

BORE JEGDIĆ,
BILJANA BOBIĆ

Originalni naučni rad
UDC:669.715'3'5'721:620.193.6/7=861

Uticaj temperature na naponsku koroziju aluminijumskih legura tipa Al-Zn-Mg-Cu

Ispitivanje naponske korozije aluminijumskih legura tipa Al-Zn-Mg-Cu izvršeno je metodom mehanike loma i metodom male brzine zatezanja. Primenom mehanike loma ispitan je uticaj temperature rastvora na brzinu rasta prslina i određena je energija aktivacije tog procesa. Otpornost prema naponskoj koroziji u zavisnosti od termičke obrade pomenute legure ispitana je metodom male brzine zatezanja.

Ključne reči: aluminijumske legure, naponska korozija, ispitivanje naponske korozije, metoda mehanike loma, metoda male brzine zatezanja

1. UVOD

Primena aluminijumskih legura visoke čvrstoće ograničena je njihovom sklonošću prema naponskoj koroziji. Pogodnim izborom hemijskog sastava legure, kao i termičke i mehaničke obrade, može se u znatnoj meri smanjiti sklonost legure prema naponskoj koroziji, uz zadržavanje mehaničkih osobina na dovoljno visokom nivou. Za aluminijumske legure tipa Al-Zn-Mg-Cu koje ojačavaju termičkim taloženjem otpornost prema naponskoj koroziji može se menjati u širokim granicama, u zavisnosti od izbora režima termičke obrade.

Presićeni čvrsti rastvori pomenutih legura, dobijeni kaljenjem sa temperature rastvarajućeg žarenja, otporni su prema naponskoj koroziji [1]. Naknadno termičko taloženje (starenje) presićenih čvrstih rastvora u cilju povećanja čvrstoće dovodi do povećanja osetljivosti legure prema naponskoj koroziji. Legura postaje najosetljivija prema naponskoj koroziji u podstarenom stanju, neposredno pre dostizanja maksimalne čvrstoće. Otpornost prema naponskoj koroziji ovih legura se naglo povećava kada se tokom termičkog taloženja prekorači oblast maksimalne čvrstoće. Međutim, pri produženom termičkom taloženju dolazi do značajnog smanjenja čvrstoće usled ubrzanog ogrublivanja taloga. Pogodnim tretmanom, kao što je dvostepeno termičko taloženje, može se uz mali pad čvrstoće postići značajna otpornost prema naponskoj koroziji [2].

Adresa autora: IHIS Istraživačko-razvojni institut, Batajnički put 23, 11080 Beograd

Ispitivanja naponske korozije pri maloj brzini zatezanja se izvode pri postepenom povećanju opterećenja ili deformacije na glatkim uzorcima ili na uzorcima sa zarezom, koji se nalaze u korozionoj sredini, do loma uzorka. Odnos veličine izduženja do loma u korozionoj sredini i na vazduhu, pri istoj brzini zatezanja uzorka, se uzima kao pokazatelj otpornosti legure prema naponskoj koroziji. Metoda je kvalitativna i koristi se za određivanje relativne sklonosti legura prema naponskoj koroziji. Njena prednost je velika brzina dobijanja rezultata [3].

Postoji određeni kritični interval brzina zatezanja pri kojima dolazi do naponske korozije. Pri većim brzinama zatezanja dolazi do mehaničkog loma pre nego što dođe do odvijanja korozionih reakcija. Prema tome, mora se primeniti relativno mala brzina zatezanja uzoraka. Međutim, pri isušivši niskim brzinama zatezanja ne dolazi do naponske korozije, zato što je brzina pasiviranja sveže, koroziono aktivne površine na vrhu prslina veća od brzine formiranja te površine [4].

U ovom radu ispitivan je uticaj temperature rastvora na brzinu rasta prslina, na platou kinetičkog dijagrama $\log v - K_1$. Određena je energija aktivacije tog procesa na platou. Poznavanje uticaja temperature na kinetiku rasta naponsko-korozione prslina je od velikog praktičnog značaja, obzirom da se veliki broj lomova usled naponske korozije odvija na povišenim temperaturama.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U ovom radu ispitivanje naponske korozije vršeno je na uzorcima od Al-Zn-Mg-Cu legure čiji je hemijski sastav prikazan u tabeli 1.

Ispitivanja su vršena na uzorcima koji su termički obrađeni prema sledećim režimima:

- Homogenizaciono žarenje na 460 °C/1h, kaljenje u vodi sobne temperature, a zatim termičko taloženje na 120 °C/24h (jednostepeno termičko taloženje, tj. režim A).
- Homogenizaciono žarenje na 460 °C/1h, kaljenje u vodi sobne temperature, a zatim termičko taloženje prvo na 100 °C/5h, a zatim na 160 °C/5h (dvostepeno termičko taloženje, tj. režim B).

Tabela 1- Hemijski sastav legure (mas. %)

| Zn | Mg | Cu | Mn | Cr | Zr | Fe | Si | Al |
|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 7,2 | 2,15 | 1,46 | 0,28 | 0,16 | 0,12 | 0,12 | 0,05 | Ost. |

Mehaničke (zatezne) karakteristike legure posle navedenih režima termičke obrade prikazane su u tabeli 2.

Tabela 2 - Zatezne karakteristike legure u različitim termičkim stanjima

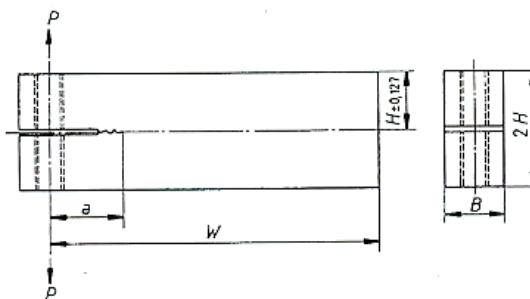
| Režim termičke obrade | R _{0,2} (MPa) | R _m (Mpa) | A ₅ (%) |
|-----------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------|
| A | 560 | 620 | 10,5 |
| B | 560 | 600 | 9,5 |

Ispitivanje naponske korozije vršeno je metodom male brzine zatezanja na uzorcima Ø6mm cilindričnog oblika, radne dužine 30 mm, izrađenim prema standardu ASTM E8. Uzorci su isečani iz presovanih šipki, u poprečnom pravcu. Presovane šipke su dobijene po sledećoj tehnologiji: kontinualno livenje trupaca, homogenizaciono žarenje na 465 °C/18h, mašinska obrada i presovanje trupaca u šipke dimenzija 80x30 mm.

Pre početka ispitivanja izmerene su dimenzije uzoraka, a zatim su uzorci odmašćeni etanolom i postavljeni u ćeliju za ispitivanje naponske korozije metodom male brzine zatezanja. Ispitivanja su vršena na kitalici INSTRON na vazduhu, pri standardnoj brzini zatezanja ($v=0,125$ mm/s) i u korozionoj sredini (rastvor 2% NaCl + 0,5% Na₂CrO₄, pH=3) pri brzini zatezanja $v=0,0125$ mm/min. Na X-Y pisaču registrovana je kriva naprezanje–deformacija, sa koje su određeni podaci (R_{0,2}, R_m, A₅) potrebni za proračun kriterijuma otpornosti prema naponskoj koroziji.

Ispitivanja naponske korozije na različitim temperaturama vršena su metodom mehanike loma, da bi se odredio uticaj temperature na brzinu rasta

prsline. Za izvođenje ispitivanja je korišćen dvostruki konzolni uzorak sa zavrtanjem (u dalje tekstu DCB uzorak). Na slici 1 je prikazan DCB uzorak za ispitivanje naponske korozije.



Slika 1 - DCB uzorak za ispitivanje naponske korozije

Primena mehanike loma zahteva da debljina uzorka za ispitivanje bude veća od neke minimalne vrednosti, koja obezbeđuje troosno stanje naprezanja na vrhu prsline. Debljina uzorka se proračunava na osnovu poznate žilavosti loma (K_{IC}) i granice razvlačenja (R_{0,2}) legure, pomoću jednačine:

$$B = \min. 2,5 (K_{IC} / R_{0,2})^2 \quad (1)$$

Ostale dimenzije DCB uzorka su određene na osnovu vrednosti debljine uzorka B=25 mm:

- H - poluisina uzorka ($H = B/2 = 12,5$ mm)
- l - dužina mehaničkog zarez, merena od linije opterećenja ($l = B = 25$ mm)
- d - rastojanje usta zarez do linije opterećenja ($d = \min 0,75H = 12$ mm)
- N = max 0,14H = 3 mm
- W = min 10H = 130 mm
- C = W + d = 142 mm
- $l_{zp} = \max 2H$
- $a = l + l_{zp}$

DCB uzorci su izrađeni od šipki dobijenih presovanjem legure. Uzorci su sečeni u S-L orijentaciji (kratki poprečni pravac), zato što su aluminijumske legure najosetljivije prema naponskoj koroziji u kratkom poprečnom pravcu [2].

Pre početka ispitivanja sa DCB uzorcima, izmerene su njihove dimenzije i izvršeno odmašćivanje. Na uzorke je naneta početna prslina mehaničkim postupkom, a zatim je precizno izmerena dužina tako nanosene prsline. Ispitivanja su vršena pri potpunom potapanju uzoraka u 3,5 %NaCl, na različitim temperaturama. Merena je dužina prsline

tokom vremena i na osnovu toga izračunata brzina rasta prsline na platou, za svaku odabranu temperaturu.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 3 su prikazani rezultati ispitivanja naponske korozije legure metodom male brzine zatezanja, za uzorke termički obrađene po režimu jednostepenog (A) i dvostepenog taloženja (B).

Tabela 3 - Rezultati ispitivanja naponske korozije metodom male brzine zatezanja na vazduhu, pri standardnoj brzini zatezanja i u korozionoj sredini (rastvor 2% NaCl + 0,5% Na₂CrO₄, pH=3) pri brzini zatezanja $v=0,0125$ mm/min

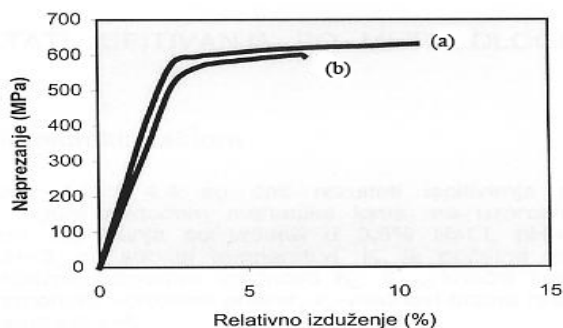
| Režim termičke obrade | Koroziona sredina | A _s (%) | | I _{sc} (%) | |
|-----------------------|-------------------|--------------------|-----|---------------------|------|
| A | Vazduh | 8,6 | 9,2 | - | - |
| | | 9,2 | | - | |
| | | 9,8 | | - | |
| | Rastvor | 7,0 | 5,6 | 24 | 39,0 |
| | | 4,8 | | 48 | |
| | | 5,1 | | 45 | |
| B | Vazduh | 7,2 | 8,8 | - | - |
| | | 9,4 | | - | |
| | | 9,9 | | - | |
| | Rastvor | 8,7 | 8,7 | 1 | 7,3 |
| | | 10,3 | | 0 | |
| | | 7,0 | | 21 | |

Prikazani rezultati pokazuju da je legura posle dvostepenog termičkog taloženja (režim B) otpornija prema naponskoj koroziji nego posle jednostepenog termičkog taloženja (režim A).

Na slici 2 su prikazane tipične krive naprezanje-deformacija, dobijene pri ispitivanju metodom male brzine zatezanja, na vazduhu i u rastvoru. Uočava se da je izduženje uzorka do loma manje u rastvoru nego na vazduhu, što je posledica odvijanja naponske korozije.

Prikazani rezultati pokazuju da je metoda male brzine zatezanja selektivna u odnosu na različita strukturalna stanja legure, dobijena termičkom obradom. Rezultati ispitivanja se dobijaju za relativno kratko vreme, što predstavlja prednost u odnosu na druge metode ispitivanja naponske korozije. Vreme ispitivanja po jednom uzorku iznosi od 5 do 15h, u zavisnosti od strukturalnog stanja legure, što je neuporedivo kraće od vremena

ispitivanja metodom mehanike loma (nekoliko meseci).



Slika 2 - Krive naprezanje-deformacija dobijene pri ispitivanju naponske korozije legure (režim A) metodom male brzine zatezanja, na vazduhu (a) i u rastvoru (b)

Dvostepenim termičkim taloženjem dobija se struktura legure koja je znatno otpornija prema naponskoj koroziji nego struktura dobijena jednostepenim termičkim taloženjem, što je objašnjeno u [5]. Posle jednostepenog termičkog taloženja nastaje struktura u kojoj su prisutne GP zone i η' talog, što daje leguri maksimalnu čvrstoću. Lokalna plastična deformacija na vrhu prsline izaziva uglavnom planarno klizanje (dislokacije uspevaju da seku GP zone i manje čestice η' faze), dolazi do nagomilavanja dislokacija na granicama zrna na vrhu prsline, što izaziva lokalno povećanje naprezanja, tako da je potrebno primeniti manje spoljašnje naprezanje za otpočinjanje procesa naponske korozije. Sve to stvara povoljne uslove za odvijanje procesa naponske korozije, kako prema mehanizmu lokalne vodonične krtosti, tako i prema mehanizmu anodnog rastvaranja vrha prsline.

U slučaju dvostepenog termičkog taloženja, u prvoj fazi na nižoj temperaturi se stvara veliki broj GP zona, na kojima se kasnije, tokom druge faze termičkog taloženja, izdvaja veliki broj sitnijih čestica η' taloga, koje se dalje delimično transformišu u stabilnu η fazu. U ovom slučaju, lokalna plastična deformacija na vrhu prsline je homogena (tzv. turbulentno klizanje). Dislokacije ne uspevaju da preseku čestice stabilne η faze, tako da se ravnomerno raspoređuju unutar zrna. Ne dolazi do lokalnog povećanja naprezanja na granici zrna, što daje leguri visoku otpornost prema naponskoj koroziji. U ovom stanju legura je otpornija i prema raslojavajućoj koroziji [5].

U tabeli 4 su dati rezultati ispitivanja naponske korozije pri konstantnoj i promenljivoj brzini zatezanja.

Tabela 4 – Rezultati ispitivanja naponske korozije metodom male brzine zatezanja, pri različitim brzinama zatezanja

| Režim termičke obrade | Korozion a sredina | Brzina zatezanja (mm/min) | A ₅ (%) | I _{SCC} (%) |
|-----------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|----------------------|
| A | Vazduh | 0,125 mm/s | 9,2 | - |
| | Rastvor | 0,0125 | 5,6 | 39 |
| | | 0,25+0,0125+0,25 | 5,8 | 37 |
| B | Vazduh | 0,125 mm/s | 8,8 | - |
| | Rastvor | 0,0125 | 8,7 | 11 |
| | | 0,25+0,0125+0,25 | 7,7 | 12,5 |

Pri promenljivoj brzini zatezanja, brzine zatezanja uzorka u početnoj i završnoj fazi ispitivanja su znatno veće, pa je vreme ispitivanja kraće nego pri konstantnoj brzini zatezanja. Vrednosti indeksa sklonosti prema naponskoj koroziji ($I_{SCC}=1-A_{SCC}/A$), dobijene primenom oba postupka, su dosta bliske.

U tabeli 5 su navedeni rezultati ispitivanja naponske korozije metodom mehanike loma, koji pokazuju uticaj temperature rastvora za ispitivanje na brzinu rasta prsline na platou kinetičkog dijagrama $\log v - K_T$. Rastvor za ispitivanje je 3,5 % NaCl, pH=7.

Tabela 5 – Rezultati ispitivanja naponske korozije po metodologiji mehanike loma u rastvoru 3,5 % NaCl, pH=7

| Režim termičke obrade | Temperatura (°C) | V _{pl} (mm/dan) |
|-----------------------|------------------|--------------------------|
| A | 3 | 0,156 |
| | 23 | 1,24 |
| | 43 | 4,12 |
| | 63 | 11,4 |
| | 83 | 30,2 |

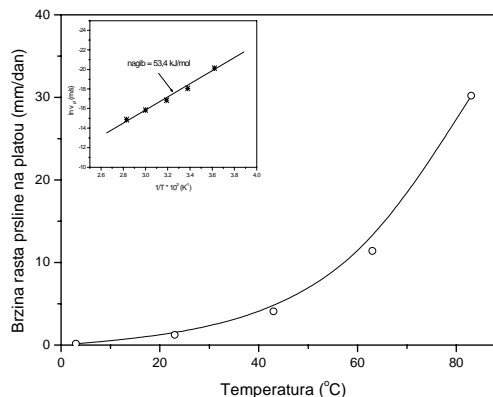
Na slici 3 prikazan je uticaj temperature korozivne sredine na brzinu rasta prsline na platou. Uočava se eksponencijalno povećanje brzine rasta prsline sa povećanjem temperature. Ta zavisnost se može prikazati jednačinom:

$$v = v_0 \exp(-Ea/RT) \quad (2)$$

gde je Ea energija aktivacije procesa koji kontroliše brzinu rasta prsline na platou.

Ako se prethodna jednačina logaritmuje dobija se linearna zavisnost između logaritma brzine rasta prsline i recipročne vrednosti temperature (jednačina 3). Iz nagiba te linearne zavisnosti može se proračunati energija aktivacije Ea procesa:

$$\ln v = \ln v_0 - Ea/RT \quad (3)$$



Slika 3 – Zavisnost brzine rasta prsline na platou od temperature, pri ispitivanju naponske korozije Al-Zn-Mg-Cu legure (režim A) metodom mehanike loma, u rastvoru 3,5 % NaCl, pH=7

Na slici 3 je takođe prikazana zavisnost brzine rasta prsline na platou od recipročne vrednosti temperature. Iz nagiba prave dobija se energija aktivacije procesa koji kontroliše brzinu rasta naponsko korozivne prsline na platou. Vrednost energije aktivacije iznosi $Ea = 53,4$ kJ/mol, što je u skladu sa literaturnim podacima [2].

4. ZAKLJUČAK

Ispitivan je uticaj strukture legure (režima termičke obrade) i temperature korozivne sredine na naponsku koroziju aluminijumske legure Al-Zn-Mg-Cu. Za izvođenje ispitivanja su primenjene metoda male brzine zatezanja i metoda mehanike loma.

- Ispitivana Al-Zn-Mg-Cu legura pokazuje znatno veću otpornost prema naponskoj koroziji posle dvostepenog termičkog taloženja nego posle jednostepenog termičkog taloženja. Jednostepenim termičkim taloženjem ostvaruju se nešto bolje mehaničke karakteristike legure.
- Dobijena vrednost energije aktivacije procesa rasta prsline na platou od 53,4 kJ/mol se nalazi u okviru vrednosti koje su poznate u literaturi. Potrebna su dodatna ispitivanja da bi se odredila priroda procesa koji odgovara toj vrednosti energije aktivacije.
- Metoda male brzine zatezanja se odlikuje selektivnošću i relativno kratkim vremenom ispitivanja, pa je pogodna za potrebe razvoja novih

legura ili razvoja optimalnog režima termičke obrade. Međutim, ova metoda zahteva korišćenje skupe opreme, kao što su specijalne kladice.

- Metoda zasnovana na principim mehanike loma je pogodna za dobijanje kvantitativnih podataka koji se mogu direktno koristiti za različite inženjerske proračune. Mehanika loma zahteva korišćenje uzoraka određenih dimenzija, tako da se može primeniti samo na poluproizvode ili gotove proizvode od kojih se mogu izraditi uzorci takvih dimenzija. Metoda se može primeniti za ispitivanje uticaja različitih faktora na otpornost prema naponskoj koroziji, kao što su sastav i struktura legure, temperatura, vrsta i koncentracija rastvora za ispitivanje.

LITERATURA

- [1] Speidel, M.O., Metallurgical Transactions A, Vol. 6A, 1975., p.631-651
- [2] Fontana, M.G. and Staehle, R.W., Advances in Corrosion Science and Technology, Vol. 2,3 and 7, Plenum Press, New York, 1972., 1973. and 1980.
- [3] Ugianski, G. M. and Payer, J. H., Ed., Stress Corrosion Cracking – The Slow Strain Rate Technique, STP 665, ASTM Philadelphia, 1979.
- [4] Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion, 9th Edition, ASM, Ohio, 1997., p. 158
- [5] Sinjavskij, V. S., Valjkov, V. D. and Kalinin, V. D., Korrozija i zaštita aluminijevih splavov, Metallurgija, Moskva, 1986., p. 43

ABSTRACT

THE TEMPERATURE INFLUENCE ON STRESS CORROSION CRACKING OF ALUMINUM ALLOYS Al-Zn-Mg-Cu SERIES

The stress corrosion cracking of the aluminum alloy Al-Zn Mg-Cu (series 7000) was investigated by fracture mechanics method and slow strain rate test (SSRT). The influence of the corrosion environment temperature on the crack propagation rate was examined by fracture mechanics method. The activation energy value of the crack propagation rate process was determined. The stress corrosion resistance dependence on alloy heat treatment was investigated by slow strain rate test.

Key words: *aluminum alloys, stress corrosion cracking, stress corrosion testing, fracture mechanics method, slow strain rate test*