

**UTICAJ ODNOSA Fe/Si, DODATKA Mn I HOMOGENIZACIONOG
ŽARENJA NA KOROZIJU LEGURA ALUMINIJA TIPRA Al-Fe-Si-Mn U
3,5 % NaCl**

**INFLUENCE OF FE/SI RATIO, Mn ADDITION AND
HOMOGENIZATION ANNEALING ON THE CORROSION OF
ALUMINUM ALLOY TYPE Al-Fe-Si-Mn IN 3,5% NaCl SOLUTION**

**Farzet Bikić, vanredni profesor,
Univerzitet u Zenici, Fakultet za
metalurgiju i materijale u Zenici**

**Dejana Kasapović, viši asistent,
Univerzitet u Zenici, Fakultet za
metalurgiju i materijale u Zenici**

**Kemal Delijić, redovni profesor,
Univerzitet Crne Gore, Metalurško-
tehnološki fakultet**

**Dragan Radonjić, Univerzitet Crne
Gore, Metalurško-tehnološki fakultet**

REZIME

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja odnosa Fe/Si, dodatka Mn i homogenizacionog žarenja na brzinu opšte korozije legura aluminija tipa 8011 i 8006 iz sistema Al-Fe-Si-Mn, namijenjenih oblikovanju deformacijom. Za ispitivanje brzine opšte korozije navedenih legura korištena je elektrohemijska tehnika ekstrapolacije Tafelovih krivulja. Ispitivanje je provedeno na uređaju Potenciostat/Galvanostat, Princeton Applied Research, model 263A-2, softverski paket PowerCORR®. Uzorci su tretirani u 3,5 % otopini NaCl na sobnoj temperaturi. Rezultati pokazuju da povećanjem odnosa Fe/Si, povećanjem sadržaja mangana i homogenizacionim žarenjem, dolazi do smanjenja brzine opšte korozije navedenih legura.

Ključne riječi: Odnos Fe/Si, dodatak mangana, homogenizaciono žarenje, opšta korozija, legure aluminija, 3,5 % otopina NaCl, Tafelove krivulje.

ABSTRACT

This paper presents the investigation results of the influence of Fe/Si ratio, Mn addition and homogenization annealing on the rate of corrosion of aluminum alloys type 8011 and 8006 from the system Al-Fe-Si-Mn, intended for the plastic deformation. Electrochemical technique of Tafel extrapolation curves was used for testing the rate of general corrosion on mentioned alloys. Testing was carried out on the device potentiostat/galvanostat, Princeton Applied Research, model 263A-2, a software package PowerCORR®. The samples were treated in 3,5% NaCl solution at room temperature. The results showed that increasing Fe/Si ratio, increasing content of manganese and homogenization annealing, lead to reducing of rate general corrosion on mentioned alloys.

Key words: Annealing Fe/Si ratio, manganese addition, homogenization annealing, general corrosion, aluminum alloys, 3,5% NaCl solution, Tafel curves.

1. UVOD

Aluminijske legure su se, iz perspektive korozionog ponašanja, pokazale kao kvalitetni materijali za mnoge namjene, pri čemu se brojne Al-legure veoma uspješno koriste u različitim uslovima, u odgovarajućim metalurškim stanjima. Ovi materijali imaju važnu ulogu kao inženjerski i konstrukcioni materijali, a prema upotrebi se nalaze odmah poslije legura željeza, uz kontinuiran rast u proizvodnji i primjeni [1, 2, 3]. Serija 8000 predstavlja posebnu grupu Al-legura čiji su tipični predstavnici AA8006 i AA8011. Ove legure su pogodne za procesnu šemu kontinuirano livenje trake - hladno valjanje, mogu valjanjem biti deformisane do folijskih dimenzija i uspješno se koriste u ambalažnoj industriji, mikroelektronici i izmjenjivačima toplote [4]. Za razliku od drugih legura iz ovog sistema, AA8011 ima specifičnu konti-livenu strukturu koja kompenzira uticaj visokih brzina kristalizacije u ovom procesu. Silicijum, kojeg u ovoj leguri ima skoro koliko i željeza, ograničava prezasićenje čvrstog rastvora željezom [5, 6]. Prema ovom odnosu Fe i Si ($Fe/Si \approx 1$), ova legura je veoma pogodna za procesiranja koja uključuju visoke brzine kristalizacije, a u obliku finalnih proizvoda se koristi za folije povećane čvrstoće i tanke trake namijenjene za polučvrste kontejnere i ambalažne proizvode koji se izrađuju dubokim izvlačenjem. Legure AA8006 sa povećanim sadržajem Fe i dodatak Mn koriste se za izradu tankih traka i folija povećane čvrstoće i visoke plastičnosti što obezbjeđuje rad sa većim brzinama na različitim uređajima, od valjačkih stanova i uređaja za proizvodnju kompozitnih ambalažnih materijala, do mašina za pakovanje prehrambenih proizvoda. Veći sadržaj intermetalnih faza u leguri AA8006 omogućava formiranje sitnozrnaste mikrostrukture čime se povećava duktilnost i sposobnost ambalažnih materijala za višestruko savijanje. Dodatak mangana poboljšava i čvrstoću čime se omogućava smanjenje debljine ambalažne folije tako da AA8006 folijski materijali debljine 10.5 μm imaju jednako dobre osobine kao folije od drugih legura konvencionalne debljine 12.5 μm . Aluminijum i većina Al-legura pokazuju dobre korozione osobine zbog oksidnog sloja na površini, koji je posebno stabilan u neutralnim rastvorima. U rastvorima sa Cl^- jonima Al-legure su osjetljive na koroziju jer se u prisustvu kisika, metal polarizuje do svog "piting" potencijala [7]. Korozioni potencijal Al-legura uglavnom je definisan sastavom čvrstog rastvora. Nadalje, legirajući elementi formiraju heterogenosti u mikrostrukтури, što je glavni uzrok lokalizacije korozije, pri čemu svaki element/konstituent legure ima različite uticaje na koroziono ponašanje aluminijuma odnosno njegove legure [7]. Ovi mikrostrukturni konstituenti često imaju korozione potencijale različite od potencijala matriksa čvrstog rastvora, što rezultuje formiranjem mikro-galvanske ćelije koju je moguće eksperimentalno potvrditi [2, 7, 8, 9]. Posebnim mjerenjima potencijala granica zrna i samih zrna moguće je kvantifikovati razlike potencijala koje izazivaju npr. intergranularnu ili naponsku koroziju, a mjerenjima korozionih potencijala intermetalnih mikro-konstituenata kao i njihovog ponašanja u uslovima potenciodinamičke polarizacije moguća je značajno preciznija karakterizacija lokalizovane korozije [10].

2. EKSPERIMENTALNI DIO

Ispitivanja uticaja odnosa Fe/Si, dodatka Mn i homogenizacionog žarenja na brzinu opšte korozije su vršena na legurama aluminija tipa 8011 i 8006 iz sistema Al-Fe-Si-Mn, namijenjenih oblikovanju deformacijom. Hemijski sastav ispitivanih legura je prikazan u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivanih legura, mas. %, (ostalo Al)

| Oznaka legure | Fe | Si | Mn | Mg | Cu | Zn |
|---------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| AA8011 | 0,74 | 0,52 | 0,077 | 0,001 | 0,062 | 0,051 |
| AA8011* | 0,66 | 0,58 | 0,37 | 0,003 | 0,002 | 0,034 |
| AA8006 | 1,34 | 0,14 | 0,43 | 0,012 | 0,002 | 0,035 |

* legura AA8011 s povećanim sadržajem Mn

Kontinuirano livene trake ispitivanih legura, debljine 7 mm, su proizvedene u industrijskim uslovima na uređaju "3C" pri brzini livenja trake od 1m/min i temperaturi livenja od 690 °C. U cilju analiziranja uticaja određenih legirajućih elemenata, kao i odnosa Fe/Si, formirane su legure sa neznatnim viškom željeza u odnosu na silicijum (Fe/Si \approx 1) i sa značajnim viškom željeza u odnosu na silicijum (Fe/Si \approx 10). Prve dvije legure iz tabele 1 nominalno odgovaraju tipu AA8011 Al-legura, sa relativno balansiranim odnosom željeza i silicijuma. Obje ispitivane legure tipa 8011 su projektovane sa sadržajem i mangana kao dodatnog legirajućeg elementa, s ciljem ispitivanja njegovog uticaja u kombinaciji sa homogenizacionim žarenjem na osobine materijala u finalnim stanjima. Treća legura (tip AA8006) je projektovana sa relativno visokim odnosom Fe/Si i sadržajem mangana na nivou približnom onom kod ispitivane modifikovane legure AA8011.

Dio uzoraka od kontinuirano livenih traka je homogenizaciono žaren u laboratorijskim uslovima, na temperaturi od 580 °C pri efektivnom vremenu žarenja od 6 h u elektrootpornoj laboratorijskoj peći sa unutrašnjom cirkulacijom zraka.

Homogenizovani i nehomogenizovani uzorci kontinuirano livenih legura su deformisani hladnim valjanjem, na laboratorijskom valjačkom stanu, u istim deformacionim uslovima, uz izradu tankih traka debljine 0,5 mm koja uobičajeno predstavlja ulazni materijal za proizvodnju tankih traka i folija naknadnim hladnim valjanjem.

Dobijene trake, debljine 0,5 mm, ispitivane su u deformisanom stanju (ojačano hladnim valjanjem), kao i nakon rekristalizacionog žarenja u laboratorijskoj peći, na temperaturi od 480°C i pri efektivnom vremenu žarenja od 2 h. Za ispitivanje brzine korozije navedenih legura aluminija korištena je elektrohemijska tehnika ekstrapolacije Tafelovih krivulja. Ispitivanje je provedeno na uređaju Potenciostat/Galvanostat, Princeton Applied Research, model 263A-2, softverski paket PowerCORR®. Uzorci su tretirani u 3,5 % otopini NaCl na sobnoj temperaturi (20 – 22 °C), u korozionoj čeliji prema ASTM G5[11].

3. REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 2 su prikazane korištene oznake ispitivanih uzoraka a u tabeli 3 rezultati ispitivanja brzine korozije navedenih legura aluminija tehnikom ekstrapolacije Tafelovih krivulja izraženi preko gustine struje korozije (i), kao ključnog podatka za ocjenu brzine korozije. U tabeli 3 su dati i podaci za vrijednosti potencijala otvorenog kruga $E(I=0)$ kao i podaci o brzini korozije navedenih legura izraženi u jedinici mm/god.

Tabela 2. Korištene oznake ispitivanih legura aluminija

| Oznaka legure | Oznake uzoraka | | | |
|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| | Početno stanje: kontilivene trake | | Početno stanje: homogenizovane kontilivene trake | |
| | Deformisano stanje | Stanje nakon rekristalizacionog žarenja | Deformisano stanje | Stanje nakon rekristalizacionog žarenja |
| AA8006 | 1DX | 1D | 1CX | 1C |
| AA8011* | 2DX | 2D | 2CX | 2C |
| AA8011 | 4DX | 4D | 4CX | 4C |

Tabela 3. Dobivene vrijednosti gustine struje korozije, brzine korozije i potencijala otvorenog kruga ispitivanih uzoraka

| Oznaka legure | Oznaka uzorka | Gustina struje korozije, i (μAcm^{-2}) | Brzina korozije, v (mm/god.) | $E(I=0)$ |
|---------------|---------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------|
| AA8006 | 1DX | $1,553 \cdot 10^1$ | $1,691 \cdot 10^{-1}$ | -717,978 |
| | 1CX | 4,181 | $4,552 \cdot 10^{-2}$ | -751,941 |
| | 1D | 3,366 | $3,665 \cdot 10^{-2}$ | -965,687 |
| | 1C | $2,64 \cdot 10^1$ | $2,875 \cdot 10^{-1}$ | -764,249 |
| AA8011* | 2DX | $3,121 \cdot 10^{-1}$ | $3,398 \cdot 10^{-3}$ | -760,912 |
| | 2CX | $1,824 \cdot 10^1$ | $1,987 \cdot 10^{-1}$ | -737,448 |
| | 2D | 2,533 | $2,758 \cdot 10^{-2}$ | -745,586 |
| | 2C | $2,544 \cdot 10^{-1}$ | $2,77 \cdot 10^{-3}$ | -793,207 |
| AA8011 | 4DX | 2,26 | $2,461 \cdot 10^{-2}$ | -868,633 |
| | 4CX | 1,547 | $1,685 \cdot 10^{-2}$ | -742,284 |
| | 4D | 5,577 | $6,073 \cdot 10^{-2}$ | -774,504 |
| | 4C | 7,53 | $8,199 \cdot 10^{-2}$ | -808,803 |

Procjena uticaja odnosa Fe/Si na brzinu opšte korozije navedenih legura aluminija ostvaruje se poređenjem vrijednosti gustina struje korozije (tabela 3) uzoraka legura aluminija oznaka AA8006 i AA8011* (1DX i 2DX, 1CX i 2CX, 1D i 2D, 1C i 2C). Kako je već navedeno, legura oznake AA8006 je projektovana sa značajnim viškom željeza u odnosu na silicijum (Fe/Si \approx 10). Nasuprot tome, legura oznake AA8011* je formirana sa neznatnim viškom željeza u odnosu na silicijum (Fe/Si \approx 1). Rezultati ispitivanja generalno pokazuju da povećanjem sadržaja željeza u odnosu na silicijum, uzorci oznaka „1“ od legure AA8006, dolazi do povećanja brzine opšte korozije navedene legure. Izuzetak je uzorak oznake 1CX koji ima manju gustinu struje korozije od uzorka 2CX. Željezo je u komercijalnom Al i Al legurama prisutno kao nečistoća, zbog karakteristika procesa proizvodnje primarnog metala, kao i legura. Iako je Fe uglavnom prisutno u vrlo malim količinama, djeluje negativno na koroziono ponašanje Al - materijala zbog male rastvorljivosti u aluminijumu, formiranja intermetalnih spojeva (npr. Al₃Fe), koji su "katodni" u odnosu na Al-matriks i kapaciteta da održava katodnu reakciju efikasnije od Al. Kod legura sistema Al-Fe-Si i visokim odnosom Fe/Si, prvenstveno projektovanim u cilju povećanja čvrstoće, definiše se kompromis u odnosu na koroziono ponašanje, po osnovu značajnijeg prisustva intermetalnih jedinjenja na bazi Fe kojeg ima u višku u odnosu na Si i Mn. U višekomponentnim Al - legurama željezo može reagovati i sa drugim elementima, nepovoljnim sa stanovišta korozije (npr. sa Cu formira Al₇Cu₂Fe) uz veću efektivnost katodne reakcije. Korozija u uslovima ovih "katodnih" konstituenata vodi lokalizovanom porastu pH rastvora uz pojačano anodno rastvaranje Al matriksa u blizini faza Al₃Fe [12].

Procjena uticaja dodatka mangana na brzinu opšte korozije navedenih legura aluminija ostvaruje se poređenjem vrijednosti gustina struje korozije (tabela 3) uzoraka legura aluminija oznaka AA8011* i AA8011(2DX i 4DX, 2CX i 4CX, 2D i 4D, 2C i 4C). Navedene legure su projektovane s razlikom u sadržaju mangana da bi se ispitao upravo njegov uticaj na brzinu korozije istih. Rezultati ispitivanja generalno pokazuju da povećanjem sadržaja mangana, uzorci oznaka „2“ od legure AA8011*, dolazi do smanjenja brzine opšte korozije navedene legure. Izuzetak je uzorak oznake 2CX koji ima veću gustinu struje korozije od uzorka 4CX. Dodatak Mn može smanjiti osjetljivost Al legura na piting koroziju, posebno u kontekstu modifikovanja intermetalnih čestica koje sadrže željezo (uglavnom se odnosi na Al₃Fe), uz smanjenje nivoa ukupne korozije i formiranje Al₆MnFe faze sa sličnim elektrohemijjskim potencijalom kao Al - matriksa [13]. Generalno, prisustvo mikrokonstituenata na bazi mangana nema tako nepovoljan efekat na koroziono ponašanje Al legura kao intermetalni spojevi koji sadrže Fe i Cu.

Procjena uticaja homogenizacionog žarenja na brzinu opšte korozije navedenih legura

aluminija ostvaruje se poređenjem vrijednosti gustina struje korozije (tabela3) homogeniziranih i nehomogeniziranih uzoraka legura aluminija (1CX i 1DX, 2CX i 2 DX, 4CX i 4 DX). Deformisani uzorci koji su dobijeni od homogenizovanih kontilivenih uzoraka bi trebali da pokažu manju sklonost ka koroziji od deformisanih kontilivenih uzoraka, jer se homogenizacijom u određenoj mjeri uklanjaju posljedice izuzetno visokih brzina kristalizacije po kojima je proces kontinuiranog livenja poznat. Rezultati ispitivanja pokazuju da se kod legura oznaka AA8006 i AA8011 homogenizacionim žarenjem smanjuje brzina opšte korozije, što je bilo i za očekivati. Međutim, kod legure oznake AA8011* homogenizaciono žarenje nije dovelo do smanjenja brzine opšte korozije.

4. ZAKLJUČCI

Ispitivanjem uticaja odnosa Fe/Si, dodatka Mn i homogenizacionog žarenja na brzinu opšte korozije legura aluminija tipa 8011 i 8006 iz sistema Al-Fe-Si-Mn mogu se izvući sljedeći zaključci:

- povećanjem sadržaja željeza u odnosu na silicijum, kod gotovo svih uzoraka testiranih legura aluminija, zabilježen je porast brzine opšte korozije,
- povećanjem sadržaja mangana, kod gotovo svih uzoraka testiranih legura aluminija, zabilježeno je smanjenje brzine opšte korozije,
- homogenizaciono žarenje na dvije od tri legure dovodi do smanjenja brzine opšte korozije
-

5. LITERATURA

- [1] Birbilis, N., T. Muster, et al.: Corrosion of Aluminum Alloys. Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Third Edition, (2011) CRC Press: 705-736.
- [2] Davis, J. R.: Corrosion of aluminum and aluminum alloys, Materials Park, (1999) OH: ASM International.
- [3] Delijić K.: Challenges and Opportunities for Aluminum Based Materials - Research and Industrial Perspectives in EU and SEE States, Metallurgical and Materials Engineering Congress of South-East Europe (MME SEE 2015), Belgrade, June 3rd-5th 2015., www.mme-see-org, Proc. Pg 3-20, ISBN 978-86-87183-27-8, 669(082) 66.017/.018(082) 621.7/9(082), COBISS.SR-ID 215339276
- [4] CHEN Zhong-wei, LI Shi-shun, ZHAO Jing: Homogenization of twin-roll cast A8006 alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 22(2012) 1280–1285
- [5] Birol Y: 10th Metallurgy and Materials Congress, Istanbul 2000, Proc 1057-1063
- [6] Birol Y: Thermomechanical Processing of Twin Roll Cast Al-Fe-Si and Al-Mn-Fe-Si Alloys, 11^h Metallurgy and Materials Congress, Istanbul 2002. Proc. 295
- [7] Sukiman N. L., Zhou X., Birbilis N., Hughes A.E., Mol J. M. C., Garcia S. J., Zhou X. and Thompson G. E.: Aluminium Alloys - New Trends in Fabrication and Applications, Chapter 2, Durability and Corrosion of Aluminium and Its Alloys: Overview, Property Space, Techniques And Developments, (2013) Intech <http://Dx.Doi.Org/10.5772/53752>
- [8] Eckermann, F., Suter T., et al.: The influence of MgSi particle reactivity and dissolution processes on corrosion in Al–Mg–Si alloys. Electrochimica Acta 54(2): 844-855.
- [9] Zeng, F.-l., Z.-l. Wei, et al.: Corrosion mechanism associated with Mg₂Si and Si particles in Al–Mg–Si alloys. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 21(12) (2008), 2559-2567.
- [10] Birbilis, N. and R. G. Buchheit: Electrochemical Characteristics of Intermetallic Phases in Aluminum Alloys. Journal of The Electrochemical Society 152(4) (2005), B140.
- [11] ASTM G5-94: Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements.
- [12] Ambat, R., A. J. Davenport, et al.: Effect of iron-containing intermetallic particles on the corrosion behaviour of aluminium. Corrosion Science 48(11) (2006), 3455-3471.
- [13] Liu, Y. and Y. F. Cheng, Role of second phase particles in pitting corrosion of 3003 Al alloy in NaCl solution, Materials and Corrosion 61(3) (2010): 211-217.

