

КОРРОЗИЯ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА *IN SITU* НА ОСНОВЕ Al–7Si–1Fe

© 2019 г. А.Б. Финкельштейн, А.В. Шак, А.А. Шефер

Уральский федеральный университет (УрФУ)
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 11.06.19 г., доработана 25.07.19 г., подписана в печать 04.08.19 г.

Приведены результаты сравнительного исследования коррозионной стойкости алюмоматричного композита, полученного методом продувки кислородом предварительно гидрогенизированного расплава на основе сплава Al–Si–Fe с содержанием железа более 1 %, предназначенного для литья под давлением, и сплава Al–7Si с 0,3 % Fe, модифицированного лигатурой 5Al–Ti в количестве 2 %. Коррозия в алюминиевых сплавах обусловлена нарушением сплошности оксидной пленки на некоторых фазах, прежде всего на фазе Al_5SiFe . Пары образцов из композита и сплава сравнения диаметром 15 мм и длиной 50 мм подверглись испытаниям в 7 %-ном растворе солевого тумана NaCl в камере КСТ-1 на подвесках при температуре 22 °C в течение 300 ч. Полученные результаты показали близкие значения убыли массы образцов, несмотря на значительно более высокое содержание железа в материале, поскольку сформировавшиеся в расплаве при продувке кислородом частицы Al_2O_3 размером 100–200 нм, осаждаясь на границах фаз, снижают площадь поверхности взаимодействия с коррозионной средой. Литературные данные показывают существенное отличие сопротивления коррозионному воздействию композитов *ex situ* от *in situ* вследствие различий в размерах и расположении в матрице упрочняющей фазы. Исследованный композиционный материал может быть рекомендован как коррозионно-стойкая альтернатива сплавам с повышенным содержанием железа, используемым для литья под давлением.

Ключевые слова: алюмоматричный композит, коррозия, литье под давлением.

Финкельштейн А.Б. — докт. техн. наук, профессор кафедры литейного производства и упрочняющих технологий УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: avinkel@mail.ru.

Шак А.В. — канд. техн. наук, зав. лабораторией кафедры редких металлов и наноматериалов УрФУ. E-mail: a.v.shak@urfu.ru.

Шефер А.А. — ассистент кафедры литейного производства и упрочняющих технологий УрФУ. E-mail: a.a.shefer91@gmail.com.

Для цитирования: Финкельштейн А.Б., Шак А.В., Шефер А.А. Коррозия алюмоматричного композита *in situ* на основе Al–7Si–1Fe. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 6. С. 70–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-6-70-74.

Finkelstein A.B., Shak A.V., Schaefer A.A.

The corrosion of aluminum matrix composite *in situ* based on Al–7Si–1Fe alloy

The paper provides the results of a comparative corrosion resistance study of the aluminum matrix composite produced by the method of oxygen lancing of pre-hydrogenated Al–Si–Fe aluminum alloy melt with an iron content of over 1.0 % and Al–7%Si alloy with an iron content of 0.3 % modified by the 5Al–Ti master alloy in the amount of 2 %. Corrosion in aluminum alloys is conditioned by the oxide film discontinuity in some phases, primarily Al_5SiFe . Pairs of composite and reference alloy samples with a diameter of 15 mm and a length of 50 mm were tested in a 7 % solution of NaCl salt fog in SFC-1 chamber on suspension brackets at 22 °C for 300 hours. The obtained results show close values of mass losses for samples despite the significantly higher iron content in the material since 100–200 nm particles formed in the melt by oxygen lancing are deposited on the phase boundaries and reduce the area of the surface in contact with the corrosive environment. Literature data show a considerable difference in the corrosion resistance of composites *ex situ* from *in situ* due to different sizes and locations in the hardening phase matrix. The studied composite material can be recommended as a corrosion-resistant alternative to alloys with the high iron content that are used for high pressure die casting (HPDC).

Keywords: aluminum matrix composite, corrosion, high pressure die casting (HPDC).

Finkelstein A.B. — Dr. Sci. (Tech.), Full prof., Department of foundry engineering and strengthening technologies, Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: avinkel@mail.ru.

Shak A.V. — Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory, Department of rare metals and nanomaterials, Ural Federal University. E-mail a.v.shak@urfu.ru.

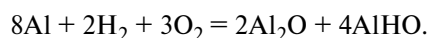
Schaefer A.A. — Assistant, Department of foundry engineering and strengthening technologies, Ural Federal University. E-mail: a.a.shefer91@gmail.com.

Citation: *Finkelstein A.B., Shak A.V., Schaefer A.A.* The corrosion of aluminum matrix composite *in situ* based on Al–7Si–1Fe alloy. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2019. No. 6. P. 70–74 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-6-70-74.

Введение

Алюмоматричные композиционные материалы (АКМ) находят все более широкое применение в технике, особенно в автомобильной промышленности и авиастроении. Коммерческие АКМ изготавливаются методом литья перемешиванием, который ограничивает размеры упрочняющих частиц величиной 3 мкм [1]. Меньшие размеры частиц упрочняющей фазы могут быть получены *in situ* в результате химического взаимодействия упрочняющей фазы с матричным расплавом.

В работе [2] предложен способ получения АКМ путем продувки предварительно гидрогенизированного алюминиевого расплава кислородом. При продувке в расплаве формируются кислородные пузыри, покрытые изнутри слоем оксида. В процессе их всплытия пленка адсорбирует водород и трескается в результате снижения гидростатического давления расплава. Трещины заполняются алюминиевым расплавом, который частично окисляется. Оксидные пузыри разрушаются на армирующие расплав дисперсные частицы с характерным размером 100–200 нм. Это происходит в результате формирования в трещинах пузырей оксидной пленки на поверхности газообразного субоксида по реакции



Для обеспечения дисперсности оксида в структуре композиционного материала необходимо, чтобы оксидная пленка имела дефекты. Наилучшим образом это может обеспечить добавка в сплав железа, которое образует в пленке простые оксиды Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и FeAl_2O_4 с фактором Пиллинга—Бэдвордса 1,841, 1,868 и 1,665 соответственно. Эти расчетные значения фактора не попадают в диапазон сплошности плен (1,2–1,4) [3]. В качестве исходного сплава в работе [2] использована система Al—Si—Fe .

Железо снижает коррозионную стойкость литейных алюминиевых сплавов системы Al—Si—Mg [4–8] и образует при концентрации выше 0,8 мас.% интерметаллидную фазу пластинчатой морфологии Al_5SiFe , температура плавления которой составляет ~644 °C [9, 10], т.е. она выше температуры ликвидуса литейного сплава. Поэтому железо используется при литье под давлением для предотвращения приваривания алюминиевого расплава к поверхности пресс-форм, а также

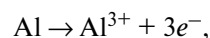
для снижения прочности оксидной пленки, препятствующей течению расплава на фронте потока [11].

Общеизвестно, что железо изначально содержится в первичных алюминиевых сплавах, а при производстве вторичного алюминия сплавы дополнительно насыщаются железом от тиглей плавильных печей (при разрушении краски тигля) и разливочного инструмента, который часто используется вообще без окраски. В результате литейные алюминиевые сплавы системы Al—Si—Mg (например, А360) согласно стандарту ASTM-B 85 [12] содержат до 2 % Fe. Таким образом, базовый сплав для производства алюмоматричного композита не требует специального приготовления.

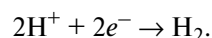
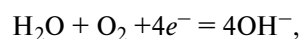
Для анализа возможности применения композиционного материала в качестве конструкционного материала для изделий, работающих в условиях агрессивных сред, необходимо оценить его коррозионную стойкость. В работе [13] рассмотрены виды коррозии АКМ, среди которых отмечены:

- образование микрогальванической пары между упрочняющей фазой и матрицей;
- избирательная (точечная) коррозия на границе раздела упрочняющей фазы и матрицы;
- коррозия матричных дефектов в композите.

Для композита *in situ* системы $\text{Al—Al}_2\text{O}_3$ вследствие инертности упрочняющей фазы и ее формирования непосредственно из расплава опасна только коррозия на дефектах матрицы. Чистый алюминий не подвержен коррозии, поскольку моментально покрывается оксидной пленкой, предотвращающей трансфер газов. Коррозия алюминиевых сплавов [14, 15] обусловлена наличием легирующих примесных элементов, образующих дефектные участки оксидного слоя. В присутствии агрессивной среды (обычно — хлоридов) на таких участках возникают микрогальванические пары. При этом алюминий в анодной области растворяется с образованием ионов:



а свободные электроны вступают в реакции



В результате процессов электрохимической природы в коррозионной среде происходит образование гидроксида алюминия с последовательным формированием ямок.

Таблица 1
Химический состав * образцов

Образец	Содержание, мас. %							
	Al	Si	Mn	Fe	Mg	Cu	Zn	Ti
Композит	Основа	6,788	0,376	1,078	0,544	0,733	0,456	0,154
Сплав	Основа	7,15	0,102	0,125	0,424	0,219	0,321	0,184

* Среднеарифметические по 3 образцам значения, определенные на спектроанализаторе SPECTROMAXx.

В последнее время для защиты алюминиевых сплавов от коррозии активно применяется технология микродугового оксидирования [16–19], обеспечивающая повышение коррозионной стойкости за счет формирования на поверхности отливки слоя из продуктов окисления ее сплава, что влечет за собой снижение массообмена между окружающей средой и металлом. Поскольку α -фаза и так устойчива к коррозии, для защиты изделий из алюминиевых сплавов достаточно покрытия оксидом алюминия железосодержащих фаз/интерметаллидов. Поскольку железосодержащий интерметаллид Fe_2SiAl_8 имеет температуру плавления выше ликвидуса сплава, то оксидные частицы преимущественно осаждаются на нем [2].

Таким образом, цель настоящей работы состояла в исследовании возможности повышения коррозионной устойчивости алюминиевых изделий за счет покрытия оксидом алюминия железосодержащих фаз/интерметаллидов, реализуемого путем продувки кислородом предварительно наводороженного расплава системы Al-Si-Mg с высоким содержанием железа, предназначенного для литья под давлением.

Методика эксперимента

Для проверки гипотезы об эффективности покрытия коррозионно-активных примесей инертным оксидом алюминия было проведено исследование образцов, отлитых по технологии [2] из сплава с высоким содержанием железа (более 1 %) с продувкой кислородом, а также сплава с низким содержанием железа (до 0,3 %) без продувки, но дополнительно модифицированного лигатурой 5Al-Ti в количестве 2 % от массы расплава в колочке. Модифицирование сплава титаном, согласно данным [20], проводится в целях измельчения структуры и также положительно сказывается на коррозионной стойкости.

В качестве альтернативного композиционному

материалу не рассматривался исходный сплав, потому что сравнение с ним, согласно проведенному обзору источников, даст наилучшее значение коррозионной стойкости. Поэтому для сравнения надо использовать просто более чистый по примесям коммерческий сплав. Химический состав исследуемых сплавов приведен в табл. 1.

Отливки были залиты в песчаные формы, из них механической обработкой вырезаны образцы диаметром 15 мм и длиной 50 мм — по 2 образца из каждого сплава. Испытания в 7 %-ном растворе солевого тумана NaCl проводились в камере КСТ-1 на подвесках, согласно стандарту ASTM-B117 [21], при температуре 22 °С в течение 300 ч. Коррозионная стойкость определялась по изменению массы образцов, измеренной на аналитических весах.

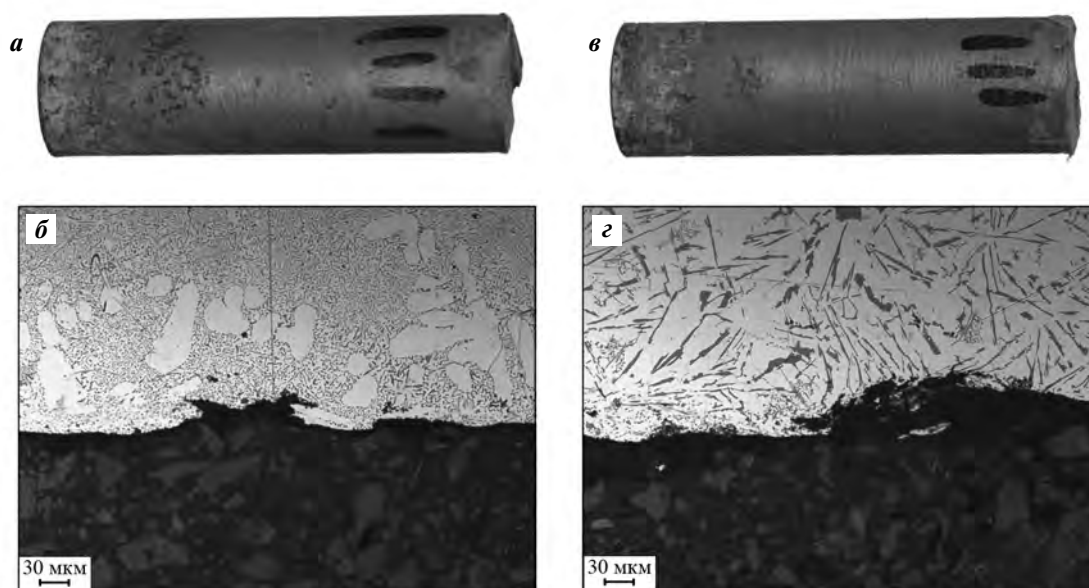
Результаты и их обсуждение

Фотографии исследованных образцов диаметром 15 мм, длиной 50 мм и их микроструктуры представлены на рисунке, а результаты измерения их масс — в табл. 2.

В микроструктуре свободного по железу сплава наблюдается мелкозернистая эвтектика, а в композиционном материале присутствует значительное

Таблица 2
Результаты изменения массы образцов при испытании

Материал	Масса, г		Убыль массы, %
	Исходная	После испытания	
АКМ на основе Al–7Si–1Fe			
Обр. 1	23,58	21,94	6,95
Обр. 2	23,71	22,10	6,80
Сплав Al–7Si			
Обр. 1	24,23	22,59	6,76
Обр. 2	24,31	22,48	7,52



Фотографии внешнего вида и микроструктуры сплава Al–7Si (*а, б*) и алюмоматричного композита *in situ* на основе Al–7Si–1Fe (*в, з*)

Кратность увеличения изображений микроструктуры $\times 200$

количество кремния и интерметаллидов Al_5SiFe , имеющих характерную пластинчатую форму. Однако, как видно из формы контактной зоны (см. рисунок, *б* и *з*), они не оказывают никакого влияния на коррозию вследствие покрытия оксидной пленкой. Показатели коррозионной стойкости композиционного материала с высокой долей железа и чистого по железу сплава очень близки (см. табл. 2).

Полученные результаты показывают существенные отличия композитов *ex situ* от *in situ* вследствие различий в размерах и расположении в матрице упрочняющей фазы.

В композитах *ex situ* [22–24] интерметаллидные фазы матричного сплава провоцируют питтинговую коррозию, хотя ее скорость снижается в результате пропорционального сокращения коррозионно-активной поверхности за счет упрочняющих частиц, а в композитах *in situ* поверхность интерметаллидов будет хорошо изолирована от коррозионной среды за счет пленки из оксида алюминия.

Заключение

Проведенные сравнительные испытания на сопротивляемость коррозионному воздействию сплава Al–7Si с содержанием железа до 0,3 %, модифицированного лигатурой 5Al–Ti в количестве 2 %, а также алюмоматричного композита, полу-

ченного методом продувки кислородом предварительно гидрогенизированного расплава на основе сплава Al–7Si–1Fe показывают, что гипотеза об эффективности покрытия коррозионно-активных примесей инертным оксидом алюминия справедлива. Величины коррозионной стойкости композиционного материала с высокой долей железа и чистого по железу сплава очень близки.

Исследованный композиционный материал может быть рекомендован как коррозионно-стойкая альтернатива сплавам с повышенным содержанием железа, используемым для литья под давлением.

Литература/References

1. Schuster D.M. The world won't beat a path to your door. *Key Eng. Mater.* 1992. Vol. 77. P. 337–348. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.77-78.337.
2. Чикова О.А., Финкельштейн А.Б., Шефер А.А. Структура и наномеханические свойства сплава Al–Si–Fe, полученного путем продувания расплава кислородом. *Физика металлов и металловедение*. 2018. Т. 119. No. 7. С. 730–735.
Chikova O.A., Finkel'shtein A.B., Shefer A.A. Structure and nanomechanical properties of the Al–Si–Fe alloy produced by blowing the melt with oxygen. *Phys. Met. Metallograph.* 2018. Vol. 119. No. 7. P. 685–690. DOI: 10.1134/S0031918X18070037.

3. Pilling N.B., Bedworth R.E. The oxidation of metals at high temperatures. *J. Inst. Met.* 1923. No. 29. P. 529—582.
4. Ambat R., Davenport A.J., Scamans G.M., Afseth A. Effect of iron—containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium. *Corros. Sci.* 2006. Vol. 48. No. 11. P. 3455—3471. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.01.005.
5. Park J.O., Paik C.H., Huang Y.H., Alkire R.C. Influence of Fe—rich intermetallic inclusions on pit initiation on aluminum alloys in aerated NaCl. *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. No. 2. P. 517—523. DOI: S0013—4651(97)12-009-2.
6. Nis K., Davanger K.Y., Strandmyr O., Holtan H. Cathodic behavior of impure aluminum in aqueous media. *J. Electrochem. Soc.* 1981. Vol. 128. No. 7. P. 1523—1526. DOI: 10.1149/1.2127675.
7. Zahavi J., Zangvil A., Metzger M. Structure and stability of anodic films formed on aluminum containing dispersed Al_3Fe phase. *J. Electrochem. Soc.* 1978. Vol. 125. No. 3. P. 438—444. DOI: 10.1149/1.2131469.
8. Seri O. The effect of NaCl concentration on the corrosion behavior of aluminum containing iron. *Corros. Sci.* 1994. Vol. 36. No. 10. P. 1789—1803. DOI: 10.1016/0010-938X(94)90132-5.
9. Samuel A.M., Samuel F.H., Doty H.W. Observations on the formation of $\beta\text{-Al}_5\text{FeSi}$ phase in 319 type Al—Si alloys. *J. Mater. Sci.* 1996. Vol. 31. No. 20. P. 5529—5539. DOI: 10.1007/BF01159327.
10. Mulazimoglu M.H., Zaluska A., Gruzleski J.E., Paray F. Electron microscope study of Al—Fe—Si intermetallics in 6201 aluminum alloy. *Metal. Mater. Trans. A.* 1996. Vol. 27. No. 4. P. 929—936. DOI: 10.1007/BF02649760.
11. Syvertsen M. Oxide skin strength on molten aluminum. *Metal. Mater. Trans. B.* 2006. Vol. 37. No. 3. P. 495—504. DOI: 10.1007/s11663-006-0033-8.
12. ASTM B85/B85M-18e1. Standard specification for aluminum — alloy die castings. <https://www.astm.org/Standards/B85.htm> (Accessed 2018).
13. Lucas K.A., Lucas K.A., Clarke H. Corrosion of aluminium—based metal matrix composites. Baldock: Research Studies Press, 1993.
14. Nielssen H., Hufnagel W., Ganoulis G. Aluminium — Taschenbuch. 13. Aufl., Düsseldorf: Aluminium-Verlag GmbH, 1974.
15. Foley R.T. Localized corrosion of aluminum alloys — a review. *Corrosion.* 1986. Vol. 42. No. 5. P. 277—288. DOI: 10.5006/1.3584905.
16. Sobolev A., Wolicki I., Kossenko A., Zinigrad M., Borodian-skiy K. Coating formation on Ti—6Al—4V alloy by micro arc oxidation in molten salt. *Materials.* 2018. Vol. 11. No. 9. P. 1611—1619. DOI: 10.3390/ma11091611.
17. Wen L., Wang Y., Zhou Y., Guo L., Ouyang J.H. Microstructure and corrosion resistance of modified 2024 Al alloy using surface mechanical attrition treatment combined with microarc oxidation process. *Corros. Sci.* 2011. Vol. 53. No. 1. P. 473—480. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.09.061.
18. Wei T., Yan F., Tian J. Characterization and wear—and corrosion—resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy. *J. Alloys Compd.* 2005. Vol. 389. No. 1-2. P. 169—176. DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.05.084.
19. Rao K.P., Ram G.J., Stucker B.E. Improvement in corrosion resistance of friction stir welded aluminum alloys with micro arc oxidation coatings. *Scripta Mater.* 2008. Vol. 58. No. 11. P. 998—1001.
20. Uludağ M., Kocabaş M., Dışpınar D., Çetin R., Cansever N. Effect of Sr and Ti addition on the corrosion behaviour of Al—7Si—0.3Mg alloy. *Arch. Foundry Eng.* 2017. Vol. 17. No. 2. P. 125—130. DOI: 10.1515/afe-2017-0063.
21. ASTM B117-18. Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus. <https://www.astm.org/Standards/B117.htm> (Accessed 2018). DOI: 10.1520/B0117-18.
22. De Salazar J.M.G., Urena A., Manzanedo S., Barrena M.I. Corrosion behaviour of AA6061 and AA7005 reinforced with Al_2O_3 particles in aerated 3.5 % chloride solutions: potentiodynamic measurements and microstructure evaluation. *Corros. Sci.* 1998. Vol. 41. No. 3. P. 529—545. DOI: 10.1016/S0010-938X(98)00135-8.
23. Acevedo-Hurtado P.O., Sundaram P.A. Corrosion behavior of novel Al— Al_2O_3 composites in aerated 3.5 % chloride solution. *J. Mater. Eng. Perf.* 2017. Vol. 26. No. 1. P. 69—75. DOI: 10.1007/s11665-016-2420-x.
24. Sherif E.S.M., Almajid A.A., Latif F.H., Junaedi H. Effects of graphite on the corrosion behavior of aluminum—graphite composite in sodium chloride solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. Vol. 6. P. 1085—1099.