



УДК 621.74: 534.2

Поступила 14.04.2017

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ДИНАМИЧЕСКИ НАГРУЖЕННОГО ЛИТЕЙНОГО СПЛАВА АК12

CORROSION RESISTANCE OF DYNAMIC LOADED CAST ALLOY AS12

А. А. АНДРУШЕВИЧ, Белорусский государственный аграрный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 99. E-mail: andru49@mail.ru,

С. М. УШЕРЕНКО, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: usherenko@gmail.com

A. A. ANDRUSHEVICH, Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus, 99, Nezavisimosti ave. E-mail: andru49@mail.ru,

S. M. USHERENKO, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: usherenko@gmail.com

Выполнена оценка воздействия порошковых частиц в режиме сверхглубокого проникания (СГП) на изменение коррозионной стойкости алюминиевого литейного сплава АК12. Алюминиевый сплав, армированный волокнами с перестроенной структурой, обладает повышенной коррозионной стойкостью.

The assessment of influence of powder particles in the mode of super deep penetration (SDP) on change of corrosion resistance of aluminum cast alloy AK12 is executed. The aluminum alloy reinforced by fiber zones with the reconstructed structure has the increased corrosion resistance.

Ключевые слова. Алюминий, коррозионная стойкость, литейный сплав, структура, динамическое нагружение, композиционный материал.

Keywords. Aluminum, corrosion resistance, cast alloy, structure, dynamic loading, composite material.

Введение

Алюминиево-кремнистые сплавы широко используются для производства литых деталей машин. Благодаря высокой удельной прочности, повышенной теплопроводности и коррозионной стойкости они достаточно конкурентно способны в различных областях техники. Повышение прочности алюминиевых литейных сплавов объемным легированием ограничивается особенностью алюминия образовывать твердые растворы в широком диапазоне концентраций. Введение даже малого количества легирующих элементов приводит к образованию первичных интерметаллических соединений в виде грубых включений, что создает неоднородность химического состава, ухудшает механические свойства и значительно снижает коррозионную стойкость [1].

Существенное повышение свойств алюминиевых литейных сплавов традиционными методами легирования в настоящее время уже практически невозможно [2]. Более целесообразно реализовать процессы упрочнения, создавая литые заготовки с формированием структуры с заданными свойствами на микро- и наноровнях [3].

Наноструктурированные материалы обеспечивают оптимальное сочетание свойств, а положительный эффект достигается благодаря особенностям структуры в нанометровом масштабе, а не в результате использования больших количеств легирующих элементов. Свойства резко изменяются из-за того, что в полученном материале меняется соотношение поверхностных и объемных атомов. Доля атомов на поверхности, обладающих повышенным запасом энергии, становится больше.

Изменение свойств алюминиевых сплавов наблюдаются уже при концентрациях легирующих элементов 0,001–0,1 мас.%. Использование эффектов динамического массопереноса и сверхглубокого проникания (СГП) обеспечивает такой же уровень легирования алюминиевых сплавов [4, 5]. Импульсная

обработка заготовок этих сплавов приводит к изменению растворимости легирующих элементов. Сплав становится более неравновесным, т. е. создается метастабильная структура. Динамическое нагружение материала отличается от обычной технологии временем действия, измеряемого микросекундами.

При использовании сверхглубокого проникания наблюдается «прошивка» металлических преград стутками пылевидных микрочастиц. При этом генерируется интенсивное электромагнитное излучение при давлениях в диапазоне десятков и сотен тысяч атмосфер. Стутки микрочастиц в режиме СГП за доли секунды проникают в преграды из алюминия и его сплавов на глубину в 100–180 мм [6]. Высокоэнергетическое воздействие на поликристаллический алюминиевый сплав Al–12%Si рассматривалось в работах [5, 7].

При введении в объем алюминиевого сплава порошков карбида кремния или свинца было получено несколько вариантов композиционного материала. Полученные композиционные материалы имели армирующую структуру, существенно отличающуюся между собой на микроуровне. Доля армирующего материала (зоны влияния) после сверхглубокого проникания достигала 8–11%, а коррозионная стойкость отдельных зон, синтезированных при введении частиц в алюминиевый сплав Al–12%Si, увеличилась по сравнению с исходным материалом в несколько раз.

Целью настоящей работы является оценка влияния динамического воздействия в режиме СГП порошками различного состава на изменение коррозионной стойкости алюминиево-кремниевых литейных сплавов АК12.

Методы исследования, методики, оборудование

Образцы из алюминиевого сплава АК12 (ГОСТ 1583-93) исследовали в исходном литом состоянии, после импульсной обработки литой заготовки по схеме сверхглубокого проникания (СГП) различными смесевыми составами рабочего вещества, с использованием порошка нанокремнеуглеродного материала (углеродные нанотрубки и нановолокна), утяжеленного порошком SiC, порошком SiC или порошком свинца Pb (в соотношении 1:16).

Заготовки из сплава АК12 получены литьем в кокиль с последующей механической обработкой и имеют размеры: длина – 150 мм, диаметр – 40 мм.

Использовали оптимальные параметры импульсной обработки: масса заряда взрывчатого вещества – 0,2 кг, длина регулирующей опоры – 90 мм, диаметр основания навески рабочего вещества – 50 мм для выбранных размеров заготовок.

Измерения проводили на образцах, вырезанных из одной зоны литых заготовок для всех видов импульсной обработки, в сравнении с образцом без обработки в литом состоянии на расстоянии 30 мм от точки подрыва. Рабочая поверхность исследуемых образцов: электродов $5 \times 5 = 25 \text{ мм}^2$ (0,25 см²).

Все поляризационные измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым противoeлектродом с помощью потенциостата марки ПИ-50–1,1 в комплекте с программатором ПР-8 и двухкоординатным графопостроителем ПДА-1. Стационарные поляризационные кривые фиксировали в потенциостатическом режиме с выдержкой при заданном потенциале 30 с. Шаг изменения потенциала составлял 50 мВ.

Оценивали параметры электрохимической коррозии в стационарных потенциогальваностатических условиях измерения: зависимость силы тока коррозии (I) от потенциала (E), скорости коррозии (Y) и массового показателя коррозии (M), электродного потенциала погружения (B) от времени [8]. Полученные результаты до и после обработки образцов сплава АК12 различными смесевыми составами рабочего вещества приведены в таблице.

Для определения зависимости тока от потенциала измеряли ток при различных контролируемых потенциалах изучаемого электрода относительно электрода сравнения с известным потенциалом (потенциостатический контроль).

Определение скорости коррозии электродов в исследуемом растворе электролита (0,5% растворе ортофосфорной кислоты) проводили без наложения внешнего электрического тока в условиях полного погружения в рабочий раствор. Через заданные промежутки времени образцы извлекали, промывали дистиллированной водой и взвешивали на аналитических весах марки ВЛР с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г.

Результаты экспериментальных исследований

Поляризационные кривые (ПК) катодного и анодного процессов, имеющих место при наложении поляризации, приведены на рис. 1. Катодный и анодный ход ПК для необработанного сплава АК12 практи-

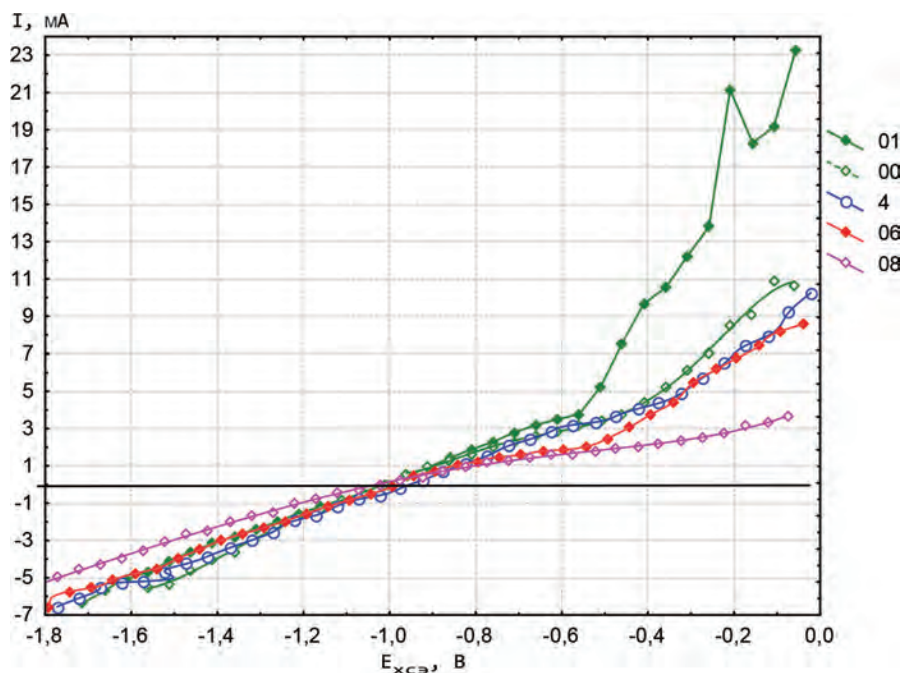


Рис. 1. Катодно-анодные поляризационные кривые образцов алюминиевого литейного сплава АК12 без обработки (00), после обработки наноуглеродным материалом + SiC (01), SiC (06), свинцом (08); образцов деформированного алюминия А7 после обработки свинцом (4)

чески совпадают и имеют типичный вид с отсутствием экстремумов. Перегиб на анодной ветви при потенциале больше $-0,5$ В свидетельствует об интенсификации процессов. Такими процессами могут быть окисление алюминия, скол и рост оксидной пленки. В области малых поляризаций вид кривых практически совпадает, что свидетельствует о подобном поведении в равновесных условиях.

Показатели электрохимической коррозии литейного сплава АК12 после импульсной обработки

Маркировка образцов	Вид обработки, рабочее вещество	Ток коррозии I , А/см ²	Скорость коррозии $\gamma \cdot 10^{-5}$, г/см ² /мин		Потенциал погружения E , В (для 250 мин)
			через 100 мин	через 300 мин	
00	Без импульсной обработки	$3,80 \cdot 10^{-2}$	4,30	2,33	-0,885
01	Импульсная обработка смесью порошков «наноуглеродный материал + SiC»	$3,55 \cdot 10^{-2}$	4,90	3,40	-0,805
04(4)	Импульсная обработка порошком Pb	$3,47 \cdot 10^{-2}$	4,75	3,50	-0,751
06	Импульсная обработка порошком SiC	$6,31 \cdot 10^{-2}$	4,50	3,83	—
08	Импульсная обработка порошком Pb	$4,79 \cdot 10^{-2}$	5,6	4,2	-0,825

Примечание. Для сравнения – деформированный алюминий А7, маркировка – 4(04).

Проведение импульсной обработки приводит к изменению хода поляризационных кривых. В области малых поляризаций ($+0,1$ В) ход ПК для образцов литейного сплава в исходном состоянии и после обработки совпадает. При увеличении поляризации скорость анодного процесса на обработанном смеси «наноуглеродный материал + SiC» литейном сплаве (01) существенно увеличивается, а частицами свинца несколько замедляется (08). Обработка только SiC не оказывает существенного влияния по сравнению с исходным сплавом (рис. 1, кривые 00, 06). Наличие углерода в отдельных зонах приводит к снижению анодного перенапряжения и увеличивает скорости процесса коррозии в обработанных образцах (см. таблицу). Для деформированного алюминия, обработанного порошком Pb (4), ход кривой не изменяется.

При обработке алюминиевого сплава порошком свинца торможение анодного процесса положительное $-0,4$ В и обусловлено наличием в зонах микроколичества свинца (08). Это ведет к пассивированию образца из-за образования на поверхности нерастворимых фторидов.

В равновесных условиях токи коррозии для необработанного сплава и наноструктурированных сплавов после обработки частицами «наноуглеродный материал + SiC» и «Pb» практически совпадают и находятся в интервале $3,5-3,8 \cdot 10^{-2}$ А ($\lg -2,2-2,46$ А/см²). Исходя из значений токов коррозии, можно сделать вывод о том, что данные сплавы не являются стойкими в используемом электролите.

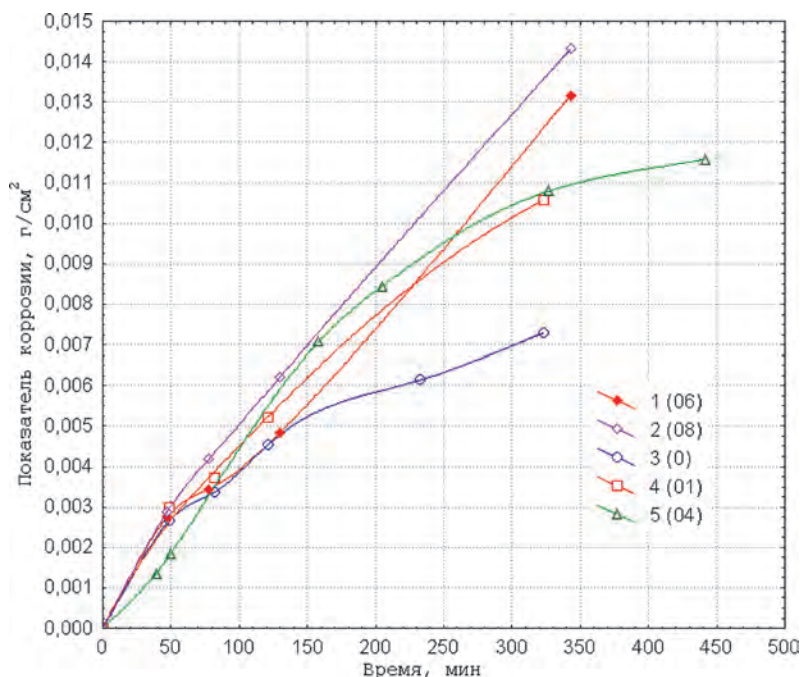


Рис. 2. Изменение массового показателя коррозии образцов от времени

Массовый показатель коррозии (M , г/см²) в зависимости от времени нахождения образцов в электролите существенно различается для полученных из литейных сплавов до и после импульсной обработки (рис. 2). На рисунке можно выделить две временные области: изменение показателя M в первые 100 мин нахождения в растворе электролита и более 100 мин. Для первой области характерны практически одинаковые значения массового показателя коррозии для обработанных и необработанных образцов сплава АК12 (рис. 2). Скорость коррозии Y соответственно изменялась в интервале от $4,3 \cdot 10^{-5}$ до $4,9 \cdot 10^{-5}$ г/см²/мин за исключением обработки свинцом. Причем вид рабочего вещества не оказывал заметного влияния, а показатели коррозии были идентичны. Во второй области наблюдалось существенное замедление скорости коррозии для необработанного сплава до $2,33 \cdot 10^{-5}$ г/см²/мин, тогда как для обработанного смесью порошков «нанопуглеродный материал + SiC» уменьшилась только до $3,4 \cdot 10^{-5}$ г/см²/мин.

Допирование поверхности алюминиевых образцов свинцом, являющимся электроположительной примесью, в начале процесса также ускоряет коррозию. В дальнейшем скорость их коррозии приближается к скорости коррозии необработанного сплава. Это подтверждается величинами потенциала погружения образцов в электролите для различного времени нахождения (см. таблицу). На рис. 3 показано, что снижение потенциала для обработанного свинцом сплава происходит с большей интенсивностью. Это объясняется образованием на поверхности нерастворимой пленки из фторида свинца. С течением времени потенциал погружения для обработанного свинцом сплава стабилизируется и остается постоянным в пределах – 0,82–0,83 В.

Полученные данные как при действии частиц карбида кремния совместно с нанопуглеродным материалом, так и частиц свинца свидетельствуют о сложных процессах пассивации на поверхности образцов литейного сплава АК12 во времени. Причем при введении нанопуглеродного порошка потенциал погружения более положителен и поверхность такого сплава отличается большей пассивностью, чем у сплава, обработанного только частицами SiC.

Таким образом, изменение структуры обработанного литейного сплава АК12 введением в состав нанопуглеродного материала и карбида кремния приводит к увеличению скорости анодного процесса под действием электрического тока, в то время как частиц свинца – к снижению его скорости. С течением времени в стационарных условиях скорость коррозии обработанных образцов приближается к скорости коррозии образцов необработанного сплава.

Выводы

1. Динамическое нагружение литейного сплава АК12 по схеме СГП различными смесевыми составами рабочего вещества приводит к существенному изменению электрохимических свойств обработанных образцов по сравнению с исходным в деформированном и литом состояниях.

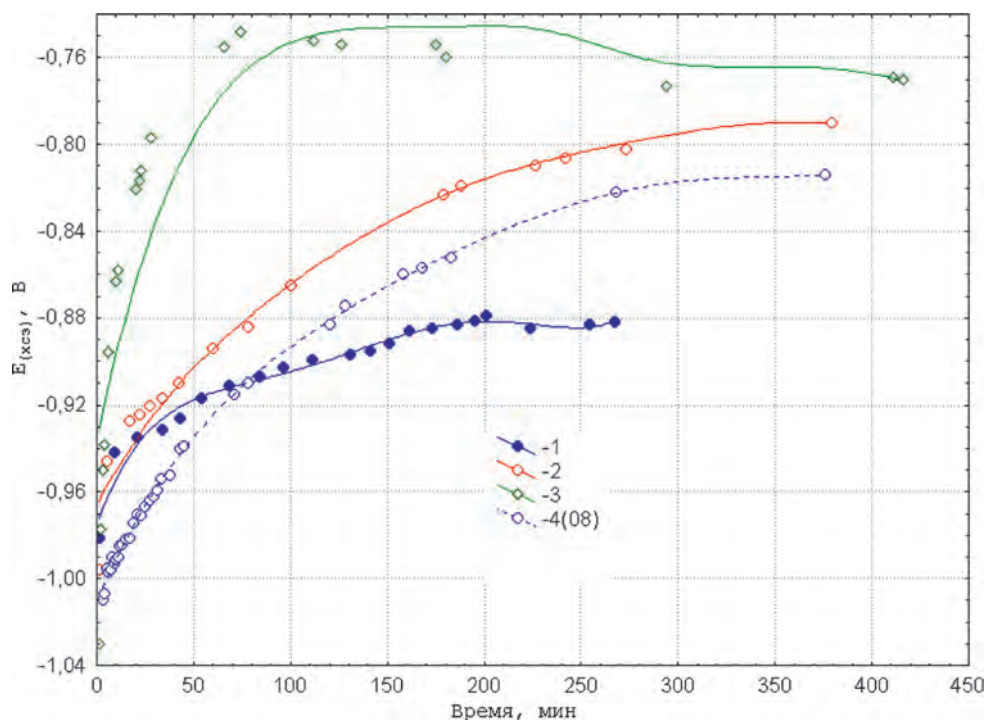


Рис. 3. Изменение потенциала погружения образцов сплава АК12 без обработки (–1) и после обработки смесью «наноглеродный материал + SiC» (–2), SiC (–3), свинцом (–4) (08) от времени

2. Импульсная обработка литейного сплава АК12 микродобавками карбида кремния ускоряет процесс его коррозии в 1,3–1,5 раза, наноглеродным материалом в смеси карбидом кремния несколько его замедляет, а обработка частицами свинца снижает скорость коррозии в 1,5–1,7 раза.

3. При длительном воздействии коррозионной среды на динамически нагруженный алюминиевый сплав с введенными микродобавками свинца в стационарных условиях скорость коррозии снижается, приближаясь к скорости коррозии необработанного литого материала.

Литература

1. Арзамасов В. Б. Материаловедение: учеб. для вузов / В. Б. Арзамасов, А. А. Черепяхин. М.: Изд-во «Экзамен», 2009. 350 с.
2. Золотаревский В. С. Металловедение литейных алюминиевых сплавов / В. С. Золотаревский, И. А. Белов. М.: МИСИС, 2005. 376 с.
3. Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). 2002. Т. XLVI. № 5. С. 50–56.
4. Знаменский Л. Г., Ивочкина О. В. Нанотехнологии приготовления лигатур в мощном электроимпульсном поле // Изв. Челябинского науч. центра. 2006. Вып. 1(31). С. 45–49.
5. Ушеренко С. М., Марукович Е. И., Ушеренко Ю. С., Андрушевич А. А. Синтез новых композиционных материалов на основе литейного алюминиевого сплава // Израильский научный и информационный журнал «Мысль». 2010. № 19. С. 16–21.
6. Usherenko S. M. Modern notions of the effect of superdeep penetration // Journal of Physics and Thermophysics. 2002. Vol. 75, N 3. P. 753–770.
7. Ушеренко С. М., Марукович Е. И., Ушеренко Ю. С., Белоус А. И., Петлицкий А. Н. Формирование новых материалов на основе литейного алюминиевого сплава // ИФЖ. 2011. Т. 84. № 5. С. 1095–1099.
8. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах. 3-е изд. М.: Химия, 1988. 815 с.

References

1. Arzamasov V. B., Cherepahin A. A. *Materialovedenie* [Materials science]. Moscow, Jekzamen Publ., 2009, 350 p.
2. Zolotarevskij V. S., Belov I. A. *Metallovedenie litejnyh aljuminievyh splavov* [Metallurgical science of foundry aluminum alloys]. Moscow, MISIS Publ., 2005, 376 p.
3. Andrievskij R. A. Nanomaterialy: koncepcija i sovremennye problem [Nanomaterials: concept and modern problems]. *Rossiiskij himicheskij zhurnal = Russian chemical magazine*, 2002, no. 5, pp. 50–56.
4. Znamenskij L. G., Ivochkina O. V. Nanotehnologii prigotovlenija ligatur v moshhnom jelektroimpul'snom pole [Nanotechnologies of preparation of ligatures in the powerful electropulse field]. *Izvestija Cheljabinskogo nauchnogo centra = News of the Chelyabinsk scientific center*, 2006, no. 1(31), pp. 45–49.
5. Usherenko S. M., Marukovich E. I., Usherenko Ju. S., Andrushevich A. A. Sintez novyh kompozicionnyh materialov na osnove litejnogo aljuminieвого сплава [Synthesis of new composite materials on the basis of foundry aluminum alloy]. *Izrail'skij nauchnyj i informacionnyj zhurnal «Mysl'» = Israeli scientific and information magazine «Mysl'»*, 2010, no. 19, pp. 16–21.

6. Usherenko S. M. Modern notions of the effect of superdeep penetration. *Journal of Physics and Thermophysics*, 2002, vol. 75, no. 3, pp. 753–770.
7. Usherenko S. M., Marukovich E. I., Usherenko Ju. S., Belous A. I., Petlickij A. N. Formirovanie novyh materialov na osnove litejnogo aljuminievogo splava [Formation of new materials on the basis of foundry aluminum alloy]. *Inzhenerno-fizicheskij zhurnal = Engineering and physical magazine*, 2011, vol. 84, no. 5, pp. 1095–1099.
8. Vorob'eva G. Ja. *Korroziionnaja stojkost' materialov v agressivnyh sredah* [Corrosion resistance of materials in hostile environment]. Moscow, Himija Publ., 1988, 815 p.

Ассоциация литейщиков и металлургов горячо и сердечно поздравляет коллектив ОАО «Речицкий метизный завод» со знаменательной датой –

105-летием со дня основания завода!

За сравнительно короткий исторический срок маленькая фабрика на берегу Днепра превратилась в одно из лучших предприятий республики, выпускающее продукцию высочайшего качества как для внутреннего, так и для внешнего рынков.

От всех литейщиков и металлургов Республики Беларусь желаем труженикам ОАО «РМЗ» новых производственных достижений, завоевания намеченных рубежей, крепкого здоровья, счастья и радости, с оптимизмом и уверенностью смотреть в будущее!!!