

DARKO VUKSANOVIC¹, DRAGAN
RADONJIC¹, DUŠAN BORIČIĆ¹,
ZORICA CVIJOVIĆ², LJUBICA PAVLOVIĆ³

Originalni naučni rad
UDC:620.193:669.715'3':621.745=861

Ispitivanje korozione stabilnosti livenih legura aluminijuma sistema Al-Mg-Cu u livenom i termički obrađenom stanju

Poznato je da legure sistema Al-Mg imaju visoku korozionu stabilnost u rastvorima hlorida, koja je uslovljena obrazovanjem sloja koji otežava korozioni proces.

U ovom radu praćena su ispitivanja ponašanja livenih legura aluminijuma u rastvorima NaCl različite koncentracije sa ciljem praćenja njihovog ponašanja pri različitom sadržaju pojedinih legirajućih elemenata, prvenstveno Cu i Mg. Vršeno je i određivanje kvantitativnog udjela intermetalnih faza čije je učešće u strukturi legure u određenoj mjeri utiče na njene korozione karakteristike.

U radu su osim strukturalnih vršena su ispitivanja hemijskog sastava, mehaničkih osobina i koroziona ispitivanja koja su obuhvatila tri metode: promjenu korozionog potencijala sa vremenom, metodu polarizacionog otpora i potenciodinamičku metodu.

UVOD

Obzirom da se u današnje vrijeme javlja sve veći interes za aluminijumom i njegovim legurama, u tom dijelu veoma značajno mjesto zauzimaju legure aluminijuma na bazi sistema Al-Mg.

Za ova istraživanja projektovan je sistem legura aluminijuma sa različitim sadržajem Mg i Cu od legure do legure uz istovremeno legiranje i sa drugim legirajućim elementima.

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

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

U toku projektovanja hemijskog sastava pored pojedinačnog uticaja legirajućih elemenata veoma je važno za izučavanje i poznavanje njihovog međusobnog uticaja u kompoziciji legure što se direktno odražava na osobine dobijene legure.

U ovom radu biće prikazani rezultati ispitivanja hemijskog sastava, mehaničkih osobina, korozionih osobina sa odgovarajućim dijagramima i tabelama, kvantitativne i kvantitativne strukturne analize za liveno u termički obrađeno stanje.

Adresa autora: ¹Metalurško-tehnološki fakultet, Cetinjski put bb, Podgorica, Crna Gora, ²Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija, ³Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Beograd, Srbija

EKSPERIMENTALNI DIO

Tehnološki postupak izrade legura aluminijuma realizovan je u elektrotopornoj peći sa grafitnim loncem. Sve legure su dobijene livenjem i hlađenjem na vazduhu u laboratoriji za Livarstvo MTF-a Podgorica.

Za dobijanje legura aluminijuma kao legirni elementi korišćeni su visokočisti Mg, Zn, Cu, Ni, kao i Mn u obliku predlegure Al-Mn sa 60% Mn.

Ispitivanje hemijskog sastava dobijenih legura vršeno je metodom bez razaranja na X-RAY kvantometru u Kombinatu aluminijuma Podgorica.

Urađena je analiza faznog sastava i određen je zapreminski udio (V_v) faza prisutnih u mikrostrukturi legura u livenom stanju i u stanju poslije termičke obrade, a prije i poslije izlaganja dejstvu hloridnih rastvora. Snimanje mikrostrukture vršeno je na SEM-u.

Koroziona i elektrohemisika ispitivanja vršena su na opremi za ubrzana ispitivanja – sistem PAR 352 II, koji čine: potenciostat-galvanostat model 273, diferencijalni elektrometar, standardna čelija MK-047 za ubrzana ispitivanja, standardna zasićena kalomel elektroda, pomoćne elektrode-valjkasti elektrografit, računar i štampač.

Kako je prilikom ispitivanja ponašanja Al legura u realnim rastvorima NaCl, različitih koncentracija u radu su prikazani samo reprezentativni dijagrami koji su dobijeni:

- praćenjem promjene korozionog potencijala sa vremenom, $E_{corr} = f(\tau)$;
- metodom polarizacionog otpora, R_p ;
- potenciodinamičkom metodom.

REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja hemijskog sastava dobijenih legura dati su u tabeli I.

Radi potpunog definisanja osobina dobijenih legura, pored njihovog hemijskog sastava određene su mehaničke osobine u livenom i termički obrađenom stanju. Vrijednosti dobijenih mehaničkih osobina date su u tabelama II i III.

Tabela I. Rezultati hemijskog sastava Al legura u masenim %

Leg	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Cr	Zn	V	Ti
1	0,15	0,39	5,20	0,76	0,054	0,007	0,65	0,01	0,023
2	0,12	0,28	3,65	1,64	0,220	0,046	0,480	0,013	0,026
3	0,146	0,26	0,301	6,92	0,284	0,185	0,724	0,013	0,129
4	0,8	0,74	0,128	1,25	0,290	0,196	0,282	0,009	0,024
5	0,15	0,34	2,62	0,7	0,20	0,002	0,59	0,01	0,009
6	0,22	0,37	4,78	0,71	0,048	0,006	0,65	0,01	0,011

Tabela II. Vrijednosti mehaničkih osobina u livenom stanju

Legura	Rm (N/mm ²)	Rr (N/mm ²)	A (%)	HB (N/mm ²)
1	213	149	4	87,8
2	215	137	2,5	67,5
3	146	129	1,25	79,6
4	152	122	1,25	60,5
5	212	105	5	79,3
6	187	138	2,5	89,7

Tabela III. Vrijednosti mehaničkih osobina u termički obrađenom stanju

Legura	Rm (N/mm ²)	Rr (N/mm ²)	A (%)	HB (N/mm ²)
1	245	149	4	61,4
2	332	325	1,92	100,5
3	165	120	1,625	93,45
4	197	131	2,25	56,3
5	222	116	3	72,4
6	198	144	3	58

Iz tabele I se vidi da je Cu varirao od 0,301% kod legure 3 do 5,2% kod legure 1. Sadržaj Mg je varirao od 0,76 – 6,92%, dok se sadržaj ostalih legirajućih elemenata kretao u dosta uskom dijapazonu promjene.

Rezultati mehaničkih osobina livenog stanja dobijenih legura pokazuju da se radi o legurama čiji je nivo dobijenih vrijednosti mehaničkih osobina

u skladu sa odabranim i dobijenim hemijskim sastavom. Što se rezultata mehaničkih osobina nakon termičke obrade (tabela III) tiče vidljivo je da je termička obrada imala različit uticaj na mehaničke osobine ispitivanih legura, što je posledica hemijskog sastava dobijenih legura. Za strukturalna ispitivanja zbog obimnosti u dijelu mikrostrukturnog prikaza isti će biti dat samo za leguru 1.

U tabeli IV prikazan je zapreminski udio faza i mikrokonstituenata u mikrostrukturi legura u livenom i termički obrađenom stanju prije i poslije korozionih ispitivanja.

Iz tabele IV se vidi da su u legurama prisutne različite faze sa različitim udjelom, što je posledica hemijskog sastava dobijenih legura. Takođe je vidljivo da se sadržaj pojedinih faza mijenja prije i poslije korozije bilo da se radi o livenom stanju ili stanju poslije termičke obrade. Ovakvi podaci potvrđuju ranije iznijetu konstataciju o uticaju termičke obrade, a dovode i do konstatacije da se u toku korozionih ispitivanja mijenja udio pojedinih faza, što se odražava na koroziono ponašanje dobijenih legura u rastvorima hlorida.

Mikrostrukturnom analizom identifikovane su faze na osnovu morfologije čestica i njihovog poнаšanja pri selektivnom hemijskom nagrizanju. Kako se priroda faza u mikrostrukturi višekomponentnih legura aluminijuma ne može dovoljno pouzdano odrediti bez detaljne mikrohemiske analize, tip pojedinih čestica nije bilo moguće utvrditi već je samo prepostavljeno o kojim fazama je riječ.

Tabela IV. Zapreminska udio faza i mikrokonstituenata u mikrostrukturi ispitivanih legura

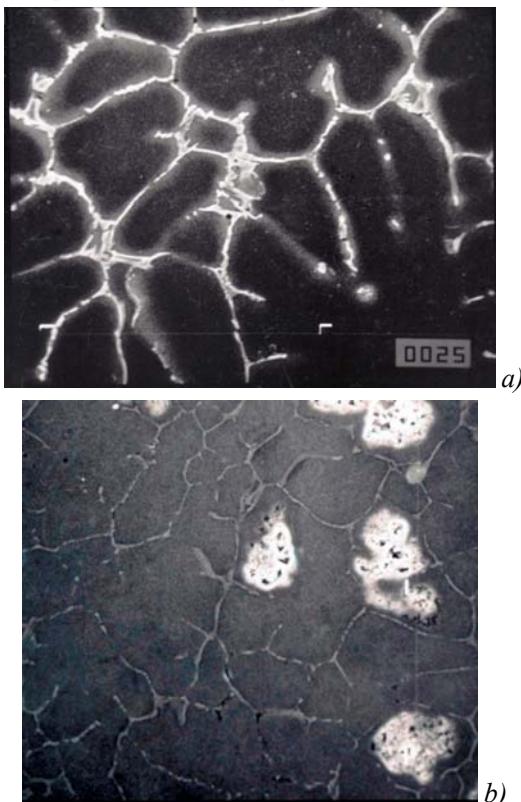
Legura	Faza	V _v (vol.%)			
		Liveno stanje		Termički obrađeno stanje	
		prije korozije	poslije korozije	prije korozije	poslije korozije
1	CuAl ₂	2,972	2,987	+	+
	CuMgAl ₂	1,255	+		
	Mg ₂ Si	1,098	1,007	0,086	0,096
	Cu ₂ FeAl ₇	0,319	0,303	0,971	1,008
	(Cu,Fe,Mn)Al ₆ ili (Cu,Fe,Mn) ₃ Si ₂ Al ₁₅	1,304	1,318	0,490	0,655
	Ukupno	6,948	5,615	1,547	1,759
2	E ₁ (α + CuAl ₂)	1,836	0,729	-	-
	E ₂ (α + CuAl ₂ + CuMgAl ₂)	5,957	5,274	0,682	0,234
	Cu ₂ FeAl ₇	0,992	1,208	0,923	1,715
	Mg ₂ Si	0,415	0,165	+	+
	E ₁ + E ₂	7,793	6,003	0,682	0,234
	Cu ₂ FeAl ₇ + Mg ₂ Si	1,407	1,373	0,923	1,715
	Ukupno	9,200	7,376	1,605	1,949
3	Al ₈ Mg ₅	3,786	3,089	1,051	0,967
	Mg ₂ Si	1,105	1,481	0,356	0,266
	(Cu,Fe,Mn) ₃ Si ₂ Al ₁₅	1,642	1,106	0,359	0,397
	poliedarska (Cu,Fe,Mn) ₃ Si ₂ Al ₁₅	0,123	0,182	0,147	0,079
	Ukupno	6,656	5,858	1,913	1,709

U livenoj mikrostrukturi legure 1 u najvećoj količini javlja se CuAl₂ faza iz razdvojenog eutektikuma obzirom da se radi o leguri kod koje je osnovni legirajući element bakar. Kao što se iz tabele vidi masivne čestice ove faze izduženog ili pločastog oblika su izdvojene u količini od oko 3 vol.%. Pojava finih iglica u smješti sa CuAl₂ fazom ukazuje na mogućnost da je ova faza sa bakrom nastala trojnom eutektičkom reakcijom R → α + CuAl₂ + FeSiAl₅, mada se i Cu₂FeAl₇ faza može javiti u obliku iglica i štapića kada se obrazuje eutektičkom reakcijom. Da je prije u pitanju pojava Cu₂FeAl₇ faze ukazuje i odnos sadržaja Fe i Si. Ako je Si > Fe u mikrostrukturi se javlja FeSiAl₅ faza, ali ako je Fe ≫ Si obrazovaće se Cu₂FeAl₇ ili (Cu,Fe)Al₆ faza. Kako je sadržaj Fe gotovo 3 puta veći od Si igličasta morfologija navodi na pret-

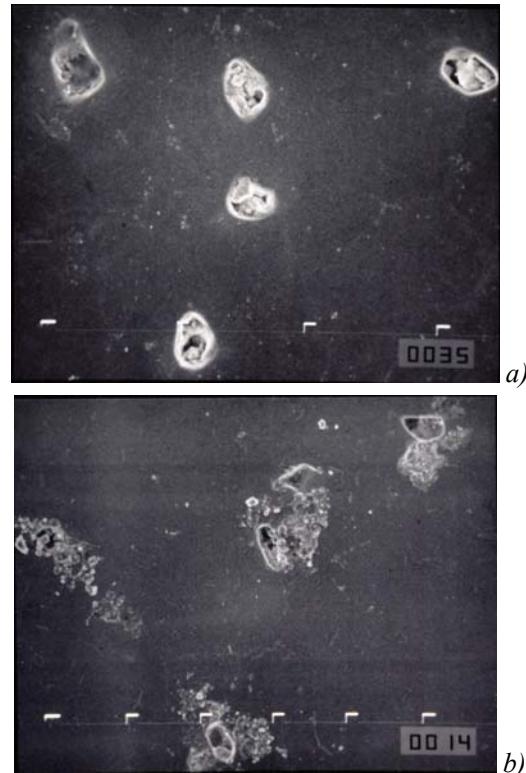
postavku da su to čestice Cu₂FeAl₇ faze. Međutim, u mikrostrukturi se zapažaju i čestice drugačije morfologije koje se pri nagrizanju ponašaju kao faze sa Fe, na primer (Cu,Fe,Mn)Al₆ ili (Cu, Fe, Mn)₃Si₂Al₁₅ faza. S obzirom na odnos sadržaja Fe i Si u leguri, kao i nizak sadržaj Mn ove čestice, izdvojene u znatnoj količini su identifikovane kao (Cu,Fe,Mn)Al₆ faza. Si livenjem gradi Mg₂Si fazu koja se zapaža već na poliranoj površini uzoraka. Fine čestice eutektičke morfologije ukazuju da Mg₂Si faza nastaje reakcijom R → α + CuMgAl₂ + Mg₂Si ili R → α + CuAl₂ + CuMgAl₂ + Mg₂Si. U prilog tome govori i činjenica da se nakon nagrizanja reagensom Kellera udio tamno obojenih ili rastvorenih čestica povećava, jer se svijetla, na poliranoj površini teško uočljiva CuMgAl₂ faza otkriva tek nagrizanjem. Otuda i manji udio faza za 1,333 vol.% nakon dejstva korozione sredine.

Tokom termičke obrade dolazi do rastvaranja faza na bazi Cu i Mg, tako da se ukupna količina prisutnih faza bitno smanjila. U mikrostrukturi se rijetko uočavaju fine, zaobljene čestice Mg_2Si faze, dok najveći dio čine masivne pločice, štapići i blago zaobljene čestice iste sive boje na poliranoj površini i sličnog ponašanja pri nagrizanju Kellero-vim reagensom. Njihov ukupni udio u mikrostrukturi odgovara udjelu faza sa Fe u polaznom livenom stanju pa se može reći da su to čestice Cu_2FeAl_7 i $(Cu,Fe,Mn)Al_6$ faze. Manji udio $(Cu,Fe,Mn)Al_6$ faze nego u livenoj mikrostrukturi može se takođe pripisati odvijanju transformacije ove faze u Cu_2FeAl_7 fazu, čiji se udio pri tome povećava. Moguće je da se izvjesna mala količina $CuAl_2$ faze javlja i nakon termičke obrade. Naime, primjenom komercijalne termičke obrade kod legura sa sadržajem Cu > 5 mas.% se ne može u potpunosti rastvoriti $CuAl_2$ faza, pa je ona uvek prisutna u mikrostrukturi kao i teže rastvorna Mg_2Si faza. Međutim, zbog male količine se teško zapaža.

Na slikama 1 i 2 prikazana je mikrostruktura legure 1 u livenom i termički obrađenom stanju prije i poslije korozionih ispitivanja.



Slika 1. Mikrostrukturni prikaz legure 1 prije
(a) – uvećanje 750x i poslije korozije
(b) – uvećanje 350x



Slika 2. Mikrostrukturni prikaz legure 1 prije
(a) – uvećanje 350x i poslije korozije
(b) – uvećanje 200x

U tabelama V i VI su prikazani rezultati korozionih ispitivanja eksperimentalno dobijeni metodom promjene korozionog potencijala sa vremenom u livenom i termički obrađenom stanju.

Tabela V. Promjena korozionog potencijala ispitivanih legura u 0,5M NaCl

Legura	Liveno stanje		Termički obrađeno stanje	
	$\epsilon_{poč}$ (mV)	ϵ_{kon} (mV)	$\epsilon_{poč}$ (mV)	ϵ_{kon} (mV)
1	-993	-682	-840	-769
2	-679	-760	-704	-740
3	-846	-760	-976	-842
4	-802	-722	-792	-745
5	-841	-687	-840	-805
6	-943	-669	-852	-744

U tabelama VII i VIII prikazani su rezultati korozionih ispitivanja eksperimentalno dobijeni metodom polarizacionog otpora u livenom i termički obrađenom stanju.

U tabelama IX i X su prikazani rezultati korozionih ispitivanja eksperimentalno dobijeni potenciodinamičkom metodom u livenom i termički obrađenom stanju.

Tabela VI. Promjena korozionog potencijala ispitivanih legura u 0,051M NaCl

Legura	Liveno stanje		Termički obrađeno stanje	
	$e_{\text{poč}}$ (mV)	e_{kon} (mV)	$e_{\text{poč}}$ (mV)	e_{kon} (mV)
1	-965	-624	-803	-702
2	-649	-716	-671	-682
3	-834	-674	-908	-717
4	-797	-659	-671	-682
5	-765	-649	-722	-785
6	-844	-611	-824	-695

Tabela VII. Vrijednosti dobijene metodom polarizacionog otpora u livenom i termički obrađenom stanju u 0,51M NaCl

Legura	Liveno stanje			Termički obrađeno stanje		
	$e(j=0)$ (mV)	Rp (kΩ)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$e(j=0)$ (mV)	Rp (kΩ)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	-850,5	4,287	5,065	-759,1	2,323	9,346
2	-724,5	0,9614	22,58	-697	1,4183	15,31
3	-763,2	0,6815	31,86	-834,1	5,806	3,74
4	-711	0,6275	34,6	-734,5	1,6923	12,83
5	-706,1	4,752	4,569	-790	1,485	16,2
6	-700	2,286	9,499	-739,6	0,963	22,53

Tabela VIII. Vrijednosti dobijene metodom polarizacionog otpora u livenom i termički obrađenom stanju u 0,051M NaCl

Legura	Liveno stanje			Termički obrađeno stanje		
	$e(j=0)$ (mV)	Rp (kΩ)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	$e(j=0)$ (mV)	Rp (kΩ)	j_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
1	-743,5	4,837	4,49	-704,2	3,381	6,422
2	-645	4,61	4,71	-647	2,4023	9,04
3	-696,8	2,0942	10,37	-762,3	7,692	2,823
4	-646	2,7224	7,97	-704,5	12,8	1,7
5	-698,2	5,090	4,266	-653,9	1,689	12,85
6	-673,5	16,15	1,345	-716,2	2,49	8,721

Tabela IX. Vrijednosti dobijene potenciodinamičkom metodom u 0,51M NaCl

Legura	Liveno stanje		Termički obrađeno stanje	
	$e(j=0)$ (mV)	$e(j=0)$ (mV)	$e(j=0)$ (mV)	$e(j=0)$ (mV)
1	-857,2		-792,0	
2	-709,74		-696,77	
3	-762,1		-844,1	
4	-716,61		-729,44	
5	-713,9		-783,3	
6	-718,9		-778,1	

Tabela X. Vrijednosti dobijene potenciodinamičkom metodom u 0,051M NaCl

Legura	Liveno stanje		Termički obrađeno stanje	
	$e(j=0)$ (mV)	$e(j=0)$ (mV)	$e(j=0)$ (mV)	$e(j=0)$ (mV)
1	-681,0		-750,7	
2	-642,51		-610,44	
3	-692,5		-711,7	
4	-634,64		-673,57	
5	-681,2		-640,5	
6	-645,9		-676,5	

ZAKLJUČAK

Rezultati ispitivanja mehaničkih osobina u livenom i termički obrađenom stanju pokazuju da je režim termičke obrade uticao na mehaničke osobine, tako što je nakon termičke obrade došlo do poboljšanja ovih osobina. Ovo poboljšanje je posljedica hemijskog sastava ispitivanih legura, odnosno prisustva u strukturi legura jednog broja faza koje termički ojačavaju. Ovo znači da je tokom termičke obrade došlo do rastvaranja faza na bazi Cu i Mg, tako da se ukupna količina prisutnih faza bitno smanjila.

Mikrostrukturalna analiza ispitivanih legura 1, 2 i 3 prije i poslije korozionih ispitivanja pokazuje da se nakon korozionih ispitivanja zapreminska dio pojedinih faza kao i eutektikuma smanjio, što kao posljedicu ima pokaj „pitinga“ na površini ispitivanih uzoraka. Pitinzi se javljaju na mjestima gdje su prisutne intermetalne faze koje se u rastvorima hlorida u određenoj mjeri ponašaju aktivno.

Koroziona ispitivanja pokazuju da se sve ispitivane legure ponašaju stabilno u rastvorima hlorida niže koncentracije.

LITERATURA

- [1] M.Pourbaix „Atlas of Electrochemical Equilibrium in aqueous solutions“, Oxford, 1966.
- [2] P.Živković „Corrosion Investigation on Al and Al-alloys in Montenegro“, XVIII Yugoslav Symposium Corrosion and Material protection 2000, p 45.
- [3] M. Martinović, P. Živković, D. Vuksanović „Istraživanje uticaja termičke obrade na karakteristike specifičnih livačkih legura aluminijuma“, Journal of Yugoslav Foundry Assotiation, 1995, p.3.
- [4] D.Vuksanović, P.Živković, D.Radonjić, „Izucavanje korozionih karakteristika legura na bazi sistema Al-Mg“, VIII YUCORR, Knjiga radova, Tara, 9 – 12.05.2006., s. 247-250.
- [5] D.Vuksanović, P.Živković, D.Radonjić, „Ispitivanje uticaja hemijskog sastava na koroziono ponašanje legura na bazi sistema Al-Mg nakon termičke obrade“, VIII YUCORR, Knjiga radova, Tara, 9 – 12.05.2006., s. 251-254.
- [6] D. Vuksanović, P. Živković, D. Radonjić, LJ. Pavlović, Z. Cvijović, D. Boričić, „Ispitivanje uticaja rada Cu i Mg na koroziono ponašanje Al-legura“, IX YUCORR, Knjiga radova, Tara 21.05.-24.05. 2007, s. 144-148.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF CORROSION STABILITY OF CASTED ALUMINUM ALLOYS BASED ON SYSTEM Al-Mg-Cu IN CAST AND THERMALLY TREATED STATE

It is known that Al-Mg system alloys have high corrosion stability in chloride solutions that is caused by forming of layer that makes corrosion rate decreased.

In this work examination of casted Al-alloys behaviour in NaCl solutions of different concentration were followed with the purpose of following of their behaviour at different contents of alloying elements, first of all Cu and Mg. There was carried out determination of quantitative impact of intermetallic phases whose involvement in structure of alloy in certain measure influences on corrosion characteristics.

During examination apart of structure there were determined chemical contents, mechanical characteristics and corrosion characteristics that included three methods: corrosion potential versus time, polarization resistance method and potentiodynamic method.