

J. PJEŠČIĆ¹, D. RADONJIĆ¹,
D. VUKSANOVIĆ¹, B. JORDOVIĆ²,
LJ. SAMARDŽIĆ¹

Originalni naučni rad
UDC:620.193:669.55'718.57

Ispitivanje korozionih karakteristika legura na bazi Al-Zn namijenjenih za protektorsku zaštitu

Predmet izučavanja u ovom radu bilo je praćenje ponašanja livenih legura aluminijuma sistema Al-Zn-Sn legiranih bizmutom i galijumom, na osnovu kojeg bi se mogle sagledati mogućnosti njihove dalje primjene kao materijala za protektorsku zaštitu.

U radu su vršena ispitivanja hemijskog sastava, mehaničkih osobina, strukturna i koroziona ispitivanja. Posebna pažnja posvećena je strukturnim ispitivanjima u cilju identifikacije prisutnih faza prije i poslije korozionih ispitivanja, radi utvrđivanja onih faza koje se ponašaju aktivno (troše se) prilikom ispitivanjima u rastvorima hlorida.

Ključne reči: legura Al-Zn, protektori, koroziona ispitivanja, faze

UVOD

Problemi oštećenja različitih konstrukcija, kao što su razne mašine i uređaji, rezervoari, cjevovodi, brodovi, naftovodi, dokovi, usled korozije se u posljednje vrijeme efikasno rješavaju postupcima elektrohemijske (aktivne) zaštite. Jedan od takvih postupaka je protektorska zaštita koja se primjenjuje u industriji, infrastrukturnim objektima, skladištima, brodogradilištima, izmjenjivačima toplote, mašinama koje rade u agresivnim sredinama, pogotovo ako sadrže hloride. Postupak protektorske zaštite se zasniva na primjeni legura elektronegativnijih metala kao protektora (galvanskih anoda ili žrtvujućih anoda).

Ispitivanja data u ovom radu pokazala su, da je veoma važno poznavati način dobijanja legure aluminijuma, odnosno njenu genetiku, kao i njen dalji tretman (termički, mehanički).

Na dobijanje protektorskih legura utiče niz faktora, počev od izbora hemijskog sastava, načina topljenja, načina legiranja i livenja koji omogućavaju dobijanje kvalitetne legure.

EKSPERIMENTALNI DIO

Rezultati ispitivanja hemijskog sastava dobijeni su na X-RAY kvantometru metodom bez razaranja.

Tehnološki postupak izrade protektorskih legura realizovan je u elektrootpornoj peći sa grafitnim loncem. Eksperimentalni dio ispitivanja može se podijeliti u četiri faze:

Prva faza – priprema materijala za livenje i livenje protektorskih legura.

Druga faza – ispitivanje hemijskog sastava, mehaničkih osobina i strukture.

Adresa autora:¹Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica, Crna Gora, ²Tehnički fakultet, Čačak, Srbija

Rad primljen : 15.06.2011.

Treća faza – ispitivanje korozionih i elektrohemijskih karakteristika protektorskih legura u 0,51M NaCl.

Četvrta faza – kvalitativna i kvantitativna analiza legura prije i poslije tretmana u navedenim rastvorima.

Hemijski sastav dobijenih legura ispitivan je na X-RAY kvantometru metodom bez razaranja, koji je za ove vrste legura najpovoljniji.

Ispitivanja mehaničkih osobina vršena su na univerzalnoj elektronskoj kidalici tipa „1195 INSTRON“ u Kombinat aluminijuma Podgorica. Pri tome su ispitivani zatezna čvrstoća, granica 0,2 i relativno izduženje.

Koroziona ispitivanja visokoaktivnih legura aluminijuma (protektorskih elektroda) vršena su na kompjuterizovanom uređaju PAR-332, sistemu sa zasićenom kalomelovom elektrodom.

Na Tehničkom fakultetu – Čačak urađena je kompletna kvalitativna i kvantitativna metalografska analiza prisutnih faza u livenom stanju prije i poslije korozionih ispitivanja u cilju identifikacije prisutnih faza, pri čemu je izvršena elektronska mikroanaliza.

Za kvalitativnu metalografsku analizu primijenjene su metode mjerenja površina za karakterizaciju intermetalnih faza i linijska metoda mjerenja odsečaka za širinu sekundarnih dendritnih grana (DAS) Al-čvrstog rastvora. Određivanje parametara DAS, kao najvažnijeg faktora uslova očvršćavanja vršeno je iz razloga da se pokaže eventualni uticaj dodatnih elemenata na proces očvršćavanja, a time i na dalje ponašanje legure u uslovima agresivne sredine.

REZULTATI I DISKUSIJA

Hemijski sastav dobijenih legura dat je u tabeli 1.

Tabela 1 - Hemijski sastav ispitivanih legura u masenim %

Legura	Al	Zn	Sn	Bi	Ga	Fe	Si	Ti	Cu	V
1.0	94,209	3,9	0,64	0,2	0,5	0,36	0,11	0,012	0,05	0,01
2.0	94,794	3,95	-	0,3	0,5	0,28	0,11	0,008	0,04	0,01
3.0	94,035	4,9	0,16	-	0,5	0,27	0,1	0,007	0,01	0,01
4.0	94,613	3,95	0,47	-	0,5	0,28	0,1	0,009	0,06	0,01

Iz tabele 1 se vidi da je kod svih dobijenih legura sadržaj cinka varirao od 3,90 – 4,90 %, kalaja (osim u leguri 2) od 0,16 – 0,44 %, bizmuta u legurama 1 i 2 od 0,2 – 0,3 %, dok je sadržaj galijuma bio 0,5 % kod svih legura. Osim dodatih legirajućih elemenata kao primjese prisutni su željezo, silicijum, titan, bakar i vanadijum.

Radi potpunog definisanja karakteristika dobijenih legura, pored njihovog hemijskog sastava, određene su mehaničke osobine u livenom stanju. Vrijednosti dobijenih mehaničkih osobina date su u tabeli 2.

Rezultati mehaničkih osobina livenog stanja dobijenih legura pokazuju da se radi o legurama sa niskim vrijednostima zatezne čvrstoće i tvrdoće, dok je izduženje na većem nivou. Ovo je povoljno sa aspekta primjene ovih legura, jer one ne trpe statička i dinamička opterećenja, a po vrijednostima izduženja mogu se lako oblikovati.

Za strukturalna ispitivanja zbog obimnosti u dijelu mikrostrukturnog prikaza isti će biti dat samo za leguru 1.

U tabeli 3 dati su kvantitativni pokazatelji strukturalnih parametara ispitivanih legura za liveno stanje, a na slici 1 mikrostruktura legure 1 prije u poslije korozionih ispitivanja u livenom stanju.

Strukturalna ispitivanja dobijenih legura pokazuju da se radi o višefaznoj strukturi uz prisustvo Al-čvrstog rastopa i više intermedijatnih faza, koje se razlikuju po obliku, veličini i raspodjeli po presjeku ispitivanog uzorka.

Iz tabele 3 se vidi da su u leguri 1 prisutne faze tipa AlBiSn i Al₃Fe. Kod ispitivanih legura nijesu otkrivene faze na bazi galijuma zbog nemogućnosti opreme za njihovu identifikaciju. Navedene faze su raspoređene po granicama zrna, odnosno po ćelijsko-dendritnim granicama, ali ih ima i unutar ćelija i dendrita.

Zajedničko za sve legure, je obrazovanje intermetalne faze na bazi aluminijuma i željeza, uz malu količinu cinka i silicijuma. Prema odnosu visine pikova (maksimuma) na dijagramima, svijetlo-sivoj boji i morfologiji čestica radi se o fazi Al₃Fe u kojoj su raspoređeni cink i silicijum. Kako se na mikrostrukturnom prikazu legure 1 vidi, ova faza je eutektičke morfologije, što govori o načinu njenog obrazovanja

pri očvršćavanju legura. Čestice ove faze su pretežno u obliku pločica različite veličine (tabela 3), bilo da se nalaze u eutektičkim kolonijama ili samostalno izdvojene u vidu razdvojenog eutektikuma. Zapreminski udio ove faze je od 0,4 do 0,6 % uz veće razlike numeričke gustine (Na). Ukupna količina intermetalnih faza kod svih ispitivanih legura je 0,5 – 1,0 %.

Priroda druge intermetalne faze zavisi od hemijskog sastava legure. U leguri 1 prisutna je faza tipa AlBiSn u vidu grubih izolovanih čestica različitog oblika (ugaone, zaobljene, pločice). Pretežno je izlučena po granicama dendrita. Ne nagriza je Kellerov reagens, pa je ostala svijetla. Rezultati mjerenja (tabela 3) pokazuju da je ova faza zastupljena u većoj mjeri (0,4%) u odnosu na legure sa manjim sadržajem kalaja.

Leguru 2 odlikuje strukturalna najveće disperznosti, što potvrđuju kvantitativni pokazatelji strukturalnih parametara (tabela 3). Pored visokodisperzne Al₃Fe faze prisutna je mala količina faze AlBiZn (0,11%) u obliku okruglih čestica izlučenih po granicama dendrita i između njih. Za ovu leguru je karakteristična izrazito manja količina intermetalnih faza (ukupno 0,5%), što se može pripisati odsustvu kalaja kao glavnog uzročnika obrazovanja druge intermetalne faze u legurama ovog tipa. Ova pretpostavka je potvrđena u leguri 3 koja sadrži najmanju količinu ove intermetalne faze.

Strukturalna ispitivanja nakon tretiranja u rastvoru hlorida pokazuju da je njegovo dejstvo najizrazitije oko ćelijsko-dendritnih granica, gdje su izlučene intermetalne faze. Ovo je razumljivo s obzirom da su to energetski najpovoljnije oblasti.

Prilikom ispitivanja korozionog ponašanja sa prikazanih mikrostruktura se vidi da dolazi do intenzivnijeg trošenja površine legure na granicama zrna od faza tipa AlSn i AlBiSn prema zrnu i dalje. Ispitivanjem u 0,51 M rastvoru NaCl dolazi do rastvaranja faza AlBiSn, AlBiZn i AlSn.

U tabelama 4 i 5 date su vrijednosti korozionih karakteristika ispitivanih legura u rastvoru 0,51 M NaCl, dok su na slikama 4 i 5 prikazani dijagrami korozionog ponašanja za leguru 1. Analizom promjene korozionog potencijala sa vremenom može se kon-

statovati, da u toku ispitivanja dolazi do pomjeranja potencijala prema pozitivnijim vrijednostima, do konačne vrijednosti od -1327 mV. Ovako negativna vrijednost konačnog potencijala tumači se brzim rastvaranjem faza i čvrstog rastvora aluminijuma i naglim povećanjem koncentracije jona u neposrednoj blizini elektrode. Tada je difuzija bila sporiji proces. Uspostavljeni potencijal korozije je -1327mV u 0,51M NaCl, dok polarizacioni otpor i struja korozije iznose $R_p=0,1266 \text{ k}\Omega$, $j_{\text{corr}}=171,43 \text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Mikrostruktura legure 1 prilikom tretiranja u 0,51M rastvoru NaCl pokazuje da je razarajuće dejstvo rastvora bilo samo po granicama zrna, odnosno na mjestima gdje je bila prisutna faza AlBiSn. Razaranje površine uzorka legure 1 prouzrokuje dobijanje veoma negativnog potencijala korozije, manjeg polarizacionog otpora i veće struje korozije. Ove vrijednosti navedenih veličina (tabela 5) ukazuju na činjenicu da u koncentrovanim rastvorima, kao što je rastvor NaCl, veće razaranje faza uslovljava bolje karakteristike ispitivane legure, sa stanovišta primjene u protektorskoj zaštiti.

Ako se pogledaju vrijednosti korozionih karakteristika Al legura, koje u svom sastavu imaju AlBiSn i AlBiZn faze u odnosu na Al legure koje u svom sastavu imaju prisutnu AlSn fazu, može se vidjeti, da se prilikom rastvaranja AlBiSn i AlBiZn faza dobijaju veće vrijednosti polarizacionog otpora i niže struje korozije, nego pri rastvaranju AlSn faze u leguri 3. Međutim, i pored prisustva AlSn faze legura 4 daje mnogo manje struje korozije i veći polarizacioni otpor nego legura 3, iako je sadržaj kalaja u leguri 4 veći. Na osnovu hemijskog sastava Al legura ova pojava se može tumačiti manjim sadržajem cinka u leguri 4.

Tabela 2 - Rezultati mehaničkih osobina u livenom stanju

Legura	$R_{0,2}$ [N/mm ²]	R_m [N/mm ²]	A [%]	HB [N/mm ²]
1.0	44,5	69,7	6,8	30,3
2.0	45,6	52,2	4,0	34,6
3.0	47,5	97,1	14,4	30,9
4.0	43,5	67,5	5,6	31,9

Tabela 3 - Kvantitativni pokazatelji strukturnih parametara – liveno stanje

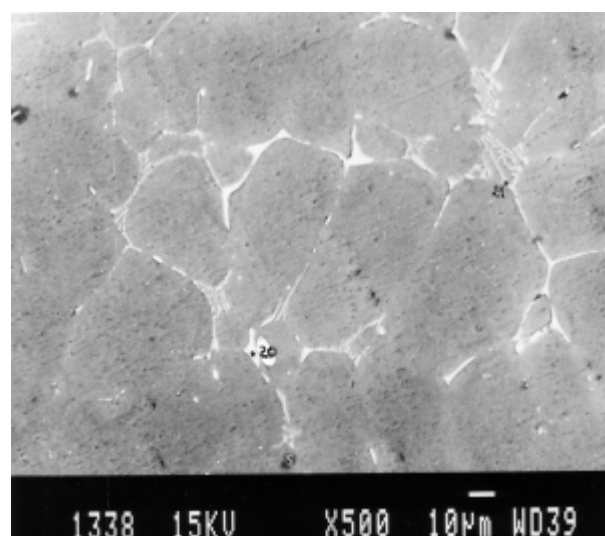
Legura		Površina čestice, IMF, A, μm^2			Perimetar, L_p , μm			Faktor oblika perimetra			Faktor oblika površine			DAS, μm			V_v , %	$\text{Na}\cdot 10^3$ μm
		min	max	sr	min	max	sr	min	max	sr	min	max	sr	min	max	sr		
1.0	Al ₃ Fe	0,12	35	2,9	1,4	83	10	0,04	0,94	0,47	0,09	1	0,84	5,9	165	44	0,6	2,1
	SnBiAl	0,66	74	7,0	3,3	51,6	12	0,11	0,98	0,65	0,56	1	0,94				0,4	0,6
2.0	Al ₃ Fe	0,08	5,8	0,6	1,1	22,7	3,6	0,08	0,93	0,61	0,2	1	0,91	6	138	43	0,4	5,6
	BiZnAl	0,5	14,2	3,2	2,6	14,2	6,1	0,6	0,97	0,89	0,9	1	0,98				0,11	0,4
3.0	Al ₃ Fe	0,08	23,7	2,4	1,2	51	8,7	0,06	0,96	0,47	0,14	1	0,85	6,9	155	48	0,5	1,99
	SnAl	1	25	5,7	3,9	31	9,7	0,2	0,98	0,77	0,4	1	0,96				0,2	0,34
4.0	Al ₃ Fe	0,1	29	2,9	1,5	71	11	0,04	0,95	0,43	0,1	1	0,8	9,7	160	46	0,6	2,17
	SnAl	0,9	20	5,5	3,7	42	10	0,1	0,98	0,75	0,3	1	0,95				0,4	0,77

Tabela 4 - Promjena korozionog potencijala sa vremenom u 0,51M NaCl

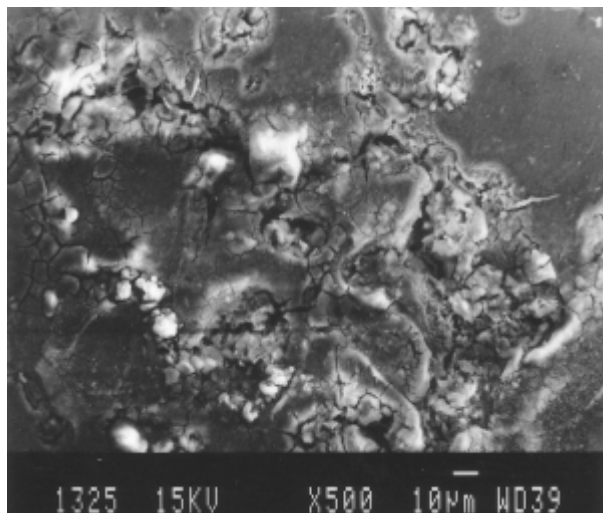
Legura	$e_{\text{poč}}$ [mV]	e_{kon} [mV]
1.0	-1491	-1327
2.0	-1380	-1324
3.0	-1376	-1330
4.0	-1406	-1336

Tabela 5 - Polarizacioni otpor u 0,51M NaCl

Legura	e_{corr} [mV]	$e(j=0)$ [mV]	R_p [k Ω]	j_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1.0	-1469,25	-1474,75	0,1266	171,43
2.0	-1355,166	-1362,25	0,1936	112,12
3.0	-1334,2	-1345	0,0953	227,8
4.0	-1361,5	-1375	0,2065	105,14

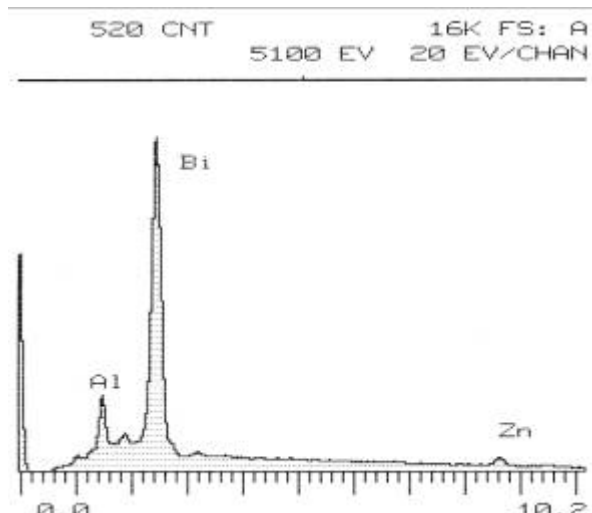


a)

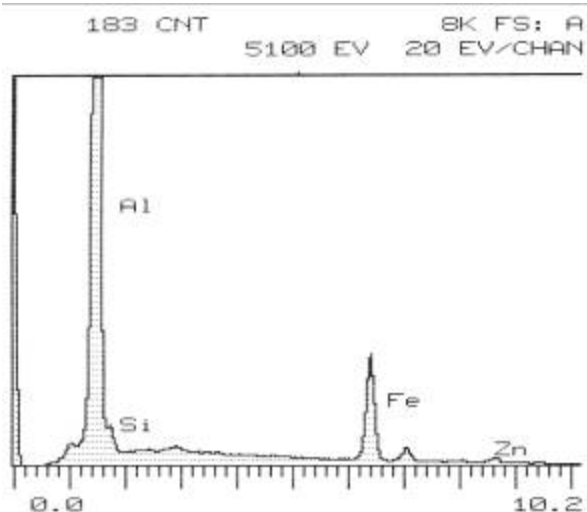


b)

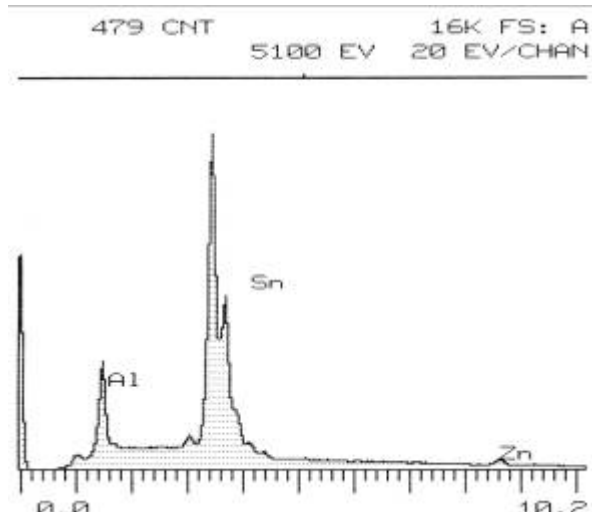
Slika 1 - Mikrostruktura legure 1 prije (a) i poslije (b) korozivnih ispitivanja u livenom stanju



a)

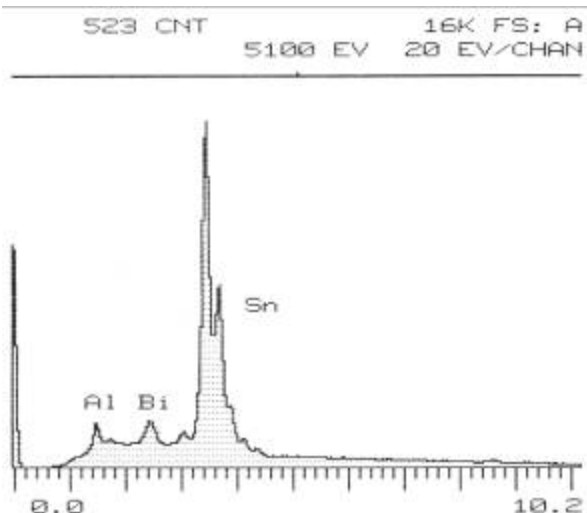


a)



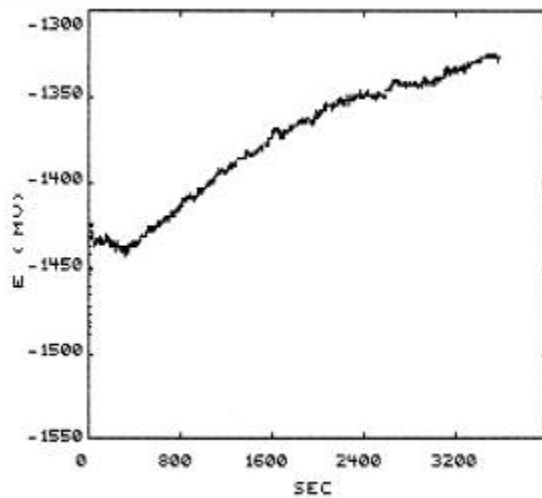
b)

Slika 3 - Maksimum pikova faza AlBiZn (a) i AlSn (b)

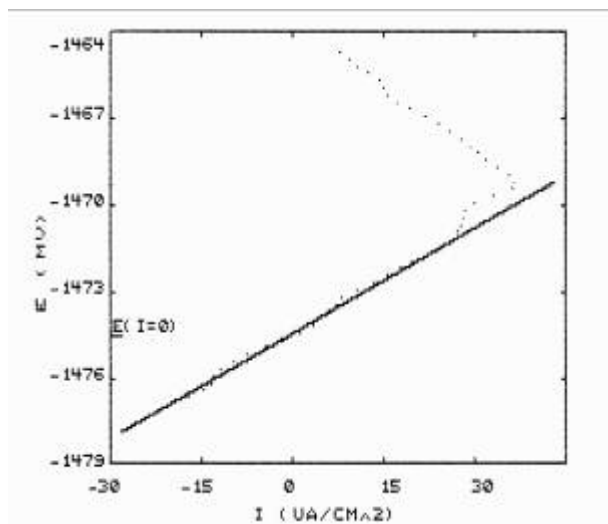


b)

Slika 2- Maksimum pikova faza Al₃Fe (a) i AlBiSn (b)



Slika 4 - Promjena korozivnog potencijala u funkciji vremena, legura 1, rastvor 0,51M NaCl



Slika 5 - Polarizacioni otpor legure 1, rastvor 0,5M NaCl

ZAKLJUČAK

Hemijski sastav legura predstavlja veoma bitan uslov za dobijanje visoko aktivnih legura aluminijuma.

Ispitivane legure imaju slabe mehaničke osobine i ne mogu se koristiti na mjestima koja su izložena statičkim i dinamičkim naprezanjima.

Strukturna istraživanja pokazuju da trošenje legure intenzivnije počinje na granicama zrna od faza tipa AlSn i AlSnBi prema zrnu i dalje.

Na bazi svih eksperimentalnih rezultata ispitivanja korozivnog ponašanja Al legura, odnosno njihovih uporednih vrijednosti, utvrđeno je da su legure 3 i 4 pokazale izuzetnu korozivnu aktivnost u rastvorima hlorida, pri čemu je legura 3 pokazala bolje korozivne karakteristike.

Svi dobijeni rezultati upućuju na konstataciju da bi istraživanja trebalo nastaviti na leguri 3 u smislu povećanja sadržaja kalaja, a sve u cilju povećanja korozivne aktivnosti.

LITERATURA

- [1] L.F. Mondolfo, Aluminum alloys-structure and properties, Butterworths, 1976
- [2] S.A. Gincberg, Formation and dissolution behavior of anodic oxide films on aluminum, Japan, (1979), 438-456
- [3] J.G. Ivašina, L.E. Šprengelj, Zaštita truboprovodov ot korozii, 1980
- [4] D.R. Salinas, S.G. Garcia, J.B. Bessone, Influence of alloying elements and microstructure on aluminium sacrificial anode performance: case of Al-Zn, Journal of Applied Electrochemistry, 29 (1999) 9, 1063-1071
- [5] J. Pješčić, D. Radonjić, D. Vuksanović, Lj. Samarđić, Zastita materijala, 50,94-99(2010)2
- [6] M.M. Bucko, M.V. Tomic, M.V. Stojanovic, M.G. Pavlovic, J.B.Bajat, Zastita materijala, 50,(2010)2, 105-111
- [7] S. Valdez, M. A. Talavera, J. Genesca and J. A. Juarez-Islas, Activation of an Al-Zn-Mg-Li alloy by the presence of precipitates to be used as sacrificial anode, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 654 (2001), 351-356
- [8] D.Vuksanovic,D.Radonjic,D.Boricic,Z.Cvijovic,Lj. Pavlovic, Zastita materijala,49, (2008)1, 51-57
- [9] M.M. Antonijević, V. Gardić, S.M. Milić,S.Č. Alagić, A.T. Stamenković, M. Jojić, Zastita materijala, 50, (2009)1, 19-29

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CORROSION CHARACTERISTICS OF ALLOYS Al-Zn DESIGNED FOR PROTECTORS PROTECTION

The aim of the investigations in this paper was to observe the behaviour of the aluminium cast alloys in the Al-Zn-Sn system alloyed by bismuth and gallium, on the basis of which the possibilities for their further application as material for protectors protection could be defined.

The chemical content, mechanical characteristics, structure and corrosion were investigated in this paper. Particular attention was dedicated to microstructure investigations with the aim of identifying phases present before and after the corrosion test with the aim to determine the phases which have an active role in the corrosion test during the investigations in chloride solutions.

Key words: alloys Al-Zn, protectors, corrosion investigation, phase

Paper received: 15.06.2011.