



Renata ROGOWSKA, Andrzej ROGOWSKI

PORÓWNAWCZE ELEKTROCHEMICZNE BADANIA KOROZYJNE STOPU MAGNEZU AZ91D PODDANEGO WYGRZEWANIU W RÓŻNYCH TEMPERATURACH

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu wygrzewania w piecu próżniowym w temperaturach 360°C, 380°C, 400°C, 420°C, 450°C przez okres 330 minut na odporność korozyjną stopu AZ91D. Badania odporności korozyjnej w 0,5M NaCl próbek nie wygrzewanych oraz obrobionych cieplnie przeprowadzono metodami elektrochemicznymi (badania stało- i zmiennoprądowe). Wykonano także badania dyfrakcyjne oraz morfologię powierzchni próbek. Wykazano, że wygrzewanie w piecu próżniowym powoduje zmniejszenie odporności korozyjnej stopu AZ91D.

WSTĘP

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie stopami magnezu. Wynika to z właściwości tych materiałów, przede wszystkim ze stosunkowo małej gęstości (około 1,8 g/cm³) i dobrych właściwościach mechanicznych. Stopy magnezu w szczególności stop AZ91D stosowane są w przemyśle lotniczym, okrętowym i motoryzacyjnym. Zainteresowanie stopami magnezu przemysłu samochodowego datuje się od lat 20-tych ubiegłego wieku. Po raz pierwszy części ze stopów magnezu użyto w samochodach wyścigowych [3]. Elementy wykonane ze stopów magnezu sprawdzają się, jako zamienniki materiałów tradycyjnych stosowanych w przemyśle samochodowym. Najistotniejszą cechą stopów magnezu z punktu widzenia przemysłu samochodowego jest ich bardzo mała gęstość a także zdolność do tłumienia drgań oraz ich dobra spawalność i zgrzewalność. Obniżenie wagi samochodu, o każde 100 kg powoduje zmniejszenie zużycia paliwa (na 100 km) o 0,5 litra [3]. Stopy magnezu (o odpowiednim składzie pierwiastkowym) znajdują także zastosowanie w medycynie, ponieważ są nieszkodliwe dla organizmu ludzkiego. Sporządza się z nich rozpuszczające się i wchłaniane przez ciało ludzkie (po spełnieniu swego zadania) protezy. Chroni to pacjentów przed koniecznością powtórnej operacji. Wadą stopów magnezu jest ich mała wytrzymałość, niska plastyczność oraz niewielka odporność na korozję [1,4,7,13,16,18].

Magnez jest pierwiastkiem bardzo reaktywnym chemicznie (potencjał normalny -2,363 V). W przeciwieństwie do innych reaktywnych pierwiastków powszechnie używanych takich jak Cr, Ti, Al nie wykazuje zdolności do pasywacji. Mała odporność korozyjna stopów magnezu zwiększa koszty eksploatacji wykonanych z nich elementów i zmniejsza czas ich życia. Sposobem przeciwdziałania tym niekorzystnym zjawiskom jest pokrywanie stopów magnezu odpowiednio dobraną powłoką lub też stosowanie, w procesach zachodzących

w środowisku wodnym, inhibitorów korozji. Większa odporność korozyjna cechuje również stopy o wysokiej czystości (stopy HP – High Purity)[2,3,11,16].

Celem niniejszych badań było określenie wpływu wygrzewania w zakresie temperatur od 360 do 450°C na odporność korozyjną stopu AZ91D.

1. STOP AZ91D BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI

W tabeli 1 przedstawiono skład chemiczny stopu AZ91D. Z literatury [10] wiadomo, że mikrostruktura stopu odlewniczego AZ91D składa się z fazy głównej α -Mg roztwór stały Al w Mg, fazy β -Mg₁₇Al₁₂ – wydzielenia ciągłe na granicach ziaren oraz nieciągłe w obszarach (alfa+beta), faz międzymetalicznych; Al₃Mg₂, Mg₂Zn, MnAl, MnAl₄. Odporność korozyjna fazy β i faz międzymetalicznych jest znacznie wyższa niż fazy α -Mg [13,14].

Tab. 1. Skład chemiczny stopu AZ91D [9]

% Al	% Mn	% Zn	% Si	% Fe	% Cu	% Ni	% Mg
9,1	0,17	0,64	≤0,01	≤0,001	≤0,01	0,001	reszta

2. METODYKA BADAŃ

Materiałem do badań były próbki ze stopu AZ91D w kształcie dysków o wymiarach: średnica 23mm, wysokość 10 mm. Dyski poddawano wygrzewaniu w piecu próżniowym w temperaturach: 360°C, 380°C, 400°C, 420°C oraz 450°C w czasie 330 minut a następnie chłodzono z piecem. Przed przystąpieniem do badań odporności korozyjnej próbki polerowano na tarczach polerskich, aż do uzyskania lustrzanego połysku, a następnie myto w płuczce ultradźwiękowej w alkoholu etylowym, płukano w wodzie destylowanej i suszono [15,16]. Do wyznaczenia zmian odporności korozyjnej stopu AZ91D po obróbce cieplnej zastosowano elektrochemiczne badania korozyjne, zarówno stałoprądowe (wyznaczanie OCP, krzywa Sterna oraz krzywa polaryzacji anodowej metodą potencjodynamiczną) jak i zmiennoprądowe – elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Porównawczo badano próbki w stanie wyjściowym (nie wygrzewane).

Elektrochemiczne badania korozyjne wykonano przy użyciu Potencjostatu firmy PAR, PARSTAT model 2263 i trójelektrodowego naczynia prostokątnego model K0235. Analizę wyników EIS przeprowadzono przy pomocy programu ZSimpWin. Badania prowadzono w układzie trójelektrodowym. Elektroda badaną była próbka o powierzchni 1 cm². Jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę chloro-srebrową o potencjale 197 mV a elektrodą pomocniczą była siatka platynowa. Badania elektrochemiczne przeprowadzono w 0,5M roztworze NaCl w temperaturze otoczenia.

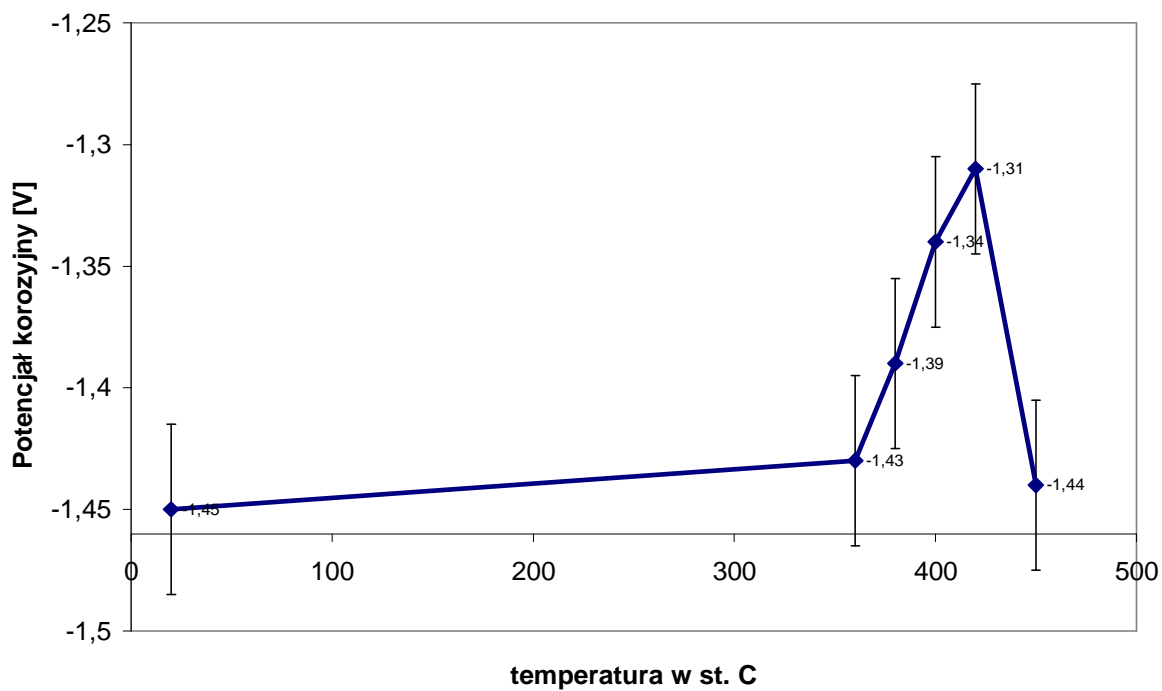
Wykonano następujące badania korozyjne:

1. Ustalenie potencjału obwodu otwartego (OCP) po 1000 sekundowej stabilizacji (wyznaczenie wstępnego potencjału korozyjnego E_{kor}),
2. Elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (EIS) w zakresie częstotliwości od 10mHz do 100 kHz, przy prądzie zmiennym o amplitudzie 10 mV/rms,
3. Krzywą Sterna w zakresie potencjału od -10mV do +10mV wokół OCP z szybkością skanowania 1mV/s. Wyznaczono opór polaryzacji, potencjał korozyjny, prąd korozji oraz szybkość korozji.
4. Krzywą polaryzacji anodowej wykonano metodą potencjodynamiczną z szybkością skanowania 1mV/s. Polaryzację próbek rozpoczynano od potencjału niższego od potencjału korozyjnego o 250 mV i polaryzowano w kierunku anodowym do potencjału wyższego od potencjału korozyjnego o 500 mV.

3. WYNIKI BADAŃ

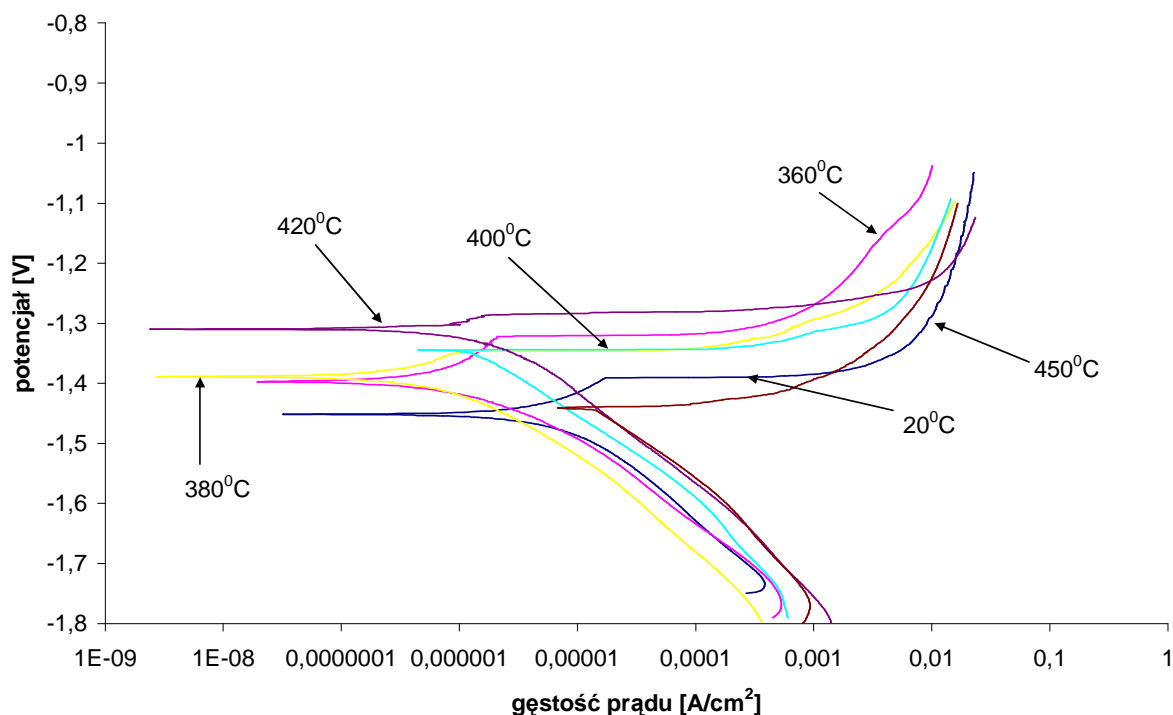
3.1. Badania stałoprądowe

Na rysunkach 1 – 2 przedstawiono wyniki badań stałoprądowych. Rysunek 1 przedstawia zależność potencjału korozyjnego (E_{kor}) stopu AZ91D od temperatury wygrzewania. Wartość E_{kor} ze wzrostem temperatury wzrasta. Największą wartość otrzymano dla temperatury 420°C.



Rys.1. Zależność wartości potencjału korozyjnego od temperatury obróbki cieplnej badanego stopu

Źródło: badania własne.



Rys. 2. Krzywe polaryzacji anodowej wykonane metodą potencjodynamiczną dla stopu AZ91D niepoddawane go wygrzewaniu oraz po obróbce cieplnej w temperaturach 360°C, 380°C, 400°C, 420°C i 450°C

Źródło: badania własne.

Dla temperatury 450°C E_{kor} spada i przybiera wartość zbliżoną do wartości potencjału korozyjnego stopu, którego nie wygrzewano.

Rysunek 2 obrazuje krzywe polaryzacji anodowej. Każda z przedstawionych krzywych jest średnią z trzech pomiarów.

Części katodowe krzywych polaryzacji mają podobne nachylenia. Stop magnezu AZ91D nie ulega pasywacji. Kształt krzywych polaryzacji świadczy o bardzo dużej aktywności chemicznej badanego stopu (podczas polaryzacji).

W tabeli 2 przedstawiono wyniki badań metodą Sterna. Najwyższy opór polaryzacji wykazały próbki nie wygrzewaniu oraz próbki, które wygrzewano w temp. 360°C. Natomiast wartość prądu korozji wzrasta wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, co przekłada się na wzrost szybkości korozji. Ze wzrostem temperatury wygrzewania maleje odporność korozyjna badanego stopu. Najwyższą odporność korozyjną zanotowano dla próbki porównawczej oraz próbki wygrzewanej w temp. 360°C.

Tab. 2. Wyniki badań metodą Sterna

Oznaczenie próbki	Opór polaryzacji [kΩ cm ²]	Prąd korozji [μA cm ⁻²]
AZ91D w temp. 20°C	8,69	2,50
AZ91D w temp. 360°C	5,045	4,31
AZ91D w temp. 380°C	1,82	11,9
AZ91D w temp. 400°C	0,98	9,48
AZ91D w temp. 420°C	1,14	19,1
AZ91D w temp. 450°C	0,71	30,7

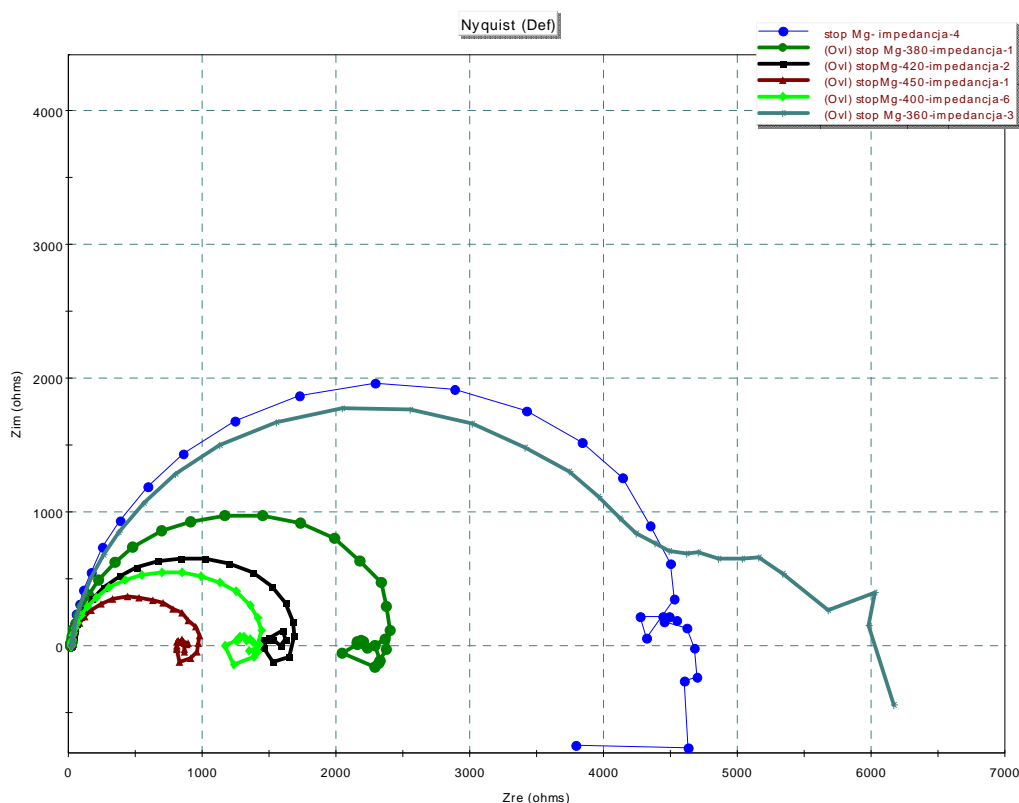
Źródło: badania własne.

3.2. Badania zmiennoprądowe

Wyniki badań EIS przedstawiono na rysunkach 3 – 5 oraz tabeli 3. Krzywe Nyquista (rys. 3) mają zbliżony kształt, ale ich średnica wraz ze wzrostem temperatury się zmniejsza (najmniejsza wartość odpowiada temperaturze 450°C). Każda z krzywych Nyquista wykazuje obecność półokręgu pojemnościowego przy wysokich i średnich częstotliwościach. Próbki wygrzewane w temperaturach od 380°C do 450°C wykazują także obecność pętli indukcyjnej przy niskich częstotliwościach [17]. Obecność pętli indukcyjnej można przypisać reakcji chemicznej na granicy warstwa podwójna – podłoże takiej jak tworzenie się produktów pośrednich lub wystąpieniu korozji wżerowej [6]. Krzywe Bodego zobrazowano na rysunkach 4 i 5. Na wykresie zależności kąta fazowego od częstotliwości (rys.4) widoczne są dwie stałe czasowe, przy wysokiej i przy niskiej częstotliwości. Pierwsza stała czasowa odpowiada warstwie podwójnej na granicy faz elektrolit – stop AZ91D, druga stała czasowa charakteryzuje stop AZ91D. Na rysunku 6 przedstawiono powierzchnię stopu AZ91D wygrzewanego w temperaturze 450°C po badaniach korozyjnych.

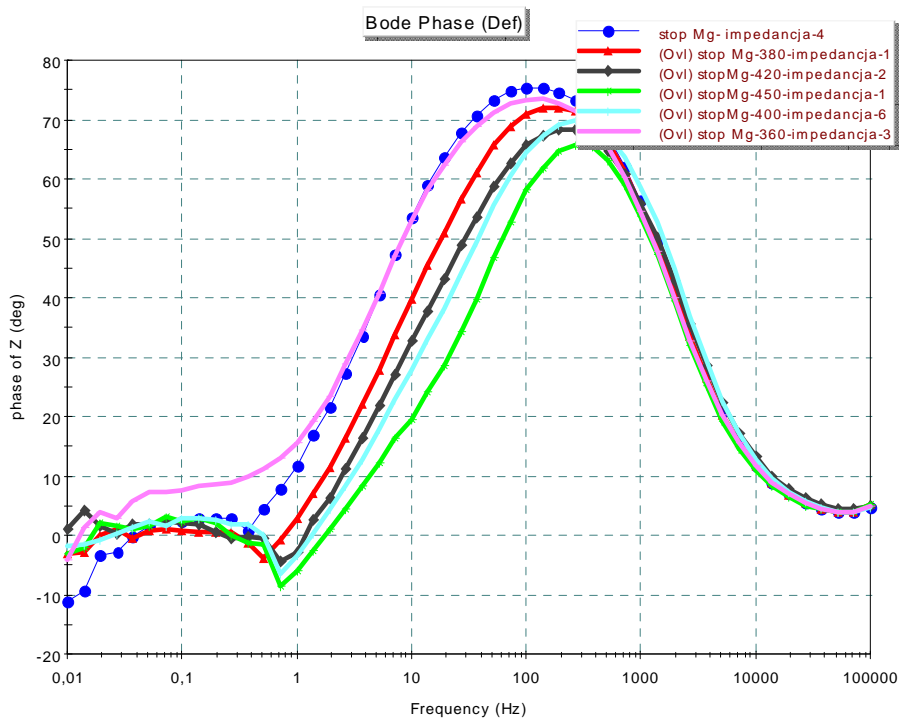
Uzyskane widma impedancyjne interpretowano przy pomocy następujących obwodów zastępczych

- dla stopu magnezu niepoddawawanego wygrzewaniu – R(QR),
- dla stopu magnezu wygrzewanego w temperaturze 360°C – R(QR),
- dla stopu magnezu wygrzewanego w temperaturze 380°C – R(QR(LR)),
- dla stopu magnezu wygrzewanego w temperaturach od 400°C do 450°C – R(QR)(Q(LR)) [3,10].



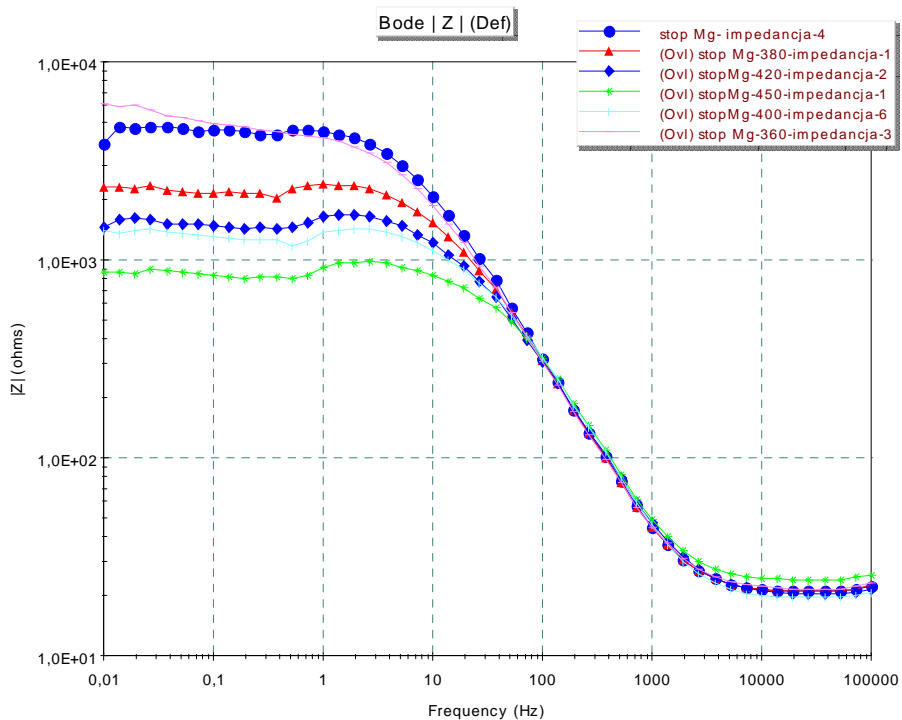
Rys. 3. Krzywe Nyquista – zależność części rzeczywistej od części urojonej impedancji dla stopu AZ91D nie poddawanego obróbce cieplnej oraz obrabianego w temperaturach 360°C, 380°C, 400°C, 420°C, 450°C

Źródło: badania własne.



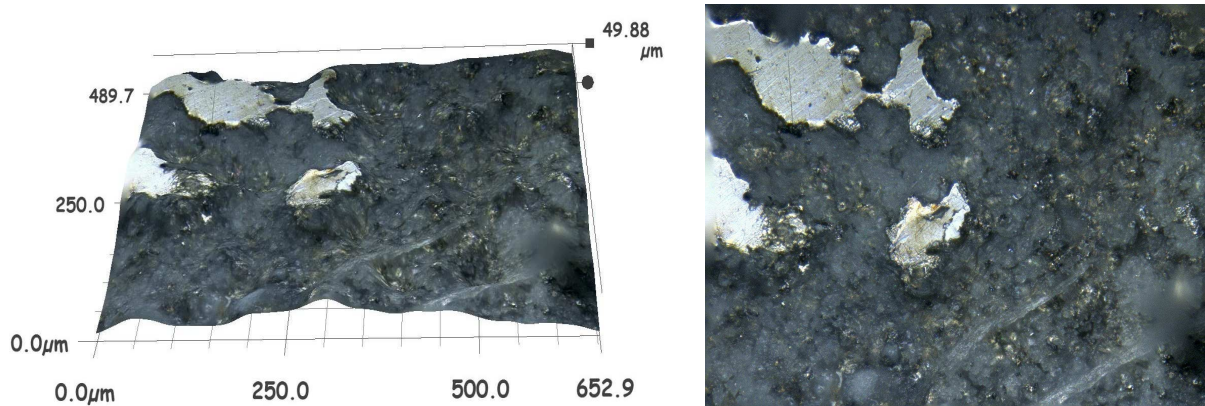
Rys. 4. Krzywe Bodego, zależność kąta fazowego od częstotliwości

Źródło: badania własne.



Rys. 5. Krzywe Bodego, zależność modułu impedancji od częstotliwości.

Źródło: badania własne.



Fot. 1. Próbkę stopu AZ91D wygrzewana w temperaturze 450°C po badaniach korozyjnych

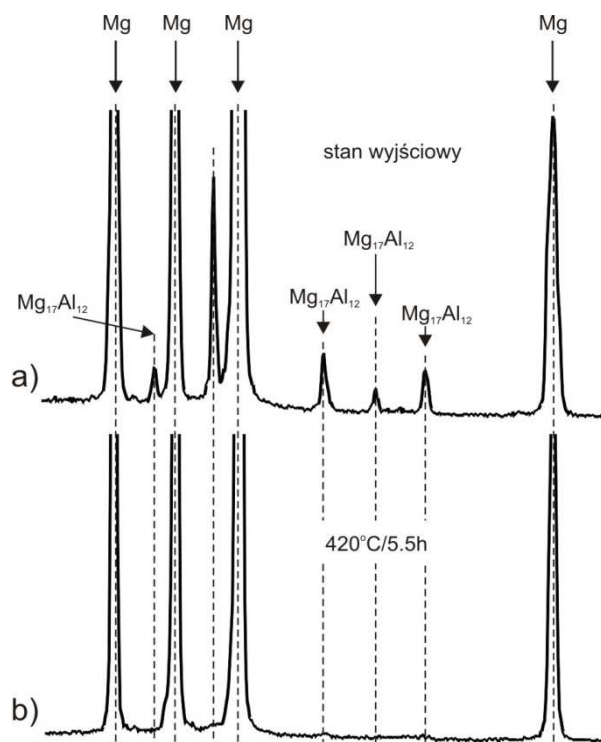
Źródło: badania własne.

Symbol R we wzorach oznacza rezystancję, Q (CPE) – (Constant Phase Element) – element stałofazowy, L indukcyjność. Pierwsze R we wszystkich wzorach to rezystancja roztworu, w którym przeprowadzane były badania. Stopień dopasowania obwodów zastępczych, wyrażony parametrem χ^2 , był rzędu 10^{-3} . Dla stopu magnezu, który nie był poddawany wygrzewaniu a także dla wszystkich pozostałych przypadków pierwsze Q (we wzorach) oznacza element stałofazowy dla warstwy podwójnej na granicy faz stop-elektrolit a R rezystancję przeniesienia ładunku przez warstwę podwójną pomiędzy roztworem a stopem. Następny element stałofazowy Q i rezystancja R odpowiadają za pojemność i rezystancję produktów powstających podczas korozji stopu. L i R w obwodach zastępczych wyznaczonych dla stopów wygrzewanych w temperaturach od 400°C do 450°C oznaczają indukcyjność i rezystancję, które charakteryzują podział częściowy filmu ochronnego na powierzchni stopu (Mg-Mg(OH)₂) [10]. Parametr n przybiera wartości $0 < n < 1$. Idealnej pojemności odpowiada $n = 1$ a idealnej rezystancji $n = 0$ [2].

Na powierzchni próbek po badaniach korozyjnych nie zauważono wżerów. Przykładowy obraz powierzchni próbki przedstawiono na fot. 1.

3.3. Badania XRD

Na rysunku 6 i fotografii 2 pokazano, wpływ wygrzewania na zmiany składu fazowego badanego stopu. Uzyskane wyniki wskazują, że procesy wygrzewania w zakresie temperatur 360-420°C powodują zanikanie fazy międzymetalicznej β -Mg₁₇Al₁₂ oraz zanikanie eutektyki.

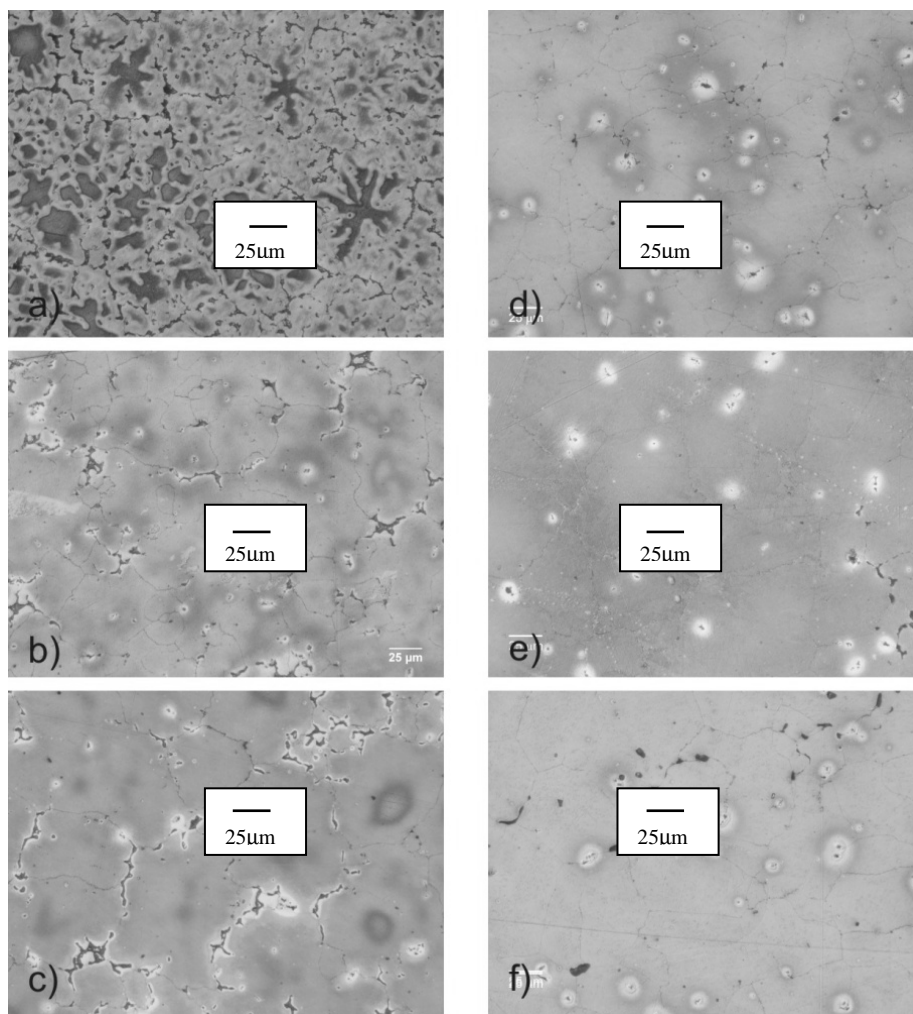


Rys. 6. Wyniki badań dyfrakcyjnych stopu magnezu AZ91D: a) stan wyjściowy, b) 420°C

Źródło: badania własne.

Z badań mikrostruktury wynika, że w badanym stopie w stanie wyjściowym obecna jest faza międzymetaliczna $Mg_{17}Al_{12}$ oraz eutektyka (rys. 7a). Wygrzewanie stopu powoduje zmianę mikrostruktury stopu – faza międzymetaliczna $Mg_{17}Al_{12}$ ulega rozpuszczeniu (fot. 2b-f) co jest zgodne z obserwacją poczynioną przez Wei Zhou i współpracowników [17]. Z prac Guanglinga Songa i innych [13,18] oraz prac szeroko omawianych w powyższych, wiadomo o szczególnej roli fazy β w podwyższaniu odporności korozyjnej stopów z grupy AZ (szczególnie stopu AZ91D). Faza β obecna na granicach ziaren jest barierą dla procesów korozyjnych. Z tabeli 2 wynika, że największą odporność na korozję wykazała próbka nie poddawana wygrzewaniu i wygrzewana w temperaturze 360°C a najmniejsza odporność korozyjna cechuje próbki wygrzewane w temperaturze powyżej 400°C.

Tabela 3 zawiera wyliczone wartości poszczególnych elementów w obwodach zastępczych. CPE warstwy podwójnej we wszystkich przypadkach jest rzędu mikrofaradów



Fot. 2. Wpływ temperatury wygrzewania na mikrostrukturę stopu AZ91D: a) stan wyjściowy, b) 360°C, c) 380°C, d) 400°C, e) 420°C, f) 450°C

Źródło: badania własne.

Tab. 3. Wartości elementów obwodów zastępczych wyznaczona przy użyciu programu ZSimpWin

Nazwa badanego materiału	R_s (rezystancja elektrolitu) [$\Omega \text{ cm}^2$]	CPE (warstwa podwójna) [: $\text{F cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]	Parametr n	R_c (rezystancja przeniesienia ładunku) [$\text{k}\Omega \text{ cm}^2$]	CPE [$\text{F cm}^{-2}\text{s}^{-1}$]	Parametr n	L indukcyjność [Henri]	R (rezystancja materiału) [$\Omega \text{ cm}^2$]
AZ91D (20°C)	20,83	8,51	0,9186	4,526				
AZ91D (360°C)	20,00	8,98	0,9030	5,322				
AZ91D (380°C)	20,79	9,43	0,9076	2,413			6961	2,527E4
AZ91D (400°C)	19,29	7,25	0,9473	1,007	2,297E-4	0,7738	19,07	313
AZ91D (420°C)	19,97	9,38	0,91997	1,252	3,35E-4	0,7208	30,45	249,8
AZ91D (450°C)	23,57	6,70	0,9526	0,750	8,303E-4	0,6334	14,71	79,71

Źródło: badania własne

PODSUMOWANIE

Podczas elektrochemicznych stałoprądowych badań korozyjnych stopu AZ91D zachodzi reakcja rozpuszczania Mg: $\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$. Całkowita reakcja chemiczna zachodząca podczas tego procesu to: $\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$. Ponieważ reakcje przebiegają przy dużej koncentracji jonów Cl^- można ją również zapisać: $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}^- = \text{MgCl}_2 + 2\text{OH}^-$ [1,2,10,14].

Ze składu (tabela 1) i budowy stopu AZ91D wynika, że w kontakcie z elektrolitem (3,5% NaCl) w stopie będą się tworzyć mikroogniwa galwaniczne, w których katodą będzie faza β (związki międzymetaliczne Mg-Al) [4,8,10] a anodą faza α stopu (roztwór Al w Mg). Odporność korozyjna fazy β jest znacznie wyższa niż fazy α . Faza β w stopie znajduje się na granicach ziaren. Wygrzewanie stopu w temperaturze od 360°C do 420 °C przesuwają potencjał korozyjny w kierunku wyższych wartości. W temperaturze 450°C zaobserwowano zjawisko odwrotne. Potencjał korozyjny obniżył się do wartości odpowiadającej potencjałowi nie wygrzewanego stopu. Stop AZ91D, ze wzrostem temperatury wygrzewania, pozornie staje się bardziej „odporny” na korozję. W tabeli 2 pokazano, że ze wzrostem temperatury wygrzewania stopu wartość R_p maleje a wartość prądu korozji rośnie. Na niekorzystny wpływ wygrzewania na odporność korozyjną stopu AZ91D wskazują również wyniki badań impedancyjnych. Na rysunku 3 pokazano, że wzrost temperatury powoduje zmniejszenie średnicy półokręgu (krzywa Nyquista), a na rysunku 5 obniżenie wartości modułu impedancji w zakresie niskich częstotliwości, co wskazuje na obniżenie odporności korozyjnej. Można to tłumaczyć rozpadem związków międzymetalicznych fazy β (rys. 6 i 7) pod wpływem temperatury. Powstałe mikroogniwa galwaniczne będą przyspieszały korozję stopu. Ilościowe wyjaśnienie zaobserwowanych zjawisk wnoszą wartości liczbowe elementów wyznaczonych obwodów zastępczych (tabela 3). Problemem przy wyznaczaniu obwodów zastępczych był nieidealny kształt krzywych Nyquista i Bodego, co bardzo utrudniało ich dobór (stopień dopasowania Π^2 rzędu 10^{-3}). Powodem tego jest prawdopodobnie niehomogeniczność oraz duża aktywność chemiczna badanego stopu.

COMPARATIVE ELECTROCHEMICAL CORROSION INVESTIGATION OF THE MG ALLOY AZ91D SUBJECTED TO HEAT TREATMENT AT DIFFERENT TEMPERATURES

Abstract

This paper presents the influence of annealing in a vacuum furnace at temperatures of 360° C, 380° C, 400° C, 420° C, 450° C for 330 minutes on corrosion resistance of AZ91D alloy. The corrosion resistance of the heat treated samples had been investigated in 0.5 M NaCl by the electrochemical methods (research fixed-and variable-current). The surface morphology and diffraction studies of the samples were performed. It was shown that heat treatment in a vacuum decreases the corrosion resistance of the samples made of AZ91D alloy.

BIBLIOGRAFIA

1. Abidin N. I. Z., Martin D., Atrens A.: *Corrosion of high purity Mg, AZ91, ZE41 and Mg₂Zn_{0.2}Mn in Hank's solution at room temperature*, Corrosion Science 53 (2011) 862-872.
2. Bu H., Yandouzi M., Lu Ch., Jodoin B.: *Effect of heat treatment on the intermetallic layer of cold sprayed aluminum coatings on magnesium alloy*, Surface & Coating Technology, 205 (2011) 4665-4671.
3. Fajkiel A., Białobrzeski A., Dudek P., Reguła T.: *Nowoczesne stopy oraz metody odlewania magnezu w zastosowaniach motoryzacyjnych*, Przegląd Mechaniczny, Rok Wyd. LXVIII, Zeszyt 2/2009, 30-36.
4. Feliu S. Jr., Maffiotte C., Galvan J. C., Barranco V.: *Atmospheric corrosion of magnesium alloys AZ31 and AZ61 under continuous condensation conditions*, Corrosion Science 53 (2011) 1865-1872.
5. Gao H., Li Q., Chen F. N., Dai Y., Luo F., Li L.Q.: *Study of the corrosion inhibition effect of sodium silicate on AZ91D magnesium alloy*, Corrosion Science 53 (2011) 1401-1407.
6. Han X. G., Zhu X. P., Lei M. K.: *Electrochemical properties of micro arc oxidation films on a magnesium alloy modified by high-intensity pulsed ion beam*, Surface & Coating Technology 206 (2011) 874-878.
7. Heakal F. E.-T., Fekry A. M., Jibril M. A. E.-B.: *Electrochemical behavior of the Mg alloy AZ91D in borate solutions*, Corrosion Science 53 (2011) 1174-1185.
8. Jafari H., Idris M. H., Ourdjini A.: *High temperature oxidation of AZ91D magnesium alloy granule during in-situ melting*, Corrosion Science 53 (2011) 655-663.
9. James M., Kumar S., Sankara Narayanan T.S.N.: *Corrosion behavior of commercially pure Mg and ZM21 Mg alloy in Ringer's solution – Long term evaluation by EIS*, Corrosion Science 53 (2011) 645-654.
10. Kiełbus A., Sozański M., Čížek L.: *Zmiany mikrostruktury stopu magnezu AZ91D podczas obróbki cieplnej*, Inżynieria Materiałowa, vol. 25 nr 3 (2004) 364-367.
11. Lu X., Zuo Y., Zhao X., Tang Y., Feng X.: *The study of a Mg-rich epoxy primer for protection of AZ91D magnesium alloy*, Corrosion Science 53 (2011) 153-160.
12. Meifeng H., Lei L., Yating W., Cheng Z., Wenbin H.: *Influence of microstructure on corrosion properties of multilayer Mg-Al intermetallic compound coating*, Corrosion Science 53 (2011) 1312-1321.
13. Song G., Bowles A. L., St. John D. H.: *Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D*, Materials Science & Engineering, A366 (2004) 74-86.
14. Winiarski J., Stankiewicz A., Baranowski T., Szczepaniak A., Szczygieł B.: *Wpływ modyfikacji powierzchni stopu AZ91D na morfologię i odporność korozyjną – badania rozpoznawcze*, Ochrona przed Korozją, vol. 53, nr 11, s. 633-636.
15. Xue W., Wang Ch., Tian H., Lai Y.: *Corrosion behaviors and galvanic studies of micro arc oxidation films on Al-Zn-Mg-Cu alloy*, Surface & Coating Technology, 201 (2007) 8695-8701.
16. Zhang T., Shao Y., Meng G., Cui Z., Wang F.: *Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy: I-relation between the microstructure and corrosion behavior*, Corrosion Science 53 (2011) 1960-1968.
17. Zhou W., Shen T., Aung N. N.: *Effect of heat treatment on corrosion behavior of magnesium alloy AZ91D in simulated body fluid*, Corrosion Science 52 (2010) 1035-1041.
18. Zhu L., Song G.: *Improved corrosion resistance of AZ91D magnesium alloy by an aluminum-alloyed coating*, Surface & Coating Technology 200 (2006) 2834-2840.

Autorzy:

mgr Renata Rogowska – Instytut Technologii Eksploatacji, Państwowy Instytut Badawczy
w Radomiu

dr inż. Andrzej ROGOWSKI – Uniwersytet Technologiczno-Humanistyczny
im. Kazimierza Pułaskiego w Radomiu