

Katarzyna Łuczak¹, Piotr Liberski², Józef Ślezionea³

Politechnika Śląska, Katedra Technologii Stopów Metali i Kompozytów, ul. Krasińskiego 8, 40-019 Katowice

WPŁYW UDZIAŁU OBJĘTOŚCIOWEGO I WIELKOŚCI CZĄSTEK NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ KOMPOZYTÓW ALUMINIUM-CZĄSTKI CERAMICZNE

Przedstawiono porównawcze wyniki badań odporności korozyjnej kompozytów aluminium-cząstki ceramiczne. Badaniom poddano kompozyty o osnowie stopu AK12 zbrojone cząstkami Al_2O_3 i SiC oraz porównano je z materiałem osnowy. Badania przeprowadzono w środowisku zawierającym jony Cl^- , na których działanie stopy aluminium są nieodporne. Wykonano porównawczy test korozyjny w obojętnej mgle solnej (NSS 5% roztwór NaCl) w przyspieszonych badaniach laboratoryjnych. Wyznaczono zmiany masy próbek po określonych czasach ich ekspozycji oraz obliczono szybkość korozji. Stwierdzono, że dodatek cząstek wpływa na obniżenie odporności korozyjnej. Ponadto określono parametry elektrochemiczne procesu korozji metodą potencjostatyczną w 5% roztworze wodnym NaCl. Stwierdzono, że dodatek cząstek ceramicznych do osnowy aluminiowej wpływa na zwiększenie prądów roztwarzania anodowego oraz ogólnej szybkości korozji. Z wyznaczonych krzywych polaryzacji wywnioskowano, że badane materiały są podatne na korozję wżerową oraz że dodatek cząstek wpływa na zwiększenie intensywności korozji wżerowej. Przedstawione wyniki badań wskazują, że kompozyty aluminium-cząstki ceramiczne charakteryzują się mniejszą odpornością na działanie agresywnego środowiska niż materiał osnowy. Przy czym odporność korozyjna tych materiałów zależy w istotny sposób od rodzaju cząstek, ich wielkości i udziału objętościowego.

Słowa kluczowe: odporność korozyjna, stopy aluminium, krzywe polaryzacji

INFLUENCE OF VOLUME FRACTION AND PARTICLES SIZE ON THE CORROSION RESISTANCE OF ALUMINIUM COMPOSITE WITH CERAMIC PARTICLES

This paper presents the comparative results of corrosion resistance of the aluminium matrix composite with ceramic particles. The research was carried on the AK 12 aluminium matrix reinforced with Al_2O_3 and SiC particles. They were compared with the aluminium matrix. This research was conducted in environment containing Cl^- ions which the aluminium alloys are not resistant to. The comparative corrosion test in neutral salt spray (NNS 5% solution NaCl) by laboratory investigation was made. Mass changes of specimens were determined in fixed period of time exposition (Fig. 1) and corrosion rate was calculated (Fig. 2). It has been noticed the addition of ceramic particles influences the decrease of the corrosion resistance. Also electrochemical parameters of corrosion process in potentiostatic method in 5% water solution were specified. It has been noted that the addition of ceramic particles into aluminium matrix influences the polarisation curves (Fig. 3) that the tested materials are susceptible to pitting corrosion and the addition of ceramic particles influences the increase of intensity of pitting corrosion. Presented results indicate on worse corrosion resistance of ceramic particles reinforced aluminium matrix composite, in comparison with aluminium matrix, and their resistance depends on particles kind, size and volume fraction. Moreover, introducing to AK12 aluminium matrix the SiC ceramic reinforcing particles gives better resistance to interaction of aggressive environment that AK12 aluminium matrix reinforced with Al_2O_3 particles. Corrosion resistance of these composites decreases with increase of volume fraction and diameter particles.

Key words: corrosion resistance, aluminium alloys, polarisation curves

WSTĘP

Obecnie dużo uwagi poświęca się kompozytom aluminium-cząstki ceramiczne. Znajdują one coraz większe zastosowanie, szczególnie w przemyśle maszynowym i motoryzacyjnym, pracując często w środowiskach agresywnych. Dlatego też ważnym zagadnieniem jest określenie odporności korozyjnej tych materiałów, a zwłaszcza wpływu dodatku cząstek ceramicznych na przebieg procesów korozyjnych.

Główny składnik materiału osnowy-aluminium jest pierwiastkiem aktywnym o niskim potencjale elektrodowym, mimo tego w wielu środowiskach zachowuje do-

brą odporność korozyjną dzięki temu, że charakteryzuje się dużym powinowactwem do tlenu. W atmosferze utleniającej lub w roztworach utleniających aluminium i jego stopy pokrywają się cienką, silnie przylegającą warstwą tlenku glinu, która hamuje procesy korozji elektrochemicznej i decyduje o odporności w wielu środowiskach korozyjnych [1].

Aluminium jest nieodporne na działanie roztworów alkalicznych oraz większości kwasów. Korozję w kwasach i zasadach przyspieszają zanieczyszczenia, znajdu-

¹ mgr inż., ^{2,3} dr hab. inż.

jące się na powierzchni materiału, spowodowane niejednorodnością składu chemicznego lub mikrostruktury, które powodują zapoczątkowanie korozji lokalnej [2]. W roztworach zawierających chlorki aluminium i jego stopy są podatne na korozję wżerową. Zarodkami wżerów są najczęściej mikropełknięcia tlenku aluminium zapewniającego pasywację, do których mogą penetrować agresywne jony chlorkowe. Propagacja wżerów w stopach aluminium jest często kierowana przez kinetykę reakcji katodowej. Obecność różnych elementów stopu przeszkadza lokalnie w formowaniu się tlenku aluminium i w tych miejscach mogą zarodkować wżery. Będzie ich tym więcej, im więcej jest elementów stopowych bardziej katodowych w porównaniu z aluminium, które przyspieszają propagację wżerów i sprzyjają depasywacji [3, 6].

W literaturze niewiele można znaleźć informacji dotyczących wpływu cząstek ceramicznych na odporność korozyjną kompozytów o osnowie stopów metali, a pojawiające się informacje są sprzeczne.

Z jednej strony podaje się, że wzmocnienia cząstkami przyczyniają się do zmniejszenia podatności materiału na korozję, dzięki reakcjom międzyfazowym, naprężeniom szczątkowym, dużej gęstości dyslokacji wokół cząstek [4]. Z drugiej jednak strony badania na kompozytach Al-Al₂O₃ wykazały możliwość zachodzenia korozji selektywnej na granicy styku materiału ceramicznego i podłoża. Stwierdzono również, że obecność cząstek w materiale przyczynia się do powstania na granicy faz ceramika-metal różnego rodzaju mikrodefektów [5].

Celem pracy było określenie, czy i w jaki sposób zbrojenie cząsteczkami Al₂O₃ i SiC wpływa na odporność korozyjną kompozytów o osnowie stopu AK12. Do badań wybrano środowisko jonów chlorkowych, na których działanie stopy aluminium wykazują małą odporność.

MATERIAŁY DO BADAŃ

Badaniom poddano stop AK12 o składzie: Al - 83%, Si - 12%, Ni - 1,5%, Cu - 1,5%, Mg - 2% i kompozyty na osnowie tego stopu zbrojone cząstkami Al₂O₃ w ilości 10% o wielkości cząstek 50 μm i w ilości 15% obj. o wielkościach cząstek 30 i 50 μm oraz kompozyty zbrojone cząstkami SiC w ilości 15% obj. o wielkości cząstek 30 i 50 μm. Próbki do badań ze stopu AK12 otrzymano metodą odlewania do form metalowych, a badane kompozyty zostały otrzymane na drodze mieszania ciekłego metalu z równoczesnym wprowadzaniem cząstek. Proces składał się z obróbki ciekłego metalu, obróbki powierzchniowej cząstek ceramicznych i mieszania z równoczesnym wprowadzaniem cząstek. Stopy zbrojono cząstkami o wielkości ziarna 30 i 50 μm. Do badań w komorze solnej odlano próbki prostokątne o wymiarach 50x80 mm, zaś do badań potencjostatycznych próbki odlano w postaci prętów o średnicy 14 mm. Powierzchnie próbek poddawane ba-

daniom potencjostatycznym szlifowano na papierach ściernych, polerowano, a następnie oczyszczano w płucze ultradźwiękowej.

METODYKA BADAŃ

Badania korozyjne w obojętnej mgłę solnej przeprowadzono zgodnie z normą PN/H-04603. Warunki testu zakładają, że stężenie roztworu chlorku sodu w wodzie destylowanej do przygotowania mgły wynosi 50 ±5 g/l, temperatura w komorze wynosi 35±2°C, natomiast czas trwania badania 720 godzin.

Próbki wyjmowano z komory po 24, 48, 96, 240, 480 oraz 720 godzinach i ważono na wadze analitycznej z dokładnością 10⁻⁴ g, po usunięciu uprzednio pozostałości chlorku sodu z powierzchni i wysuszeniu.

Na podstawie mierzonych ubytków masy próbek obliczono szybkość korozji poszczególnych próbek wg wzoru

$$V_k = \Delta m / S \cdot t$$

gdzie: V_k - szybkość korozji, g/(m² · rok), Δm - ubytek masy próbki, g, S - powierzchnia próbki, m², t - czas, rok.

Badania potencjostatyczne przeprowadzono w temperaturze pokojowej w 5% roztworze chlorku sodu. Do badań wykorzystano zestaw VoltaLab firmy Radiometr, w skład którego wchodził: potencjostat PGP201 ze sterowaniem komputerowym i oprogramowaniem VoltaMaster1 oraz naczynko elektrolityczne. Elektroda pomocniczą był tytan pokryty platyną, a jako elektrody odniesienia użyto NEK. Przebieg badań, rejestracja wyników oraz ich obróbka przeprowadzona była z pomocą programu komputerowego VoltaMaster1. Polaryzację próbek prowadzono w kierunku anodowym w zakresie potencjałów od -1,5 do 0 V. Badania prowadzono z szybkością zmiany potencjału 100 mV/min. Na podstawie analizy krzywych wyznaczono prąd korozji, potencjał korozji oraz obliczono szybkość korozji. Zużycie korozyjne (w mm na rok) określano według następującego wzoru:

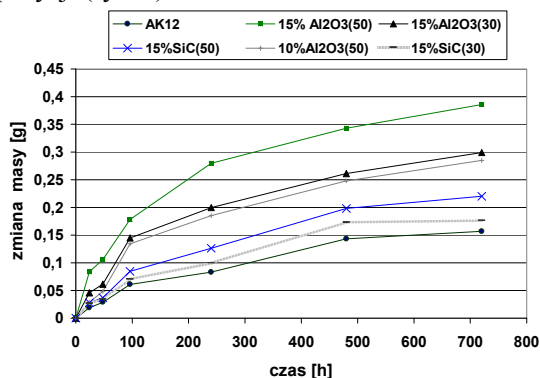
$$\text{Corr} = \frac{I_{\text{corr}} (\text{A/cm}) \cdot \text{EW} (\text{g})}{D (\text{g/cm})} \cdot 3270$$

gdzie: I_{corr} - prąd korozji, EW - równoważnik elektrochemiczny, D - gęstość materiału, 3270 = 10X1rok (w sekundach)/96497,8 (= 1 Faraday).

WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

W wyniku przeprowadzenia testu korozyjnego w obojętnej mgłę solnej określono zmiany masy próbek po wybranych czasach ich ekspozycji (24, 48, 96, 240, 480, 720 godz.).

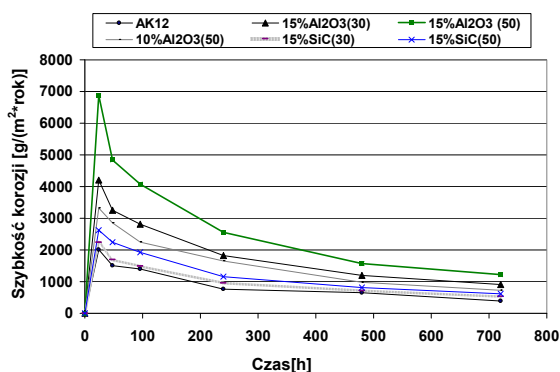
Wyniki badań grawimetrycznych przedstawiono w postaci wykresu zmian masy materiałów w czasie ich ekspozycji (rys. 1).



Rys. 1. Zmiany masy stopu AK12 i kompozytów na jego osnowie w teście korozyjnym w obojętnej mgle solnej

Fig. 1. Mass changes of AK12 alloys and particles reinforced aluminium matrix in corrosion test in neutral salt spray

Wyniki badań przeprowadzonych w obojętnej mgle solnej pozwalają stwierdzić, że wszystkie analizowane materiały zachowują się podobnie. Przyrosty masy dla wszystkich materiałów po dużym skoku początkowym stabilizują się, przy czym najmniejsze zmiany masy w czasie trwania testu korozyjnego występują w przypadku stopu AK12. Po 720 godzinach testu korozyjnego przyrost masy dla stopu AK12 jest prawie dwukrotnie mniejszy niż dla kompozytu zbrojonego cząstkami Al_2O_3 (50 μm) w ilości 10% obj., a 2,5-krotnie mniejszy niż dla kompozytu zbrojonego cząstkami o tej samej wielkości w ilości 15% obj. Natomiast przy tym samym udziale objętościowym cząstek Al_2O_3 (15% obj.) większe przyrosty masy występują w przypadku kompozytu zbrojonego cząstkami większymi. Dla kompozytów zbrojonych cząstkami SiC przyrosty masy również są większe niż dla materiału osnowy, lecz znacznie większe w porównaniu z kompozytami zbrojonymi cząstkami Al_2O_3 . Przy tym samym udziale objętościowym i wielkości cząstek przyrosty masy po 720 godzinach testu korozyjnego dla kompozytów zbrojonych cząstkami Al_2O_3 są około 50% większe niż dla kompozytów zbrojonych cząstkami SiC. Na podstawie otrzymanych wyników obliczono szybkość korozji. Zależność szybkości korozji od czasu przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Szybkość korozji badanych materiałów w teście korozyjnym w obojętnej mgle solnej

Fig. 2. Corrosion rate tested specimens in neutral salt spray

Zaprezentowane wyniki świadczą o tym, że dodatek cząstek ceramicznych wpływa na zwiększenie szybkości korozji. Przy czym szybkość korozji rośnie wraz ze wzrostem udziału objętościowego i wielkości cząstek. Jeżeli natomiast porównamy kompozyty zbrojone cząstkami Al_2O_3 i SiC przy tym samym udziale objętościowym i wielkości cząstek, to należy zauważyć, że kompozyty zbrojone cząstkami SiC charakteryzują się lepszą odpornością korozyjną. Największe różnice w szybkości korozji między badanymi materiałami występują w początkowym okresie testu korozyjnego w obojętnej mgle solnej, kiedy decydującym czynnikiem wpływającym na szybkość korozji ma stopień rozwinięcia powierzchni. Dlatego też można wnioskować, że pod wpływem działania środowiska korozyjnego cząstki ulegają wypadaniu, a tym samym zwiększa się powierzchnia narażona na działanie agresywnego środowiska. W trakcie badań prowadzono także obserwacje wizualne zmian korozyjnych powierzchni próbek. Wygląd powierzchni próbek po 720 godzinach testu korozyjnego przedstawiono na rysunku 3. Na podstawie wyglądu zewnętrznego również można sądzić, że największą odpornością korozyjną charakteryzuje się materiał osnowy stop AK12, gdyż próbka ta jest w najmniejszym stopniu

pokryta produktami korozji, a pierwsze zmiany korozyjne zaobserwowano po upływie 96 godzin. Natomiast w przypadku wszystkich materiałów kompozytowych pierwsze zmiany korozyjne pojawiły się już po upływie 24 godzin. Po zakończeniu testu korozyjnego wizualnie w najgorszym stanie znajdują się kompozyty zbrojone cząstkami Al_2O_3 .

W wyniku przeprowadzenia badań potencjostatycznych otrzymano krzywe zależności gęstości prądu w funkcji zadanego potencjału, które przedstawiono na rysunku 4. Natomiast wartości parametrów elektrochemicznych wyznaczonych na podstawie analizy krzywych podano w tabeli 1. Analizując wyniki umieszczone w tabeli 1 należy stwierdzić, że najmniejszą wartością prądu korozji wynoszącą $0,394 \text{ mA/cm}^2$ charakteryzuje się stop AK12, co świadczy o jego najlepszej odporności korozyjnej spośród materiałów badanych. Natomiast największą wartością prądu korozji wynoszącą $0,657 \text{ mA/cm}^2$ charakteryzuje się kompozyt zbrojony większymi cząstkami Al_2O_3 w ilości 15% obj.

TABELA 1. Wartości parametrów korozji elektrochemicznej badanych materiałów w 5% NaCl
TABLE 1. Results investigation electrochemical corrosion in 5% NaCl

Materiał	E_{kor} MV	I_{kor} mA/cm^2	V_{kor} mm/rok
AK12	-981,2	0,0394	0,502
AK12 +10% Al_2O_3 (50 μm)	-832,5	0,0432	0,613

AK12 +15% Al ₂ O ₃ (50 μm)	-931	0,0657	0,930
AK12 +15% Al ₂ O (30 μm)	-928	0,0584	0,810
AK12 +15% Si (50 μm)	-830	0,0530	0,765
AK12 +15% SiC (30 μm)	-852,3	0,0443	0,650



Stop AK12



AK12+15% SiC (30 μm)



AK12+15% SiC (50 μm)

AK12+10% Al₂O₃ (50 μm)

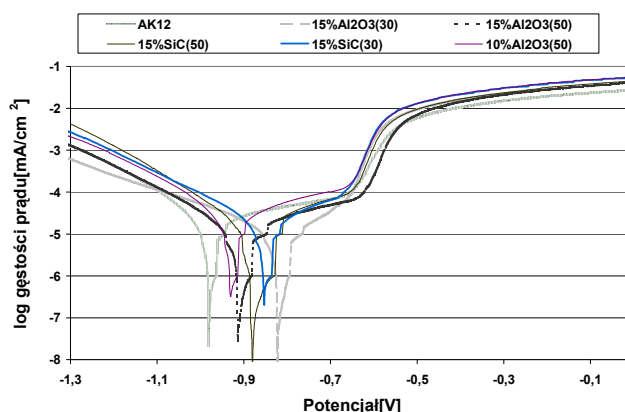
AK12+15%Al₂O₃ (30 μm)AK12+15%Al₂O₃ (50 μm)

Rys. 3. Wygląd powierzchni próbek po teście korozyjnym w obojętnej mgłę solnej

Fig. 3. Appearance of surface after corrosion test in neutral salt spray

Należy zauważyć, że wzrost prądu korozji następuje wraz z wzrostem udziału obj. i wielkości cząstek.

Również dla kompozytów zbrojonych cząstkami SiC następuje wzrost prądu korozji wraz ze wzrostem wielkości cząstek. Można więc stwierdzić, że szybkość korozji kompozytów maleje wraz z wzrostem udziału obj. i wielkości cząstek zbrojących. Prawdopodobnie spowodowane jest to tym, że o odporności korozyjnej stopów aluminium decyduje głównie warstwa pasywna na powierzchni aluminium, która oddziela metal od środowiska i powoduje obniżenie szybkości korozji. Prawdopodobnie w kompozytach cząstki ceramiczne działają jako zanieczyszczenia, które lokalnie przeszkadzają w formowaniu się tlenku aluminium. Z przebiegu krzywych polaryzacji można wnioskować, że badane materiały są podatne na korozję wżerową, przy czym po przekroczeniu potencjału przebicia krzywa potencjodynamiczna dla stopu AK12 przebiega przez najniższe wartości gęstości prądu anodowego, co świadczy o tym, że w przypadku materiału osnowy korozja wżerowa będzie postępowała najmniej intensywnie, zaś dodatek cząstek sprzyja szybkości wzrostu wżerów.



Rys. 4. Przebieg krzywych potencjodynamicznych dla stopu AK12 i kompozytów na jego osnowie w 5% roztworze NaCl

Fig. 4. Potentiodynamic curves tested specimens in 5% NaCl

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Reasumując, należy stwierdzić, że w przypadku eksploatacji kompozytów aluminium-cząstki ceramiczne w środowisku zawierającym jony chlorkowe, np. w wodzie morskiej, korzystniejsze jest zbrojenie cząstkami mniejszymi i wykorzystanie do pracy w tych warunkach kompozytów zbrojonych cząstkami SiC, które w porównaniu z kompozytami zbrojonymi Al₂O₃ charakteryzują się zdecydowanie lepszą odpornością na działanie agresywnego środowiska.

LITERATURA

- [1] Ughlig H., Korozja i jej zapobieganie, WNT, Warszawa 1976.
- [2] Aluminium-poradnik, praca zbiorowa, Warszawa 1996.
- [3] Shiler, Korozja, T. 1, WNT, Warszawa 1976.
- [4] Barrena M., De Salazar J., Corrosion Science 1994, 41, 525-545.
- [5] Nures P.C., Ramanthar L.V., Corrosion Science 1995, 51, 610-617.
- [6] Moliński M. i in., Ochrona przed korozją - poradnik, WKŁ, Warszawa 1988.

Recenzent
Paweł Kulesza