектика (α -Al + Mg_2Ge) (сплави 1 та 2; рис. 1a, b) і додатково – невелика кількість нерівноважної потрійної евтектики, розташованої на межах бінарної (сплав 3, рис. 1c).

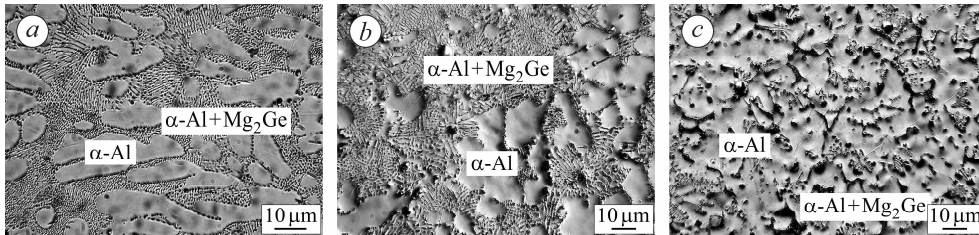


Рис. 1. Мікроструктура литих сплавів 1 (a), 2 (b) та 3 (c).

Fig. 1. Microstructure of as-cast alloys 1 (a), 2 (b) and 3 (c).

Після термічного оброблення в матриці α -Al формуються дисперсні частинки різних фаз, що сприяє зміцненню сплавів. У базовому сплаві 1 – це фаза Mg_2Ge [4]; у сплаві 2 – наночастинки фази $\text{Al}_3(\text{Sc}_{1-x}\text{Zr}_x)$ [5]. Сплав 3 після оброблення за режимом Т6 (гартування від 520°C з подальшим старінням при 120°C , 20 h) містить дисперсні частинки фаз з цинком та міддю [6]. Сплав 2 призначений для експлуатації за підвищених температур (до 350°C), а сплав 3 – для роботи в температурному інтервалі до 150°C .

Через формування дисперсних частинок міцність ($\sigma_{0,2} / \sigma_B$) легованих сплавів 2 (229/280 МПа) і 3 (413/474 МПа) суттєво підвищується проти нелегованого 1 (121/195 МПа), а пластичність δ знижується від 13,5% для сплаву 1 до 4,8 та 1,2% для сплавів 2 та 3, відповідно (рис. 2). Границя міцності сплаву 3 вище 300 МПа, тому його можна вважати високоміцним [7].

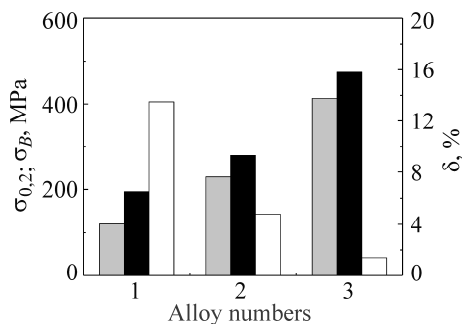


Рис. 2. Механічні властивості сплавів 1–3 після термічного оброблення:

■ – σ_B ; ■ – $\sigma_{0,2}$; □ – δ .

Fig. 2. Mechanical properties of 1–3 alloys after thermal treatment:

■ – σ_B ; ■ – $\sigma_{0,2}$; □ – δ .

Корозійну та електрохімічну поведінку Al, Mg та Ge у 3%-му розчині NaCl досліджували за результатами, одержаними для основних компонентів сплаву системи Al–Mg–Ge (сплав 1) (рис. 3a).

Під час експозиції зразків алюмінію 1,5 h потенціал корозії (E_{corr}) зміщується від $-0,88$ до $-0,79$ V, тобто на 0,1 V. Потенціал корозії германію перебуває в позитивнішій області, ніж алюмінію, і за експозиції у розчині NaCl слабо змінюється (від $-0,53$ до $-0,58$ V). Магній має найбільш негативний потенціал

корозії ($-1,41$ V), який під час витримки не змінюється (рис. 3), що пов'язано з анодним його розчиненням за реакцією [8]

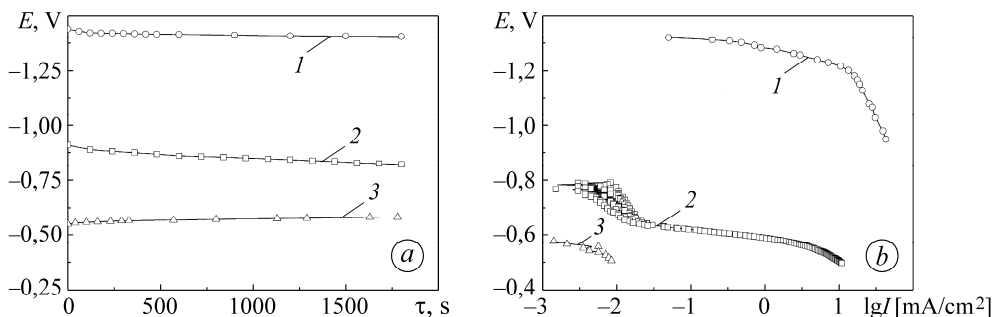
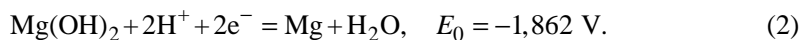


Рис. 3. Зміна потенціалів корозії (а) поверхні зразків магнію (1), алюмінію (2) та германію (3) і криві їх розчинення (б) в 3%-му розчині NaCl.

Fig. 3. Changes in the surface corrosion potentials (a) of magnesium (1), aluminum (2) and germanium (3) samples and their dissolution curves (b) in 3% NaCl solution.

Незважаючи на те, що стандартний потенціал йонізації алюмінію досить негативний (рівняння (3)), оксидні плівки на ньому проявляють підвищену захисну дію, рівномірна корозія тут незначна і, як правило, протікає на окремих дефектах оксидної плівки; тому потенціал $E_{\text{сог}}$ суттєво зміщується в бік позитивніших значень:



Поляризаційні криві анодного розчинення Al, Mg і Ge подано на рис. 3b. Як і очікували, швидкість анодного розчинення магнію навіть за незначного зміщення від потенціалу $E_{\text{сог}}$ різко зростає і на кілька порядків перевищує відповідну і алюмінію і, особливо, германію.

На анодній кривій алюмінію в області потенціалів від $E_{\text{сог}}$ до $E = -0,64$ V знаходиться псевдопасивна область, де відбувається репасивація пітингів, що супроводжується осциляцією анодних струмів. За подальшого зміщення потенціалу всього на $0,02...0,03$ V анодний струм зростає майже на два порядки та спостерігається стабільне локальне розчинення алюмінію. Потенціал пітингоутворення (E_{pit}) для алюмінію становить $-0,64$ V.

Виявили (рис. 4 і 5), що для всіх досліджуваних сплавів характер зміни потенціалів поверхні залежно від часу експозиції в 3%-му розчині NaCl практично однаковий. Після занурення у 3%-ий розчин NaCl початкові значення їх потенціалів (рис. 4) на $0,2...0,4$ V негативніші, ніж чистого алюмінію (рис. 3a). Упродовж перших 2...3 min вони різко зміщуються до $-1,42$; $-1,38$ і $-1,15$ V, відповідно, а потім – постійно до анодніших значень. Вигляд залежності $E - \tau$ характерний для селективного розчинення електронегативнішого компонента, ніж алюмінієва матриця, яким може бути лише магній (рис. 3a). На ділянці різкого зміщення потенціалу ($\tau \leq 10$ min) відбувається селективне розчинення магнію з твердого розчину $\alpha\text{-Al}$, а далі, ймовірно, – з фази Mg_2Ge за реакцією (2). Враховуючи, що потенціал германію позитивніший, ніж магнію (рис. 3a), можна припустити, що потенціал корозії фази Mg_2Ge буде також позитивнішим, ніж чистого магнію, але негативнішим проти чистого алюмінію, тому селективне розчинення магнію з евтектичної фази Mg_2Ge цілком можливе.

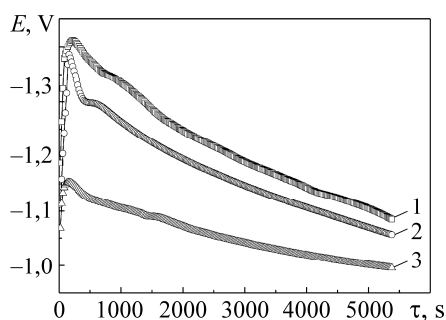


Рис. 4. Зміна потенціалів поверхні зразків сплавів системи Al–Mg–Ge у 3%-му розчині NaCl (1–3 – номери сплавів).

Fig. 4. Change in surface potentials of samples of the Al–Mg–Ge alloys in 3% NaCl solution (1–3 – alloy numbers).

Внаслідок селективного розчинення магнію підвищується кількість вакансій у поверхневому шарі зразків та термодинамічна активність у ньому алюмінію. Крім того, можливе часткове його підлужування, що сприяє утворенню оксигідроксиду алюмінію і призводить до зміщення потенціалу $E_{\text{сорт}}$ в область значень, притаманних чистому алюмінію. Побудовано (рис. 5) анодні поляризаційні криві для зразків базового 1 та легованих сплавів 2 і 3 після експозиції у 3%-му розчині NaCl упродовж 1 h та 1,5 h.

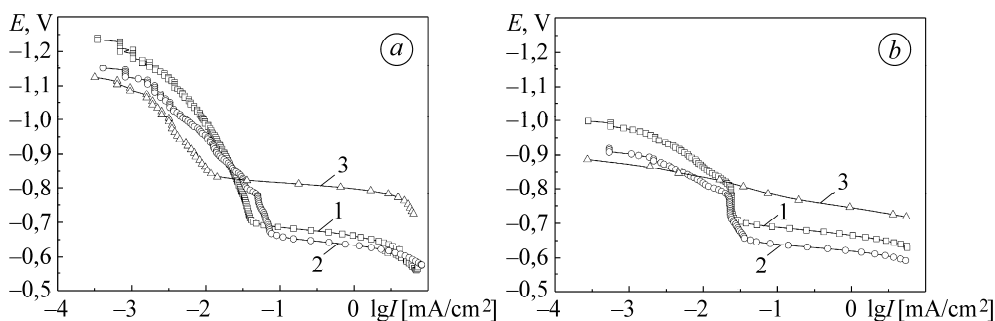


Рис. 5. Анодні поляризаційні криві, отримані для зразків сплавів системи Al–Mg–Ge після 1 (a) та 1,5 h (b) експозиції в 3%-му розчині NaCl (1–3 – номери сплавів).

Fig. 5. Anodic polarization curves obtained on the Al–Mg–Ge alloys samples after 1 (a) and 1.5 h (b) of exposure in 3% NaCl solution (1–3 – alloy numbers).

Значення потенціалу $E_{\text{сорт}}$ і швидкості корозії $I_{\text{сорт}}$ сплавів, а також потенціалів пітингоутворення E_{pit} наведено в табл. 2. Виявили, що струми корозії практично не залежать від складу сплаву. Зі збільшенням тривалості контакту зразків з електролітом різниця між потенціалами $E_{\text{сорт}}$ та E_{pit} (ΔE) зменшується, проте для сплавів 1 та 2 залишається значною ($> 0,25$ V упродовж 1,5 h), тому локальне розчинення (утворення пітингів) сплавів у корозійних умовах малоімовірно (табл. 1 і рис. 5b). З введенням скандію і цирконію у сплав 2 потенціал E_{pit} зміщується в анодний бік на 0,05 V. Водночас для сплаву 3 значення ΔE становить менш ніж 0,05 V, тобто ймовірність утворення пітингів при потенціалі $E_{\text{сорт}}$ висока (табл. 2; рис. 5b).

Встановили (рис. 5), що швидкість анодного розчинення базового сплаву в усьому дослідженому діапазоні потенціалів вища, ніж сплаву 2, який леговано скандієм та цирконієм. Сплав 3 анодно розчиняється в області потенціалів на 0,12...0,15 V негативніший, ніж сплави 1 (базовий) та 2 (легований (Sc + Zr)), причому під час контакту з розчином більше 1 h відбувається одночасно як загальне, так і локальне розчинення його поверхні.

Таблиця 2. Порівняльні корозійні та електрохімічні характеристики алюмінієвих сплавів

Сплави	$E_{\text{согг}}$, V		Швидкості корозії при $E_{\text{согг}}$ (1,5 h)		E_{pit} , V		Швидкості розчинення при E_{pit}	
	1 h	1,5 h	A/m ²	g/(m ² ·h)	1 h	1,5 h	A/m ²	g/(m ² ·h)
1	-1,24	-1,02	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$	-0,71	-0,73	0,374	$1,69 \cdot 10^{-2}$
2	-1,15	-0,93	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,87 \cdot 10^{-4}$	-0,67	-0,68	0,94	$4,29 \cdot 10^{-2}$
3	-1,12	-0,89	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,11 \cdot 10^{-4}$	-0,84	-0,85	0,105	$4,79 \cdot 10^{-3}$

Результати гравіметричних корозійних випробувань сплавів подано в табл. 3. Розрахований за формулою (1) масовий показник швидкості корозії (K) для сплавів 1 та 2 в середньому становив $0,0028$ та $0,0012$ g/(m²·h), відповідно. Зразки сплаву 3 кородують зі швидкістю, на порядок вищою, ніж базовий сплав 1, і в 25 разів інтенсивніше, ніж зразки сплаву 2, який містить скандій і цирконій. Швидкість корозії сплаву 1 у 7 разів, а сплаву 2 у 35 разів менша, ніж швидкість розчинення за потенціалу E_{pit} (табл. 2 та 3), тобто локальне їх розчинення малоімовірно. Для сплаву 3, навпаки, швидкість корозії значно перевищує швидкість його розчинення за потенціалу E_{pit} .

Таблиця 3. Результати гравіметричних корозійних випробувань алюмінієвих сплавів

Сплави	Різниця мас Δg , g	K , g/(m ² ·h)	Π , mm/year	Бал тривкості
1	0,0037	$2,89 \cdot 10^{-3}$	0,0096	3
2	0,0014	$1,18 \cdot 10^{-3}$	0,0039	2
3	0,0412	$3,57 \cdot 10^{-2}$	0,1045	5

Розрахункове значення об'ємного показника корозії Π (табл. 3) становить $0,010$ mm/year для базового та $0,004$ mm/year для легованого скандієм сплаву. Отже, згідно зі шкалою корозійної тривкості [9], обидва сплави дуже стійкі (3 та 2 бали, відповідно) у 3%-му розчині NaCl. Для сплаву 3 значення Π у 10–30 разів вище, тому за цією шкалою його можна віднести до тривких (5 бал).

Після експозиції (корозії) у 3%-му розчині NaCl упродовж 78 days на поверхні зразках сплавів 1 і 2 утворюються світло-сірі плівки, дефектність яких після додаткового легування скандієм значно зменшується. Плівка на зразках сплаву 3 несучільна, причому частина поверхні суттєво розчиняється. Під час корозії всіх сплавів у розчині NaCl з'являється колоїдний осад білого кольору, найвірогідніше, Mg(OH)₂, кількість якого збільшується в ряду: сплав 2 → сплав 1 → сплав 3.

ВИСНОВКИ

За результатами дослідження корозійної тривкості в 3%-му розчині NaCl евтектичних (α -Al + Mg₂Ge)-сплавів на основі потрійної системи Al–Mg–Ge можна зробити такі висновки. Стійке локальне розчинення нелегованих сплавів в умовах корозії у цьому розчині малоімовірно. За шкалою корозійної тривкості вони належать до дуже тривких (3 бал). Комплексне легування ливарних сплавів системи Al–Mg–Ge впливає на корозійну та електрохімічну їх поведінку: легування базового сплаву скандієм та іншими елементами (Zr, Mn, Cr, Ti) підвищує

тривкість до корозії в розчині NaCl вдвічі (2 бал тривкості). В умовах корозії на поверхні зразків утворюються щільні захисні плівки; легування базового сплаву цинком та міддю погіршує опір корозії, проте він залишається тривким (5 бал) до корозії в нейтральних середовищах, що містять хлор-йон. Додатковим легуванням базового сплаву можна поліпшити механічні характеристики. Отже, леговані ливарні евтектичні (α -Al + Mg₂Ge)-сплави на основі потрібної системи Al–Mg–Ge можуть конкурувати зі сучасними промисловими сплавами алюмінію.

1. *Emissions: world has four times the work or one-third of the time* // Nature. – 2020. – **579**. – P. 25–28.
2. *Musfirah A. H. and Jaharah A. G. Magnesium and aluminum alloys in automotive industry* // J. of Appl. Sci. Res. – 2012 – **8** (9) – P. 4865–4875.
3. *Влияние легирования на механические свойства и коррозионную стойкость высокопрочных эвтектических (α -Al + Mg₂Si) сплавов тройной системы Al–Mg–Si* / Л. Г. Щербачова, А. В. Криницкий, Н. П. Коржова, Т. Н. Легкая, А. В. Самелюк // *Металлофизика и новейшие технологии*. – 2017. – **39**, вып. 9. – С. 1239–1252.
4. *Lutts A. Pre-precipitation in Al–Mg–Ge and Al–Mg–Si* // *Acta Metallurgica*. – 1961. – **9**, № 6. – P. 577–586.
5. *Milman Yu. V. Scandium effect on increasing mechanical properties of aluminum alloys* // *High Temperature Mater. and Proc.* – 2006. – **25**, № 1–2. – P. 1–10.
6. *Структура та властивості високоміцних ливарних сплавів алюмінію на основі потрібної системи Al–Ge–Mg* / Н. П. Коржова, Т. М. Легка, Ю. В. Мільман, В. А. Гончарук, І. В. Воскобойнік, Н. М. Мордовець, А. В. Самелюк, В. Х. Мельник // *Электронная микроскопия и прочность материалов*. – 2018. – Вып. 24. – С. 20–27.
7. *Абрамов А. А., Тихомиров М. Д. Технологии получения качественных отливок из высокопрочных литейных алюминиевых сплавов* // *Литейное производство*. – 2007. – № 5. – С. 29–34.
8. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – С. 124–154.
9. *Клинов И. А. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы*. – М.: Машиностроение, 1967. – С. 338–341.

Одержано 24.10.2022