

Mikrostrukturalni aspekti lokalne korozije Al-slitina u lijevanom stanju

U ovom je radu proučavan utjecaj mikrostrukture na mehanička svojstva i lokalnu koroziju dviju komercijalnih aluminijevih slitina u lijevanom stanju. Eksperimenti su provedeni s uzorcima gnejčive Al-Mg slitine povišenog sadržaja magnezija (EN AW-5083) i ljevačke Al-Si slitine eutektičkog sastava (EN AC-44200).

Primjenom potenciodinamičke cikličke polarizacije određen je za svaku slitinu karakteristični piting potencijal E_{bd} , kod kojeg počinje lokalna korozija u otopini 0,01 mol/L NaCl. Nakon toga su uzorci Al-slitina bili izloženi djelovanju istog medija pri anodnom potencijalu višem od E_{bd} , sa ciljem da se optičkim mikroskopom prati nastajanje pitova i njihov rast tijekom određenog vremena.

Vlačnim ispitivanjima ustanovljeno je da Al-Mg slitina ima bolja mehanička svojstva od Al-Si slitine, ali elektrokemijski parametri sugeriraju da je njena otpornost jamičastoj koroziji manja. Na osnovi metalografskih analiza, takvo se ponašanje može pripisati činjenici da mikrostrukturalni konstituenti koji poboljšavaju mehanička svojstva Al-Mg slitine, tvore na njenoj površini lokalne galvanske članke na kojima počinje piting zbog otapanja aluminijeve osnove.

Ključne riječi: Al-slitine, lijevano stanje, kloridni medij, piting

1. UVOD

Aluminij je metal koji ima veliki značaj u suvremenoj tehnici. Učestala uporaba odljevaka od Al-slitina potaknuta je prvenstveno manjom masom, ali dovoljno visokom čvrstoćom u odnosu na iste odljevke od čelika. Slitine aluminija također odlikuje dobra livljivost, zavarljivost, otpornost na koroziju, otpornost prema trošenju i strojna obradivost. Zahvaljujući tim specifičnim svojstvima primjenjuju se sve više u brojnim industrijskim granama kao što je npr. proizvodnja transportnih vozila (automobilска и zrakoplovna industrija, brodogradnja, industrija željezničkih vozila) te u građevinarstvu, strojogradnji, itd.

Primjena Al-slitina u različitim radnim uvjetima i medijima potaknula je brojna istraživanja njihovih korozijskih svojstava. Otpornost prema koroziji povezana je sa stabilnošću oksidnog filma koji se spontano formira na površini pri uobičajenim atmosferskim uvjetima [1-3]. Zbog tog pasivnog sloja, opća korozija nije karakteristična kod slitina aluminija, osim u veoma kiselim i veoma lužnatim uvjetima. Međutim, oksidni film koji je na aluminiju i njegovim slitinama nejednolik je, tanak i nekoherentan [1], podložan je oštećenjima u prisutnosti agresivnih kloridnih Cl-aniona koji se u praksi najčešće pojavljuju. Proboj takvog pasivnog sloja dovodi do formiranja sićušnih ali dubokih oštećenja na površini slitine i poznat je kao jamičasta korozija ili piting [4]. Intenzitet lokalne

korozije ovisi o kemijskom sastavu Al-slitina, o strukturnim svojstvima filma formiranog na površini, a posebice o prisutnosti i raspodjeli mikro- i makrokonstituenata (praznine, usahline, uključci i čestice sekundarnih faza) te o sastavu elektrolita (npr. pH, koncentracija halogenida, temperatura i brzina fluida) [5]. U principu, opća korozija prevladava u kiselim i lužnatim medijima, dok se lokalna korozija na aluminijskim slitinama odvija u prisutnosti elektrolita koji sadrže kloride, a aciditet im varira u području pH 4,5-8,5.

Otpornost pitingu kod Al-slitina ovisi o njihovoј čistoći, tako da aluminij najviše čistoće (serija 1xxx) pokazuje najveću otpornost prema toj vrsti korozije. Od komercijalnih aluminijskih slitina, Al-Mg slitine koje se koriste u ekstrudiranom stanju (serija 5xxx) pokazale su prilično dobru otpornost u slučaju opće i lokalne korozije u morskoj vodi te u vodenim otopinama koje sadrže kloridne ione. Aluminijskia slitina EN AW-AlMg4,5Mn0,7 (oznake EN AW-5083, sukladno normi EN 573-3: 2002) najviše se koristi u morskim uvjetima gdje je potrebna mala gustoća materijala, te zbog povoljnih mehaničkih svojstava i otpornosti na koroziju [1, 2]. Slitine legirane silicijem kao glavnim legirajućim dodatkom (serija 4xxx), najvažnije su od svih ljevačkih Al-slitina zbog svoje tečljivosti praćene relativno velikim volumnim udjelom AlSi eutektika, a odlikuje ih i dobra zavarljivost. Odljevci izrađeni od Al-slitine AC-AlSi12 (oznake EN AC-44200 sukladno normi EN 1706: 2010) primjenjuju se zbog velike otpornosti na koroziju i trošenje [6].

Adresa autora: Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Aleja narodnih heroja 3, 44 103 Sisak, Hrvatska

Primljeno za publikovanje: 29. 10. 2012.

Prihvaćeno za publikovanje: 15. 01. 2013.

Zbog učestale prisutnosti Cl^- iona u različitim radnim medijima (morska voda, različita tla, vodene otopine soli za posipanje cesta, itd.) i njihove uloge u pojavi pitinga, u ovom je radu proučavan utjecaj mikrostrukture dviju lijevanih komercijalnih Al slitina različitog kemijskog sastava na otpornost lokalnoj koroziji u neutralnoj kloridnoj otopini.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1 Materijali

Korozijska i metalografska ispitivanja provedena su na uzorcima aluminijskih slitina EN AW-5083 i EN AC-44200. U tekstu će se te slitine označavati kao Al-Mg, odnosno Al-Si.

a) Al-Mg slitina

Za mehanička ispitivanja su epruvete izrađene iz rubnog dijela lijevanog bloka (dimenzija 1680x520x4809 mm) proizvedenog polukontinuiranim vertikalnim postupkom izravnog hlađenja („Direct-Chill“) u ljevaonici Tvornici lakovanih metala d.d. Šibenik. Taljevina je prije lijevanja rafinirana smjesom argona i klora u ALPUR-u. Usitnjavanje zrna provedeno je dodatkom predlegure Al-Ti5-B1 [7]. Elektrode za elektrokemijska mjerena izrađene su iz glave epruveta korištenih u vlačnim ispitivanjima.

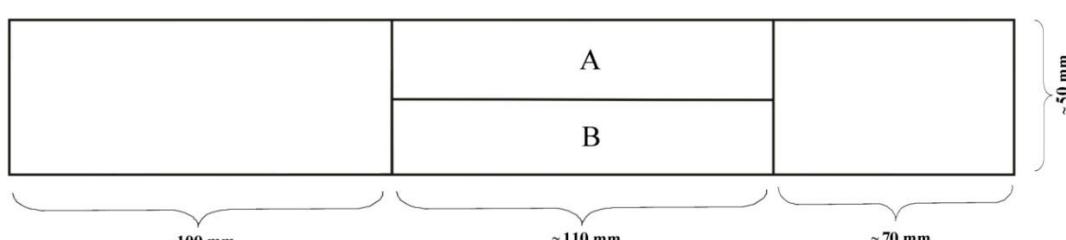
b) Al-Si slitina

Uzorci za korozijska i metalografska ispitivanja izrađeni su iz probnih kupona (štapova) komercijalnih Al-Si slitina eutektičkog sastava. Kuponi su lijevani u pijesak i tokareni u tvornici olovnih i aluminijevih proizvoda „TOP KERESTINEC“ d.d. Zagreb. Kao uložak koristili su se kontinuirano lijevani blokovi predlegure AlSi12. U svrhu rafinacije dodavan je u taljevinu „Rafilit S“ (2 - 3 % mase uloška), a otopljinjavanje je obavljeno „Degazolitom 61“ u obliku briketa (0,1 % mase uloška). Cijepljenje taljevine obavljeno je predlegurom Al-Ti5-B1 u obliku šipki (mase oko 100 g), u količini od 0,2 mas. % predlegure po masi uloška.

2.2 Ispitivanje mehaničkih svojstava

a) Al-Mg slitina

Za vlačna ispitivanja odrezana su dva paralelna uzorka A i B (određivanje vlačne čvrstoće R_m , granice razvlačenja $R_{p0,2}$ i izduženja A_{50}) prema shemi prikazanoj na slici 1. Iz paralelnih uzoraka A i B izrađena je po jedna epruveta za vlačna ispitivanja, prema normi EN 10002-1. Ispitivanja su provedena na dvije strojno obrađene epruvete (A i B), te je kao rezultat uzimana srednja vrijednost.



Slika 1 - Prikaz uzimanja uzoraka za vlačna ispitivanja sa odsječka lijevanog bloka Al-Mg slitine
A - mjesto uzimanja uzorka A za vlačna ispitivanja, B - mjesto uzimanja uzorka B za vlačna ispitivanja

Vlačna ispitivanja su provedena na kidalici marke Roell-Korthaus AMSLER, tipa 10THZ722, maksimalne sile razvlačenja do 100 kN (Tvornica lakovanih metala d.d. - Šibenik).

b) Al-Si slitina

Uzorci za ispitivanje vlačnih svojstava dobiveni su lijevanjem referentnih uzoraka u obliku štapova u kalupe od svježe kalupne mješavine prema normi HRN C.A4.124. Probni štapovi promjera 45 mm naknadno su strojno obrađeni da bi se dobile standardne probe za vlačna ispitivanja.

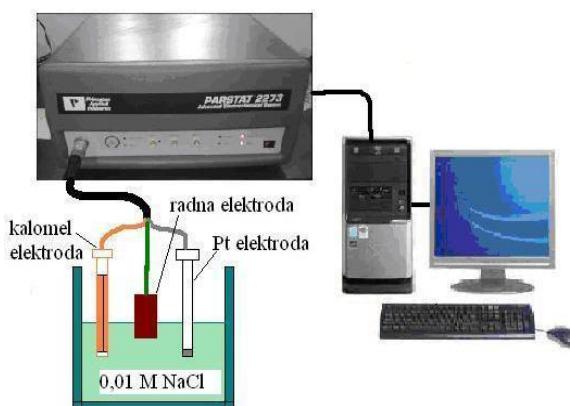
Vlačna svojstva određena su na kidalici INSTRON 1196 (250 kN) Ispitivanje je provedeno u mjernom području 40-320/4/0,01 mm uz preopterećenje 0-20 kN. Ispitivanja su provedena na dvije

strojno obrađene epruvete (A i B), te je kao rezultat uzimana srednja vrijednost.

2.3 Elektrokemijska ispitivanja

Otpornost lokalnoj koroziji procijenjena je na osnovi elektrokemijskih značajki slitine Al-Mg i Al-Si. Za elektrokemijska ispitivanja, uzorak Al-Mg bio je u obliku valjčića promjera 1,9 cm, dok je Al-Si uzorak bio promjera 0,8 cm. Elektrodni kontakt je ostvaren pomoću izolirane bakrene žice. Slobodna površina Al-Mg elektrode koja je bila u kontaktu s elektrolitom iznosila je $2,83 \text{ cm}^2$, a Al-Si elektrode $0,5 \text{ cm}^2$. Prije mjeranja su površine radnih elektroda mehanički i kemijski obrađene. Brušene su pod mlažom vode na uređaju za automatsku pripremu uzoraka (Vector LC, Buehler) brusnim papirom gradacije 400, 600 i 800. Na svakoj gradaciji brusnog papira uzorak

je brušen 10 minuta kod sile opterećenja od 10 N i brzine okretanja rotacijskog diska 150 o/min. Nakon brušenja uzorci su polirani na platnu za poliranje Microcloth vodenom otopinom glinice granulacije 0,3 µm. Brušenje i poliranje je provedeno na istom uređaju, pri istim uvjetima. Nakon poliranja, površina uzorka se temeljito ispirje vodom, potom alkoholom i suši. Da bi se odstranio površinski oksidni sloj i eventualno unesene nečistoće, elektrode su uronjene 1 minutu u alkalnu otopinu (0,1 M NaOH, T = 313 K), isprane destiliranim vodom, te odmah postavljene u standardnu troelektrodnu elektrokemijsku čeliju ispunjenu osnovnim elektrolitom, u kojoj su ispitivani uzorci bili radna elektroda, dok je protuelektroda bila platinska mrežica, a zasićena kalomelova elektroda (SCE) je korištena kao referentna elektroda.



Slika 2 - Shema uređaja za potenciodynamičku polarizaciju i određivanje potencijala proboga E_{bd}

Tablica 1 - Kemijski sastav Al-Mg slitine (EN AW-5083) u lijevanom stanju

Kemijski sastav [%] - ostatak Al									
Mg	Mn	Si	Fe	Cr	Cu	Zn	Ti	Be	Na
4,56	0,43	0,14	0,38	0,11	0,01	0,006	0,021	0,0057	0,0012

Tablica 2 - Kemijski sastav Al-Si slitine (EN AC-44200) u lijevanom stanju

Kemijski sastav [%] - ostatak Al										
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Pb	Ti	B	Na	Sr
12,79	0,212	0,009	0,136	0,0037	0,0026	0,0041	0,020	0,0021	0,0002	0,0011

Sastav taljevine Al-Si slitine nakon metalurške obradbe i cijepljenja, također je određen optičkim emisijskim spektrometrom i prikazan u tablici 2.

Kako se vidi iz tablice 1, Al-Mg slitinu odlikuju povišeni udjeli Mg i Mn. Prema kemijskom sastavu, ona se može svrstati u skupinu toplinski neočvrstivih slitina serije 5xxx, kod kojih se željena mehanička svojstva postižu stupnjem deformacije primijenjenim u zadnjoj fazi hladnog oblikovanja deformiranjem [7].

S ciljem da se odrede pokazatelji lokalne korozije provedena su potenciodynamička mjerena metodom anodne cikličke polarizacije pomoću potencijostata PARSTAT 2273. Eksperimenti su izvedeni u području potencijala od -1,3 do -0,3 V vs SCE počevši odmah nakon uranjanja elektrode, uz brzinu promjene potencijala od 5 mV s^{-1} . Sva su ispitivanja provedena u 0,01 M NaCl pri sobnoj temperaturi ($T=293\pm2 \text{ K}$) u mirujućem elektrolitu, slika 2.

2.4 Metalografska ispitivanja

Analiza mikrostrukture Al-Mg i Al-Si slitina provedena je optičkim mikroskopom Olympus GX51 s digitalnom kamerom Olympus DP70, pri različitim povećanjima. Radi bolje razlučivosti Al-osnove i ostalih mikrokonstituenata, polirani uzorak Al-Mg slitine nagrizan je 5 s u otopini 0,5 % HF, dok je Al-Si uzorak obrađen smjesom HNO_3 (12,5 mL), HF (2,5 mL) i H_2O (85 mL).

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1 Kemijski sastav i mehanička svojstva

Kemijski sastav taljevine Al-Mg slitine (ispitivana šarža 3116, tablica 1) određen je optičkim emisijskim spektrometrom firme ARL, a uzorak za kemijsku analizu uziman je tijekom lijevanja kod dužine blokova od $\sim 0,5 \text{ m}$.

Al-Si slitina s udjelom od 12,79 % Si prema sastavu navedenom u tablici 2, pripada seriji eutektičkih Al-Si slitina označe 4xxx, koje se koriste u lijevanom stanju [8].

Navedeni kemijski sastavi i termodinamika skrćivanja značajno utječu na mikrostrukturu ispitanih slitina, a time i na njihova mehanička svojstva koja su određena vlačnim ispitivanjima za uzorke u lijevanom stanju i navedena u tablici 3.

Iz tablice 3 je očito da se slitine značajno razlikuju prema pokazateljima mehaničkih svojstava: Al-

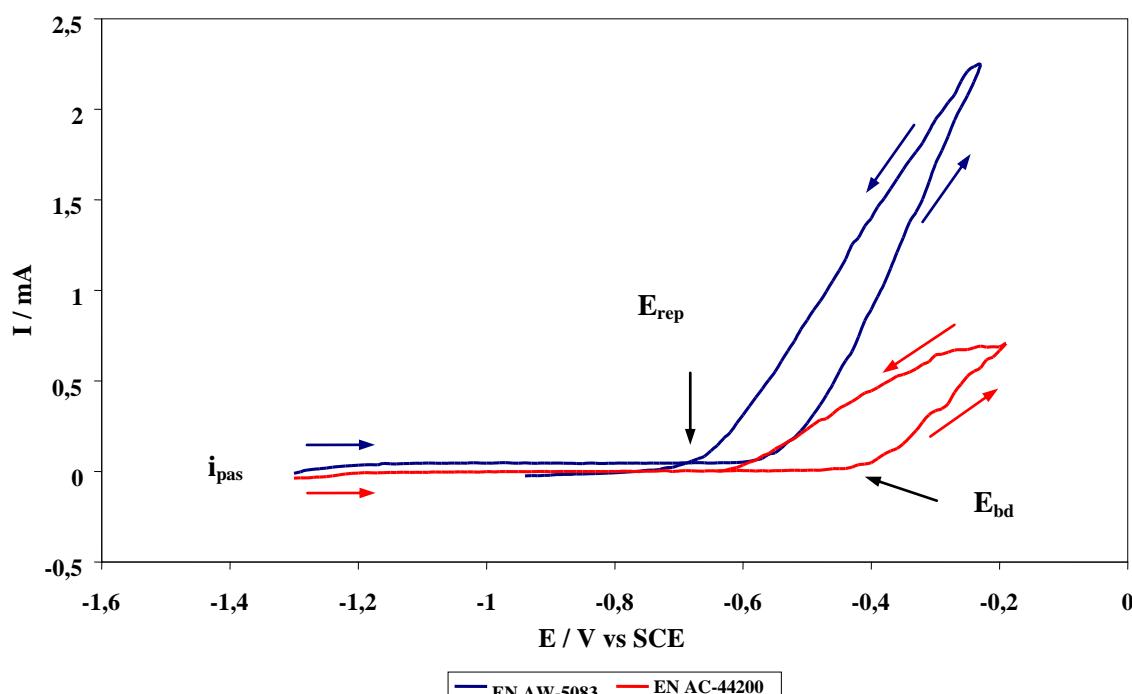
Mg slitina u lijevanom stanju ima dvostruko veće iznose za vlačnu čvrstoću, granicu razvlačenja i sposobnost izduženja od Al-Si slitine. To se pripisuje kemijskom sastavu koji je kod Al-Mg slitine serije

Tablica 3 - Rezultati mjerenja vlačne čvrstoće R_m , granice razvlačenja $R_{p0.2}$ i izduženja A_{50} ispitanih slitina Al-Mg i Al-Si

Slitina	Oznaka uzorka	R_m [MPa]	\bar{R}_m [MPa]	$R_{p0.2}$ [MPa]	$\bar{R}_{p0.2}$ [MPa]	A_{50} [%]	\bar{A}_{50} [%]
Al-Mg	31PA	uzorak A: 253,0	253,0	uzorak A: 164,0	175,0	uzorak A: 18,0	19,5
		uzorak B: 253,0		uzorak B: 186,0		uzorak B: 21,0	
Al-Si	3B	uzorak A: 126,0	126,5	uzorak A: 68,0	72,0	uzorak A: 4,0	4,0
		uzorak B: 127,0		uzorak B: 76,0		uzorak B: 4,0	

3.2. Elektrokemijski parametri

Na slici 3 prikazane su cikličke polarizacijske krivulje za obje ispitane slitine.



Slika 3 - Ciklički voltamogrami za slitine Al-Mg i Al-Si u 0,01 M NaC

Njihov karakterističan oblik počinje sa strujama iznosa od svega nekoliko μ A i ukazuje na sklonost spontanom pasiviranju u vodenoj otopini 0,01 mol/L NaCl, o čemu svjedoče nepromijenjeni iznosi anodnih struja u širokom području potencijala. Takvo se ponašanje može pripisati spontanom nastajanju zaštitnog filma Al_2O_3 koji djeluje kao barijera i štiti od opće korozije. Međutim, prisustvo Cl^- iona dovodi do slabljenja zaštitnih svojstava tog sloja, što je posebno izraženo kad se slitina podvrgne anodnoj polarizaciji.

Na slici 3 se zapaža da polarizacijom slitina u anodnom smjeru dolazi do probroja oksidnog sloja, tj. struja naglo poraste kad potencijal dosegne vrijednost E_{bd} , nakon čega počinje intenzivna lokalna korozija.

Al-Mg slitina prilikom anodne polarizacije ima pasivni sloj u području potencijala od -1,3 V do -0,51 V vs SCE, a struja pasivacije iznosi $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$. Pasivni sloj kod Al-Si slitine stabilan je u području potencijala od -1,3 V do -0,4 V, dok je struja pasivacije niža za tri reda veličine i iznosi $8,4 \cdot 10^{-5} \text{ mA}$.

cm^{-2} . Pomak potencijala probaja E_{bd} kod Al-Si slitine ka pozitivnijim vrijednostima upućuje na veću stabilnost ovog pasivnog sloja u odnosu na pasivni sloj Al-Mg slitine.

Sposobnost repasivacije slitina manifestira se postepenim smanjenjem struje polarizacije na povratnoj krivulji, što je uočljivo kao histereza ($E_{his} = E_{bd} - E_{rep}$) koja se zatvara pri potencijalu repasivacije, E_{rep} .

Što je histerezna petlja uža, to je metal skloniji repasivaciji pri uvjetima mjerena. Uža histerezna petlja Al-Mg slitine (176 mV), u odnosu na onu kod Al-Si (230 mV) ukazuje da ta slitina ima veću sposobnost repasivacije.

Vrijednosti elektrokemijskih parametara (E_{kor} , E_{bd} i E_{rep}) određene iz cikličkih voltamograma navedene su u tablici 4.

Tablica 4 - Parametri lokalne korozije za ispitane slitine Al-Mg i Al-Si

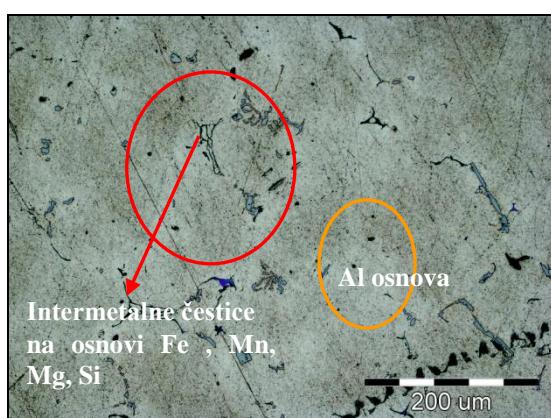
Slitina	E_{kor} [mV]	i_{pas} [mA cm^{-2}]	E_{bd} [mV]	E_{rep} [mV]	E_{his} [mV]
Al-Mg	-901	$1,6 \cdot 10^{-2}$	-510	-686	176
Al-Si	-667	$8,4 \cdot 10^{-5}$	-400	-630	230

Rezultati u tablici 4 pokazuju da Al-Si slitina ima veću otpornost lokalnoj koroziji, što se može zaključiti iz eksperimentalno određenih podataka: ima viši korozijski potencijal E_{kor} , višestruko niži iznos za i_{pas} , E_{rep} je također pozitivniji, a potencijal probaja pasivnog sloja E_{bd} je oko 100 mV pozitivniji od E_{bd} za Al-

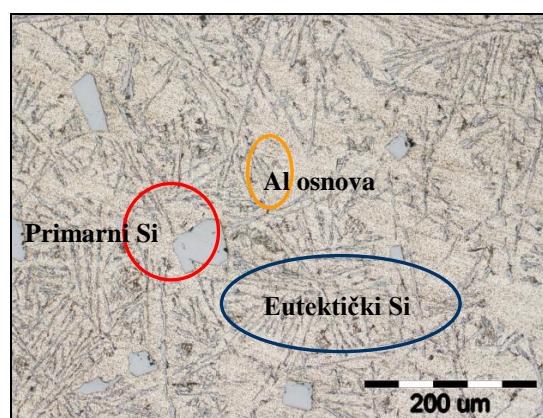
3.3. Metalografska analiza

Mikrostrukturalne značajke ispitanih slitina prije kontakta s otopinom NaCl prikazane su na slici 4.

Mg slitinu (-400 mV, odnosno -510 mV). Takva sklonost lokalnoj koroziji može se povezati sa svojstvima površinskog Al_2O_3 sloja koji ne ovisi samo o kemijskom sastavu slitine već i o njenoj mikrostrukturni, kako su to pokazala metalografska ispitivanja.



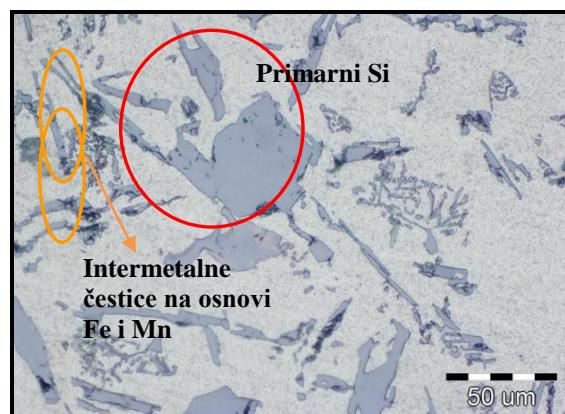
a) Al-Mg, povećanje mikroskopa: 200x



b) Al-Si, povećanje mikroskopa: 200x



c) Al-Mg, povećanje mikroskopa: 500x

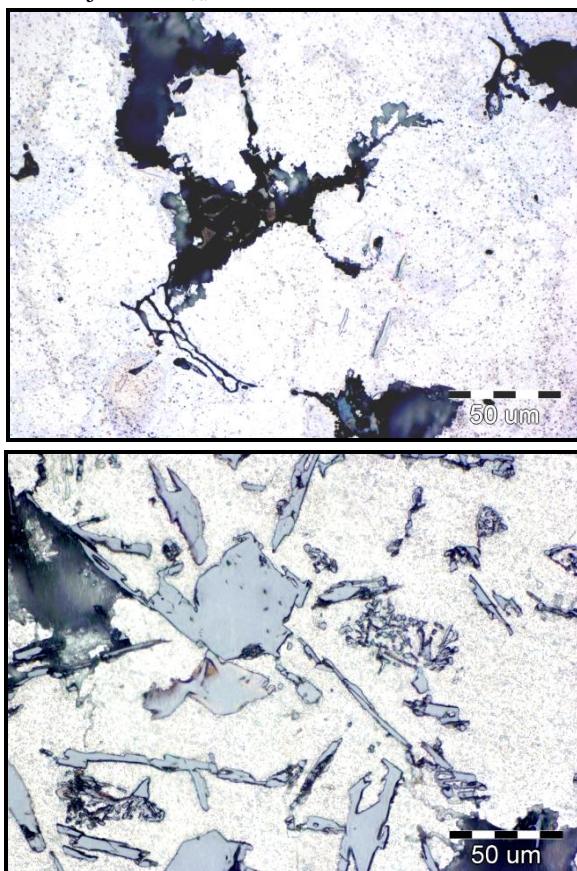


d) Al-Si, povećanje mikroskopa: 500x

Slika 4 - Metalografski snimci Al-slitina prije kontakta s 0,01 M otopinom NaCl

Sa slike 4 vidljivo je da postoji značajna razlika u mikrostrukturi koju slitine imaju u lijevanom stanju, što se i očekuje s obzirom na udjele legirajućih elemenata. U mikrostrukturi Al-Mg slitine prevladava Al-osnova u kojoj se ističu nepravilno raspoređene čestice različitih sekundarnih intermetalnih faza. Nasuprot tome, Al-Si slitina karakterizira prisutnost brojnih i oblikom različitih čestica silicija u Al-osnovi, što je tipično za takvu nemodificiranu slitinu eutektičkog sastava. Krupne pločaste čestice su kristali primarno izlučenog Si, dok su gusto raspodijeljene igličaste forme karakteristične za eutektički silicij.

Izlaganje takvih uzoraka heterogene površine agresivnom kloridnom mediju dovodi do promjene površinskih svojstava prisutnih faza, ovisno o potencijalu i vremenu kontakta s agresivnim medijem. Rezultati na slici 5 pokazuju učinak anodne polarizacije na pojavu pitinga u području potencijala 50 mV pozitivnijem od E_{bd} .



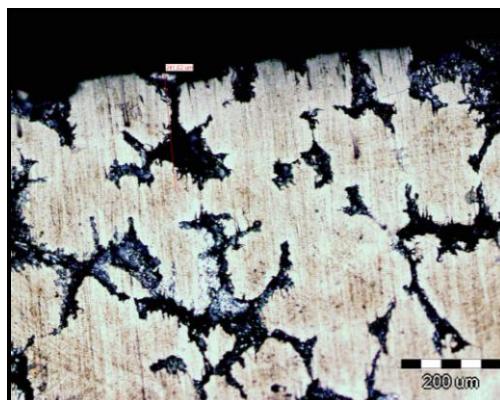
Slika 5 - Metalografski snimci površine Al-slitina nakon kontakta s 0,01 M otopinom NaCl pri potencijalu 50 mV pozitivnijem od E_{bd}

Na slici se za obje slitine jasno uočavaju lokalna korozionska oštećenja, tj. pitovi koji imaju tendenciju površinskog proširivanja i međusobnog povezivanja. Detaljnija metalografska analiza pokazala je da se takvo ponašanje može povezati s njihovim mikro-

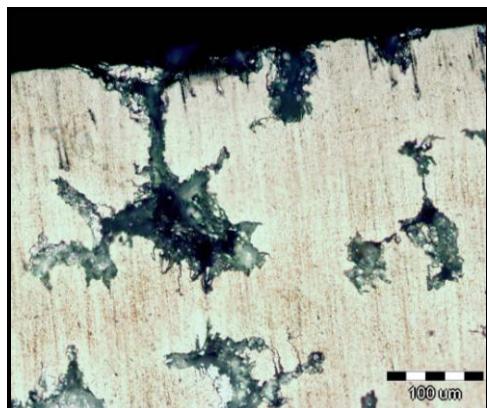
strukturnim značajkama, jer obje slitine sadrže konstituente različitog kemijskog sastava i redoks potencijala. Tako je s pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa opremljenog energetsko-disperzijskim spektrometrom (EDS) ustanovljeno da Al-Mg slitina [7] u mikrostrukturi ima dva tipa precipitata (intermetalnih spojeva) koji se tijekom skrućivanja izlučuju kao sekundarne faze. Prvu grupu mikrokonstituenata čine željezom i manganom obogaćene faze koje su svijetle boje (slika 4a i 4c), u literaturi poznate kao $\text{Al}_6(\text{Fe}, \text{Mn})$ čestice [3, 9, 10]. Pored njih, identificirani su i precipitati na osnovi silicija i magnezija. To su također intermetalni spojevi koji precipitiraju kao Mg_2Si faza [11 - 14]. Na slikama 4c i 5a oni se uočavaju kao čestice tamnijih boja.

Isto tako, eutektička Al-Si slitina sadrži različite intermetalne spojeve, no oni se na metalografskim snimkama teže zapažaju zbog gusto raspoređenih poliedarskih kristala nadeutektičkog primarnog silicija i igličastih kristala eutektičkog silicija (slika 4b i 5b). Čestice intermetalnih faza u Al-Si slitini nisu poželjne, ali nastaju kao rezultat interakcije aluminija s pratećim elementima (Fe, Mn, Mg) iz recikliranih sirovina. Poznato je [15 - 17] da postoje tri vrste takvih intermetalnih faza. Prvenstveno to mogu biti čestice α -AlFe X Si ($X=\text{Mn, Mg}$) koje imaju oblik „kineskog pisma“, ali isto tako je identificirana β -AlFeSi faza u obliku pločica ili iglica. Navedeni mikrokonstituenti uzrokuju pogoršanje mehaničkih svojstava, a posebno igličasti oblik β -faze [18, 19] koji se smatra štetnijim od dendritnog oblika α -faze [15, 16]. Pored navedenih intermetalnih spojeva koji sadrže željezo, navode se u literaturi također Mg_2Si čestice izlučene ili na postojećem eutektičkom siliciju, ili kao posebna sekundarna eutektička faza [17].

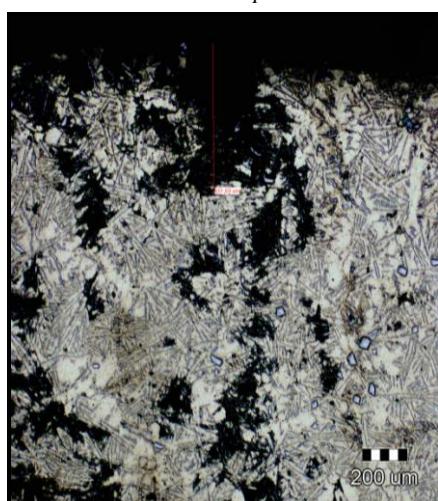
Utjecaj navedenih mikrostrukturalnih konstituenata na dubinu lokalnih korozionskih oštećenja kod ispitanih slitina moguće je detaljnije pratiti na presjecima korodiranih uzoraka, slika 6.



a) Presjek Al-Mg uzorka nakon izlaganja elektrolitu pri potencijalu višem od E_{bd} , povećanje mikroskopa 50x; dubina pita 241 μm



b) Presjek Al-Mg uzorka - detalj iz (a), povećanje mikroskopa 200x



c) Presjek Al-Si uzorka nakon izlaganja elektrolitom pri potencijalu višem od E_{bd} , povećanje mikroskopa: 50x; dubina pita 652 μm



d) Presjek Al-Si uzorka: detalj iz (c), povećanje mikroskopa: 200x

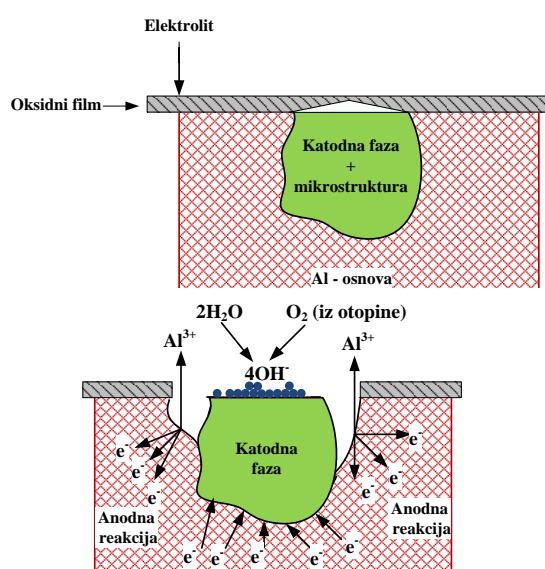
Slika 6 - Presjeci korodiranih uzoraka

Presjeci na slici 6 potvrđuju zapažanja površinskih pojava na slici 5: nakon izlaganja slitina kloridnoj otopini pri određenom anodnom potencijalu

prestaje zaštitno djelovanje pasivnog sloja i počinje lokalna korozija. Pitovi nastali zbog otapanja aluminija u blizini intermetalnih čestica produbljuju se u unutrašnjost metalra, ali se također šire po površini i međusobno povezuju. Razlog tome je heterogena mikrostruktura koja omogućava direktni kontakt Al (metalna osnova) s česticama intermetalnih faza, pa u kloridnom elektrolitu takvi galvanski članci postaju izuzetno aktivni. Pored toga, do otapanja aluminija u blizini intermetalnih čestica dolazi također zbog „lošijeg“ oksidnog sloja u toj zoni [9].

Iz predočenih rezultata istraživanja očito je da kemijski sastav precipitata ima odlučujuću ulogu u otpornosti lijevanih slitina prema lokalnoj koroziji jamičastog tipa. Naime, u literaturi se navodi da je faza $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$ plemenitija u odnosu na aluminij, dok faza Mg_2Si u usporedbi s Al osnovom ima niži redoks potencijal [14]. Kako su osnovni tipovi mikrokonstituenata u ispitanim slitinama faze na bazi Fe, odnosno Mg, one doprinose heterogenosti površine i nastajanju mikrogalvanskih članaka kad je slitina u kontaktu s elektrolitom.

Kako se može zapaziti sa slika 5 i 6, nakon određenog vremena kontakta korozionski proces bio je jasno vidljiv u blizini svih čestica koje sadrže željezo, a optičkim mikroskopom registrirano je nastajanje površinskih pitova. Usporedba sa slikom 4 omogućava da se uoči kako je lokalna korozija imala učinka na otapanje metalne Al-osnove u blizini katodnih $\text{Al}_6(\text{Fe},\text{Mn})$ čestica. Nasuprot tome, Al-osnova ostala je netaknuta u blizini intermetalnih faza koje sadrže silicij, pa precipitati Mg_2Si (slika 5a) i čestice Si (slika 5b i slika 6d) ostaju i dalje vidljivi na površini. Taj se slijed događaja može prikazati shemom procesa, slika 7.

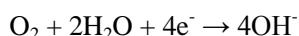


Slika 7 - Shematski prikaz lokalne korozije na površini nekoherenbnog pasivnog sloja u blizini katodnih mikrokonstituenata u Al-slitinama, te produbljivanje pitova zbog otapanja Al-osnove

Na osnovi slike 7 te rezultata provedenih eksperimenta moguće je zaključiti da obje ispitane slitine korodiraju prema mehanizmu lokalne korozije do koje dolazi zbog galvanskog spoja neplemenitije Al-osnove i navedenih sekundarnih faza. Pri tome treba imati na umu da Mg_2Si čestice imaju anodni potencijal u odnosu na aluminij, dok se faze na osnovi željeza i mangana ponašaju kao katode [14]. Na tim se mjestima odvija anodni proces otapanja aluminjske osnove prema jednadžbi:



Istovremeno se na katodnim dijelovima površine s intermetalnim česticama koje su katodnog karaktera u odnosu na metalnu osnovu, odvija redukcija kisika iz vodene otopine elektrolita prema jednadžbi:



Sumarno se može reći da su anodne i katodne reakcije za obje ispitane slitine u lijevanom stanju jednake, no razlika u mikrostrukturi između Al-Mg i Al-Si dovodi do potpuno drugačijih svojstava, kako u otpornosti prema lokalnoj koroziji, tako i u mehaničkim svojstvima. U tome odlučujuću ulogu imaju mikrostrukturni konstituenti. Njihove fizičke značajke (brojnost, oblik, veličina i raspodjela) utječu na mehanička svojstva, dok njihov kemijski sastav određuje hoće li se te faze u kontaktu s Al-osnovom ponašati kao lokalne katode ili anode te time diktirati otpornost pitingu i sklonost repasivaciji.

4. ZAKLJUČAK

Istraživanje utjecaja mikrostrukture dviju komercijalnih Al-slitina različitog kemijskog sastava (Al-Mg slitine povišenog sadržaja magnezija i Al-Si slitine eutektičkog sastava) na njihova mehanička svojstva u lijevanom stanju i sklonost lokalnoj koroziji moguće je zaključiti sljedeće:

1. Rezultati elektrokemijskih mjerjenja pokazali su da obje ispitivane slitine imaju sklonost pasivaciji u korištenom kloridnom mediju (0,01M NaCl) pri sobnoj temperaturi.

2. Vlačnim ispitivanjima ustanovljeno je da Al-Mg slitina ima bolja mehanička svojstva od Al-Si slitine, ali elektrokemijski parametri (niže vrijednosti za E_{kor} i E_{bd}) sugeriraju da je njena otpornost lokalnoj koroziji manja.

3. Na osnovi metalografskih analiza, takvo se poнаšanje može pripisati činjenici da različiti mikrostrukturni konstituenti koji povoljno utječu na mehanička svojstva Al-Mg slitine, tvore na njenoj površini galvanske članke na kojima počinje piting zbog otapanja Al-osnove.

4. Veća otpornost lokalnoj koroziji koju je pokazala Al-Si slitina može se pripisati većoj brojnosti

čestica primarnog i eutektičkog Si na njenoj površini, koje pridonose stabilnosti barijernog oksidnog sloja.

Zahvalnost

Ovaj rad izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524 »Okolišem potpomognuta degradacija metala i adsorpcija na otpadnim C-materijalima», financiran je sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

5. LITERATURA

- [1] J. Davis, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM International, NY, 1999, 25-49.
- [2] J. Hatch, Aluminum Properties and Physical Metallurgy (1st ed.), ASM, Metals Park, 1984, 58-319.
- [3] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting Corrosion of Aluminum, Corros Sci 41(1999) 1743-1767.
- [4] O. A. Hazzazi, Comparison Between the Pitting Corrosion of Pure Al and Al-Si Alloys in Deaerated Neutral Sodium Perchlorate Solutions and the Effect of Some Inorganic Inhibitors, The Arabian Journal for Science and Engineering 33(2008) 185-198.
- [5] H. Ezuber, A. El-Houd, F. El-Shawesh, A Study on the Corrosion Behavior of Aluminum Alloys in Seawater, Materials and Design 29(2008) 801-805.
- [6] C. L. Xu, Y. F. Yang, H. Y. Wang, Q. C. Jiang, Effects of Modification and Heat-Treatment on the Abrasive Wear Behavior of Hypereutectic Al-Si Alloys, J. Mater. Sci. 42(2007) 6331-6338.
- [7] N. Dolić, J. Malina, A. Begić Hadžipašić, Pit Nucleation on As-Cast Aluminium Alloy AW-5083 in 0.01 M NaCl, Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 47 (2011) 1, 79-87.
- [8] W. R. Osório , N. Cheung, L. C. Peixoto, A. Garcia, Corrosion Resistance and Mechanical Properties of an Al 9wt%Si Alloy Treated by Laser Surface Remelting, Int. J. Electrochem. Sci. 4 (2009) 820 - 831.
- [9] M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, J. Pérez, M. A. Rodriguez, The Influence of the Surface Distribution of $Al_6(MnFe)$ Intermetallic on the Electrochemical Response of AA5083 Aluminium Alloy in NaCl Solutions, Mater. Sci. Forum 289-292 (1998) 567-574.
- [10] E. V. Koroleva, G. E. Thompson, G. Hollrigl, M. Bloeck, Surface Morphological Changes of Aluminium Alloys in Alkaline Solutions Effect of Second Phase Material, Corrosion Science 41(1999) 1475-1495.
- [11] M. Czechowski, Low-Cycle Fatigue of Friction Stir Welded Al-Mg Alloys, J. Mater.

- [12] N. Dolić, Homogenost blokova Al-slitine 5083 proizvedenih vertikalnim DC postupkom, Magistarški rad, Metalurški fakultet, Sisak, 2006.
- [13] G. Lucadamo, N.Y.C. Yang, C. San Marchi and E.J. Lavernia, Microstructure Characterization in Cryomilled Al 5083, Mater. Sci. Eng. A **430**(2006), 230.
- [14] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka and M.G.S. Ferreira, Role of Intermetallic Phases in Localized Corrosion of AA5083, Electrochimica Acta **52**(2007), 7651–7659.
- [15] M.V. Kral, H.R. McIntyre, M.J. Smillie, Identification of Intermetallic Phases in a Eutectic Al–Si Casting Alloy Using Electron Backscatter Diffraction Pattern Analysis, Scripta Materialia **51**(2004) 215–219.
- [16] M.V. Kral, A Crystallographic Identification of Intermetallic Phases in Al–Si Alloys, Materials Letters **59**(2005) 2271–2276.
- [17] C.J. Simensen, Ø. Nielsen, F. Hillion, J. Voje, NanoSIMS Analysis of Trace Element Segregation during the Al–Si Eutectic Reaction, Metallurgical and Materials Transactions A **38**(2007) 1448–1451.
- [18] J.Z. Yi, Y.X. Gao, P.D. Lee, T.C. Lindley, Effect of Fe-content on fatigue crack initiation and propagation in a cast aluminum–silicon alloy (A356–T6), Materials Science and Engineering A **386** (2004) 396–407.
- [19] F. Unkić, P. Matković, T. Matković, Utjecaj Fe i Mn na mikrostrukturu i mehanička svojstva modificirane eutektičke Al–Si legure, Strojarstvo **40** (1998) 107–112.

ABSTRACT

MICROSTRUCTURAL ASPECTS OF PITTING IN COMMERCIAL Al- ALLOYS IN AS-CAST CONDITION

In this work mechanical properties and local corrosion of two commercial aluminium alloys were studied in as-cast condition. Experiments were performed on the wrought Al-Mg alloy with high Mg content (EN AW-5083) and eutectic Al-Si alloy (EN AC-44200).

Using potentiodynamic cyclic polarization, characteristic pitting potentials E_{bd} of alloys were determined at which local corrosion in 0.01 M NaCl solution starts. Afterwards, specimens of Al-alloys were polarized at an anodic potential 50 mV higher than E_{bd} in order to follow formation of pits and their evolution during the time.

Mechanical testing has shown that Al-Mg alloy is characterized by higher mechanical properties than Al-Si alloy, while electrochemical parameters suggest the lower resistance to local corrosion. On the basis of metallographic analyses, such behavior can be ascribed to the fact that micro-constituents contributing to better mechanical performances of Al-Mg alloy, form local galvanic couples on its surface, where pitting starts by dissolution of aluminium matrix.

Key words: Al alloys, as-cast condition, chloride medium, pitting

Scientific paper

Received for Publication: 29. 10. 2012.

Accepted for Publication: 15. 01. 2013.