

Изобретение относится к алюминиевому сплаву с высокой коррозионной стойкостью, в особенности к сплаву, предназначенному для использования в производстве труб автомобильных кондиционеров для применения в качестве трубной обвязки теплообменника или магистральных линий, транспортирующих хладагент, или вообще магистральных линий, транспортирующих текучую среду. Этот сплав обладает в значительной степени улучшенной стойкостью к точечной коррозии и усиленными механическими свойствами, особенно при изгибании и окончательном формовании.

В настоящее время широко распространено введение материалов из алюминиевых сплавов для компонентов теплообменника, такие области применения включают системы охлаждения двигателя, а также кондиционирования воздуха. В системах кондиционирования воздуха алюминиевые детали включают охладитель, испаритель и разводку линий хладагента или линий, транспортирующих текучую среду. При работе эти детали могут подвергаться воздействию условий, которые включают механическую нагрузку, вибрацию, соударения с камнями и воздействие дорожных реагентов (например, соленой воды в течение зимнего сезона вождения). Широкое использование для данных областей применения получили алюминиевые сплавы серийного типа AA3000 благодаря сочетанию таких свойств, как относительно высокая прочность, малый вес, коррозионная стойкость и способность к экструзии. Для удовлетворения возрастающих требований потребителя к долговечности изготовители запланировали десятилетний срок службы для системы хладагента двигателя и системы теплообменника кондиционирования воздуха. Однако серийные сплавы (подобные AA3102, AA3003, AA3103) страдают от точечной коррозии, когда подвергаются воздействию коррозионной среды, что приводит к разрушению деталей автомобиля. Для того чтобы удовлетворить возрастающие требования к повышению срока службы автомобильных систем, были разработаны новые сплавы, обладающие в значительной степени улучшенной коррозионной стойкостью. В последнее время были разработаны долгосрочные альтернативные сплавы для трубной обвязки охладителя, такие как описанные в патенте США № 5286316 и в публикации WO-A-97/46726. Сплавы, описанные в этих публикациях, обычно представляют собой альтернативу стандартным сплавам AA3102 или AA1100, используемым в трубопроводах охладителя, т.е. экструзионному материалу для труб с относительно низкой механической прочностью. Вследствие улучшенных коррозионных свойств трубной обвязки охладителя решение проблем коррозии было направлено на следующую область повреждений - коллектор и трубная обвязка, переносящая хладагент. Кроме того, тенденция к большему ис-

пользованию разводки труб под транспортным средством, например тыльной системы контроля климата, обуславливает потребность в улучшенных сплавах из-за более жесткого воздействия на них дорожных условий. Обычно трубопроводы, транспортирующие текучую среду, изготавливают с помощью экструзии и окончательной точной протяжки в несколько стадий до окончательного размера, причем преобладающими сплавами для этой области применения являются сплавы AA3003, AA3103 с повышенной прочностью и жесткостью по сравнению со сплавом AA3102. Поэтому эти новые требования обеспечивают спрос на алюминиевый сплав с технологической гибкостью и механической прочностью, аналогичной или лучшей, чем у сплавов AA3003 и AA3103, но с улучшенной коррозионной стойкостью.

В патенте US 4 357 397 описан алюминиевый сплав, содержащий высокие количества Mn, Fe и Zn, а также некоторые количества Si, Cu, Mg, Cr и Ti. В табл. 1, приведенной в описании к патенту, раскрыт алюминиевый сплав, содержащий, мас. %: Mn 0,40, Fe 0,30, Zn 0,60, Si 0,15, Cu 0,02, Mg 0,02, Cr 0,05 и Ti 0,0. Этот сплав предназначен для изготовления ребристых элементов, при этом сплав обеспечивает анодную защиту от коррозии, однако отсутствует возможность оптимизации в отношении таких характеристик, как улучшение формовости, особенно способности к протяжке, и коррозионная стойкость.

Целью настоящего изобретения является разработка алюминиевого сплава, способного к экструзии, протяжке и свариванию, который обладает улучшенной коррозионной стойкостью и подходит для применения в тонкостенных трубопроводах, транспортирующих текучую среду. Дополнительной целью настоящего изобретения является разработка алюминиевого сплава, который пригоден для использования в трубной обвязке теплообменника или для экструзионных изделий. Другой целью настоящего изобретения является создание алюминиевого сплава, который пригоден для использования в качестве пластинчатой заготовки для теплообменников или для упаковочной фольги, которая подвергается коррозии, например, соленой водой. Еще одной целью настоящего изобретения является создание алюминиевого сплава с улучшенной формовостью в ходе операций изгибания и окончательного формования.

Эти цели и преимущества реализуются при получении сплава на основе алюминия, содержащего, мас. %: кремний 0,05-0,15, железо 0,06-0,35, марганец 0,01-1,00, магний 0,15-0,30, цинк 0,05-0,70, хром 0-0,25, цирконий 0-0,20, титан 0-0,25, медь 0-0,10, до 0,15 мас. % других примесей, каждая из которых не превышает 0,03 мас. %, и остальное приходится на алюминий.

Предпочтительно содержание марганца находится в интервале 0,50-0,70 мас. %, более

предпочтительно оно составляет 0,62-0,70 мас.%. Добавка марганца способствует прочности сплава, однако, основным моментом является уменьшение отрицательного влияния, которое марганец оказывает на осаждение марганец-содержащей фазы в процессе окончательного отжига, что способствует укрупнению размера окончательных зерен.

Добавление магния предпочтительно в количестве 0,15-0,30 мас.%, наиболее предпочтительно в количестве 0,25-0,30 мас.%, приводит к оптимизации размера окончательных зерен (вследствие сохранения повышенной энергии для перекристаллизации в ходе деформации), а также улучшению способности материала к деформационному упрочнению. В целом, это означает улучшенную формуемость, например, в процессе изгибания и окончательного формования. Кроме того, магний оказывает положительное влияние на коррозионные свойства путем изменения слоя оксида. Предпочтительно содержание магния составляет ниже 0,3 мас.% из-за его сильного влияния на увеличение способности к экструзии. Добавки выше 0,3 мас.% обычно несовместимы с хорошей способностью к свариванию.

Учитывая загрязняющий эффект цинка (например, даже небольшие концентрации цинка отрицательно влияют на анодирующие свойства серийного сплава AA6000), содержание этого элемента необходимо поддерживать на низком уровне для того, чтобы сделать сплав способным к повторной переработке и сократить затраты в литейном дворе. С другой стороны, цинк (вплоть до содержания, по крайней мере, 0,7 мас.%) оказывает сильное положительное действие на коррозионную стойкость, однако по указанным выше причинам предпочтительное количество цинка находится в интервале 0,1-0,30 мас.%, более предпочтительно его количество составляет 0,20-0,25 мас.%.

Предпочтительно содержание железа в сплаве согласно изобретению находится в интервале 0,06-0,22 мас.%. Вообще, низкое содержание железа, предпочтительно 0,06-0,18 мас.%, является желательным для улучшения коррозионной стойкости, так как при этом снижается количество обогащенных железом частиц, в которых обычно возникают центры для воздействия точечной коррозии. Однако, с точки зрения литейного цеха, достижение слишком низкого содержания железа может быть затруднительным, и, кроме того, это оказывает отрицательное влияние на окончательный размер зерен (из-за малого количества частиц, обогащенных железом и являющихся центрами образования зародышей при перекристаллизации). Для улучшения структуры зерен необходимо добавлять в сплав другие элементы для того, чтобы противодействовать отрицательному влиянию относительно низкого содержания железа. Однако при другом, предпочтительном для многих

практических целей, содержании железа в интервале 0,18-0,22 мас.% реализуется сочетание превосходных коррозионных свойств, окончательного размера зерен и производительности литейного цеха.

Содержание кремния находится в интервале 0,05-0,12 мас.%, более предпочтительно оно составляет 0,06-0,10 мас.%. Важно сохранять содержание кремния в этих пределах для того, чтобы контролировать и оптимизировать распределение по размеру частиц типа $AlFeSi$ (как первичных, так и вторичных) и тем самым контролировать размер зерен в конечном продукте.

Для обеспечения вторичной переработки желательно некоторое количество хрома в сплаве. Однако добавка хрома увеличивает способность к экструзии и отрицательно влияет на способность к протяжке труб, и поэтому предпочтительный уровень хрома составляет 0,05-0,15 мас.%.

Для того чтобы оптимизировать коррозионную стойкость, содержание циркония предпочтительно составляет 0,02-0,20 мас.%, более предпочтительно оно находится в интервале 0,10-0,18 мас.%. В этом интервале любые изменения количества циркония практически не влияют на способность сплава к экструзии.

Дополнительное улучшение коррозионной стойкости может быть получено при добавлении титана, предпочтительно в количестве 0,10-0,25 мас.%. При таком содержании титана не обнаружено какое-либо значительное влияние на способность сплава к экструзии.

Содержание меди в сплаве необходимо сохранять на возможно низком уровне, предпочтительно ниже 0,01 мас.%, из-за ее сильного отрицательного влияния на коррозионную стойкость, а также из-за отрицательного влияния на способность сплава к экструзии, даже при малых добавках меди.

Для того чтобы продемонстрировать усовершенствования, связанные со сплавом на основе алюминия согласно изобретению по сравнению со сплавами, известными из уровня техники, были исследованы способность к экструзии и протяжке, механические свойства, параметры формуемости и коррозионная стойкость для ряда составов сплавов, приведенных в табл. 1. Эти сплавы были приготовлены традиционным способом, DC литьем экструзионных слитков. Заметим, что состав сплавов указан в массовых процентах, с учетом того, что каждый из этих сплавов может содержать до 0,03 мас.% дополнительных примесей. Составы были выбраны при варьируемых количествах различных основных элементов. Отметим, что сплав 1 в табл. 1 представляет собой состав стандартного сплава AA3103, который используется в качестве эталонного сплава в этом исследовании.

Таблица 1
Химический состав сплавов, мас. %

Сплав	Fe	Si	Mn	Mg	Cr	Zn	Cu	Zr	Ti
1	0,54	0,11	1,02	-	-	-	0,03	-	0,01
2	0,24	0,08	0,67	0,29	-	-	-	-	-
3	0,23	0,09	0,70	0,29	0,10	-	-	-	-
4	0,24	0,08	0,70	0,27	0,22	-	-	-	-
5	0,21	0,08	0,68	0,28	-	0,25	-	-	-
6	0,20	0,08	0,67	0,27	0,07	0,24	-	-	-
7	0,25	0,13	0,67	0,05	0,04	0,16	-	-	0,17
8	0,22	0,10	0,74	0,29	-	0,13	-	-	-
9	0,21	0,10	0,72	0,25	0,10	0,12	-	-	0,19
10	0,22	0,10	0,71	0,27	0,12	0,22	-	-	0,20
11	0,23	0,09	0,70	0,26	0,01	0,11	-	0,08	-
12	0,22	0,10	0,50	0,26	-	0,22	-	-	-
13	0,55	0,10	0,69	0,27	-	0,21	-	-	-
14	0,21	0,05	0,68	0,27	0,06	0,25	-	-	-

Ниже следует подробное описание методик, применяемых при исследовании свойств с последующим обсуждением полученных результатов.

Состав заготовок определяют методом электронной спектроскопии. Для этого анализа используют прибор фирмы Baird Vacuum и стандарты для исследования, полученные от фирмы Pechiney.

Экструзионные заготовки гомогенизируют в соответствии со стандартными методиками, используя скорость нагрева 100°C/ч до температуры выдержки приблизительно 600°C, с последующим охлаждением на воздухе до комнатной температуры.

Экструзию гомогенизированной заготовки осуществляют на полномасштабном промышленном экструзионном прессе с использованием следующих условий:

- температура заготовки - 455-490°C
- рацион экструзии - 63:1
- скорость толкателя - 16,5 мм/с
- головка - с тремя отверстиями
- экструдат - трубка с наружным диаметром 28 мм (охлажденный водой экструдат)

Способность к экструзии связана с давлением в головке и максимальным экструзионным давлением (пиковое давление). Эти параметры регистрируются преобразователями давления, смонтированными на прессе, с которых эти величины непосредственно считываются.

Экструзионную базовую трубку окончательно протягивают через оправку, в сумме 6 раз, до окончательного наружного диаметра 9,5 мм с толщиной стенки 0,4 мм. Коэффициент вытяжки при каждой протяжке составляет приблизительно 36%. После окончательной протяжки трубки подвергают мягкому отжигу в печи периодического действия при температуре 420°C.

Испытание механических свойств подвигнутых обжигу трубок проводят в универсальной установке Schenk Trebel для испытания на растяжение в соответствии со стандартом Euronorm. При испытании E-модуль был фиксирован на уровне 70000 Н/мм² в течение всего

испытания. Скорость испытания была постоянной на уровне 10 Н/мм² в секунду до достижения предела текучести (ПТ), в то время как испытание от ПТ до появления разрыва составило 40% L₀/мин, причем L₀ представляет собой исходную длину пружины.

Измерения коррозионного потенциала осуществляют в соответствии с модифицированной методикой стандартного испытания ASTM G69, с использованием оборудования Gamry PC4/300 с насыщенным каломельным электродом (НКЭ) в качестве эталона. Образцы труб обезмасливают ацетоном до измерений. Не используется какое-либо опиливание или шлифование поверхности образца трубы, и измерения проводят без какого-либо типа перемешивания. Величины коррозионного потенциала записывают непрерывно в течение 60-минутного периода, и приведенные величины представляют собой среднее значение из записанных показаний в течение последних 30 мин испытания.

Для демонстрации усовершенствованной коррозионной стойкости композиции алюминиевого сплава согласно изобретению по сравнению со сплавами уровня техники коррозионную стойкость испытывают, используя так называемое испытание SWAAT (испытание в подкисленной синтетической морской воде). Это испытание осуществляют в соответствии с ASTM G85-85, приложение A3, с чередованием 30-минутных периодов обрызгивания и 90-минутных периодов пропитки при влажности 98%. Применяемым электролитом является искусственная морская вода, подкисленная уксусной кислотой до pH от 2,8 до 3,0, и композиция согласно стандарту ASTM D1141. Температуру в камере поддерживают равной 49°C. Испытание проводят в солевой распылительной камере Эриксона (модель 606/1000).

Для того чтобы исследовать изменения коррозионной характеристики, из камеры на каждые третьи сутки отбирают образцы различных сплавов. Затем эти материалы промывают в воде и в последующем испытывают на предмет течи путем погружения образцов трубки в воду с приложением давления 100 кПа (1 бар). Описанное испытание обычно применяется в автомобильной промышленности, в нем допустимая характеристика трубопровода охладителя оценивается по данным после 20-суточной экспозиции. Данные, полученные в испытании SWAAT, представляют собой "ресурс SWAAT"; один образец трубки, выбранный из общего числа в количестве 10 образцов (каждый длиной 0,5 м), проверяется на предмет образования отверстий.

Было установлено, что в процессе экструзии различных сплавов давление экструзии, полученное для испытываемых сплавов, было одинаковым или максимум на 5-6% выше по сравнению с эталонным сплавом 3103 (соответствует

сплаву 1). Это различие считается небольшим, и следует отметить, что все сплавы были испытаны при одной и той же температуре заготовки и скорости толкателя (в этом испытании не проводилась оптимизация параметров прессования).

Шлифование поверхности после экструзии, особенно внутри трубки, является особенно важным в этой области применения, поскольку трубка будет подвергнута холодной протяжке до меньшего диаметра и меньшей толщины стенки. Поверхностные дефекты могут препятствовать процессу протяжки и приводить к разрушению трубки в ходе протяжки. Для всех сплавов, исследованных в ходе испытания, наблюдается хорошее состояние внутренней поверхности.

Что касается протяжки, то большинство сплавов хорошо протягиваются, т.е. для них отмечена та же самая скорость и производительность, что и для стандартного сплава 1. Заметим, что также был испытан ряд сплавов, отличающихся от приведенных в табл. 1, однако они не могли выдержать требуемого числа протяжек без серьезного разрушения, и поэтому они были исключены из дальнейшего рассмотрения. Основная причина того, что для этих сплавов наблюдаются затруднения при протяжке, связана с особенностями микроструктуры, которая не совместима с большим коэффициентом вытяжки (т.е. большие зерна или частицы фазы). Для анализа включены сплавы, выдерживающие более пяти протяжек.

В табл. 2 обобщены результаты испытания способности к протяжке.

Таблица 2

Сплав	Предполагаемое число протяжек	Число протяжек без серьезного разрушения	Примечание
1	6	6	ВП*
2	6	6	ВП
3	6	6	ВП
4	6	6	ВП
5	6	6	ВП
6	6	6	ВП
7	6	6	ВП
8	6	6	ВП, периодические разрушения в ходе последней протяжки
9	6	5	Значительные усилия для завершения последней протяжки
10	6	6	ВП
11	6	5	Значительные усилия для завершения последней протяжки
12	6	6	ВП, периодические разрушения в ходе последней протяжки
13	6	5	Разрушается в ходе последней протяжки
14	6	5	Значительные усилия для завершения последней протяжки

*ВП - все в порядке

Характеристики сплавов после отжига приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сплав	ПТ ¹ , МПа	ППР ² , МПа	Удлинение А10, %	Величина n ³	Размер зерен ⁴ , мкм	Ресурс SWAAT, 1 из 10	Корр. потенциал, мВ НКЭ
1	48	108	41,2	0,23	141	3	-730
2	51	113	36,1	0,24	82	7	-769
3	52	115	36,1	0,24	56	15	-755
4	53	117	37,1	0,23	66	15	-760
5	46	112	36,0	0,25	88	57	-769
6	51	113	36,6	0,24	79	41	-782
7	42	99	43,0	0,24	92	30	-830
8	49	112	37,8	0,24	83	32	-797
9	57	119	33,9	0,22	48	32	-814
10	51	121	36,9	0,23	59	49	-819
11	51	112	37,1	0,23	48	28	-812
12	63	106	37,2	0,22	59	25	-745
13 ⁵	156	169	2,0	-	-	21	-770
14	49	116	34,6	0,24	46	50	-775

¹ПТ - предел текучести

²ППР - предел прочности при растяжении

³Величина n означает показатель степени при деформационном упрочнении, полученный при обработке фактической зависимости "напряжение-деформация" по закону Людвига в области между текучестью и равномерной деформацией

⁴Размер зерен измеряли в направлении протяжки на продольном сечении трубки

⁵Сплав испытан в условиях отпуска Н14.

Из данных табл. 3 можно видеть, что механические свойства, размер зерен и коррозионная стойкость сильно зависят от вида сплава. Прежде всего, при общем рассмотрении механических свойств испытываемые сплавы имеют несколько лучшие показатели ППР и ПТ по сравнению с эталонным сплавом 1. Измеренная величина n также немного выше, что указывает на лучшую формуемость вследствие улучшенного распределения деформации в ходе формирования. Отметим также улучшение структуры зерен, оцененной по испытанию величины ресурса сплавов, которая положительным образом влияет на формуемость при снижении риска появления "апельсиновой кожуры" после формирования протяжкой.

В единицах коррозионной стойкости (т.е. ресурс SWAAT) все испытываемые сплавы превосходят показатели стандартного сплава 1. Оказалось, что трубки из сплава 1 разрушаются уже спустя 3 суток, в то время как для испытываемых сплавов наблюдаются более длительные величины ресурса. Основным параметром для получения повышенной величины коррозионного ресурса является пониженное содержание железа в сплаве. Добавленные элементы, подобные цирконию, титану и особенно цинку, обеспечивают второй уровень коррозионной защиты, преобразуя оксидный слой и изменяя морфологию коррозионного воздействия. Для сплавов 5, 6, 10 и 14 получено улучшение коррозионной стойкости более чем в 10 раз по сравнению с эталонным сплавом 1, что действительно является значительным достижением. В этой

области техники улучшенная коррозионная стойкость, полученная в случае испытуемых сплавов, приписывается характеру коррозионного воздействия, которое обычно ограничивается ламинарным типом. Это увеличивает время, необходимое для проникновения коррозии на заданную глубину, и тем самым обеспечивается сплав с длительным коррозионным ресурсом.

При рассмотрении потенциалов электрохимической коррозии из табл. 3 можно видеть, что обычно испытуемые сплавы имеют более отрицательный потенциал (более анодные) по сравнению с эталонным сплавом 1. Добавление цинка, циркония и/или титана сильно сдвигает значение потенциала в более отрицательную область. Тот факт, что эти сплавы с длительным коррозионным ресурсом обладают более отрицательным потенциалом, является важной информацией в связи с критериями коррозионной модели, т.е. усиливается значение подбора сочетания соответствующих материалов при применении, где трубка подсоединяется к детали пластинчатого коллектора (например, в охладителе). Для того чтобы эта трубка не была принесена в жертву пластинчатому коллектору, необходимо выбирать более анодные материалы, чем трубки длительной эксплуатации.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сплав на основе алюминия, стойкий к коррозии, содержащий, мас. %: кремний от 0,05 до 0,15, железо 0,06-0,35, марганец 0,01-1,00, магний 0,15-0,30, цинк 0,05-0,70, хром 0-0,25, цирконий 0-0,20, титан 0-0,25, медь 0-0,10, дру-

гие примеси до 0,15, каждая из которых не превышает 0,03 мас.%, остальное - алюминий.

2. Сплав по п.1, который содержит 0,50-0,70 мас.% марганца.

3. Сплав по п.2, который содержит 0,62-0,70 мас.% марганца.

4. Сплав по любому из пп.1-3, который содержит 0,25-0,30 мас.% магния.

5. Сплав по любому из пп.1-4, который содержит 0,10-0,30 мас.% цинка.

6. Сплав по любому из пп.1-4, который содержит 0,20-0,25 мас.% цинка.

7. Сплав по любому из пп.1-6, который содержит 0,05-0,12 мас.% кремния.

8. Сплав по любому из пп.1-6, который содержит 0,06-0,10 мас.% кремния.

9. Сплав по любому из пп.1-8, который содержит 0,06-0,22 мас.% железа.

10. Сплав по любому из пп.1-8, который содержит 0,06-0,18 мас.% железа.

11. Сплав по любому из пп.1-8, который содержит 0,18-0,22 мас.% железа.

12. Сплав по любому из пп.1-11, который содержит 0,05-0,15 мас.% хрома.

13. Сплав по любому из пп.1-12, который содержит 0,02-0,20 мас.% циркония.

14. Сплав по п.13, который содержит 0,10-0,18 мас.% циркония.

15. Сплав по любому из пп.1-14, который содержит 0,10-0,25 мас.% титана.

16. Сплав по любому из предшествующих пунктов, в котором содержание меди составляет приблизительно менее 0,01 мас.%.

