

Paweł Hyjek¹, Paweł Kurtyka², Stanisław Wierziński³

Akademia Pedagogiczna, Wydział Matematyczno-Fizyczno-Techniczny, Instytut Techniki, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków

Halina Krawiec⁴

Akademia Górniczo-Hutnicza, ul. Reymonta 23, 30-059 Kraków

ODPORNOŚĆ KOROZYJNA KOMPOZYTÓW NA OSNOWIE STOPU Al-Zn-Mg WZMACNIANYCH CZĄSTKAMI Al₂O₃

Przeprowadzono badania odporności korozyjnej kompozytu AlZnMg/Al₂O₃ o udziale objętościowym cząstek wzmacniających Al₂O₃ na poziomie 10 i 20% w wodnym roztworze nadchloranu litu (LiClO₄-H₂O). Kompozyty badano w stanie wyjściowym, przesyconym oraz starzonym. Stwierdzono znaczne różnice odporności na korozję pomiędzy próbkami po zabiegach obróbki cieplnej, jak również pomiędzy kompozytami o różnym udziale objętościowym cząstek. W obu przypadkach obserwowano podobne charakterystyki zmian odporności. Przeprowadzono również analizę powierzchni badanych kompozytów po 20 minutach działania środowiska korozyjnego z wykorzystaniem mikroskopów optycznego i skaningowego. Stwierdzono powstanie wżerów na powierzchniach próbek niezależnie od zastosowanej obróbki cieplnej, przy czym dla próbek w stanie wyjściowym ich ilość była mniejsza. Wszelkiego rodzaju widoczne wady korozyjne występowały wyłącznie na granicach osnowa-faza wzmacniająca kompozytu, natomiast pozostała powierzchnia osnowy była pozbawiona wżerów.

Słowa kluczowe: kompozyty na osnowie metalowej, odporność na korozję

CORROSION RESISTANCE OF COMPOSITE BASED ON Al-Zn-Mg ALLOY REINFORCED WITH Al₂O₃ PARTICLES

Corrosion resistance of AlZnMg/Al₂O₃ composite with volume fraction of Al₂O₃ reinforced particles 10 and 20% were investigated in LiClO₄-H₂O solution. The composites in the initial, solution treatment and ageing states were investigated. Considerable differences of corrosion resistance between specimens after heat treatment as well as different volume fraction of reinforced particles was found. In the both cases similar changes of corrosion resistance was observed (Figs 1-3). Using optical and scanning microscopes the analysis of composite surfaces after 20 minutes exposition in corrosion environment was carry out (Fig. 4). On surface of samples emerged corrosion pits regardless of heat treatment application, however, for specimens in the initial state quantity of corrosion pits was smallest. The every description corrosion damage was occurred on the boundary between matrix and reinforced particles, whereas remaining part of matrix surface was devoid of corrosion pits.

Key words: metal matrix composite, corrosion resistance

WPROWADZENIE

Podstawą określenia przydatności materiałów inżynierskich do konkretnego zastosowania jest znajomość jego cech użytkowych obejmujących właściwości mechaniczne, trybologiczne i antykorozyjne, w tym głównie odporności na działanie środowiska agresywnego. Postępująca korozja elektrochemiczna lub chemiczna może powodować istotne obniżenie właściwości mechanicznych, trybologicznych, jak również znaczne straty ekonomiczne na skutek korozyjnego niszczenia materiałów.

Podstawową metodą badania właściwości elektrochemicznych metali i stopów, w tym głównie zdolności do pasywacji, jest wyznaczanie krzywych polaryzacji anodowej lub katodowej za pomocą potencjostatu. Istota tej metody sprowadza się do wyznaczania zależności gęstości zewnętrznego prądu polaryzacji, płynącego

przez próbkę z kompozytu od jej potencjału U , mierzo-

nego względem elektrody odniesienia. Sporządzony wykres pozwala na określenie anodowego zachowania się kompozytu w danym środowisku, umożliwia także przeprowadzenie i utrzymanie w stanie pasywnym kompozytu, jak również określenie wpływu zmian temperatury i składu środowiska na przebieg procesów elektrodowych oraz wpływu inhibitorów korozji [1-3]. Wyróżniamy dwa rodzaje krzywych polaryzacji anodowej:

- krzywa potencjostatyczna - otrzymywana wówczas, kiedy potencjał elektrody jest zmieniany skokowo, w odstępach czasu umożliwiającących ustalenie się stałej wartości prądu polaryzującego,
- krzywa potencjokinetyczna - otrzymywana wówczas, kiedy potencjał zmienia się liniowo w czasie z określoną prędkością.

¹ mgr inż., ^{2,4} dr inż., ³ prof. nadzw. dr inż.

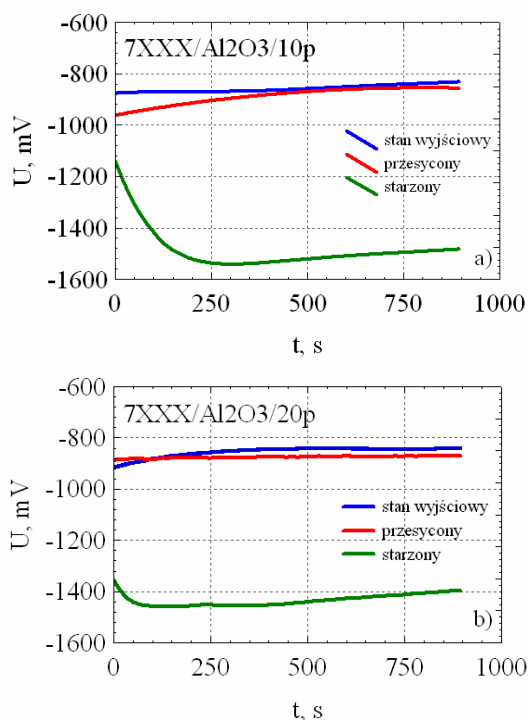
W badaniach kompozytów posłużono się krzywą potencjostatyczną umożliwiającą uzyskanie w przybliżeniu stacjonarnego stanu rozpuszczania kompozytu przy danym potencjale. Ten rodzaj badania umożliwia dokładne określenie właściwości warstewek pasywnych. Schematy potencjostatu firmy MEINSBERGER POTENTIOSTAT PS 6, na którym prowadzono badania oraz układu pomiarowego, zamieszczono w pracy [4].

MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

Badania prowadzono dla kompozytu na osnowie stopu aluminium, o składzie podanym w tabeli 1, wzmacnianego cząstkami Al_2O_3 o powierzchniach rozwiniętych i udziale objętościowym 10 i 20%.

TABELA 1. Skład chemiczny kompozytu 7XXX/ Al_2O_3
TABLE 1. Chemical composition of 7XXX/ Al_2O_3 composite

Gatunek ASTM	Zawartość w % wag.						
	Mg	Cu	Si	Cr	Mn	Zn	Al
7XXX	1,38	-	0,63	0,13	0,44	3,86	reszta



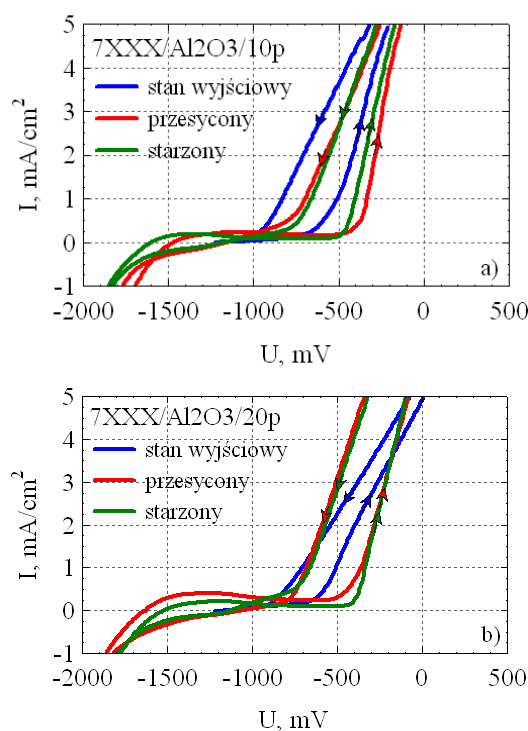
Rys. 1. Zmiana potencjału bezprądowego w czasie dla kompozytu: a) 7XXX/ Al_2O_3 /10p, b) 7XXX/ Al_2O_3 /20p w stanach wyjściowym, przesyconym i starzonym

Fig. 1. Evolution of the open circuit potential (OCP) versus time for composite: a) 7XXX/ Al_2O_3 /10p, b) 7XXX/ Al_2O_3 /20p in the initial, solution treatment and ageing state

Odporność na korozję elektrochemiczną kompozytów 7XXX/ Al_2O_3 /p badano w układzie trójelektrodowym, w którym zastosowano chlorosrebrną elektrodę odniesienia (Ag/AgCl), platynową przeciwelektrodę oraz elektrodę pracującą, którą był badany kompozyt. Krzywe polary-

zacyjne wykonano techniką potencjostatyczną ze stałą prędkością zmiany potencjału 5 mVs^{-1} . Naczynie pomiarowe napełniano 0,1 molowym wodnym roztworem LiClO_4 odpowietrzanym argonem przed każdym pomiarem (ok. 15 min). Uprzednio przygotowane próbki o wymiarach średnicy 6 mm i wysokości 9 mm, wypolerowane i odtłuszczone, oprawiono w teflonie, a następnie mocowano w uchwycie i zanurzano w roztworze. Wylot kapilary Luggina umieszczano przy powierzchni badanego kompozytu. Badania przeprowadzono na kompozytach w stanie wyjściowym, po przesyconiu oraz starzeniu. Wyniki badań dla kompozytu 7XXX/ Al_2O_3 /p z 10 i 20% udziałem objętościowym fazy wzmacniającej pokazano na rysunku 1.

Stwierdzono, że różnice wielkości potencjału bezprądowego dla badanego kompozytu w stanach wyjściowym i przesyconym są nieznaczne, podczas gdy wartości potencjału dla stanu starzonego odbiegają znacznie zarówno dla kompozytu z udziałem objętościowym fazy wzmacniającej 10%, jak i 20%.

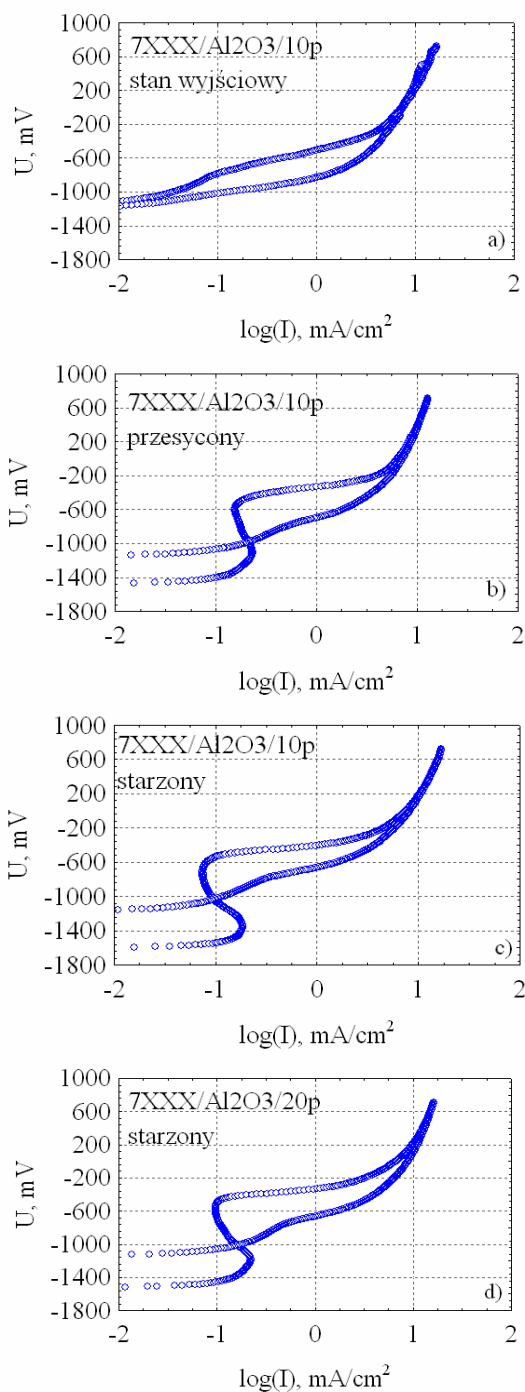


Rys. 2. Krzywe polaryzacji anodowej kompozytu: a) 7XXX/ Al_2O_3 /10p, b) 7XXX/ Al_2O_3 /20p w stanach wyjściowym, przesyconym i starzonym

Fig. 2. Anode polarization curves of: a) 7XXX/ Al_2O_3 /10p, b) 7XXX/ Al_2O_3 /20p composites in the initial, solution treatment and ageing state

Na rysunku 2 widoczne jest przesunięcie potencjału przebiccia w kierunku wyższych wartości potencjałów dla próbek przesyconych i starzonych w stosunku do próbek w stanie wyjściowym. Przesunięcie to występuje zarówno w kompozycie z 10, jak i 20% udziałem objętościowym fazy wzmacniającej. Ponadto w kompozycie

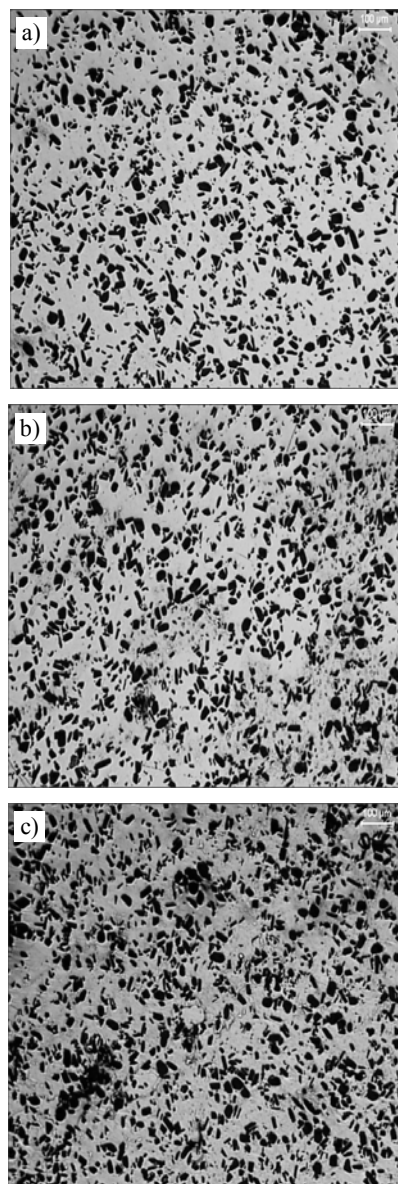
7XXX/Al₂O₃/10p występuje różnica w wartości potencjału przebicia w stanach przesyconym i starzonym, czego nie zaobserwowano w kompozycie z 20% udziałem fazy wzmocniającej. Przesunięcie potencjału przebicia w kierunku wyższych wartości potencjału i wydłużenie obszaru pasywnego świadczy o większej odporności korozyjnej próbek w stanach starzonym i przesyconym w roztworze 0,1 m LiClO₄-H₂O. Obecność pętli histerezy na krzywej powrotnej wskazuje na podatność kompozytów na korozję lokalną w tym środowisku.



Rys. 3. Krzywe polaryzacyjne kompozytu 7XXX/Al₂O₃/10p w stanach: a) wyjściowym, b) przesyconym, c) starzonym oraz d) kompozytu 7XXX/Al₂O₃/20p w stanie starzonym

Fig. 3. Anode polarization curves of 7XXX/Al₂O₃/10p composite in the state: a) initial, b) solution treatment, c) ageing and d) 7XXX/Al₂O₃/20p composite in the ageing state

Na rysunku 3 zamieszczono krzywe polaryzacyjne kompozytu 7XXX/Al₂O₃/10p w stanach: a) wyjściowym, b) przesyconym, c) starzonym, a także porównawczo d) kompozytu 7XXX/Al₂O₃/20p w stanie starzonym.



Rys. 4. Powierzchnie próbki z kompozytu 7XXX/Al₂O₃/20p w stanach: a) wyjściowym, b) przesyconym, c) starzonym po procesie elektrochemicznej korozji

Fig. 4. Surfaces of 7XXX/Al₂O₃/20p composite specimens in the state: a) initial, b) solution treatment, c) ageing after electrochemical corrosion process

Przebieg krzywych polaryzacyjnych (rys. 3b, c, d) świadczy, że kompozyt w stanach przesyconym i starzonym ulega aktywnemu rozwarzaniu, co potwierdza obecność pików na krzywej, jednakże jego umiejscowienie dla kompozytu 7XXX/Al₂O₃/10p przesyconego, przy

potencjałe ~ -1100 mV i starzonego ~ -1400 mV oraz 7XXX/Al₂O₃/20p starzonego ~ -1200 mV jest różne. Powyżej tych potencjałów na krzywej anodowej obserwujemy stopniowy spadek gęstości prądu anodowego dla kompozytu 7XXX/Al₂O₃/10p w stanie przesyconym do potencjału ~ -600 mV, w stanie starzonym ~ -700 mV oraz dla kompozytu 7XXX/Al₂O₃/20p w stanie starzonym do potencjału ~ -500 mV, po czym następuje znaczny wzrost gęstości prądu. Wartość potencjału bezprądowego leży w obszarze pików aktywnego roztwarzania jedynie dla kompozytu starzonego, co sugeruje możliwość korozji w warunkach stacjonarnych w tym środowisku. Na krzywej polaryzacyjnej kompozytu w stanie wyjściowym (rys. 3a) nie stwierdzono występowania pików aktywnego roztwarzania, a jedynie stopniowy wzrost prądu anodowego, przy czym powyżej potencjału ~ -700 mV wzrost gęstości prądu świadczy o transpasywnym roztwarzaniu kompozytu.

Badania elektrochemiczne uzupełniono obrazami mikroskopowymi analizowanych powierzchni. Na rysunku 4 przedstawiono powierzchnie kompozytu 7XXX/Al₂O₃/20p w stanach wyjściowym, przesyconym i starzonym, poddanego korozji elektrochemicznej w czasie 20 min. Widoczne są pojedyncze ogniska korozyjne zlokalizowane na granicach międzyfazowych osnowa/cząstka. W osnowie nie obserwowano tworzenia się wżerów.

WNIOSKI

Ze względu na szereg publikacji dokumentujących negatywny wpływ cząstek fazy wzmacniającej Al₂O₃ na odporność korozyjną kompozytów na osnowie stopów aluminium w pracy nie prowadzono porównania wyników z otrzymanymi dla materiału osnowy. Stwierdzono,

że zwiększenie udziału objętościowego fazy wzmacniającej w materiale osnowy wpływa na znaczne pogorszenie jego odporności korozyjnej, co w połączeniu z obserwowaną lokalizacją wżerów na granicach międzyfazowych jest w pełni zrozumiałe. Zwiększenie powierzchni czynnej granic fazowych poprzez wprowadzenie dodatkowej ilości cząstek stwarza nowe miejsca podatne na działanie środowiska korozyjnego. Można zatem wnioskować, że zmniejszanie wielkości stosowanych cząstek wzmacniających przy zachowaniu ich stałego udziału objętościowego będzie negatywnie wpływać na odporność korozyjną kompozytu. Zaobserwowano również zmiany właściwości elektrochemicznych badanych kompozytów po obróbce cieplnej tak po przesycaaniu, jaki i po starzeniu, co przy braku obserwowanych miejsc korozyjnych w materiale osnowy, a jedynie na granicach międzyfazowych może świadczyć o tworzeniu się na granicach związków bardziej podatnych na korozję.

LITERATURA

- [1] Greff R., Peat R., Instrumental methods on chemistry, Southampton Electrochemistry Group, 1985.
- [2] Bielański A., Haber J., Chemia fizyczna, PWN, Warszawa-Kraków 1970.
- [3] Staronka A., Chemia fizyczna, Wyd. AGH, Kraków 1994.
- [4] Staronka A., Holtzer M., Piekarska M., Podstawy fizykochemii procesów metalurgicznych i odlewniczych, Wyd. AGH, Kraków 1997.

Recenzent
Stanisław Błazewicz