

Leszek A. Dobrzański¹, Anna Włodarczyk², Marcin Adamiak³

Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, ul. Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice

Ginter Nawrat⁴

Politechnika Śląska, Katedra Chemii i Technologii Nieorganicznej, ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice

WPŁYW OBRÓBKİ CIEPLNEJ NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH O OSNOWIE EN AW-2124 WZMACNIANYCH CZĄSTKAMI CERAMICZNYMI Al_2O_3

Przedstawiono wyniki badań wpływu obróbki cieplnej na odporność korozyjną materiałów kompozytowych aluminium-cząstki ceramiczne. Badaniom poddano materiały kompozytowe o osnowie aluminiowej EN AW-2124 wzmocnione cząstkami ceramicznymi Al_2O_3 o różnym udziale objętościowym. Badane materiały poddane były obróbce cieplnej w celu polepszenia ich odporności korozyjnej. Te same rodzaje materiałów kompozytowych badane były bez obróbki, co umożliwiło porównanie odporności korozyjnej materiałów w obu stanach. Analizowane wyniki badań korozyjnych, określonych metodą potencjodynamiczną w 3% roztworze wodnym NaCl, wskazują, że podatność korozyjna badanych materiałów kompozytowych zależy od udziału objętościowego cząstek wzmacniających, a także od stanu, w jakim były badane. Na podstawie wyznaczonych krzywych polaryzacji anodowych stwierdzono, że badane materiały są podatne na korozję wżerową. Przedstawione wyniki badań wskazują, że materiały kompozytowe wzmocnione cząstkami ceramicznymi przy udziale 5 i 10% charakteryzują się większą odpornością korozyjną w wybranym środowisku w porównaniu do materiału osnowy, natomiast przy udziale 15% odporność ta jest gorsza, zwiększa się prąd roztwarzania anodowego i maleje opór polaryzacji. Porównanie otrzymanych wyników korozyjnych w obu stanach pozwala na stwierdzenie, iż przeprowadzona obróbka cieplna wpływa na polepszenie odporności korozyjnej materiałów kompozytowych.

Słowa kluczowe: stop aluminium, materiały kompozytowe, metalurgia proszków, odporność korozyjna, krzywe polaryzacji

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON CORROSION RESISTANCE OF PM COMPOSITE MATERIALS BASED ON EN AW-2124 ALUMINUM ALLOY REINFORCED WITH THE Al_2O_3 CERAMIC PARTICLES

Investigation results are presented of the heat treatment effect on the corrosion resistance of the aluminium-ceramic particles composites. Examinations were made of the EN AW-2124 aluminium alloy (Table 1), and also of the composite materials with the matrix from this aluminium alloy reinforced with the Al_2O_3 ceramic particles with varying volume fractions. The X-ray phase analysis of the composite materials made it possible to identify reflections coming from the aluminium matrix and of the reinforcing particles (Fig. 1). The metallographic examinations of the investigated composite materials made it possible to observe the homogeneous distribution of the reinforcing material in the matrix; however, banding of the reinforcing particles parallel to the extrusion direction was noted on the longitudinal microsections (Fig. 2). Examinations of the composite materials on the scanning electron microscope before their heat treatment made it possible to reveal occurrences of the Al-Cu-Mg-Mn intermetallic phases precipitations (Fig. 3). The investigated materials were subjected to heat treatment to improve their corrosion resistance. The same types of the composite materials were also examined without the heat treatment, which made it possible to compare their corrosion resistance in both states. The analysed results of the corrosion tests, determined using the potentiodynamic method in the 3% water solution of NaCl indicate that the corrosion susceptibility of the investigated composite materials depends on the volume fraction of the reinforcing particles and also on the state in which they were examined. It was found out, basing on the determined anode polarisation curves and also on the electrochemical parameters (Table 2) that the investigated materials are susceptible to pitting corrosion. The investigation results indicate that the composite materials reinforced with the ceramic particles with the portions of 5 and 10% are characteristic of a higher corrosion resistance in the selected environment, compared to the matrix material, whereas at the 15% portion this resistance is worse, the anode digestion current grows and the anode polarisation resistance decreases. Comparison of the corrosion test results in both states makes it possible to state that the heat treatment improves the corrosion resistance of the composite materials. The exemplary microphotographs of the examined specimens' surfaces after the corrosion tests (Fig. 5) confirm the analysed investigation results.

Key words: aluminum alloy, composite materials, powder metallurgy, corrosion resistance, polarisation curve

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

WPROWADZENIE

W ciągu ostatnich lat obserwuje się wzrost zainteresowania metalowymi materiałami kompozytowymi, zwłaszcza na bazie stopów metali lekkich, znajdującymi zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, zbrojeniowym, elektrotechnice itp. [1-3]. Materiały kompozytowe o osnowie aluminium zapewniają osiągnięcie odpowiednich własności mechanicznych, jak również własności trybologicznych, korozyjnych, elektrycznych, cieplnych, umożliwiając stosowanie tych materiałów w różnych środowiskach i różnych warunkach pracy.

Aluminium i jego stopy charakteryzują się dużą odpornością korozyjną w normalnych warunkach atmosferycznych oraz na działanie chemiczne wielu kwasów, dzięki tworzącej się na powierzchni warstewki tlenku Al_2O_3 [3-5]. Odporność korozyjna aluminium zależy zatem od rozpuszczalności warstewki ochronnej. Jej szczelność i dobra przyczepność do podłoża, warunkująca odporność korozyjną, są uzależnione od czystości aluminium lub jego stopów. Im więcej zanieczyszczeń, tym warstewka jest mniej szczelna, a tym samym metal jest mniej odporny na działania korozyjne [4, 5]. W atmosferach przemysłowych i morskich, zawierających agresywne sole, odporność korozyjna spada, podobnie silnie oddziałującymi środowiskami na aluminium i jego stopy są atmosfery przemysłowe zawierające SO_2 , pochodzący ze spalania oleju czy też benzyny [3, 5].

Środowisko chlorków zwiększa podatność aluminium i jego stopów na korozję wżerową, przy czym ilość wżerów zwiększa się proporcjonalnie do ilości elementów stopowych bardziej katodowych od czystego aluminium, powodując przyspieszenie propagacji wżerów i sprzyjających depasycji [3, 6, 7]. Podobnie można traktować cząstki ceramiczne, stwarzające możliwość występowania korozji selektywnej na granicy rozdziału faz ceramicznych i materiału osnowy, jednakże często zachodzące tam reakcje międzyfazowe, występujące naprężenia szczątkowe oraz duża gęstość dyslokacji wokół cząstek powodują zmniejszenie podatności materiałów kompozytowych na korozję [7].

Celem pracy jest ocena oddziaływania obróbki cieplnej i dodatków wzmacniających cząstek ceramicznych Al_2O_3 w stopie aluminium EN AW-2124 na jego odporność korozyjną w środowisku wodnego roztworu NaCl.

MATERIAŁ DO BADAŃ

Badania zrealizowano na materiałach kompozytowych o osnowie stopu aluminium EN AW-2124 (tab. 1) wzmacnianych cząstkami faz Al_2O_3 o udziale masowym 5, 10 i 15%, otrzymanych metodami metalurgii proszków i wyciskania na gorąco. Wyjściowa wielkość czą-

stek proszku materiału osnowy była mniejsza od $75 \mu m$, a dla proszku wzmocnienia mniejsza od $0,5 \mu m$.

TABELA 1. Skład chemiczny stopu aluminium AN AW-2124 [8]

TABLE 1. Chemical composition of EN AW-2124 aluminum alloy, % [8]

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	inne
0,20	0,30	3,8÷4,9	0,30÷0,9	1,2÷1,8	0,10	0,25	0,15	0,20

Proszki materiałów wyjściowych mieszano na mokro (zawiesina w metanolu) w laboratoryjnym młynie kulowym, wibracyjnym, w celu uzyskania równomiernego rozkładu cząstek wzmocnienia w osnowie. Wymieszane proszki suszono w powietrzu. Otrzymane mieszaniny proszków poddano wstępnemu zagęszczaniu na zimno w matrycy o średnicy $\varnothing 26$ mm na laboratoryjnej prasie pionowej jednokierunkowej przy sile nacisku 350 kN. Otrzymane wypraski nagrzewano do temperatury $480 \div 500^\circ C$ i poddano wyciskaniu przy nacisku 500 kN. Jako produkt końcowy w wyniku wyciskania otrzymano pręty o średnicy 8 mm. W celu porównania wpływu obróbki cieplnej na odporność korozyjną część materiałów kompozytowych przesycało przez 0,5 godziny w temperaturze $495^\circ C$ z następnym schłodzeniem w wodzie i starzono przez 6 godzin w $200^\circ C$.

METODYKA BADAŃ

Rentgenowską analizę fazową wykonano przy użyciu dyfraktometru DRON-2 z goniometrem HZG-3 i komputerowym systemem rejestracji wyników. Wykorzystano lampę z anodą kobaltową, zasilaną prądem o napięciu 40 kV, przy natężeniu prądu żarzenia 20 mA.

Badania metalograficzne materiałów kompozytowych w celu zbadania mikrostruktury i określenia rozkładu cząstek wzmacniających w osnowie wykonano na mikroskopie świetlnym LEICA MEF4A na przekrojach poprzecznych i wzdłużnych do kierunku wyciskania materiałów kompozytowych. Próbkę trawiono w roztworze Dix'a i Keitha (5% HF). Natomiast badania mikrostruktury w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) DSM 940 OPTON, wyposażonym w mikroanalizator EDS ISIS Link 200 Oxford Instruments, zrealizowano w celu oceny oddziaływania obróbki cieplnej na mikrostrukturę materiałów kompozytowych.

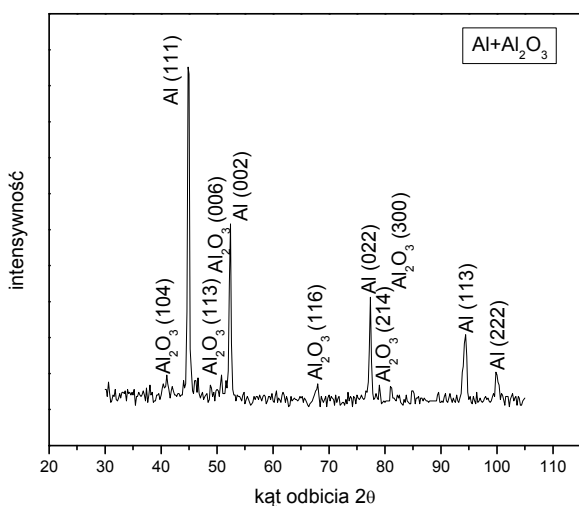
W celu wyznaczenia krzywych polaryzacji anodowej, obrazujących odporność korozyjną analizowanych materiałów, wykonano badania korozyjne w 3% roztworze NaCl, wykorzystując system pomiarowy składający się z potencjostatu PGP-21, współpracującego z oprogramowaniem VoltaMaster 1 firmy Radiometer Copenhagen. Elektrodamy badanymi były próbki materiałów kompozytowych, natomiast elektrodą pomocniczą

była elektroda platynowa, a elektrodą porównawczą nasycona elektroda kalomelowa. Próbki przed badaniami korozyjnymi szlifowano i polerowano, stosując metodykę preparatyki metalograficznej. Bezpośrednio przed badaniami powierzchnię badaną próbek przemyto acetonem. Pole powierzchni poddanych badaniom próbek wynosiło około $0,39 \text{ cm}^2$. Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Pomiary elektrochemiczne prowadzono w trójelektrodowym elektrolizerze szklanym. Szybkość zmiany potencjału wynosiła 30 mV/min . Na podstawie krzywych potencjodynamicznych wyznaczono prąd korozyjny I_{kor} , do jego określenia wykorzystano obszary zbliżone do potencjału równowagowego E_{kor} w oparciu o zależność Tafela. Na podstawie wyznaczonych wartości prądu korozyjnego obliczono opór polaryzacji R_p badanego materiału w środowisku roztworu NaCl, korzystając z wbudowanej funkcji programu „1st Stern Method-Tafel Extrapolation”.

Zdjęcia badanych powierzchni po teście korozyjnym wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) DSM 940 OPTON.

WYNIKI BADAŃ

Rentgenowska analiza fazowa materiałów kompozytowych potwierdza zgodnie z założeniami występowanie refleksów pochodzących od cząstek wzmacniających Al_2O_3 na tle refleksów materiału osnowy (rys. 1).

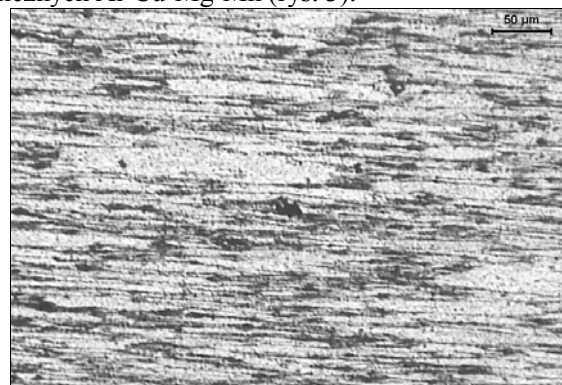


Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski materiału kompozytowego EN AW-2124/15% Al_2O_3

Fig. 1. Diffraction pattern of EN AW-2124/15% Al_2O_3 composite material

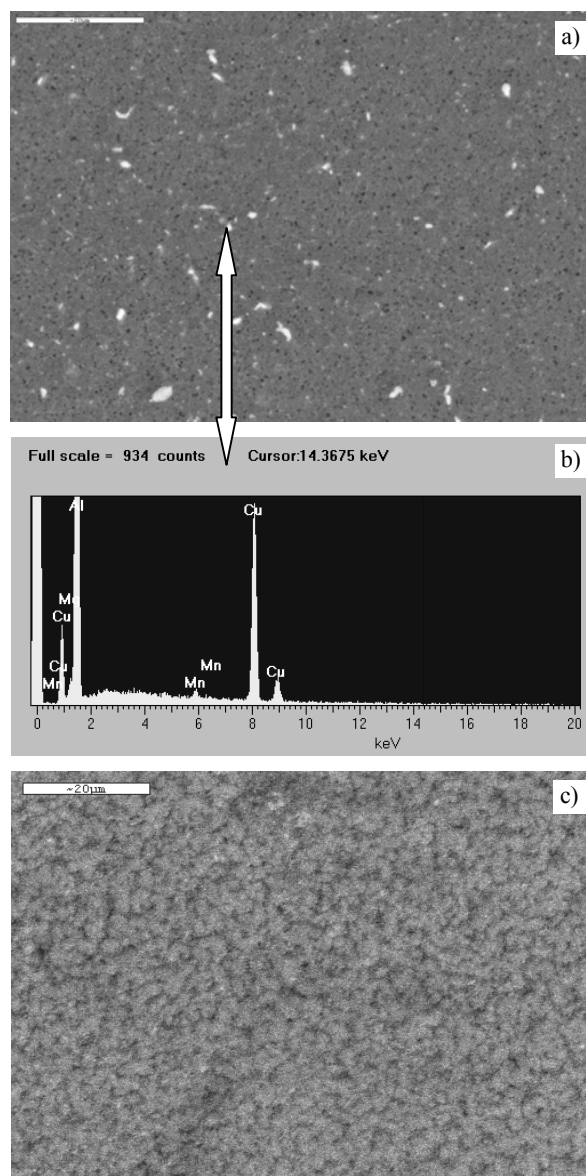
Obserwacje metalograficzne badanych materiałów kompozytowych pozwalają stwierdzić równomierny rozkład cząstek materiału wzmacniającego w osnowie, jakkolwiek na zglądach wzdłużnych zaobserwowano pasmowość rozkładu cząstek wzmacniających w kierunku równoległym do kierunku wyciskania (rys. 2).

Badania w skaningowym mikroskopie elektronowym materiałów kompozytowych przed obróbką cieplną pozwoliły ujawnić występowanie wydzieleni faz międzymetalicznych Al-Cu-Mg-Mn (rys. 3).



Rys. 2. Mikrostruktura zglądów poprzecznych materiałów kompozytowych EN AW-2124/15% Al_2O_3

Fig. 2. Microstructure of longitudinal section of EN AW-2124/15% Al_2O_3 composite material

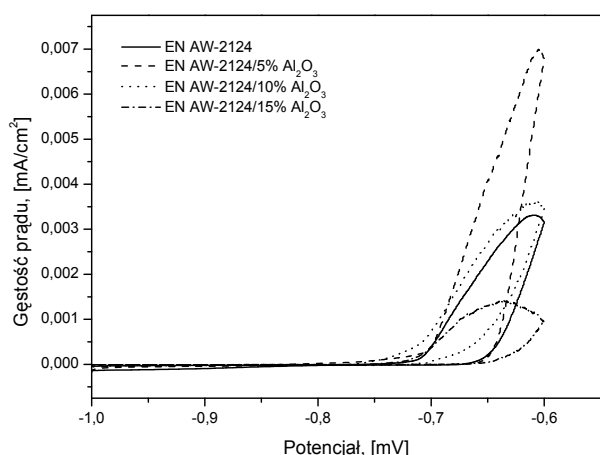


Rys. 3. Mikrostruktura stopu EN AW-2124: a) przed obróbką cieplną, b) wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego, dla obszaru wydzielen, c) po obróbce cieplnej, SEM

Fig. 3. Microstructure of EN AW-2124 aluminium alloy: a) before heat treatment, b) x-ray energy dispersive spectrum for intermetallic precipitations, c) after heat treatment

Badania tych materiałów w stanie obrobionym cieplnie nie pozwoliły na identyfikację wydzielen. Wydzielenia te w wyniku zastosowanej obróbki cieplnej uległy rozpuszczeniu w roztworze stałym w procesie przesycańia, świadcząc o prawidłowo przeprowadzonym procesie obróbki cieplnej. Również charakterystyki mechaniczne tych materiałów potwierdzają poprawność wykonania obróbki cieplnej.

W wyniku przeprowadzonych badań potencjodynamicznych otrzymano krzywe zależności gęstości prądu od zmieniającego się potencjału (rys. 4). Krzywe wykonane przy zmianie potencjału w kierunku anodowym i katodowym potwierdzają, że badane materiały ulegają korozji wżerowej, na którą najbardziej są podatne aluminium i jego stopy.

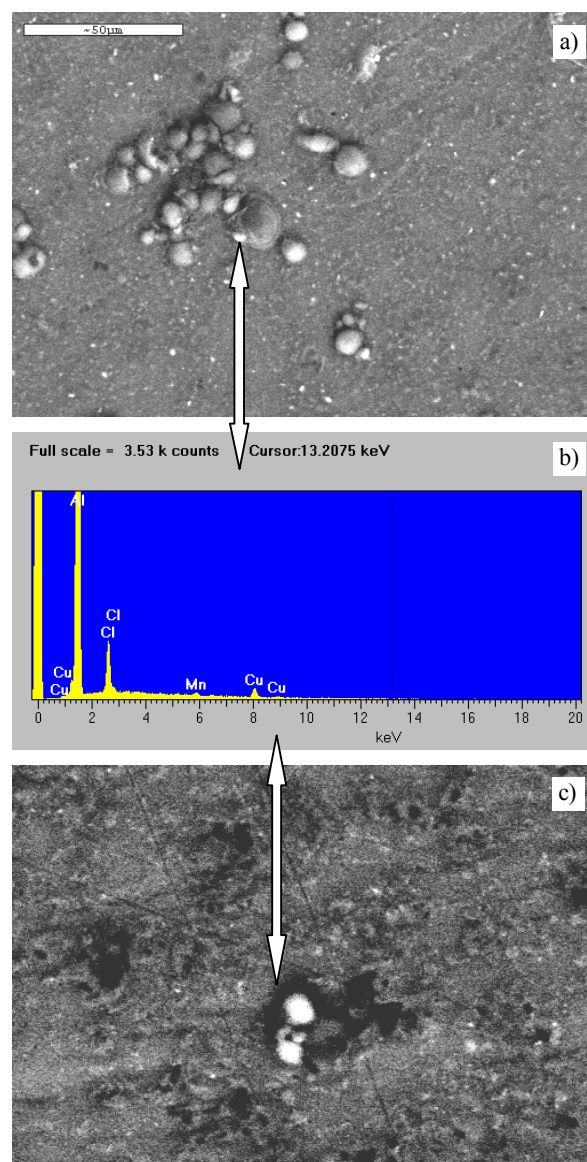


Rys. 4. Krzywe potencjodynamiczne badanych materiałów w stanie bez obróbki cieplnej

Fig. 4. Potentiodynamic curve for investigated materials before heat treatment

Najlepszymi parametrami elektrochemicznymi E_{kor} , I_{kor} , R_p , wyznaczonymi w oparciu o metodę Tafela (tab. 2), charakteryzuje się materiał kompozytowy EN AW-2124/5% Al_2O_3 , dla którego potencjał korozyjny wynosił $-669,6$ mV, gęstość prądu w przedziale pasywnym $0,0089$ mA/cm², a największa wartość oporu korozyjnego $0,601$ kohm/cm². Również 10% wzmocnienia cząstkami Al_2O_3 nie powoduje pogorszenia, a nawet wskazuje na lepszą odporność w porównaniu do materiału bez wzmocnienia, dopiero 15% wzmocnienia powoduje wyraźne obniżenie wyznaczonych wartości korozyjnych. Potencjał korozyjny wynosił $-693,5$ mV, gęstość prądu w przedziale pasywnym $0,0225$ mA/cm² i wartość oporu korozyjnego $0,130$ kohm/cm².

Identyczne badania wykonane po obróbce cieplnej wskazują na wyraźny wzrost mierzonych wartości korozyjnych, a tym samym polepszenie odporności korozyjnej badanych materiałów w roztworze NaCl. Przy 5% wzmocnienia potencjał korozyjny wzrósł do wartości $-633,2$ mV, gęstość prądowa spadła do wartości $0,000162$ mA/cm², a opór korozyjny wzrósł do wartości $33,67$ kohm/cm². Przy 15% wzmocnienia w osnowie potencjał korozyjny wzrósł do wartości $-661,9$ mV, gęstość prądowa spadła do wartości $0,00235$ mA/cm², a opór korozyjny wzrósł do wartości $2,45$ kohm/cm².



Rys. 5. Powierzchnia materiałów kompozytowych EN AW-2124/15% Al_2O_3 po badaniach korozyjnych: a) przed obróbką, b) wykres energii rozproszonego promieniowania rentgenowskiego dla obszaru produktów korozyjnych, c) po obróbce cieplnej

Fig. 5. Surface of EN AW-2124/15% Al_2O_3 composite materials after corrosion test: a) before heat treatment, b) x-ray energy dis-persive spectrum for corrosion products, c) after heat treatment

Wartości parametrów E_n i E_{cp} wyznaczono z przebiegu krzywych potencjodynamicznych, po porównaniu szerokości tych pętli korozyjnych, czyli parametrów E_n i E_{cp} w przedziale, w którym wżery już powstałe rozwijają się, możemy wywnioskować, że najszerszymi pętlami korozyjnymi charakteryzowały się materiały kompozytowe o 15% udziale wzmocnienia w stanie przed i po obróbce, co świadczy o jego najgorszej odporności korozyjnej w porównaniu z materiałem bez wzmocnienia i materiałami o wzmocnieniu 5 i 10%. Wraz ze zwiększeniem udziału objętościowego cząstek wzmacniających w osnowie zwiększają się wartości potencjałów przebicia. Przykładowe mikrofotografie powierzchni badanych próbek po teście korozyjnym w stanie przed i po obróbce cieplnej przedstawiono na rysunku 5.

TABELA 2. Wyniki badań korozyjnych stopu EN AW-2124 i materiałów kompozytowych wzmacnianych cząstkami ceramicznymi Al_2O_3 badanych w 3% wodnym roztworze NaCl w stanie przed i po obróbce cieplnej

TABLE 2. Electrochemical corrosion investigations results of the EN AW-2124 and composites material reinforced with Al_2O_3 ceramic particles in 3% NaCl before and after heat treatment

Badany materiał bez obróbki cieplej					
Materiał	E_{kor} mV	I_{kor} mA/cm ²	R_p kohm/cm ²	E_{cp} mV	E_n mV
EN AW-2124	-686	0,0154	0,383	-646	-712
EN AW-2124 / 5% Al_2O_3	-669	0,0089	0,601	-641	-701
EN AW-2124 / 10% Al_2O_3	-683	0,0148	0,425	-644	-707
EN AW-2124 / 15% Al_2O_3	-693	0,0225	0,130	-651	-720
Badany materiał po obróbce cieplej					
Materiał	E_{kor} mV	I_{kor} mA/cm ²	R_p kohm/cm ²	E_{cp} mV	E_n mV
EN AW-2124	-644	0,00191	5,85	-629	-705
EN AW-2124 / 5% Al_2O_3	-633	0,00016	33,67	-618	-695
EN AW-2124 / 10% Al_2O_3	-638	0,00114	15,26	-620	-700
EN AW-2124 / 15% Al_2O_3	-661	0,00235	2,45	-631	-714

WNIOSKI

Na podstawie badań strukturalnych materiałów kompozytowych na osnowie stopu aluminium EN AW-2124 wzmacnianych cząstkami Al_2O_3 stwierdzono jednorodność rozmieszczenia cząstek wzmacniających, przy czym w trakcie procesu wyciskania utworzyła się ukierunkowana struktura zorientowana zgodnie z kie-

runkiem wyciskania. Zastosowana obróbka cieplna, utwardzanie wydzieleniowe (przesycanie z chłodzeniem w wodzie plus sztuczne starzenie) pozwala na wyraźne zmniejszenie wielkości wydzieleni faz międzymetalicznych, w konsekwencji ujednorodnienie struktury materiału osnowy. Oprócz wyraźnej poprawy własności mechanicznych zaobserwowano wpływ przeprowadzonej obróbki cieplnej na odporność korozyjną badanych materiałów kompozytowych w 3% roztworze NaCl. Wprowadzenie do osnowy cząstek wzmacniających nie pogarsza odporności korozyjnej badanych materiałów. Przy ich udziale 15% odporność ta jest niewiele gorsza niż dla materiału osnowy, a przy udziale cząstek wzmacniających na poziomie 5 i 10% odporność ta jest lepsza. Podobnie obróbka cieplna wpływa na polepszenie odporności korozyjnej samej osnowy, jak i materiałów kompozytowych w wyniku ujednorodnienia struktury.

LITERATURA

- [1] Dobrzański L.A., Włodarczyk A., Adamiak M., Materiały kompozytowe o osnowie stopu aluminium AlCu4Mg1 wzmacniane cząstkami ceramicznymi, 12th Scientific International Conference Achievements in Mechanical and Materials Engineering AMME 2003, Politechnika Śląska, Gliwice-Zakopane 2003.
- [2] Yeh J.W., Yuan S-Y., Peng Ch-H., A reciprocating extrusion process for producing hypereutectic Al-20 wt.% Si wrought alloys, Materials Science and Engineering A252 1998.
- [3] Dobrzański L.A., Włodarczyk A., Adamiak M., Structure, properties and corrosion resistance of PM composite materials based on EN AW-2124 aluminum alloy reinforced with the Al_2O_3 ceramic particles, Journal of Materials Processing Technology (w druku).
- [4] Orman M., Golian A., Korozja aluminium i jego stopów, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1963.
- [5] Łuczak K., Liberski P., Ślężona J., Wpływ udziału objętościowego i wielkości cząstek na odporność korozyjną kompozytów aluminium-cząstki ceramiczne, Kompozyty (Composites) 2003, 3, 6, 75-78.
- [6] Moliński M. i in., Ochrona przed korozją - poradnik, WKŁ, Warszawa 1988.
- [7] Kiourtsidis G.E., Skolianos S.M., Pavlidou E.G., A study on pitting behaviour of AA2024/SiC_p composites using the double cycle polarization technique, Corrosion Science 1999, 41.
- [8] Polska Norma PN-EN 573-3, Aluminium i stopy aluminium - Skład chemiczny i rodzaje wyrobów przerabianych plastycznie, 1998.

Recenzent
Michał Szweycer