

І. О. Гнатенко, Н. О. Олійник, Г. Д. Ільницька, В. А. Лукаш, кандидати технічних наук;
А. Л. Майстренко, чл.-кор. НАН України; **Г. А. Базалій, С. Д. Заболотний**

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Автозаводська 2, 04074,
Київ, Україна, e-mail: oleynik_nonna@ukr.net*

ВПЛИВ ЗВАРЮВАННЯ ТЕРТЯМ З ПЕРЕМІШУВАННЯМ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ ВИСОКОМІЦНИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ

Сучасні вимоги до конструкційних матеріалів передбачають підвищення їх експлуатаційних характеристик і можливостей застосування сучасних технологій зварних з'єднань. Результати досліджень впливу зварювання тертям з перемішуванням на корозійну стійкість високоміцних алюмінієвих сплавів систем Al-Li (2099); Al-Si-Mg (2219); Al-Zn-Cu (7075) наведено у роботі. Дослідження проведено гравіметричним та металографічним методами. Мікроструктуру матеріалу досліджували на оптичному мікроскопі МІМ — 8М при збільшенні $\times 225$ та фотографували за допомогою камери відео-окуляра. Розмір зерна визначали методом січних. Підготовку зразків для дослідження проводили з використанням розчину гідроксиду натрію та розчину азотної кислоти. Випробування стійкості зразків до міжкристалітної корозії проводили у водному розчині натрію хлористого та соляної кислоти. Випробування стійкості зразків до розширювальної корозії проводили із застосуванням водного розчину натрію хлористого, калію двохромовокислого, калію азотнокислого, азотної кислоти. Встановлено, що сплави 2099, 7075 та 2219 менш чутливі до розширювальної корозії, ніж до міжкристалітної. В ряду зменшення корозійної стійкості до міжкристалітної корозії сплави можна розмістити наступним чином 2099(max)>7075>2219(min). Після зварювання корозійна стійкість сплавів знижується. На прикладі сплаву 2219 показано, що в результаті зварювання тертям з перемішуванням утворюється структура, відмінна від структури вихідного сплаву. Структура складається з трьох зон: зона зварного з'єднання, перехідна зона, зона термічного впливу. В зоні зварного з'єднання відбувається подрібнення зерна сплаву, розмір зерна зменшується в 10 разів, з 150 мкм до 15 мкм.

Ключові слова: зварювання тертям з перемішуванням, корозійна стійкість, міжкристалітна корозія, розширювальна корозія, високоміцні алюмінієві сплави

Високоміцні алюмінієві сплави завдяки значній корозійній стійкості (КС) та низькій щільності знайшли широке застосування в якості конструкційних матеріалів у транспорті, будівництві, у нафтопереробній промисловості та ін. Сучасні вимоги до створення виробів передбачають застосування матеріалів із підвищеними експлуатаційними характеристиками, а також сучасних технологій виготовлення елементів із застосуванням зварних з'єднань [1].

Інноваційним методом зварювання, який широко застосовується в останні роки для зварювання алюмінієвих, магнієвих та інших сплавів, є метод зварювання тертям з перемішуванням (ЗТП) [2–4]. Проте, алюмінієві сплави мають схильність до утворення тріщин при зварюванні та розтріскування під впливом термічного нагріву при зварюванні.

Під терміном «корозія металів чи сплавів» розуміють вибіркоче руйнування під хімічним або електрохімічним впливом навколишнього середовища, що спричиняють окислювально-відновлювальні реакції, які спонтанно виникають і розвиваються на поверхні та проникають вглиб металу [5]. Небезпечними видами корозії алюмінієвих сплавів є розширювальна корозія (КР) та міжкристалітна корозія (МКК). КР розвивається в напрямку максимальної пластичної деформації і призводить до відшаровування частинок і пластин металу та повного руйнування його при досить тривалій витримці. МКК – місцева корозія металу, яка призводить до структурних перетворень на границях зерен металу там, де

виникають умови для утворення хімічної та електрохімічної корозії, що призводить до вибіркового руйнування границь зерна.

Таким чином, для розроблення нових сплавів, зварювальних з'єднань та технологій їх отримання необхідні дослідження їх корозійної стійкості.

Мета роботи – дослідження впливу зварювання тертям з перемішуванням на корозійну стійкість високоміцних алюмінієвих сплавів.

Методика

Дослідження корозійної стійкості до розшаровуючої та міжкристалітної корозії проводили на зразках алюмінієвих сплавів 2099 (система Al-Li), 2219 (система Al-Cu-Mg) та 7075 (система Al-Zn-Cu) вихідних та після ЗТП. Дослідження зразків алюмінієвих сплавів на стійкість до міжкристалітної та розшаровуючої корозії проводили з використанням методик, які наведено у роботах [6, 7]. Ступінь міжкристалітної корозії визначали за глибиною проникнення корозії металографічним методом. Розшаровуючу корозію визначали за ступенем ураження поверхні розшаруваннями та сумарною довжиною торців з тріщинами. Мікроструктуру матеріалу досліджували на оптичному мікроскопі МИМ – 8М при збільшенні $\times 225$ та фотографували за допомогою камери відео-окуляра. Розмір зерна визначали методом січних. Ступінь ураження поверхні при розшаровуючій корозії визначали часткою у відсотках площі з відшаруваннями на кожній поверхні зразка. Загальну довжину торців з тріщинами для кожного зразка (L) визначали у відсотках за співвідношенням:

$$L = \frac{\sum_{i=1}^n L_i}{P} \cdot 100$$

де L_i – довжина ділянки торця, що уражений тріщинами, мм; P – периметр зразка, мм.

В якості узагальненого напівчисельного показника розшаровуючої корозії використовували бал умовної шкали – надалі РСК Бал [7].

Також КС досліджували гравіметричним методом. Встановлювали кількісну оцінку корозії – питому зміну маси (%/г або %/год), яка дорівнює відношенню зміни маси зразка до ($m_{\text{вих.}}$) та після випробування ($m_{\text{обробл.}}$) до маси вихідного зразка ($m_{\text{вих.}}$) в одиницю часу випробувань. Чим менша питома зміна маси, тим більша стійкість матеріалу до корозії.

Для дослідження корозійної стійкості проводили підготовку та випробування зразків у однакових умовах. Для цього зразки розташовували у хімічному посуді. При занурюванні у розчин зразки знаходились не вище 20 мм від поверхні розчину, не контактували між собою та мали ідентичні умови проведення випробувань. Відношення об'єму розчину до площі поверхні зразка складало не менш $6 \text{ см}^3/\text{см}^2$. Проводили очистку поверхні зразків в органічних розчинниках та попередню хімічну обробку впродовж 2–5 хвилин у 5–10% розчині натрію гідроксиду при температурі розчину 45–60 °С, а потім обробляли у 25–30% розчині азотної кислоти. В подальшому зразки промивали у дистильованій воді, висушували та витримували у ексікаторі з силікагелем впродовж не менш 24 годин та передавали на дослідження.

Випробування стійкості зразків до міжкристалітної корозії проводили у водному розчині натрію хлористого (30 г/л) та соляної кислоти (10 г/л). Обробку проводили при температурі розчину 25°С впродовж 24 годин. Зразки промивали, висушували та витримували у ексікаторі з силікагелем впродовж 24 годин.

Випробування стійкості зразків до розшаровуючої корозії проводили із застосуванням водного розчину натрію хлористого (225 г/л), калію двохромовокислого (10 г/л), калію азотнокислого (50 г/л), азотної кислоти (5,5 г/л). Обробку проводили при температурі розчину 25°С впродовж 48 годин.

Для дослідження мікроструктури зварного з'єднання методом ЗТП виготовляли шліфи, їх поверхню протравлювали реактивом, що має у складі 5 мл HF, 17 мл HNO₃ та 78 мл H₂O (час травлення становив 60 с).

Результати дослідження та обговорення

Результати дослідження наведено у таблицях 1– 4, рис. 1, 2.

Таблиця 1. Середні значення питомої втрати маси зразків сплавів 2099, 2219 та 7075 після випробування корозійної стійкості

Сплав	Система	Зразок сплаву	Середні значення питомої втрати маси зразка сплаву			
			за міжкристалітної корозії		за розшаровуючої корозії	
			%/год	умов. од.	%/год	умов. од.
2099	Al-Li	вихідний	0,00580	1,0	0,00077	0,13
		після ЗТП	0,01456	1,0	0,00643	0,44
7075	Al-Zn-Cu	вихідний	0,02263	1,0	0,00110	0,05
		після ЗТП	0,03366	1,0	0,00170	0,05
2219	Al-Cu-Mg	вихідний	0,088150	1,0	0,00100	0,01
		після ЗТП	0,09530	1,0	0,00200	0,02






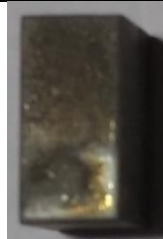
З табл. 1 видно, що найменше значення питомої втрати маси при корозійних випробуваннях на розшаровуючу корозію та на міжкристалітну корозію має сплав 2099 (система Al-Li). Сплави 2219 та 7075 (системи Al-Cu-Mg та Al-Zn-Cu, відповідно) мають більше значення питомої втрати маси.

Після зварювання зразки більш інтенсивно втрачають масу, що свідчить про інтенсифікацію корозійних процесів. Якщо прийняти швидкість зміни маси при випробуваннях на міжкристалітну корозію за одиницю, то швидкість зміни маси при розшаровуючій корозії вихідних зразків знаходиться у інтервалі 0,01–0,13 умов. од., зразків після ЗТП – 0,02–0,44 умов. од. Це свідчить про більшу схильність до міжкристалітної корозії всіх досліджуваних сплавів. Після зварювання зразки більш інтенсивно втрачають масу, що свідчить про інтенсифікацію корозійних процесів. Якщо прийняти швидкість зміни маси при корозійних випробуваннях вихідних зразків за одиницю, то швидкість зміни маси зразків після ЗТП збільшиться при випробуваннях на міжкристалітну корозію в 1,08–2,51 рази; на розшаровуючу корозію – в 1,57–8,35 рази.

Зовнішній вигляд досліджуваних зразків після випробувань на міжкристалітну корозію наведено в табл. 2.

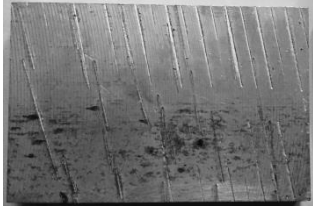




Як видно з табл. 2, зразки сплавів 2219 та 7075 після зварювання при випробуваннях на міжкристалітну корозію мають найбільші пошкодження поверхні (темні окислені ділянки). Сплав 2099 найбільш стійкий до дії реактивів і має найвищу корозійну стійкість, проте він також втратив блиск і на поверхні виявилась зона зварного з'єднання.

Таблиця 2. Зовнішній вигляд зразків алюмінієвих сплавів вихідних та після ЗТП після випробувань на міжкристалітну корозію

Стан зразку сплаву	Сплав		
	2099	2219	7075
Вихідний			
Після ЗТП			

Зовнішній вигляд досліджуваних зразків після випробувань на розшаровуючу корозію наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Зовнішній вигляд зразків алюмінієвих сплавів вихідних та після ЗТП після випробувань на розшаровуючу корозію

Стан зразку сплаву	Сплав		
	2099	2219	7075
Вихідний			
Після ЗТП	-		

З табл. 3 видно, що зразки із сплаву 2099 найменше кородують порівняно із двома іншими сплавами. Слід зазначити, що на поверхні зразка із сплаву 2099 також є ділянки, уражені корозією, проте їх кількість менша, ніж на поверхні інших двох зразків сплавів. При огляді зразків із сплаву 2099 видно, що ділянок менше, але глибина ураження більша, ніж у сплавів 2219 та 7075.

В табл. 4 наведено показник розшаровуючої корозії кожного зі сплавів.

Таблиця 4. Показник розшаровуючої корозії зразків алюмінієвих сплавів

Сплав	Показник розшаровуючої корозії зразку сплаву, РСК Бал	
	вихідний	після ЗТП
2099	3–4	4
2219	5	6–7
7075	7	8–9

Отримані значення РСК Балу корозії ще раз підтверджують те, що сплав 2099 має найвищу (серед досліджуваних сплавів) корозійну стійкість. Також видно, що в процесі зварювання зразки сплавів дещо втрачають свої антикорозійні властивості і на їх поверхні з'являються додаткові осередки ушкоджень корозією.

На прикладі сплаву 2219 показано вплив ЗТП на структуру сплаву (рис.1, 2).

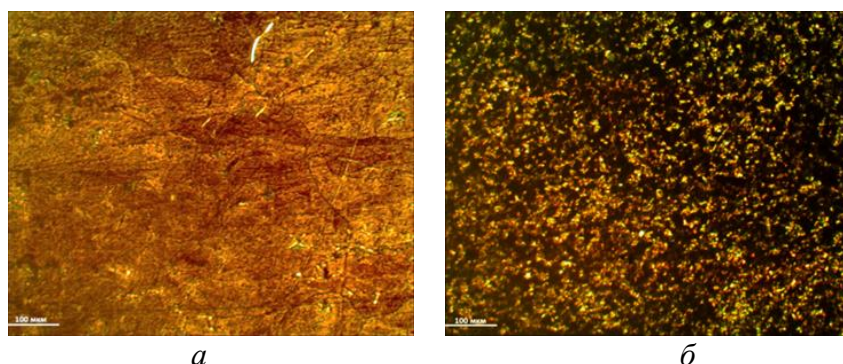


Рис.1. Структура зразку сплаву 2219 до ЗТП (а) та його зварного з'єднання (б)

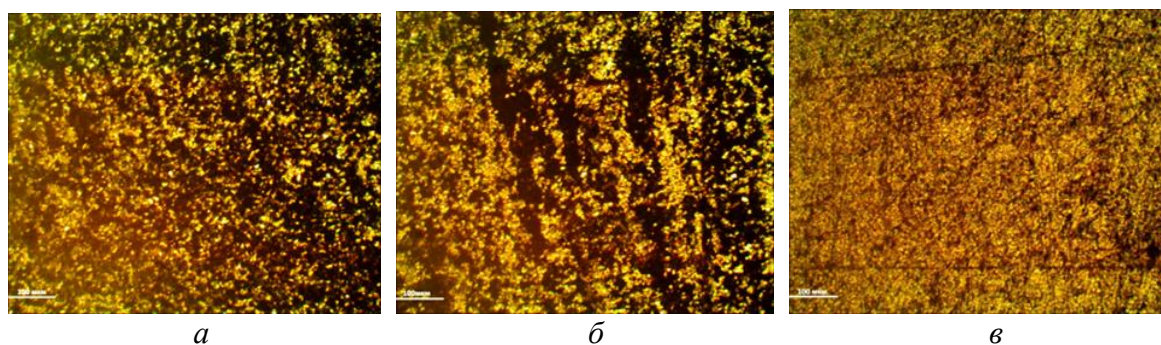


Рис. 2. Структура зварного з'єднання зразку сплаву 2219: а – зона зварювання, б – перехідна зона, в - зона термічного впливу

Як випливає з рис.1, структура зони термічного впливу відмінна від структури вихідного сплаву.

Структуру в зоні зварного з'єднання та навколо нього можна розподілити на окремі зони: а – зона зварювання, б – перехідна зона, в – зона термічного впливу (рис. 2). Середній розмір зерна сплаву до зварювання становить 100–150 мкм, а після зварювання в зоні зварювання – 10–15 мкм.

Висновки

Результати досліджень з корозійної стійкості високоміцних алюмінієвих сплавів систем Al–Li; Al–Cu–Mg; Al–Zn–Cu дають змогу зробити наступні висновки:

- сплави, які досліджували у роботі, менш чутливі до розшаровуючої корозії, ніж до міжкристалітної;
- найвищу корозійну стійкість до розшаровуючої корозії має сплав 2099 (РСК Бал 3–4), сплави 7075 та 2219 мають приблизно однакову стійкість до розшаровуючої корозії (РСК Бал 7–8);
- найвищу корозійну стійкість до міжкристалітної корозії має сплав 2099. Виходячи із визначених під час корозійних випробовувань значень питомої втрати маси, сплави можна розмістити наступним чином в ряду зменшення їх корозійної стійкості до міжкристалітної корозії: 2099(max)>7075>2219(min);
- в порівнянні з вихідними сплавами корозійна стійкість зварних з'єднань до розшаровуючої та міжкристалітної корозії знижується;
- на прикладі сплаву 2219 показано, що в результаті зварювання утворюється структура, відмінна від структури вихідного сплаву. Структура має три зони: зону зварного з'єднання (зварний шов); перехідну зону; зону термічного впливу. В зоні зварного з'єднання відбувається подрібнення зерна сплаву, розмір зерна зменшується в 10 разів, з 150 мкм до 15 мкм.

Современные требования к конструкционным материалам предусматривают повышение их эксплуатационных характеристик и возможностей применения современных технологий сварных соединений. Результаты исследования влияния сварки трением с перемешиванием на коррозионную стойкость высокопрочных алюминиевых сплавов систем Al-Li (2099); Al-Cu-Mg (2219); Al-Zn-Cu (7075) приведены в работе. Микроструктуру материала исследовали с использованием оптического микроскопа МИМ – 8М при увеличении $\times 225$ и фотографировали с помощью камеры видео-окуляра. Размер зерна вычисляли методом секущих. Подготовку образцов для исследования проводили с использованием раствора гидроксида натрия и раствора азотной кислоты. Испытания стойкости образцов к межкристаллитной коррозии проводили в водном растворе хлорида натрия и соляной кислоты. Испытания стойкости образцов к расслаивающей коррозии проводили с применением водного раствора хлористого натрия, бихромата калия, калия азотнокислого, азотной кислоты. Установлено, что сплавы 2099, 7075 и 2219 менее подвержены расслаивающей коррозии, чем межкристаллитной. В ряду уменьшения коррозионной стойкости к межкристаллитной коррозии сплавы можно разместить следующим образом 2099(max)>7075>2219(min). После сварки коррозионная стойкость сплавов снижается. На примере сплава 2219 показано, что в результате сварки трением с перемешиванием создается структура, отличная от структуры исходного сплава. Структура состоит из трех зон: зона сварного соединения, переходная зона, зона термического влияния. В зоне сварного соединения происходит дробление зерна сплава, размер зерна сплава уменьшается в 10 раз, с 150 мкм до 15 мкм.

Ключевые слова: *сварка трением с перемешиванием, коррозионная стойкость, межкристаллитная коррозия, расслаивающая коррозия, высокопрочные алюминиевые сплавы*

I. Hnatenko, N. Oliinyk, G. Pnitska, V. Lukash, A. Maistrenko, G. Bazaliy, S. Zabolotnyi

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

THE EFFECT OF FRICTION STIR WELDING ON CORROSION RESISTANCE OF HIGH STRENGTH ALUMINUM ALLOYS

Modern requirements for structural materials include an increase in performance and the possibility of using modern technologies of welded joints. The results of the study of the influence of friction stir welding on the corrosion resistance of high-strength aluminum alloys of systems: Al-Li (2099); Al-Cu-Mg (2219); Al-Zn-Cu (7075) are given in the work. The microstructure of the material was examined using an MIM-8M

optical microscope at $\times 225$ magnification and photographed using a video eyepiece camera. Grain size was calculated by the section method.

Sample preparation for the study was performed using sodium hydroxide solution and nitric acid solution. Tests of sample resistance to intergranular corrosion were carried out in an aqueous solution of sodium chloride and hydrochloric acid. Testing of the resistance of samples to exfoliating corrosion was performed using an aqueous solution of sodium chloride, potassium dichromate, potassium nitrate, nitric acid.

It was found that alloys 2099, 7075 and 2219 are less susceptible to exfoliating corrosion than intergranular. In a series of reducing corrosion resistance to intergranular corrosion, the alloys can be placed as follows: 2099(max)>7075>2219(min). After welding, the corrosion resistance of the alloys is reduced. By the example of alloy 2219, it was shown that as a result of friction stir welding, a structure different from that of the original alloy is created. The structure consists of three zones: a welded joint zone, a transition zone, a heat-affected zone. In the zone of the welded joint, the grain of the alloy is crushed, the grain size of the alloy is reduced by a factor of 10, from 150 μm to 15 μm .

Keywords: friction stir welding, corrosion resistance, intergranular corrosion, exfoliating corrosion, high-strength aluminum alloys

Література

1. Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – №1 (34). – С. 3–33.
2. Моделирование тепловых процессов для улучшения структуры металлов и сплавов методом трения с перемешиванием /А. Л. Майстренко, В. А. Лукаш, С. Д. Заболотный и др. // Автоматическая сварка. – 2015. – № 1. – С. 5–14.
3. Threadgill P. L., Leonard A. J., Shercliff H. R., Withers P. J. Friction stir welding of aluminium alloys // Int. Mater. Rev. – 2009. – 54, № 2. – P. 49–93.
4. Зеленин В. И., Полещук М. А., Зеленин Е. В. и др. Восстановление плит медных кристаллизаторов непрерывной разливки стали методом наплавки трением с перемешиванием / Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – Вып. 13. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – С. 476–479.
5. Задачи по химии. Коррозия металлов. Виды коррозии металлов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/korroziya-metallov.html>.
6. Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на межкристаллитную коррозию. ГОСТ 9.021-74. – М: Издательство стандартов, 1978. – 5 с.
7. Единая система защиты от коррозии и старения. Алюминий и сплавы алюминиевые. Методы ускоренных испытаний на расслаивающую коррозию. ГОСТ 9.904-82. – М: Издательство стандартов, 1983. – 10 с.

Надійшла 06.06.19.

References

1. Kablov, E. N. (Eds.). (2015). Innovatsionnye razrabotki FGUP «VIAM» GNTS RF po realizatsii «Strategicheskikh napravleniy razvitiya materialov i tekhnologiy ikh pererabotki na period do 2030 goda» [Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC RF on the implementation of the «Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030»]. *Aviatsionnye materialy i tekhnologii – Aviation materials and technologies*, 1 (34), 3–33 [in Russian].

2. Maistrenko, A. L., Lukash, V. A., Zabolotnyi, S. D., et al. (2015) Modelirovaniye teplovykh protsessov dlya uluchsheniya struktury metallov i splavov metodom treniya s peremeshivaniyem [Simulation of thermal processes to improve the structure of metals and alloys by friction with mixing]. *Avtomaticheskaya svarka – Automatic Welding*, 1, 5–14 [in Russian].
3. Threadgill, P. L., Leonard, A. J., Shercliff, H. R., & Withers, P. J. (2009). Friction stir welding of aluminium alloys. *Int. Mater. Rev.*, 2, 54, 49–93.
4. Zelenin, V. I., Poleshchuk, M. A., Zelenin, Ye.V., et al. (2010). Vosstanovleniye plit mednykh kristallizatorov nepreryvnoy razlivki stali metodom naplavki treniyem s peremeshivaniyem [Restavration of plates of copper crystallizers for continuous casting of steel by friction]. *Porodorazrushayushchiy i metalloobrabatyvayushchiy instrument – tekhnika i tekhnolohiya eho izhotovleniya i primeneniya [Rock Destruction and Metal-Working Tools –Techniques and Technology of the Tool Manufacture and applications]*, 13, 476–479 [in Russian].
5. Zadachi po khimii. Korroziya metallov. Vidy korrozii metal lov [Tasks in chemistry. Corrosion of metals. Types of metal corrosion]. *zadachi-po-khimii.ru*. Retrived from <http://zadachi-po-khimii.ru/obshaya-himiya/korroziya-metallov.html> [in Russian].
6. Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya (1978). *Aluminiy i splavy aluminiyevye. Metody uskorennykh ispytaniy na mezhkristallitnuyu korroziyu [Unified system of protection against corrosion and aging. Aluminum and aluminum alloys. Methods of accelerated tests for intergranular corrosion]*. HOST 9.021-74. M.: Izdatelstvo standartov [in Russian].
7. Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya (1983). *Aluminiy i splavy aluminiyevye. Metody uskorennykh ispytaniy na rasslaivayushchuyu korroziyu [Unified system of protection against corrosion and aging. Aluminum and aluminum alloys. Methods of accelerated tests for i exfoliating corrosion]*. HOST 9.904-82. M.: Izdatelstvo standartov [in Russian].

УДК 620.22–621.921.34

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-476-487

В. А. Мечник, Н. А. Бондаренко, доктора технических наук,
В. Н. Колодницкий, канд. физ.-мат. наук, **С. Н. Дуб**, д-р техн. наук¹;
В. И. Закиев, И.М. Закиев, кандидаты технических наук²

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская 2, 04074 г. Киев, E-mail: bond@ism.kiev.ua

²Национальный авиационный университет, пр. Космонавта Комарова 1,
03058 г. Киев, Украина, E-mail: post@nau.edu.ua

ТРИБОЛОГИЯ КОМПОЗИТОВ Fe–Cu–Ni–Sn И Fe–Cu–Ni–Sn–VN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Представлены результаты исследований механических и трибологических свойств (нанотвердость, модуль упругости, сила трения, коэффициент трения и износ) композиционных материалов Fe–Cu–Ni–Sn и Fe–Cu–Ni–Sn–VN, полученных методами порошковой металлургии. Показано, что использование 3% (мас.) нанодисперсного порошка VN в шихте 51Fe–32Cu–9Ni–8Sn, в которой размер зерен составлял ≈ 2000 –5000 нм, позволяет увеличить нанотвердость с 2,68 до 5,37 ГПа и уменьшить модуль упругости с 199 до 125 ГПа. В результате параметры H/E и H^3/E^2 , описывающие стойкость материала упругой деформации разрушения и сопротивление материала пластической деформации, увеличиваются соответственно в 3,3 и 20 раз, а сила трения и объем