

УДК 669.721.5

Ю. О. Зеленюк<sup>1</sup>, канд. мед. наук В. М. Чорний<sup>2</sup>,  
канд. техн. наук В. А. Шаломєєв<sup>1</sup>, д-р техн. наук Е. І. Цивірко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Національний технічний університет, <sup>2</sup> Державний медичний університет;  
м. Запоріжжя

## КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ МАГНІЄВОГО СПЛАВУ МЛ-5 З ТИТАНОМ І ЦИРКОНІЄМ

*Досліджували вплив хімічного складу, структурних складових литого магнієвого сплаву Мл-5 на корозійну стійкість у водних розчинах з різним вмістом хлористого натрію. Встановлено, що корозійна стійкість сплавів залежить від вмісту титану та цирконію і зростає зі збільшенням кількості інтерметалідів у сплаві, а також зменшується з підвищенням концентрації хлористого натрію в розчині.*

**Ключові слова:** магнієвий сплав, хімічний склад, мікролегування, інтерметалід, корозійна стійкість.

Збільшення ресурсу роботи деталей з магнієвих сплавів для авіа- та ракетодвигунів, електроніки та зменшення витрат на їх ремонт є актуальним завданням. Такі вироби експлуатуються в різних середовищах і умовах навантаження, а їх корозійна стійкість вивчена недостатньо. Дослідження корозійних властивостей магнієвих сплавів потребує проведення спеціальних експериментів.

Титан та цирконій елементи IV-а підгрупи, що мають близькі значення атомних радіусів ( $\leq 15\%$ ), електровід'ємності ( $\leq 0,4$ ) та знаходяться поряд у ряді електрохімічних напружень з металом-основою, тому можуть утворювати з магнієм тверді розчини, незначно спотворюючи їх кристалічну ґратку, та певною мірою впливати на корозійну стійкість (табл. 1).

У цій роботі вивчали вплив титану на цирконію на структурні складові литого магнієвого сплаву Мл-5 та його корозійну стійкість у водних розчинах з різним вмістом хлористого натрію.

Магнієвий сплав Мл-5 (% мас.): (8,62 Al; 0,32 Zn; 0,26 Mn; 0,030 Si; 0,016 Fe; 0,02 Cu; зал. Mg) виплавляли в індукційній тигельній печі ПІМ-500 за серійною технологією. Розплав рафінували флюсом ВІ-2(40... 48 % MgCl<sub>2</sub>; 30... 40 % KCl; 5 % BaCl<sub>2</sub>; 3... 5 % CaF<sub>2</sub>) у роздавальній печі, з якої порційно відбирали ковшем розплав і вводили у нього магній – титанову та магній-цирконієву лігатури з розрахунком отримати у сплаві 0; 0,05; 0,1; 1,0 % (за масою) титану та цирконію. Розплав з температури 730±5 °С заливали в піщано-глинисті форми для одержання зразків з

**Таблиця 1** – Атомні радіуси ( $A_r$ ), електровід’ємність елементів ( $E/B$ ), нормальний електродний потенціал ( $E^0$ ) та співвідношення їх відносно магнію [1–3]

Елемент	$A_{r_{Eл}}$ , пм	$(A_{r_{Mg}} - A_{r_{Eл}}) / A_{r_{Mg}}$ , %	$E/B_{Eл}$	$E/B_{Mg} - E/B_{Eл}$	$E^0$ , В
Mg	160	-	0,56	-	-2,37
Zr	160	0,0	0,57	-0,01	-1,53
Ti	146	8,7	0,61	-0,05	-1,63

діаметром 12 мм, які проходили термічну обробку в печах типу Бель’ю і ПАП-4М за режимом: нагрівання до  $415 \pm 5$  °С, витримка 15 годин, охолодження на повітрі і старіння при  $200 \pm 5$  °С, витримка 8 годин, охолодження на повітрі.

Якісним та кількісним («Л» ГОСТ 1778–70) методами вивчали структурні складові сплавів на оптичному мікроскопі «Neophot 32» після травлення шліфів реактивом: 1 % азотної кислоти, 20 % оцтової кислоти, 19 % дистильованої води, 60 % етиленгліколю. Хімічний аналіз структурних складових магнієвих сплавів вивчали на електронному мікроскопі – мікроаналізаторі з енергодисперсійною приставкою РЕММА 202М і РЕМ 161.

Для корозійних досліджень виготовляли зразки розміром  $\varnothing 10 \times 6$  мм на токарному верстаті, не допускаючи використання мастила, емульсії та місцевих перегрівів. Зразки після токарної обробки зачищали наждачним папером з дрібним зерном і одержували шорсткість поверхні не гірше  $Ra \leq 2,5$  мкм (ГОСТ 9.019-74). Кожний зразок обмірювали штангенциркулем з точністю до 0,1 мм і зважували його на аналітичних вагах АДВ-200 з точністю до 0,0001 г.

Корозійні випробування проводили у водних розчинах з вмістом 0,7, 0,9 та 3,0 % NaCl при температурі  $36 \pm 1,0$  °С, стабільність якої забезпечувалась ультратермостатом УТ-15. Зразки перед розміщенням в розчині знежирювали етиловим спиртом. Через задану кількість діб (3, 5, 7, 10, 20, 30) зразки виймалися з розчину, з їх поверхні видаляли продукти корозії хромовим ангідридом, у якому зразки витримували при температурі  $18-25$  °С протягом 1–5 хв. Після видалення продуктів корозії зразки промивали у проточній та дистильованій воді, висушували та зважували на вагах АДВ-200.

Втрату маси  $\Delta m$ , г/м<sup>2</sup> розраховували за формулою:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S}, \text{ г/м}^2, \quad (1)$$

де  $m_0$  – вага зразка до випробування, г,

$m_1$  – вага зразка після випробування і видалення продуктів корозії, г,

$S$  – площа поверхні зразка до випробування, м<sup>2</sup>.

Корозійна стійкість  $K$ , г/(м<sup>2</sup>·д) розраховували за формулою:

$$K = \frac{\Delta m}{\tau}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{д)}, \quad (2)$$

де  $\tau$  – тривалість випробування, діб.

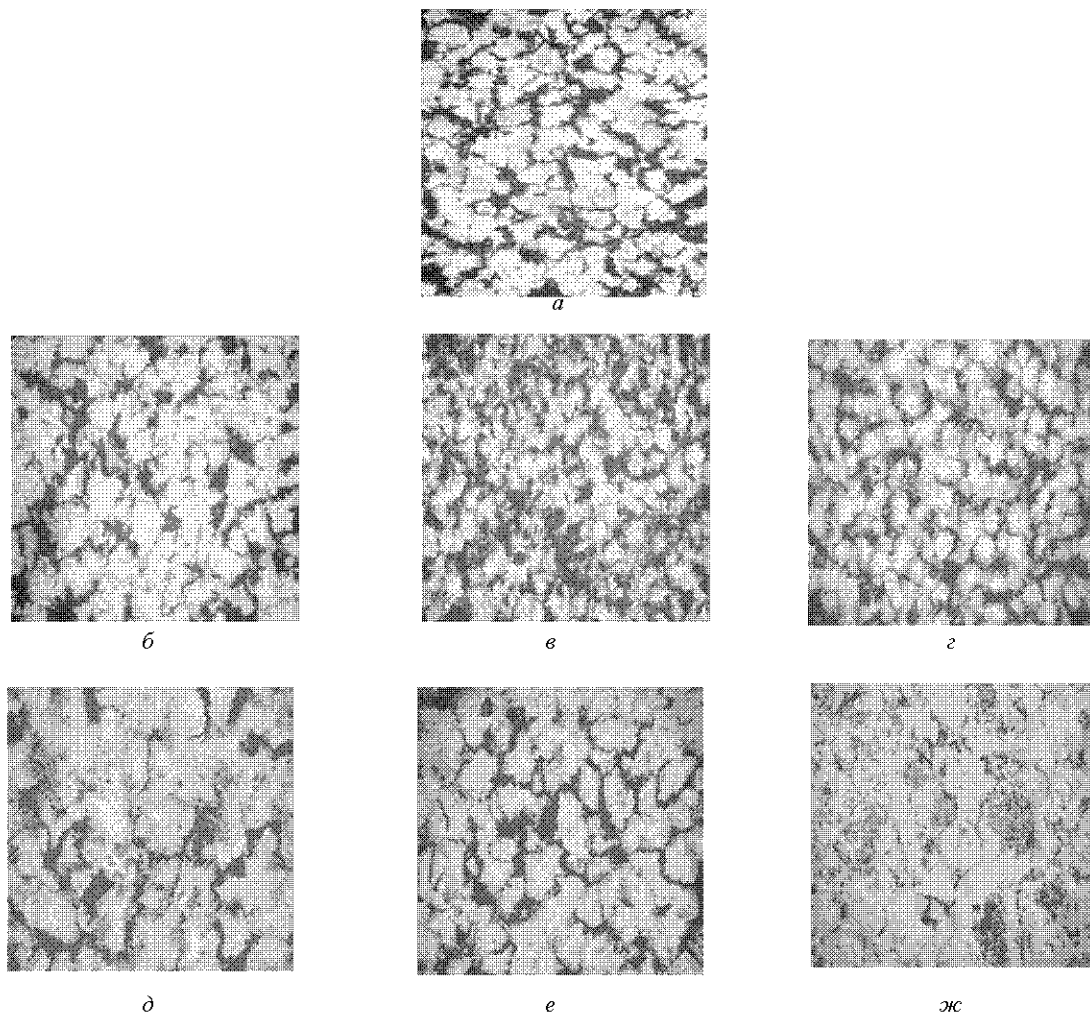
Для кожного варіанту випробування визначали корозійну стійкість зразків, використовуючи вимірювання на базі 2...3 зразків.

Металографічні дослідження показали, що структура стандартного сплаву Мл-5 складалася з  $\delta$ -твердого розчину, інтерметалідів ( $\gamma$ -фази  $Mg_{17}Al_{12}$ ) та евтектики типу  $\delta + \gamma(Mg_{17}Al_{12})$ , яка розташовувалася по границях зерен (рис. 1, а). Зі збільшенням вмісту титану та цирконію у сплаві Мл-5 зменшувалися кількість евтектики, розмір мікрозерна та відбувалося подрібнення інтерметалідної фази. При вмісті 1,0 % (мас.) Ті кількість інтерметалідних включень збільшилася у 3 рази (табл. 2). У зразках із вмістом 1,0 % (мас.) Zr спостерігалася дендритна ліквіація (рис. 1, б). Мікрорентгеноспектральним аналізом встановили, що Ті та Zr наявні у складі інтерметалідної фази. Так, при вмісті 1,0% (мас) Ті у сплаві його вміст у інтерметаліді становив 21,8 %. При вмісті 1,0 % (мас.) Zr у сплаві його вміст у інтерметаліді становив 71,4 %.

**Таблиця 2** – Кількісна оцінка інтерметалідів у зразках сплаву Мл-5 з титаном і цирконієм

Елемент	Вміст розрахунковий, % мас.	Кількість інтерметалідів на довжині 50 мм					Середній розмір інтерметалідів, мкм	
		Загальна	в т.ч. в розмірних групах, мкм					
			до 4	4,1–7,9	8–15	15,1–19		
Ті	0	128/108*	24/54	36/30	60/24	18/0	9,23/5,73	7,70**
	0,05	240/120	144/60	54/36	36/24	6/0	4,71/5,25	4,89
	0,1	258/144	216/96	18/30	24/18	0/0	3,22/4,22	3,58
	1,0	336/180	288/126	24/36	24/18	0/0	3,05/3,61	3,24
Zr	0,05	156/120	66/48	54/30	24/42	12/0	5,83/6,01	5,91
	0,1	180/156	90/102	60/30	18/24	12/0	4,95/4,38	4,68
	1.0	264/180	120/144	126/24	18/12	0/0	4,47/3,18	3,95

Примітка. \*) чисельник – пластинчасті інтерметаліди; знаменник – сферичні інтерметаліди; \*\*) середній розмір всіх інтерметалідів.



**Рис. 1.** Мікроструктура зразків зі сплаву Мл-5 з Ti та Zr ( $\times 100$ ):

*а* – стандартний сплав, *б* – 0,05 % Ti, *в* – 0,1 % Ti, *г* – 1,0 % Ti, *д* – 0,05 % Zr, *е* – 0,1 % Zr, *ж* – 1,0 % Zr

Зростання вмісту титану та цирконію збільшувало кількість пластинчастих інтерметалідів (рис. 2). Встановлено, що при вмісті 0,05 %(мас.) Ti в сплаві доля пластинчастих інтерметалідів з розмірами менше 4 мкм збільшувалася майже в 6 разів, а доля інтерметалідів з розмірами до 15 мкм, зменшувалася більше ніж у 2 рази. При вмісті 1,0 %(мас.) Ti в сплаві доля пластинчастих інтерметалідів з розмірами менше 4 мкм збільшувалася майже в 12 разів, а доля інтерметалідів з розмірами до 15 мкм зменшувалася більше ніж в 5 разів, а інтерметаліди з розмірами більше 15 мкм не спостерігалися (табл. 2). При збільшенні вмісту титану з 0 до 1,0 %(мас.) середній розмір пластинчастих інтерметалідів зменшувався з 7,7 до 3,05 мкм, а сферичних з 5,73 до 3,61 мкм.

Зростання вмісту цирконію з 0 до 1,0 %(мас.) у зразках зі сплаву Мл-5 приводило до зменшення середнього розміру пластинчастих інтерметалідів з 7,7 до 4,47 мкм, а сферичних – з 5,73 до 3,18 мкм. Кількість інтерметалідів з розмірами менше 4 мкм при наявності цирконію у сплаві збільшувалася меншою мірою, ніж при

мікролегуванні титаном. Так, при вмісті 0,05 %(мас.) Zr у сплаві їх кількість збільшилася майже у 3 рази. При мікролегуванні цирконієм були відсутні сферичні інтерметаліди з розмірами до 15 і більше мкм.

Порівняльний аналіз корозійної стійкості зразків варіантів магнієвого сплаву, що вивчаються (табл. 3), показав, що вміст титану та цирконію суттєво впливає на його корозію у водних розчинах з хлористим натрієм (рис. 3). Так, зразки сплаву Мл-5 з титаном порівняно зі сплавом з цирконієм у середньому майже в 1,5 раза повільніше розчинялися в розчинах з 0,7 та 0,9 % NaCl, але при збільшенні в розчині хлористого натрію з 0,7 до 3,0 % помітно зростає швидкість корозії сплаву (табл. 3).

З підвищенням вмісту титану у сплаві Мл-5 з 0 до 0,1 % (мас.) корозійна стійкість у розчині з 0,7 % NaCl збільшувалася з 85,4 до 11,03 г/(м<sup>2</sup>·д) (табл. 3). Подальше зростання вмісту Ti до 1,0 % (мас.) приводило до зниження корозійної стійкості (25,96 г/(м<sup>2</sup>·д)). Більшу корозійну стійкість у розчині з 0,7 % NaCl мали зразки сплаву Мл-5 з 0,1 % (мас.) Ti, що можна пов'язати з

суттєвою зміною хімічного складу інтерметалідів, зменшенням (на 50 %) їх середнього розміру за рахунок відсутності включень з розмірами >15 мкм і збільшенням майже в 9 разів частки інтерметалідів з розмірами < 4 мкм (табл. 2).

Присутність цирконію у сплаві Мл-5 підвищила корозійну стійкість зразків у 2 рази. Корозійна стійкість у розчині з 0,7% NaCl сплаву Мл-5 з 0 та 0,1 %(мас.)Zr підвищувалася з 85,4 до 37,2 г/(м<sup>2</sup>·д)

(табл. 3). Подальше зростання вмісту Zr до 1,0%(мас.) майже не вплинуло на корозійну стійкість (40,4 г/(м<sup>2</sup>·д)).

При випробуванні зразків сплаву Мл-5 у розчині з 0,7 % NaCl встановлена достовірна прямопропорційна лінійна залежність між загальною кількістю інтерметалідів (N) та корозійною стійкістю (K) (рис. 4):

$$K = 125,5 - 0,23N, (r = 0,82), \text{ г/(м}^2\cdot\text{д)}. \quad (3)$$

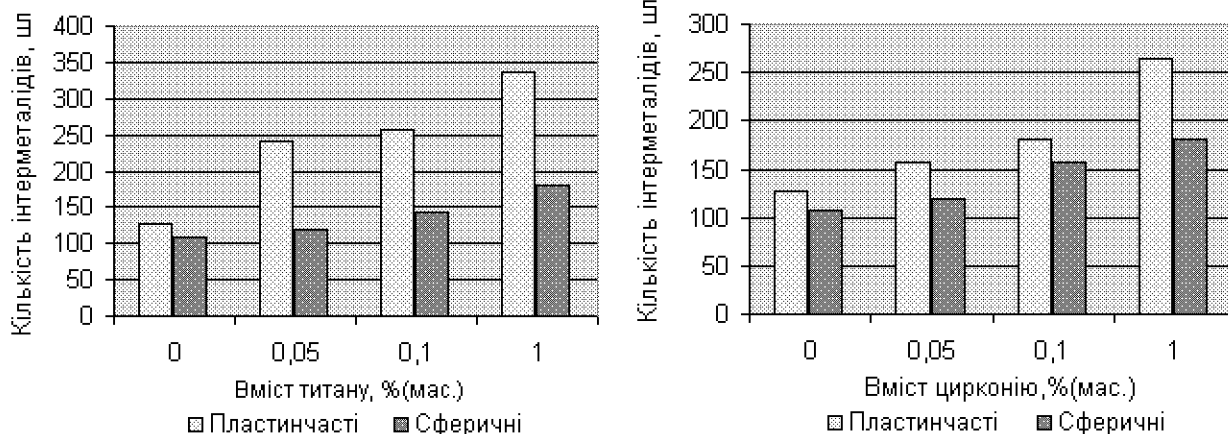


Рис. 2. Кількість інтерметалідних включень у зразках зі сплаву Мл-5 з різним вмістом титану та цирконію

Таблиця 3 – Корозійна стійкість магнієвих сплавів у розчинах з різним вмістом хлористого натрію

Легувальний елемент	Вміст легувального (розрахунковий), % мас.	Середня корозійна стійкість у розчинах з NaCl, К, г/( м <sup>2</sup> ·д)		
		Вміст NaCl у розчині, %		
		0,7	0,9	3,0
Ti	0	85,40	219,4	472,9
	0,05	37,55	125,93	178,7
	0,1	11,04	59,13	111,5
	1,0	25,96	65,6	89,4
Zr	0	85,40	219,4	472,9
	0,05	47,93	66,47	105,1
	0,1	37,2	-	73,8
	1,0	40,40	60,1	250,8

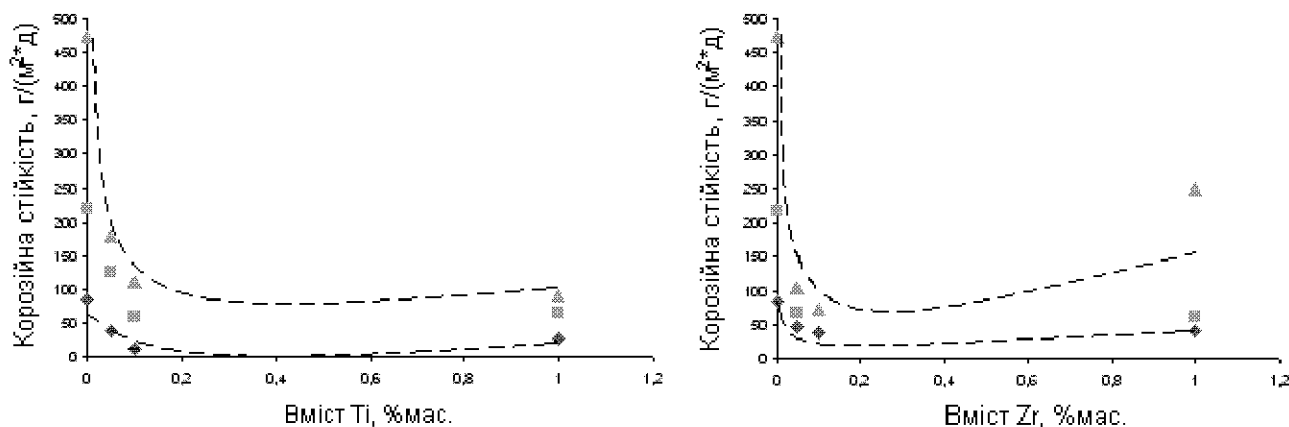


Рис. 3. Вплив вмісту титану та цирконію на корозійну стійкість зразків

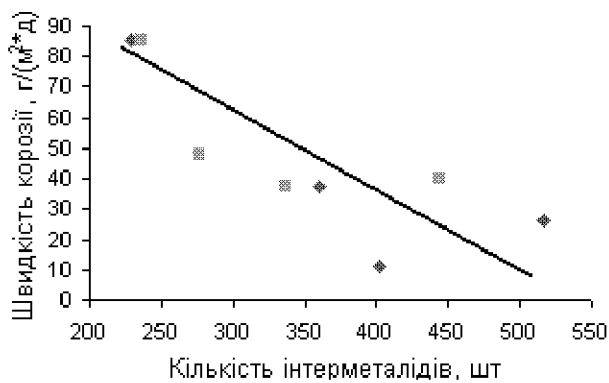


Рис. 4. Вплив кількості інтерметалідів (N) на корозійну стійкість (K) сплаву Мл-5 (◆ – Ti, ■ – Zr)

Вивчали вплив морфології інтерметалідів на корозійну стійкість сплаву Мл-5. Встановили, що зі збільшенням кількості як пластинчастих, так і сферичних інтерметалідів корозійна стійкість підвищується. Були встановлені достовірні залежності (рис. 5):

$$K = 110,1 - 0,30N, (r = 0,84), \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{д}); \quad (4)$$

$$K = 140,3 - 0,67N, (r = 0,65), \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{д}). \quad (5)$$

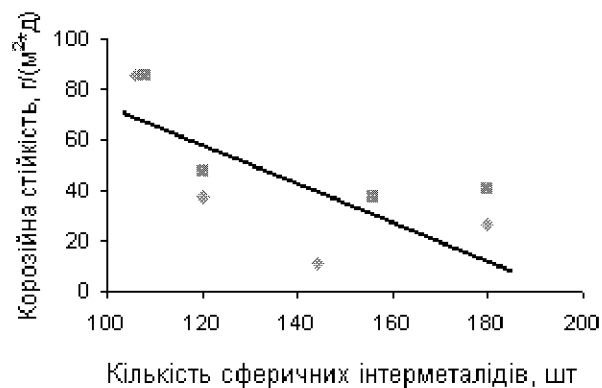
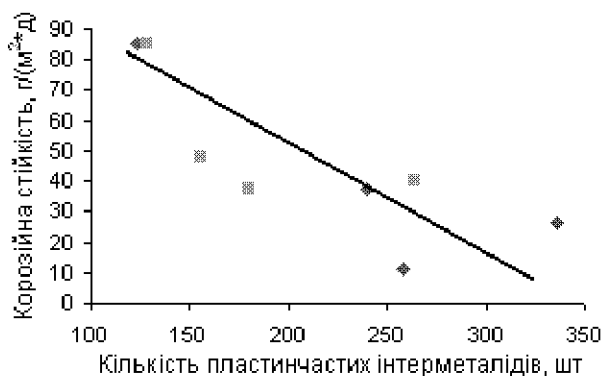


Рис. 5. Вплив кількості пластинчастих та сферичних інтерметалідів у сплаві Мл-5 на його корозійну стійкість (◆ – Ti, ■ – Zr)

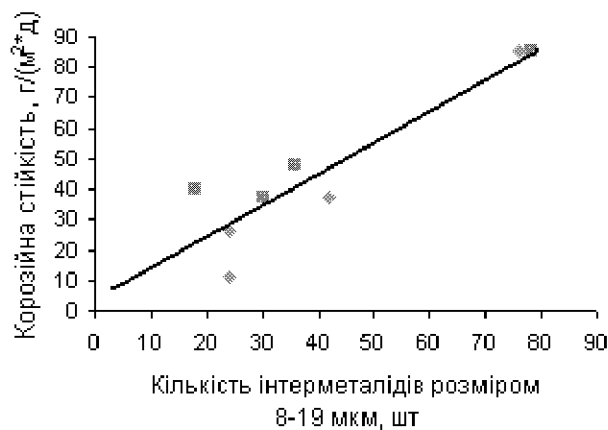
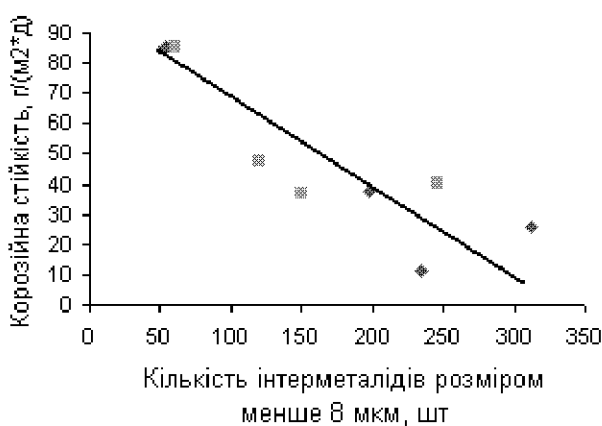


Рис. 6. Вплив розміру пластинчастих інтерметалідів у сплаві Мл-5 на корозійну стійкість (◆ – Ti, ■ – Zr)

Вивчали залежність корозійної стійкості сплаву Мл-5 від розміру інтерметалідів (рис. 6). Встановили, що зі збільшенням кількості інтерметалідів у розмірних групах до 4 мкм та від 4 до 8 мкм корозійна стійкість сплаву підвищувалася (рис. 6). Інтерметаліди розмірних груп від 8 до 19 мкм зменшували корозійну стійкість (рис. 6).

Таким чином, наявність крупних інтерметалідів та зростання їх кількості знижували корозійну стійкість.

При випробуванні зразків сплаву Мл-5 у розчині з 0,7% NaCl встановлені достовірні прямопропорційні лінійні залежності між кількістю пластинчастих інтерметалідів (N) та швидкістю корозії (K) (рис. 6):

$$K = 91,8 - 0,26N, (r = 0,88), \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{д}); \quad (6)$$

$$K = -4,27 + 1,23N, (r = 0,95), \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{д}). \quad (7)$$

### Висновки

1. На корозійну стійкість зразків сплаву Мл-5 у водних розчинах хлористого натрію суттєво впливає вміст титану та цирконію, які обумовлюють певну мікроструктуру металу.

2. Зі збільшенням вмісту хлористого натрію у водних розчинах з 0,7 до 3,0 %(мас.) корозійна стійкість знижується.

3. Уведення в сплав Мл-5 титану помітно збільшує корозійну стійкість у водних розчинах хлористого натрію. При вмісті в розчині 0,7% NaCl більшу корозійну стійкість мав метал з 0,1%(мас.) Ti. Встановлено, що зміна корозійної стійкості зразків зі сплаву Мл-5 з Ti пов'язана зі зміною складу, розмірів та розподілу за розмірними групами інтерметалідів.

4. Уведення в сплав Мл-5 цирконію до 0,1%(мас.) підвищує корозійну стійкість у розчині з 0,% NaCl у 2 рази, а при вмісті 1,0%(мас.) Zr корозійна стійкість зменшується.

5. Установлено, що збільшення вмісту дрібних (розміром не більше 8 мкм) інтерметалідів призводило до

помітного зростання корозійної стійкості магнієвого сплаву. У той же час інтерметаліди більшого розміру (до 19 мкм) погіршували корозійну стійкість металу.

#### Список літератури

1. Юм-Розери. Структура металлов и сплавов / Юм-Розери, В. Рейнор. – М. : Metallurgizdat, 1959. – 391 с.
2. Гшнейднер К. А. Сплавы редкоземельных металлов / К. А. Гшнейднер. – М. : «Мир», 1965. – 185 с.
3. Уоббер Дж. Metallurgia и металловедение плутония и его сплавов / Дж. Уоббер. – Гос-атомиздат, 1962. – 102 с.

Одержано 05.09.2011

#### **Зеленюк Ю.А., Черный В.Н., Шаломеев В.А., Цивирко Э.И. Коррозионная стойкость магниевого сплава МЛ-5 с титаном и цирконием**

*Исследовали влияние химического состава, структурных составляющих литого магниевого сплава Мл-5 на коррозионную стойкость в водных растворах с разным содержанием хлористого натрия. Установили, что коррозионная стойкость сплавов зависит от содержания титана и циркония и повышается с увеличением количества интерметаллидов в сплаве, а также уменьшается с повышением концентрации хлористого натрия в растворе.*

**Ключевые слова:** магнийевый сплав, химический состав, микролегирование, интерметаллид, коррозионная стойкость.

#### **Zelenyuk J., Cherny V., Shalomayev V., Tsvirko E. Corrosion resistance of magnesium alloy ML-5 with titanium and zirconium**

*Influence of chemical composition, structural constituents of the cast magnesium alloy ML-5 on corrosion resistance in aqueous solutions with different content of sodium chloride was researched. Corrosion resistance of alloys depends on content of titanium and zirconium and rises with the increase of intermetallic amount in alloy, and also decreases with sodium chloride concentration increase in solution.*

**Key words:** magnesium alloy, chemical composition, microalloying, intermetalid, inoxidizability.

---