

Wojciech Jurczak

WPLYW NAPRĘŻEŃ ROZCIĄGAJĄCYCH NA KOROZJĘ STOPU AlMg5 WYZNACZONĄ METODĄ ELEKTROCHEMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ

STRESZCZENIE

W artykule zamieszczono wyniki badań odporności na korozję w wodzie morskiej stopu poddanego naprężeniu rozciągającemu. W badaniach zastosowano krótkotrwałą metodę pomiarową ($t = 200$ s), dzięki której oceniono odporność na korozję przez wyznaczenie parametrów warstewki tlenkowej tego stopu, wykorzystując stosowaną obecnie w wielu ośrodkach naukowych zajmujących się problemami korozji metodę dynamicznej elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (DEIS) [9, 28].

Inicjacja korozji następuje w wyniku mikropęknięcia warstewki tlenkowej (utrata jej własności ochronnych) i przejścia badanego stopu ze stanu pasywnego w stan aktywny. Stosunkowo niski poziom naprężeń rozciągających, z zakresu granicy odkształceń sprężysto-plastycznych, inicjuje proces korozyjny badanego stopu AlMg5. Szybka repasywacja warstewki tlenkowej Al_2O_3 występująca przy niskim poziomie naprężeń staje się niemożliwa przy kształtowaniu się przewężenia (szyjki) na rozciąganej próbce.

WSTĘP

Dobra odporność stopów aluminium w środowiskach korozyjnych to efekt pasywności tych materiałów wynikający z obecności na ich powierzchni ochronnej warstwy pasywnej [8]. Jednakże stopy aluminium jako materiały konstrukcyjne bardzo często są eksploatowane w warunkach działania naprężeń rozciągających, co prowadzi w wielu przypadkach do korozji naprężeniowej. Główną cechą tego rodzaju zniszczenia korozyjnego jest jednoczesna obecność naprężeń rozciągających i agresywnego środowiska elektrolitycznego. Zniszczenie warstwy pasywnej w warunkach obciążeń mechanicznych jest uważane za najważniejszy aspekt powodujący

szybsze roztwarzanie metalu w środowisku elektrolitycznym, powodując tym samym zapoczątkowanie pęknięć korozyjnych [8, 23]. Badania przeprowadzone przez pracowników Politechniki Gdańskiej na stali stopowej w środowisku chlorków potwierdzają ten fakt [6, 7, 27].

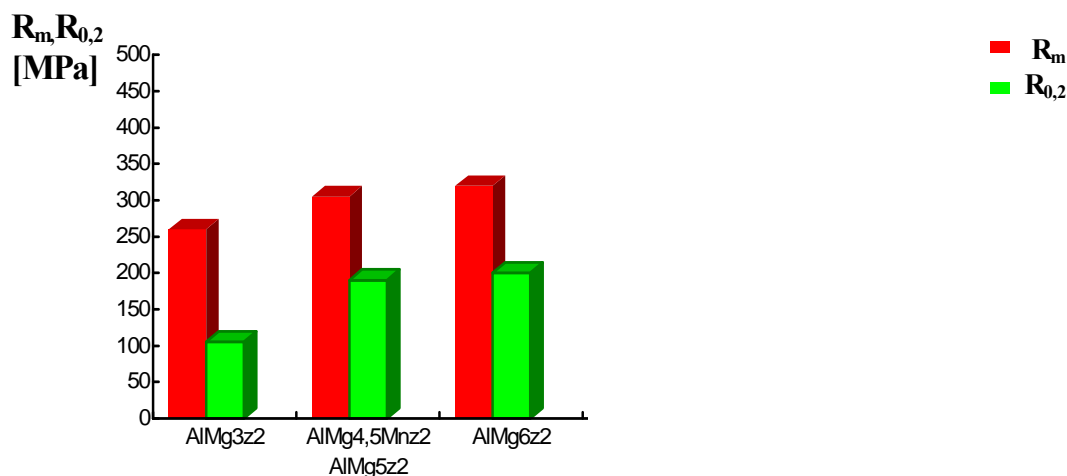
Kolejnym ważnym aspektem jest skład chemiczny badanego stopu aluminium, który również powinien być brany pod uwagę jako jeden z podstawowych czynników determinujących korozję naprężeniową. Stopy aluminium serii 5000 podlegają przede wszystkim pękaniu międzyziarnowemu (po granicach ziaren), co wynika głównie z zawartości magnezu większej niż 3,5% [5]. W takich warunkach pojawia się faza β (Al_3Mg_2), która staje się anodą w stosunku do fazy γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), co prowadzi do zwiększonej podatności na korozję naprężeniową stopów serii 5000 [2]. Proces propagacji korozji naprężeniowej zależy również od rozmiarów ziaren fazy β (Al_3Mg_2), która bardzo szybko się roztwarza. Jednak znane są przypadki, gdy korozja naprężeniowa występowała bez obecności fazy β (Al_3Mg_2) w strukturze stopu [2, 15]. Mechanizm korozji naprężeniowej jest także związany z anodowym roztwarzaniem dodatków stopowych [25]. Jones i współpracownicy stwierdzili, że wydzielanie wodoru odpowiada za pęknięcie korozyjne [24].

Klasyczne badania korozji naprężeniowej oparte są na pomiarach elektrochemicznych i mechanicznych oraz ocenie metalograficznej [12, 14]. Zastosowanie technik potencjostatycznych rozwinęło zakres wiedzy o mechanizmie korozji naprężeniowej [13, 17, 19] i umożliwiło określenie potencjałów charakterystycznych dla tego rodzaju zniszczenia. Klasyczna technika impedancyjna (EIS) umożliwia również uzyskiwanie informacji dotyczących procesów korozji naprężeniowej, ale niestety tylko przed i po chwili pęknięcia, gdy układ badany występuje w stanie stabilnym [4, 10, 20, 21]. Podstawy tych pomiarów były szeroko dyskutowane przez Gabrielli [11], Mansfelda i Lorenza [22] oraz Stoyanova [26].

CHARAKTERYSTYKA BADANEGO STOPU AlMg5 (5086)

Współczynnik wytrzymałości względnej wynosi $R_{0,2}/\rho > 800$, a stopień odporności na korozję zależy od ilości i rodzaju głównych pierwiastków stopowych. Powszechnie stosowane w budownictwie okrętowym są stopy Al-Mg (hydronalia), uznawane za odporne na korozję. Ale czy tak jest rzeczywiście? W krajowym budownictwie okrętowym do budowy kadłubów szybkich okrętów używano stopu AlMg5 (badany stop), a stopu AlMg3 na nadbudówki. Obecnie na poszycie kadłubów zalecany jest stop AlMg4,5Mn (PA13). Stopy AlMg3, AlMg5 i AlMg4,5Mn

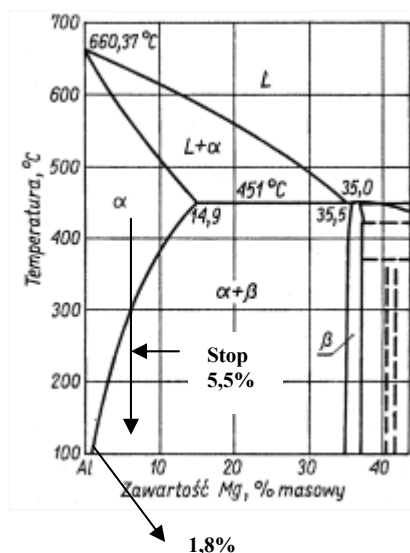
w stanie miękkim mają średnie własności wytrzymałościowe (rys. 1.). Wzrost własności wytrzymałościowych tych stopów przy jednoczesnym zmniejszeniu własności plastycznych można otrzymać, stosując utwardzenie przez zgniot na zimno.



Rys. 1. Własności mechaniczne stopów układu Al-Mg w półtwardym (z2) stanie umocnienia

Aluminium z magnezem tworzy roztwór stały graniczny, którego rozpuszczalność spada wraz ze spadkiem temperatury. Stop ten krystalizuje w sieci krystalicznej Al – regularnie ściennie centrowanej. Mieszanina eutektyczna fazy α z roztworem wtórnym β na osnowie fazy elektronowej Al_8Mg_5 występuje w zakresie stężenia około 35,5% Mg (rys. 2.).

Przedstawiony wykres równowagi fazowej stopów Al-Mg pokazuje, że stopy te uzyskują największą wytrzymałość wskutek umocnienia roztworowego. W stanie równowagi w temperaturze pokojowej aluminium może rozpuścić do 1,8% wag. Mg, w praktyce stopy te zawierają do 5,5% wag. Mg w roztworze stałym w temperaturze pokojowej, tak więc przesycanie wynosi $5,5 - 1,8 = 3,7\%$ wag. Aby uzyskać to przesycenie, stop poddawany jest wygrzewaniu w temperaturze 450 °C i chłodzeniu z umiarkowaną prędkością do temperatury pokojowej. Z wykresu równowagi wynika, że poniżej temperatury 275 °C stop 5,5% Mg ma strukturę równowagową, która jest dwufazowa, $\alpha + Al_5Mg_8$. Powolne chłodzenie do temperatury 275 °C spowoduje, że atomy Al i Mg będą dyfundować i tworzyć wydzielania faz międzymetalicznych Al_5Mg_8 , jednak poniżej 275 °C dyfuzja jest powolna.



Rys. 2. Fragment układu równowagi fazowej Al-Mg od strony aluminium

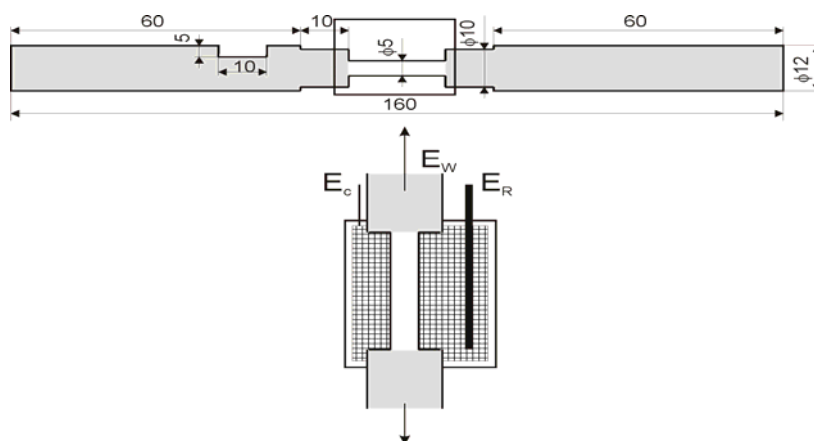
Tabela 1. Skład chemiczny stopu AlMg5 5086 (A95086) wg atestu 68/1863 wytop 177

Ozn. stop	Skład chemiczny [%]								
	Składniki stopowe %				Zawartość zanieczyszczeń %				
	Mn	Mg	Cr	Ti	Fe	Si	Cu	Zn	Al
5086	0,31	5,17	0,18	0,01	0,28	0,1	–	0,07	reszta

Badany stop poddano wyżarzaniu. Technologia hutniczego wytwórstwa tego stopu oprócz składu chemicznego ma również istotne znaczenie w aspekcie odporności na korozję. Walcowanie na gorąco spowodowało, że blachy, z których pobrano próbki, miały naprężenia resztkowe (cieplne), których poziom zminimalizowano w drodze wyżarzania w temperaturze 330 – 350 °C.

KSZTAŁT I WYMIAR BADANYCH PRÓBEK

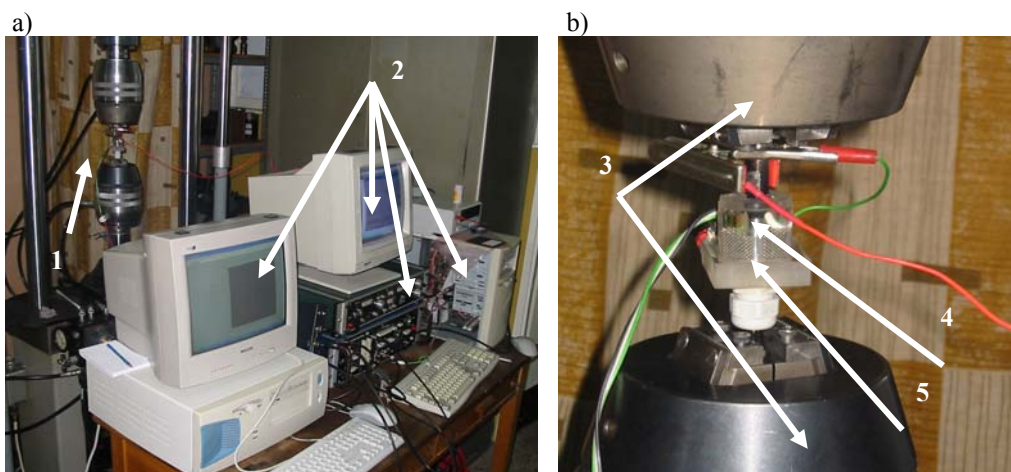
Próbka cylindryczna o przekroju roboczym ϕ 5 mm wykonana z badanego materiału poddana została przed badaniem procesowi pasywacji. Polegało to na spolaryzowaniu próbki w kierunku anodowym celem stworzenia i utrwalenia badanej warstewki pasywnej Al_2O_3 . Pozostałe obszary próbki poddano izolacji warstwą farby.



Rys. 3. Schemat ideowy naczynia pomiarowego oraz kształt i wymiary badanych próbek:
E_c – elektroda pomocnicza (platynowa) w postaci siatki; E_w – elektroda badana,
rozciągana próbka; E_R – elektroda odniesienia chlorosrebrowa

APARATURA POMIAROWA

Na rysunku 4a przedstawiono zestaw kontrolno-pomiarowy parametrów korozyjnych współpracujący z maszyną wytrzymałościową MTS, na której osiowo rozciągano próbkę eksponowaną w czynniku korozyjnym (rysunek 4b).

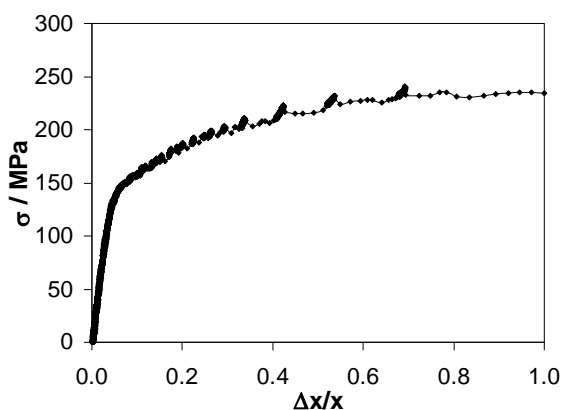


Rys. 4. Widok elementów składowych stanowiska pomiarowego DEIS i MTS:
a) 1 – MTS 8012 sterowany komputerowo; 2 – aparatura kontrolno-pomiarowa parametrów korozyjnych warstewki tlenkowej; b) 3 – szczęki hydrauliczne MTS; 4 – badana próbka; 5 – specjalny pojemnik z wbudowanymi elektrodami z zawartością elektrolitu (woda morską)

Właściwości mechaniczne badanego materiału wyznaczono na maszynie wytrzymałościowej MTS podczas próby statycznego rozciągania. Jednocześnie podczas wolnego rozciągania rejestrowano zmiany parametrów warstewki tlenkowej, co zobrazowano na rysunkach 5. i 6.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Na podstawie przeprowadzonych testów rozciągania zarejestrowano odpowiednie krzywe naprężenie – odkształcenie. Jednak dla wszystkich badanych próbek uzyskane krzywe rozciągania nie wykazywały znacznych różnic. Z tego powodu na rysunku 5. przedstawiono rzeczywistą krzywą w układzie naprężenie – odkształcenie uśrednioną na podstawie przebiegów pięciu próbek. Zgodnie z tymi przebiegami określono podstawowe własności mechaniczne badanego stopu AlMg5 $R_m=259$ [MPa], $R_{0,2} = 153$ [MPa], $A_5 = 21$ [%], $E = 66.9$ [GPa]. Prezentowane uśrednione krzywe rozciągania wykazują nieliniowy charakter w początkowym stadium, co oznacza, że moduł Younga maleje wraz z rosnącym naprężeniem – nie obowiązuje prawo Hooke’a. Ponadto wyraźnie widoczne są zakłócenia dla odkształcenia $\varepsilon > 0,3$ i naprężenia $\sigma > 160$ MPa. Najprawdopodobniej są one związane z niejednorodnym odkształceniem badanego stopu aluminium podczas procesu rozciągania. Ten charakterystyczny dla stopów aluminium przebieg krzywej rozciągania, zwany „zabkowaniem”, został opisany w [3, 16, 26]. Odkształcenie plastyczne realizowane jest jako przemieszczenie dyslokacji w systemach łatwego poślizgu.



Rys. 5. Uśredniona rzeczywista krzywa rozciągania stopu AlMg5

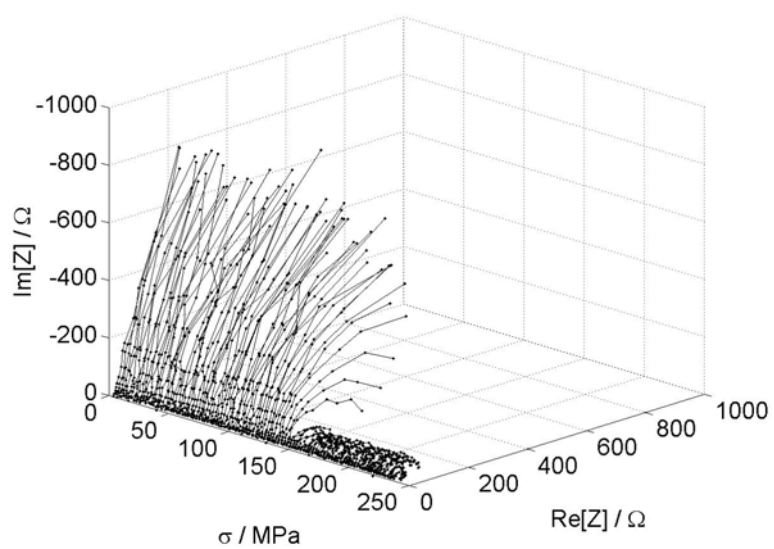
Pomiary metodą DEIS przeprowadzono podczas trwających testów rozciągania w celu otrzymania chwilowych widm impedancyjnych oraz zmian parametrów elektrochemicznych w dziedzinie czasu charakteryzujących ochronne własności warstwy pasywnej badanego stopu dla potencjału $E = -0.700$ V (jest to polaryzacja w kierunku anodowym o 0.075 V od potencjału korozyjnego $E_{\text{kor}} = -0.775$ V).

Rysunek 6a przedstawia chwilowe widma impedancyjne badanego stopu uzyskane dla badanego poziomu polaryzacji anodowej. Uwzględniając, że czas pomiarów impedancyjnych był skorelowany z procesem rozciągania, każde zaprezentowane widmo odnosi się do czasu 0.4 s. Wyraźnie na rysunku 6a widoczne są trzy obszary. Pierwszy reprezentuje widma w postaci linii pionowych (wertykalnych), które odzwierciedlają pasywny stan badanej warstewki pasywnej stopu AlMg5. Obszar ten charakteryzuje ochronne własności badanej warstewki pasywnej, tzn. dla zakresu $\sigma = 0 - 140$ MPa stop AlMg5 nie ulega żadnym procesom korozyjnym. Drugi obszar na impedancjogramie związany jest z przejściem warstewki pasywnej ze stanu pasywnego w stan aktywny, uzależniony od zmiany kształtu widm impedancyjnych z półokręgów w linie proste, co oznacza zapoczątkowanie procesów korozyjnych w badanym układzie. Obszar trzeci przedstawia widma charakterystyczne dla stanu aktywnego.

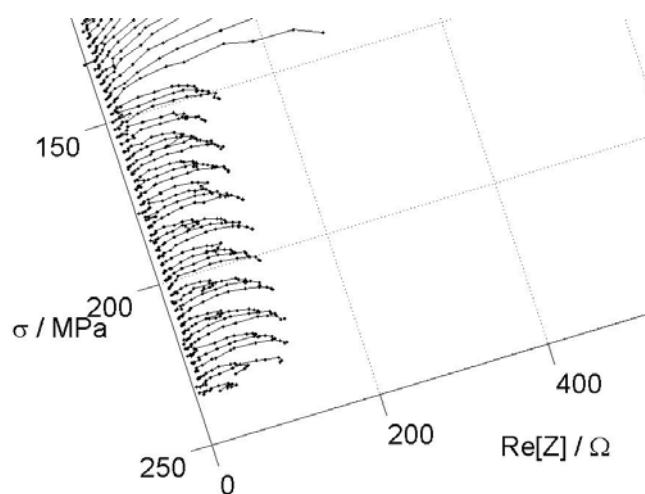
Powiększony fragment obszaru drugiego (przejściowego) i trzeciego (aktywnego) można znaleźć na rysunku 6b ($\sigma > 170$ MPa). Jest to szczegółowe przedstawienie dynamiki badanego stopu w momencie niszczenia warstewki pasywnej oraz zachodzenia procesów korozyjnych. Wyraźnie widoczne są regularne cykliczne zmiany impedancji układu w funkcji odkształcenia. Korelacja widm z krzywą rozciągania potwierdza, iż chwilowe zmiany impedancji są związane z procesem odkształcenia badanego stopu AlMg5, co może wynikać ze zmiany powierzchni aktywnej zachodzącej jednocześnie z repasywacją powodującą zmiany impedancji.

Analiza zarejestrowanych widm impedancyjnych musiała być przeprowadzona w celu uzyskania szczegółowej charakterystyki procesu występującego podczas rozciągania. Uzyskane dane impedancyjne analizowano za pomocą elektrycznego obwodu zastępczego (rys. 7.). Dopasowanie odpowiedniego obwodu przeprowadzono za pomocą profesjonalnego programu komputerowego ZsimpWin. Najlepszą zgodność zarejestrowanych w czasie pomiarów oraz wyliczonych widm impedancyjnych otrzymano dla obwodu zastępczego zaproponowanego przez Lee i Pyun [18] oraz Breslin i Rudd [1] (rys. 7.). Zgodnie z tym obwód zastępczy posłużył do dalszych obliczeń.

a)

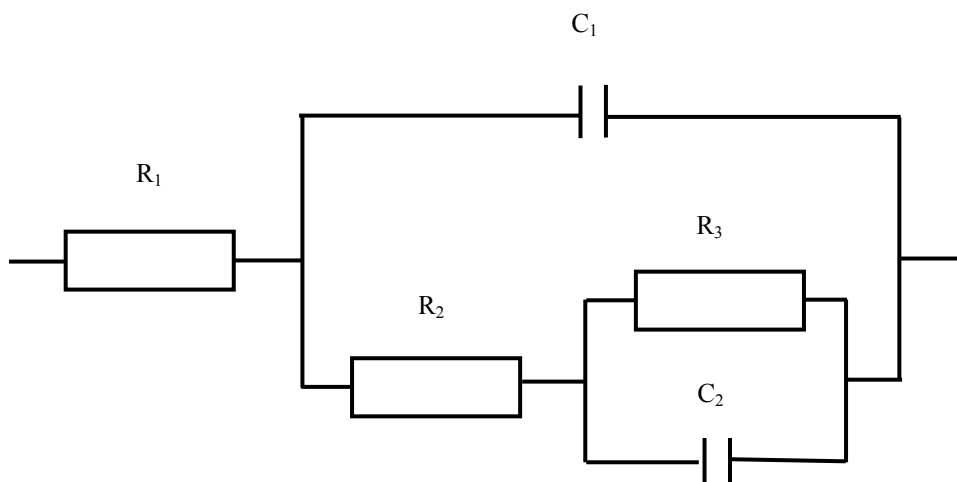


b)



Rys. 6. Chwilowe widma impedancyjne:

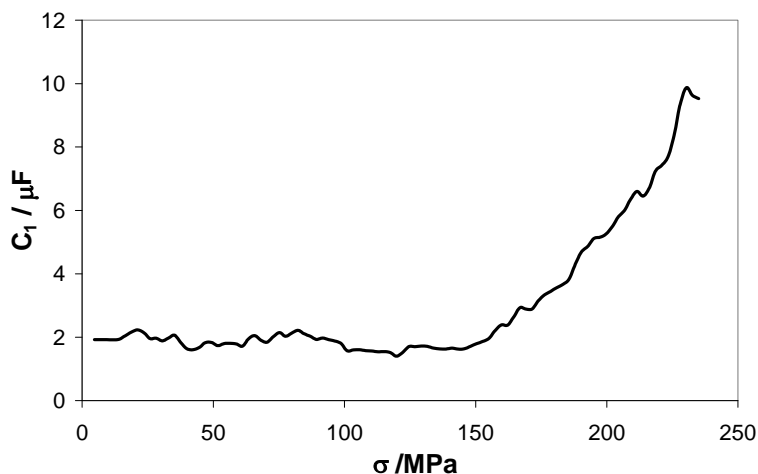
a) ogólne; b) szczegółowe, zarejestrowane dla stopu AlMg5 przy potencjale $E = -0.700 \text{ V}$



Rys. 7. Obwód zastępczy charakteryzujący warstwę pasywną na stopach aluminium [18]:
 C_1 – pojemność warstwy pasywnej; R_2 – połączona rezystancja warstwy pasywnej
 oraz reakcji przeniesienia ładunku; R_3 – rezystancja adsorpcji;
 C_2 – ujemna pojemność

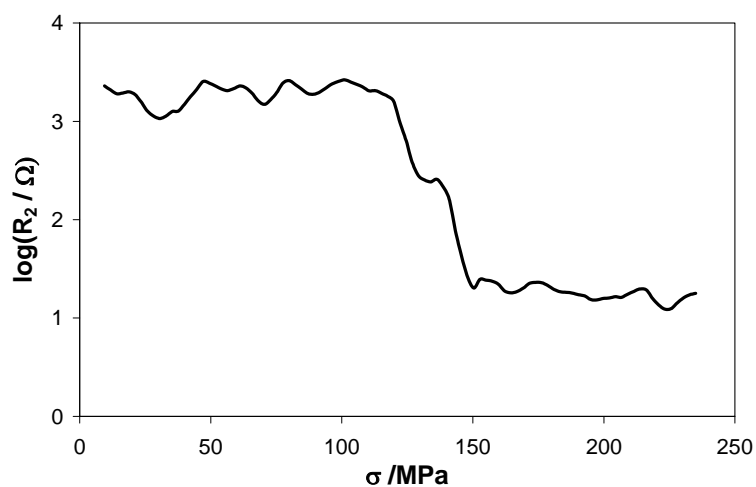
Poszczególne parametry zastosowanego obwodu zastępczego opisano w celu wyjaśnienia zjawisk występujących na powierzchni badanego stopu. Zmiany dynamiki wyliczonych parametrów elektrochemicznych przedstawiono na rysunkach 8. i 9.

Zależność pojemności warstwy pasywnej (C_1) w funkcji naprężeń przedstawiono na rysunku 9. Wykryto znaczny wzrost pojemności warstwy dla $\sigma = 150$ MPa. Biorąc pod uwagę, że pojemność C_1 oznacza dielektryczne własności warstwy pasywnej, jej wzrost wskazuje na zanik szczelności warstwy i inicjację procesów korozyjnych badanego stopu AlMg5. Jest to jednoznaczne z wykryciem pęknięcia warstewki pasywnej w wyniku działania naprężeń rozciągających w określonych warunkach elektrochemicznych ($E = -0.700$ V). Podobne wyniki uzyskano w przypadku austenitycznej stali wysokostopowej 304 L [5 – 7]. Na tej podstawie zmierzona pojemność C_1 może być uznana za pojemność podwójnej warstwy elektrycznej procesów korozyjnych zachodzących na badanym stopie AlMg5.



Rys. 8. Zależność pojemności warstwy pasywnej C_1 od naprężenia dla stopu AlMg5 w warunkach polaryzacji elektrochemicznej $E = -0.700$ V

Zależność rezystancji R_2 w funkcji naprężeń przedstawiono na rysunku 9. Dla badanego poziomu polaryzacji anodowej $E = -0.700$ V wartości R_2 znacząco maleją dla $\sigma > 150$ MPa, co również potwierdza moment zniszczenia (pęknięcia) warstwy pasywnej. Zatem moment pęknięcia warstwy jest skorelowany dla badanych parametrów elektrochemicznych i występuje dla wartości naprężenia około 150 MPa.



Rys. 9. Rezystancja stopu AlMg5 (R_2) w funkcji naprężenia dla polaryzacji elektrochemicznej $E = -0.700$ V

PODSUMOWANIE

Proces pęknięcia warstwy pasywnej stopu AlMg5 w wyniku działania naprężeń rozciągających jest bardzo szybkim procesem elektrochemicznym. Przedstawienie dynamicznych zmian zachodzących w badanym układzie dostarcza więc ważnych informacji dotyczących przebiegu tego procesu.

Uzyskane i zaprezentowane w pracy wyniki wskazują dokładny moment zniszczenia warstewki pasywnej na stopie AlMg5, który został wykryty dla $\sigma = 150$ MPa.

Proces korozji na osiowo rozciąganej próbce rozpoczyna się w chwili, gdy naprężenia ścinające w płaszczyznach poślizgów polikryształów przekroczą średnią wartość krytycznych naprężeń poślizgów dyslokacji wszystkich ziaren. Wartość naprężenia związana jest z umowną granicą plastyczności badanego stopu równaniem $\tau_{kryt.} = R_{0,2}/2$. Zestawienie tej teorii z otrzymanymi wynikami badań dowodzi, że podczas osiowego rozciągania w pierwszej kolejności następuje odkształcenie plastyczne podłoża (stopu aluminium), a dopiero potem pęka warstewka tlenkowa Al_2O_3 . Efekt ten dowodzi, że cienka (rzędu nm) warstwa tlenkowa wykazuje podatność do stosunkowo dużego odkształcenia, zachowując swoje właściwości pasywne.

Słowa kluczowe:

stopy aluminium, korozja, zmiennoprądowa metoda DEIS.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Breslin C. B., Rudd A. L., „Corros. Sci.”, 2000, No 42, 1023.
- [2] Carroll M. A., Gouma P. I., Mills M. J., Daehn G. S. and Dunbar B. R., „Scripta Mater.”, 2000, No 42, 335.
- [3] Chmielnik F., Ziegenbein A., Neuhauser H., Lukać P., *Investigating the Portevin – LeChatellier effect by the acoustic emission and laser extensometr techniques*, „Materials Science and Engineering”, 2002, A 324, pp. 200 – 207
- [4] Cihal V. and Stefec R., „Electrochimica Acta”, 2001, No 46, 3867.
- [5] Darowicki K., Orlikowski J. and Arutunow A., „Corros. Eng. Sci. Tech.”, 2004, No 26, 721.

- [6] Darowicki K., Orlikowski J. and Arutunow A., „*Electrochimica Acta*”, 2003, No 48, 4189.
- [7] Darowicki K., Orlikowski J. and Arutunow A., J. „*Solid State Electrochem.*”, 2004, No 8, 352.
- [8] Davis J. R., *Corrosion of Aluminium, and Aluminium Alloys*, in: J. R. Davis (ed.), *The Materials Information Society ASM International*, Chapter 2, „Understanding the Corrosion Behavior of Aluminium”, pp. 25 – 43.
- [9] Dobbelaar J. A. L., *The use of impedance measurements in corrosion research*, Thesis, Delft University of Technology, 1990.
- [10] Gabrielli C., *Identification of electrochemical processes by frequency response analysis*, „*Technical Report*”, 1995, No 004/83, Farenborough.
- [11] Gabrielli C., *Use and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy*, „*Technical Report*”, 1990, II, 38, Schlumberger Technologies, Farnborough.
- [12] Garcia C., Martin F., de Riedra P., Heredero J. and Aparicio M., „*Corros. Sci.*”, 2001, No 43, 1519.
- [13] Haruna T., Shibata T. and Toyota R., „*Corros. Sci.*”, 1997, No 39, 1935.
- [14] Jones R. H. and Ricker R. E., *Mechanisms of Stress-Corrosion Cracking*, in: R. H. Jones (ed.), *Stress-Corrosion Cracking*, Material Performance and Evaluation, ASM Internat., 1992, p. 1.
- [15] Jones R. H., Gertsman V. Y., Vetrano J. S. and Windisch C. F. Jr, „*Scripta Mater.*”, 2004, No 50, 1355.
- [16] Klose F. B, Ziegenbein A., Weidennumuller J., Neuhauesr H., Hahner P., *Portevin – LeChateelie effect in strain and stress controledd tensile tests*, „*Computational Materials Science*”, 2003, No 26, pp. 80 – 86.
- [17] Kolamn D., Ford D., Butt D. and Nelson T., „*Corros. Sci.*”, 1997, No 39, 2067.
- [18] Lee E.-J. and Pyun S.-I., „*Corros. Sci.*”, 1995, 37, 157.
- [19] Loria A., „*Journal Met.*”, 1982, No 34, 16.
- [20] Macdonald D. D., in: R. Varma and J. R. Selman (ed.), *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1991, p. 515.
- [21] Macdonald J. R. (ed.), *Impedance Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1987, p. 1.

- [22] Mansfeld F. and Lorenz W. J., in: R. Varma and J. R. Selman (ed.), *Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1991, p. 581.
- [23] Newman R. C., in: P. Marcus, J. Oudar, M. Dekker (ed.), *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Inc., New York 1995, p. 309.
- [24] Rota A. and Bohni H., „Werkst. Korros.”, 1989, No 40, 219.
- [25] Searles J. L., Gouma P. I. and Buchheit R. G., „Metall. Mater. Trans.”, 2001, 32 A, 2859.
- [26] Stoinov B., Grafov B. M., Savova-Stoinova B. and Elkin W. W., *Electrochemical Impedance*.
- [27] Suter T., Webb E. G., Bohni H. and Alkire R. C. J., „Electrochem. Soc.”, 2001, B 174 – B 185, 148.
- [28] Uhlig H. H., *Passivity of metals*, in: Frankenthal, J. Kruger (ed.), *Proceedings of the Fourth International Symposium on Passivity*, „The Electrochem. Soc.”, Princeton, New Jersey 1998, 1.

ABSTRACT

The paper includes the results of investigations into corrosion resistance of alloy subject to negative stress in sea water. To carry out the investigations a short-term measurement method ($t=200s$) was used, which allowed for estimating corrosion resistance by means of determining oxygen layer parameters of the alloy. At present the method of dynamic electro-chemical impedance (DEIS) [9, 28] is used in many research centers dealing with the problems of corrosion.

Corrosion initiation occurs as a result of microbreaking of oxygen layer (loss of its protective properties) and transfer of the alloy under investigation from the passive state into the active state. Relatively low level of negative stresses, nearing the limits of elastic and plastic strain, initiates the corrosion process of the AlMg5 alloy under investigation. Fast re-passivation of Al_2O_3 oxygen layer occurring at low level of strain becomes impossible at fast shaping of the necking on the strained sample.

Recenzent prof. dr hab. inż. Zbigniew Zaczek