

**ВПЛИВ ЛАЗЕРНОГО ОБРОБЛЕННЯ НА КОРОЗИЙНУ СТІЙКІСТЬ
ВТОРИННИХ СИЛУМІНІВ**

Н. В. Широкобокова, асп., В. М. Повзло, старш. викл.

Запорізький національний технічний університет

Силуміни відносяться до сплавів, які мають достатньо високу корозійну стійкість у воді, більшості нейтральних, багатьох слабо кислих розчинах і атмосфері внаслідок схильності до пасивації [1]. В той же час захисна плівка Al_2O_3 може легко руйнуватися під дією лужного середовища або хлор-іонів, а корозійні властивості литих сплавів будуть залежати від якості лиття (пористості), наявності ділянок з внутрішніми напруженнями, деформаціями та інших факторів. Також чітко спостерігається негативний вплив на корозійну стійкість таких елементів, як Si, Fe, і особливо Cu, за рахунок більш позитивного електродного потенціалу. Включення на основі заліза, міді сильно знижують хімічну стійкість, порушують суцільність оксидної плівки, полегшують процес корозії. При застосуванні лазерного оброблення за рахунок високих швидкостей нагріву та охолодження розчиняються структурні складові сплаву, особливо інтерметалідні включення, а на поверхні утворюється високодисперсна метастабільна структура [2], що дозволяє припустити позитивний вплив цього методу на корозійну стійкість силумінів.

Мета роботи полягала у вивченні впливу лазерного оброблення на корозійну стійкість вторинних доевтектичних алюмінієвих сплавів, що містять більш велику кількість домішок, особливо заліза, пор та дефектів, ніж сплави з первинної сировини. Дослідження проводили на сплаві АК8МЗ, хімічний склад якого за основними елементами складав: 9,73...9,84% Si, 3,27...3,4% Cu, 0,054...0,060% Mn, 0,067...0,093% Mg, але мав різний вміст заліза: 0,4; 0,64; 0,92; 1,1 і 1,45%. Корозійні випробування зразків проводили після модифікаційного оброблення і термооброблення (гартування + старіння). Частину зразків оброблювали імпульсним лазером «Квант-12» (режим оплавлення, $\tau=4$ мс, $\lambda=0,6943$ мкм, перекриття доріжок – 30%), що дозволило отримати оплавлений шар глибиною до 200 мкм*.

Для проведення випробувань використовували стандартний метод для алюмінієвих сплавів – занурення в розчин 3% NaCl + 0,1% H_2O_2 протягом 720 годин при середній температурі 28°C [3]. Періодично до розчину додавали перекис водню в якості окисника, що прискорювало утворення пітингів за рахунок іонізації кисню. Перед випробуваннями зразки знежирювалися етиловим спиртом, після випробувань продукти корозії видалялися за допомогою 5% HNO_3 згідно з ГОСТ 9.907-83. Після випробувань визначали кількість пітингів на одиницю площі, яка характеризувала інтенсивність поширення пітингів по поверхні. Стійкість сплавів в кислому середовищі визначали за допо-

* Лазерна обробка проводилася в ЗНУ под керівництвом д-ра фіз.-мат. наук, проф. Гіржона В.В.

могою волюмометричного методу (за кількістю виділеного в процесі корозії водню), в якості електроліту використовувався 10% водний розчин HCl. Даний метод дозволив отримати більш точні результати і визначити залежність швидкості корозії від часу випробувань. Час випробувань складав 45 хвилин для термооброблених зразків і 1 годину для зразків з лазерним обробленням. Об'єм водню, що виділився, вимірювали за допомогою водневого корозиметра. Після проведення експериментів визначали швидкість корозії K_m та глибинний показник корозії П:

$$K_m = \frac{m_{Al}}{S \cdot \tau}, [\text{г} / \text{м}^2 \cdot \text{год}] \quad (1)$$

де m_{Al} - маса розчиненого алюмінію, розраховується за стандартною методикою [4];

S - площа поверхні зразка, м^2 ; τ - час випробувань, год;

$$\dot{I} = 8,76 \cdot \frac{K_m}{\rho}, [\text{мм} / \text{рік}] \quad (2)$$

де ρ - щільність сплаву, $\text{г}/\text{см}^3$.

Корозійну стійкість оцінювали за десятибальною шкалою згідно ГОСТ 13819-68.

На початковій стадії, при проведенні експериментів в розчині 3% NaCl + 0,1% H₂O₂, швидкість розчинення металу була невисокою за рахунок присутності оксидної плівки на поверхні. В той же час на поверхні знаходилися місця, які були центрами зародження пітингів (дефекти оксидної плівки, пори, недосконалення структури, інтерметалідні фази, розташовані поблизу поверхні) і слугували катодами. Інша частина поверхні знаходилася в пасивному стані і уявляла собою анод. З часом внаслідок гідролізу солі алюмінію відбувалося підвищення концентрації хлор-іонів і іонів водню всередині пітингу, що призводило до його росту. В результаті корозії на стінках пітингу утворювався осад білого кольору – аморфний гідратований оксид: $Al^{3+} + 3OH \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow$ (рис. 1).

Після проведених випробувань встановлено, що зі збільшенням вмісту заліза у сплаві від 0,40% до 1,45% зростала кількість пітингів на одиницю площі в середньому від 35 до 103 шт/см² (рис. 2), збільшувалися розміри утворених язв, утворення осаду на стінках пітингу (див. рис. 1) та кількості продуктів корозії, які випали в осад за час проведення експерименту. Це пояснюється тим, що пітингоутворенню сприяли наявні у сплавах пори, неметалеві включення, інтерметалідні фази, які виступали в якості катодних складових. В сплаві з мінімальною кількістю заліза всі структурні складові були дисперсними [2], що зменшувало площу розтравлювання навколо них, глибину пітингу завдяки більшому розгалуженню, та могло сприяти заростанню пітинга з пасивацією поверхні. Збільшення вмісту заліза призводило до утворення пластинчастої фази Al₃SiFe та росту її кількості [2]. Це сприяло підвищенню протяжності меж контакту матриця-включення з високою концентрацією напружень, збільшенню площі руйнування матриці, пришвидшенню проникнення пітингу вглиб зразка вздовж залізвмісних інтерметалідів, утворенню розгалужених каналів та язв, прискоренню корозійних процесів.

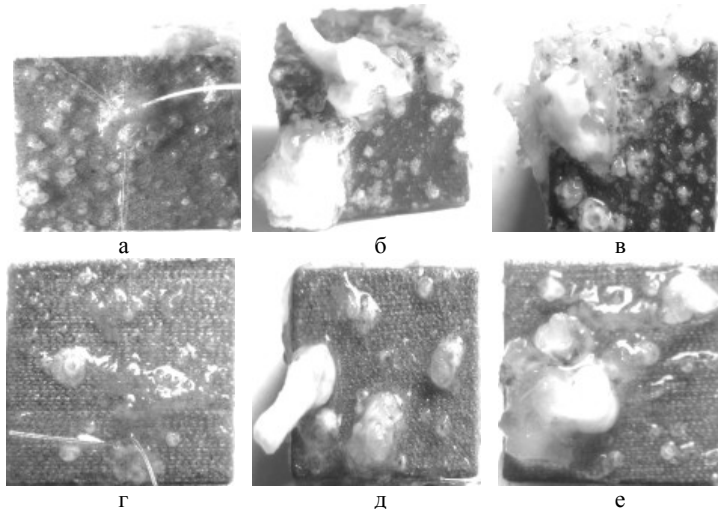


Рис. 1. Утворення пітингів і осаду на поверхнях термооброблених зразків (а, б, в) та оброблених лазером (г, д, е) після випробувань у розчині 3% NaCl + 0,1% H₂O₂: а, г - 0,40% Fe; б, д - 0,92% Fe; в, е - 1,45% Fe, x1,5.

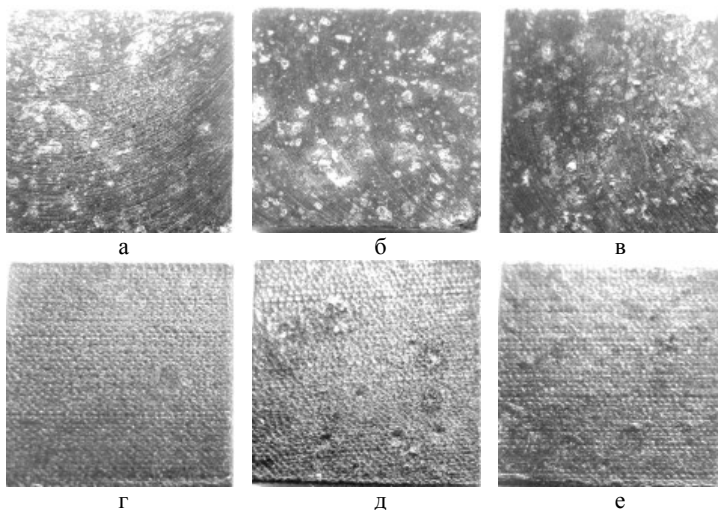


Рис. 2. Поверхня термооброблених зразків (а, б, в) та оброблених лазером (г, д, е) після видалення продуктів корозії: а, г - 0,40% Fe; б, д - 0,92% Fe; в, е - 1,45% Fe, x1,5.

Додатковими чинниками також служили газові пори, розташовані по межах інтерметалідів, кількість та розміри яких збільшувалися у сплаві по мірі росту вмісту заліза. Так як причиною утворення пор може служити розчинений в алюмінієвих сплавах водень, то пора стала активним анодом, притягуючи хлорид-іони і сприяючи протіканню процесу корозії.

Дрібнодисперсна та рівномірна структура, яка була отримана після оброблення лазером призвела до значного зменшення кількості та площі утворених пітингів в усіх сплавах, інтенсивність зародження пітингів на поверхні складала в середньому 5...22 шт/см² на всьому інтервалі вмісту заліза (див. рис. 1, 2). Пітингоутворення відбувалося при наявності дефектів у вигляді пор або тріщин гартування в оплавленому шарі, інша площа поверхні залишалася в пасивному стані. Поодинокі язви, що спостерігалися на поверхні зразків могли виникнути за рахунок наявності в шарі пор великого розміру або тріщин. Це сприяло підвищенню швидкості корозії, проникненню пітингу до межі оплавлений шар-матриця, його взаємодії з включеннями або порами, розташованими в самому сплаві, та утворенню пітингових каналів під оплавленим шаром.

Відомо, що алюмінієві сплави дуже чутливі до кислот типу HCl, H₂SO₄, так як при зменшенні значень рН збільшується активність алюмінію та швидкість корозії. Через мікропори та дефекти кислота розпочинає руйнувати плівку та утворювати гальванопари, завдяки наявності у структурі включень, інтерметалідних фаз, які виступають у ролі катодів. На анодній складовій іони хлору взаємодіють з катіонами алюмінію, утворюючи в якості продуктів корозії молекулярний водень: $2\text{Al}^0 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$. В результаті електрохімічні процеси сприяють як зародженню пітингу, так і міжкристалічній корозії. При цьому чутливість сплавів на основі алюмінію к міжкристалічній корозії збільшується пропорційно вмісту катодних елементів заліза, кремнію та міді [4].

Результати випробувань у 10% водному розчині HCl показали, що всі сплави після термічного оброблення були нестійкими в кислому середовищі, а швидкість корозії зростала зі збільшенням вмісту заліза (табл. 1, рис. 3). Причиною більш інтенсивного розвитку міжкристалічної корозії слугували як наявність фази Si; фази Al₂Cu, яка сприяє збідненню міддю розташованої біля неї зони, утворенню активного аноду і розчиненню металу, так і фази Al₃FeSi, збільшення кількості якої, а особливо розмірів, збільшувало протяжність меж контакту включення-матриця з підвищеними внутрішніми напруженнями. Такі процеси призводили до розвитку пітинга у вигляді мікротонеля по границям зерен. Корозійне середовище в кожному мікротонелі з часом підкислювалося. В результаті відбувалося розширення та об'єднання пітингів в більш великі та безперервне поширення корозії по границям зерен.

Після лазерного оброблення інтенсивність та швидкість корозії були значно меншими (див. рис 3) на всьому інтервалі збільшення заліза в сплаві. Утворення дрібнодисперсної рівномірної структури призвело до уповільнення катодних і анодних процесів, зменшенню зон розтраву, та підвищенню корозійної стійкості силумінів в агресивному середовищі. В результаті оплавлення лазером швидкість корозії силумінів у водному розчині HCl знизилася на 2...3 порядки (див. табл. 1, зразки з буквою л).

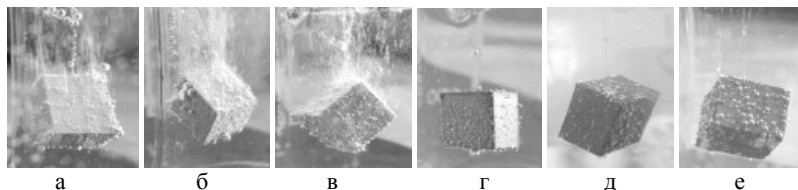


Рис. 3. Виділення водню при випробуваннях зразків в вихідному стані (а, б, в) та після оброблення лазером (г, д, е) в кислому середовищі: а, г - 0,40% Fe; б, д - 0,92% Fe; в, е - 1,45% Fe, $\chi 0,8$.

Таблиця 1

Результати корозійних випробувань сплаву АК8МЗ в кислому середовищі

№ зра зка	Вміст заліза, %	Швидкість корозії, K_m , г/м ² ·год	Глибинний показник корозії П, мм/рік	ГОСТ 13819-68	
				Бал / характеристика стійкості	Корозійна активність середовища
11	0,40	21,06	68,34	10 / нестійкий	дуже висока
22	0,64	23,08	74,88	10 / нестійкий	дуже висока
33	0,92	28,49	92,44	10 / нестійкий	дуже висока
44	1,10	33,65	109,16	10 / нестійкий	дуже висока
55	1,45	41,49	134,61	10 / нестійкий	дуже висока
11л	0,40	0,02	0,05	5 / стійкий	середня
22л	0,64	0,03	0,1	5 / стійкий	середня
33л	0,92	0,04	0,13	5 / стійкий	середня
44л	1,10	0,12	0,40	6 / знижено стійкий	середня
55л	1,45	0,32	1,03	7 / знижено стійкий	середня

Список использованных источников

1. **Томашов, Н.Д.** Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы [Текст] / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова - М., Металлургия, 1986 - С. 48-72.
2. **Волчок, І.П.** Вплив лазерної обробки на структуру та мікротвердість вторинних алюмінієвих сплавів [Текст]/ І.П. Волчок, Н.В. Широкобокова // Строительство, материаловедение, машиностроение. сб. науч. трудов, вып. 55. – Дн-вск, ПГАСА, 2010.- С. 15 – 20.
3. **Синявский, В.С.** Коррозия и защита алюминиевых сплавов [Текст] / В.С. Синявский, В.Д. Вальков, В.Д. Калинин – М. Металлургия, 1986 – С. 32-37.
4. **Фокин, М.Н.** Методы коррозионных испытаний металлов [Текст] / М.Н. Фокин, К.А. Жигалова – М., Металлургия, 1986. – С. 5-24, 27-41.