https://doi.org/10.62753/ctp.2003.14.8.8

Jarosław Bieniaś[1], Barbara Surowska[2]
Politechnika Lubelska, Katedra Inżynierii Materiałowej, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin

ZACHOWANIE KOROZYJNE KOMPOZYTU A359-CZĄSTECZKI SiC

Artykuł przedstawia wyniki badań podatności na korozję materiału kompozytowego o osnowie aluminium stopu aluminium 359 (Aluminium Association), zawierającego 20% obj. cząsteczek SiC (359/20%SiC). Kompozyt 359/20%SiC został wytworzony w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie. Znajduje on zastosowanie jako nowoczesny materiał konstrukcyjny w przemyśle samochodowym, szczególnie na tłoki i tarcze hamulcowe. Wprowadzenie cząstek wzmacniających znacząco może zmieniać zachowanie korozyjne tych materiałów. Publikowana literatura w zakresie kompozytów o osnowie stopów aluminium jest ograniczona i często sprzeczna. Jest to spowodowane faktem rozmaitości osnowy kompozytów i faz zbrojących, które mogą powodować zupełnie inne zachowanie korozyjne. Ponadto różne parametry wytwarzania wpływają na mikrostrukturę materiałów kompozytowych, a w konsekwencji na ich zachowanie korozyjne.

Badania odporności na korozję kompozytu 359/20%SiC wykonano za pomocą przyśpieszonych badań elektrochemicznych metodą potencjodynamiczną. Analizę korozyjną tego materiału odniesiono do charakterystyki korozyjnej stopu aluminium AK9 (AlSi9Mg). Pomiary potencjodynamiczne wykonano w 3,5% wag. roztworze NaCl (pH = 7,0) w temperaturze 25ºC. Badania mikrostrukturalne przeprowadzono za pomocą mikroskopu optycznego ZEISS i skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Hitachi S-3500N.

W strukturze kompozytu na tle roztworu stałego α-Al i drobnoziarnistej eutektyki α+Si widoczne są cząsteczki węglika krzemu. Rozkład cząsteczek SiC w strukturze był dość równomierny (rys. 1a).

Przebieg krzywych polaryzacji anodowej w 3,5% NaCl wskazuje, że są to krzywe metalu ulegającego samorzutnej pasywacji (rys. 2). Wyznaczone potencjały E_k, E_b, E_r, ΔE_b, ΔE_r z badań elektrochemicznych i analizy krzywych polaryzacji anodowej dla kompozytu i stopu AK9 są bardzo podobne (tab. 2). W strukturze stopu AK9 (rys. 3) występują liczne wżery, których głębokość zawiera się w granicach 8÷16 μm. Wżery lokują się w eutektyce α+Si. W przypadku materiału kompozytowego 359/20%SiC obserwuje się jeszcze bardziej liczne i głębsze wżery (10÷24 μm), które także lokują się w eutektyce α+Si pomiędzy cząsteczkami SiC (rys. rys. 4 i 5). Przeprowadzone badania nie wykazały znaczącego wpływu cząsteczek SiC na wzrost podatności na korozję wżerową w porównaniu do stopu AK9, co potwierdzają również dane literaturowe.

Słowa kluczowe: **aluminium, metalowe materiały kompozytowe, polaryzacja potencjodynamiczna, węglik krzemu, odporność korozyjna**

CORROSION BEHAVIOUR OF 359-SiC PARTICLES COMPOSITE

The paper presents results of the studies on the susceptibility of Aluminium Matrix Composite to corrosion. The subject of the examinations was a composite with the 359 aluminium alloy matrix (Aluminium Association) containing 20 vol.% of SiC particles (359/20%SiC). The 359/20%SiC composite has been synthesized at the Foundry Research Institute in Cracow. This material can be applied as a modern construction material in automotive industry, particularly for brake discs and pistons. However, the addition of the reinforcement particles could significantly influence the corrosion behaviour of these materials. Generally published literature on the corrosion of aluminium-based composites is rather limited and often contradictory. This is due to the fact that there is a variety of aluminium alloy matrix and reinforcement type combinations which may exhibit a completely different corrosion behaviour. In addition, processing parameters can heavily affect composite microstructure and, consequently, their corrosion behaviour.

The studies on the 359/20%SiC composite corrosion resistance were carried out by accelerated electrochemical studies using the potentiodynamic method. The corrosion analysis of this material was then related to the corrosion characteristics of AK9 (AlSi9Mg) aluminium alloy. The potentiodynamic measurements were taken in the 3.5 wt.% NaCl water solution (pH = = 7.0) at the temperature of 25ºC.

Microstructure analysis of the specimens was examined using ZEISS model optical microscope and Hitachi S-3500N scanning electron microscopy (SEM).

Silicon carbide particles were seen in the matrix on base of the α-Al solid solution, a fine-grained eutectic α+Si (Fig. 1a). Distribution of SiC in the structure was quite uniform.

The course of the anodic polarization curves in the 3.5 wt.% NaCl solutions suggests characteristic curves for the metal that undergoes spontaneous passivation (Fig. 2) Potentials of the E_k, E_b, E_r, ΔE_b, ΔE_r determined in electrochemical studies and analyses of the anodic polarisation curves, for both, composite and AK9 alloy, are very similar (Tab. 1).

In the microstructure of AK9 alloy (Fig. 3) there are numerous pits whose depth ranges from 8÷16 μm. The pits are located in α+Si eutectic. In the case of the composite material more numerous and deeper pits (10÷24 μm) were observed which also locate in the α+Si eutectic between SiC particles (Figs. 4, 5).

The conducted examinations did not show significant influence of SiC particles on the increase of susceptibility to pitting corrosion in comparison to AK9 alloy, what is confirmed by the literature data.

Key words: **aluminium, metal matrix composites, potentiodynamic polarization, silicon carbide, corrosion behaviour**

[1] mgr inż., [2] dr hab., prof. PL

WPROWADZENIE

Metalowe Materiały Kompozytowe (MMK) stanowią nowoczesną grupę materiałów, znajdujących coraz to szersze zastosowanie jako tworzywa konstrukcyjne. Perspektywę szerokiego zastosowania mają kompozyty typu: lekki stop osnowy-wysokowytrzymałe elementy zbrojące. Przykładem tego rodzaju materiałów są odlewane kompozyty o osnowie stopów aluminium zbrojone cząsteczkami SiC [1].

Technologia odlewania MMK wydaje się perspektywiczna ze względu na dość prostą, niedrogą metodę umożliwiającą otrzymanie gotowego wyrobu o żądanym kształcie oraz wymiarach bez kosztownej i w przypadku kompozytów niełatwej obróbki wykańczającej [2, 3].

Wprowadzenie cząsteczek SiC powoduje wzrost właściwości kompozytów nieosiągalny dla stopów monolitycznych. Kompozyty te cechuje wyższa twardość i wytrzymałość, także w podwyższonych temperaturach, oraz wyższa odporność na zużycie [2-4].

Ponadto wprowadzenie fazy zbrojącej może wpływać na odporność korozyjną MMK. W literaturze, zwłaszcza krajowej, brak jest systematycznych badań na temat wpływu fazy zbrojącej na podatność korozyjną tych materiałów [5-7].

Materiały kompozytowe mogą wykazywać słabszą odporność na korozję niż stopy aluminium, z których zostały wykonane. Do głównych czynników wpływających na osłabienie odporności korozyjnej kompozytów można zaliczyć:

- dużą gęstość dyslokacji oraz szczątkowe naprężenia rozciągające wokół fazy zbrojącej [8],
- porowatości na granicy faz osnowa-zbrojenie [8, 9],
- skład chemiczny i fazowy powierzchni międzyfazowej (segregacja pierwiastków stopowych, powstawanie niekorzystnych związków hydrofilowych np. Al_4C_3) [10],
- wydzielenia faz międzymetalicznych (powstawanie dobrze przewodzących „plam katodowych" na warstwie pasywnej) [9, 10],
- tworzenie się par galwanicznych pomiędzy aktywną aluminiową osnową kompozytu a bardziej szlachetnym materiałem zbrojenia [11].

Z danych literaturowych wynika, że sposób wytwarzania materiałów kompozytowych może mieć także wpływ na ich mikrostrukturę, a tym samym na zachowanie korozyjne. Nie bez znaczenia jest również postać fazy zbrojącej (włókna, cząsteczki). Kompozyty zbrojone włóknami są mniej odporne na procesy korozyjne od kompozytów zawierających cząsteczki [12].

W pracy przedstawiono wyniki badań podatności na korozję materiału kompozytowego o osnowie stopu aluminium zbrojonego cząsteczkami SiC. Celem było określenie wpływu fazy zbrojącej SiC na zachowanie korozyjne w typowym środowisku korozyjnym (NaCl) w odniesieniu do stopu osnowy.

MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Materiał badawczy stanowił kompozyt o osnowie stopu aluminium 359 (wg Aluminium Association) zawierający 20% obj. cząsteczek SiC o nominalnym rozmiarze 20 μm (tab. 1).

TABELA 1. **Skład chemiczny stopu aluminium 359 (% wag.) [13]**
TABLE 1. **Chemical composition of 359 aluminium alloy (wt.%) [13]**

Si	Mg	Fe	Cu	Ti	Mn	Zn	Al
8,5÷9,0	0,45÷0,65	0,20	0,20	0,20	0,1	0,1	reszta

Materiał wytworzono w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie technologią odlewania grawitacyjnego (metoda mieszania mechanicznego-*vortex*) z gąsek kompozytowych firmy DURALCAN. Jako materiał porównawczy wykorzystano krajowy stop AK9 (AlSi9Mg), będący odpowiednikiem osnowy kompozytu. Badania prowadzono na materiałach w stanie surowym (bez obróbki cieplnej).

Oporność na korozję materiałów określono za pomocą przyspieszonych badań elektrochemicznych metodą potencjodynamiczną. Pomiary potencjodynamiczne prowadzono w 3,5% wag. roztworze NaCl (pH = = 7,0) w temperaturze 25ºC. Próbki o powierzchni czynnej ≈1 cm^2 polerowano ostatecznie zawiesiną tlenku krzemu o ziarnistości 0,04 μm, starannie płukano wodą destylowaną i mokre umieszczano w naczyniu pomiarowym. Po zanurzeniu próbki do roztworu mierzono potencjał korozyjny E_k przy otwartym obwodzie bez polaryzacji zewnętrznej, który był odczytywany po 60 minutach. Po osiągnięciu E_k rejestrowano krzywe polaryzacji anodowej z automatycznym przesuwem potencjału z szybkością 10^{-3} V/s. Polaryzację rozpoczynano od potencjału –1900 mV, przesuwając go w stronę anodową do osiągnięcia wyraźnego wzrostu gęstości prądu, po czym zmieniano kierunek polaryzacji i pomiary rejestrowano przy powrocie w stronę katodową. Potencjały elektrod mierzone były względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK).

Wszystkie eksperymenty polaryzacyjne wykonano za pomocą automatycznego systemu pomiarowego złożonego z generatora typu EG-20, potencjostatu EP-20 oraz komputera wyposażonego w oprogramowanie służące do rejestracji i analizy danych.

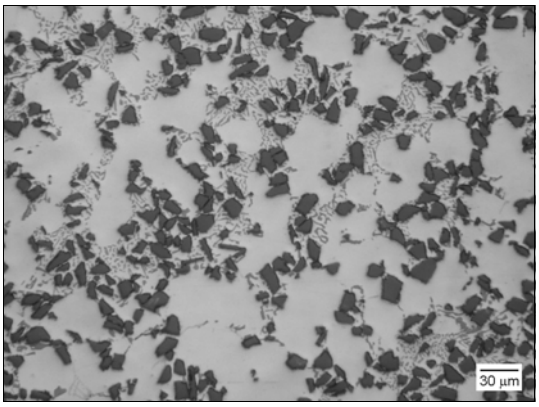
Badania mikroskopowe prowadzono z użyciem mikroskopu optycznego ZEISS oraz elektronowego mikroskopu skaningowego Hitachi S-3500 N.

WYNIKI I ANALIZA BADAŃ

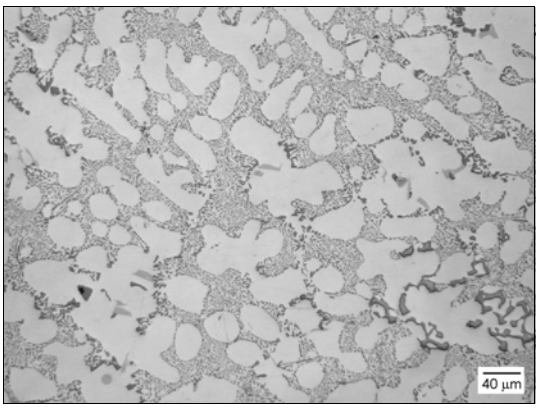
Mikrostruktura

W strukturze kompozytu 359/20%SiC (rys. 1a) na tle dendrytów roztworu stałego α-Al widoczne są cząsteczki fazy zbrojącej SiC oraz eutektyka α+Si. Można zauważyć, że cząsteczki SiC rozmieszczone są w przestrzeniach międzydendrytycznych, na granicach ziarn roztworu stałego α-Al, tworząc skupiska.

a)



b)



Rys. 1. Mikrostruktura: a) kompozytu 359/20%SiC, b) stopu AK9

Fig. 1. Microstructure of: a) 359/20%SiC composite, b) AK9 alloy

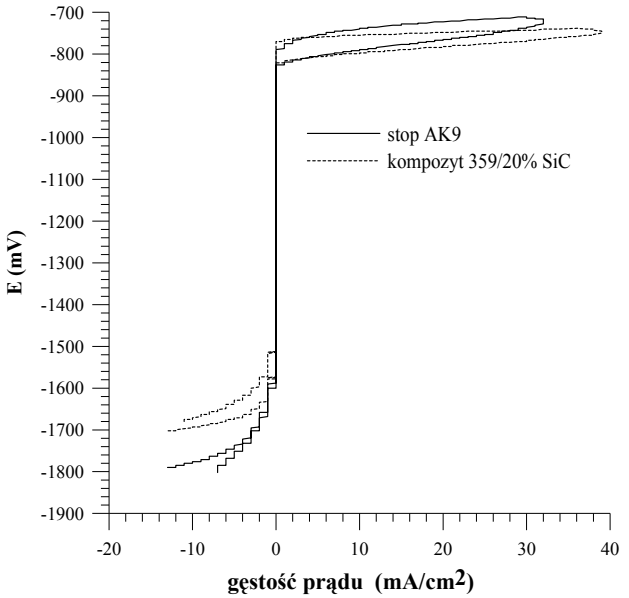
Obserwowane zjawisko jest znane w literaturze specjalistycznej jako „wypychanie" cząsteczek SiC. Podczas krystalizacji cząsteczki SiC odpychane są przez menisk i wypychane powyżej frontu krystalizacji tak, że w końcu lokują się na granicach między ramionami dendrytów i w obszarach międzyziarnowych [14]. Stwierdzono jednak dobry stopień jednorodności rozkładu cząsteczek fazy zbrojącej w całej objętości badanych materiałów [15].

Rysunek 1b przedstawia mikrostrukturę stopu AK9. Na tle dendrytów roztworu stałego α-Al widoczna jest drobnoziarnista eutektyka α+Si.

Odporność korozyjna

W wyniku przeprowadzonych badań elektrochemicznych i analizy krzywych polaryzacji wyznaczono charakterystyczne potencjały: korozji E_k, przebicia E_b, repasywacji E_r (tab. 2). Jako dodatkowy wskaźnik przyjęto różnicę pomiędzy potencjałami $\Delta E_b = E_b - E_k$ (szerokość obszaru pasywnego) oraz $\Delta E_r = E_b - E_r$ (wielkość pętli histerezy repasywacji).

Przebieg krzywych polaryzacji anodowej w 3,5% roztworze NaCl (rys. 2) wskazuje, że są to krzywe metalu ulegającego samorzutnej pasywacji.



Rys. 2. Krzywe polaryzacji potencjodynamicznej kompozytu 359/20% SiC i stopu AK9

Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves of the 359/20%SiC composite and AK9 alloy

Wyższe wartości potencjału korozji zarejestrowano dla kompozytu 359/20%SiC (–820 mV), natomiast dla stopu AK9 wynosił on –830 mV i jest związany z bardziej aktywnym stanem powierzchni stopu. Fakt ten obserwuje się w badaniach prowadzonych przez Modi i in. [6].

TABELA 2. **Charakterystyczne potencjały korozyjne otrzymane z krzywych polaryzacji**

TABLE 2. **Characteristic corrosion potentials obtained from the polarization curves**

Materiał	E_k mV	E_b mV	E_r mV	ΔE_b mV	ΔE_r mV
stop AK9	–830	–787	–831	49	44
359/20%SiC	–820	–767	–827	53	60

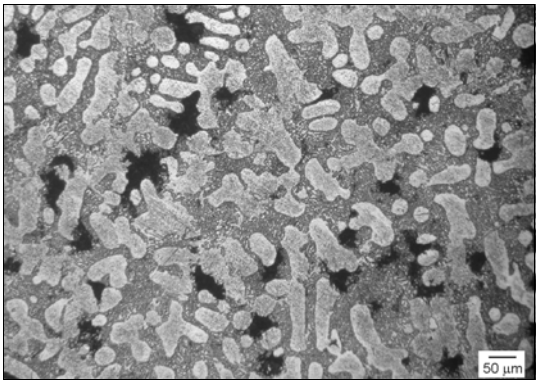
Wyznaczone potencjały E_b, przy których następuje przebicie warstwy pasywnej i zarodkowanie wżerów dla kompozytu i stopu, są bardzo zbliżone - dla kompozytu

–767 mV, a dla stopu –787 mV. Nachylenie prostoliniowych odcinków krzywych anodowych do osi odciętych powyżej E_p i nagły wzrost gęstości prądu świadczą o szybkim rozwoju wżerów.

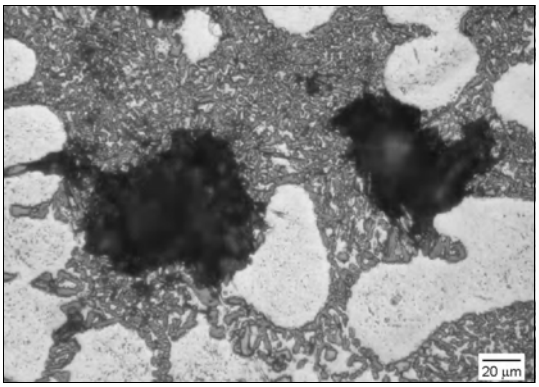
Wartości potencjału E_r, poniżej którego nastąpiła repasywacja powstałych wżerów, co z kolei zahamowało ich dalszy rozwój, wynoszą kolejno dla kompozytu i stopu –827 oraz –831 mV. Również wartości ΔE_b i ΔE_r dla obu badanych materiałów nie różnią się w znaczącym stopniu.

W obrazie mikrostrukturalnym stopu AK9 po przeprowadzonych badaniach korozyjnych obserwuje się liczne wżery (rys. 3a), które sytuują się w eutektyce α+Si (rys. 3b). Głębokość wżerów korozyjnych waha się w granicach od 8 do 16 μm.

a)



b)

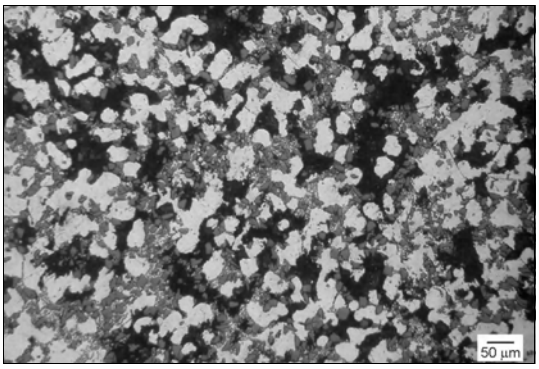


Rys. 3. Mikrostruktura stopu AK9 po badaniach korozyjnych
Fig. 3. Microstructure of the AK9 alloy after corrosion studies

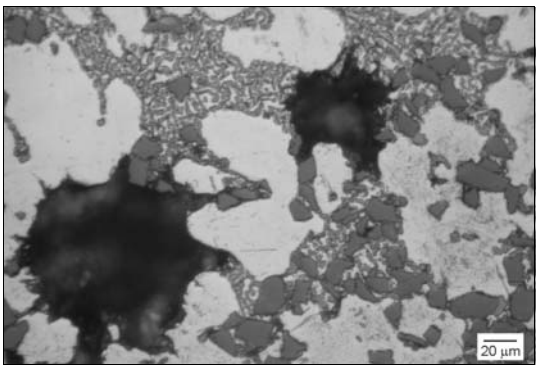
W osnowie kompozytu 359/20%SiC obserwuje się większą liczbę wżerów (rys. 4a) o większej głębokości (10÷24 μm) w porównaniu do stopu osnowy AK9. Tak jak w przypadku stopu AK9 wżery korozyjne lokują się na granicach ziarn roztworu stałego α-Al w eutektyce α+Si, pomiędzy cząsteczkami SiC (rys. rys. 4b i 5).

Większa liczba wżerów w przypadku kompozytu może wynikać ze zwiększenia się powierzchni międzyfazowej zbrojenie-osnowa, co można tłumaczyć wprowadzeniem 20% SiC. Ponadto pomiędzy cząsteczkami węglika krzemu, jako materiału bardziej szlachetnego w stosunku do osnowy aluminiowej, mogą tworzyć się pary galwaniczne, które spełniają rolę propagatora wżerów korozyjnych. Istnienie defektów strukturalnych w warstwie pasywnej spowodowanych występowaniem twardych cząsteczek SiC może również przyczyniać się do powstawania wżerów.

a)

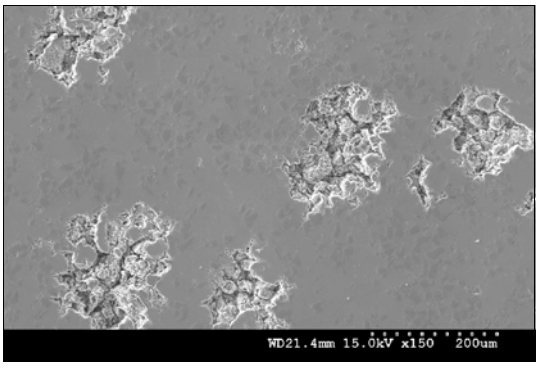


b)

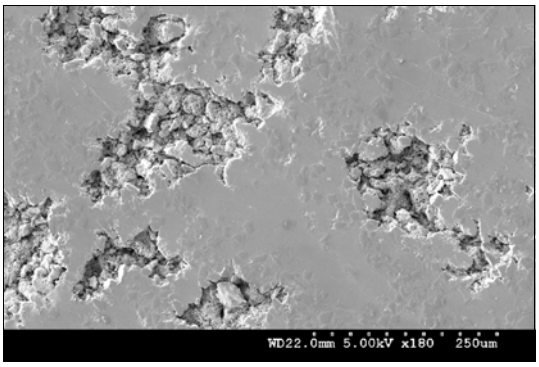


Rys. 4. Korozja wżerowa na powierzchni kompozytu 359/20%SiC
Fig. 4. Pitting corrosion on the surface of 359/20%SiC composite

a)



b)



Rys. 5. Obraz SEM typowych wżerów korozyjnych w strukturze kompozytu 359/20%SiC

Fig. 5. SEM micrograph of typical pits in the microstructre of 359/20%SiC composite

Badania prowadzone przez Trzaskoma, Modi oraz Nunes [6, 12, 16] potwierdzają, że kształt krzywych polaryzacji oraz charakterystyczne potencjały zarówno dla kompozytów, jak i stopów osnowy są zbliżone. Obserwują oni także występowanie bardziej licznych i głębszych wżerów korozyjnych w przypadku kompozytów, jak również ich uprzywilejowaną lokalizację w eutektyce α+Si.

PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań odporności na korozję kompozytu 359/20%SiC oraz stopu AK9 można stwierdzić, że kształt i przebieg krzywych polaryzacji oraz wyznaczone charakterystyczne potencjały opisujące proces korozji w szczególności E_b i E_r dla obu badanych materiałów są bardzo zbliżone. Nie zanotowano wyraźnego oddziaływania cząsteczek SiC na zmianę wielkości elektrochemicznych w stosunku do stopu AK9.

Analiza mikrostrukturalna wykazała, że bardziej liczne i głębsze wżery korozyjne występują na powierzchni materiału kompozytowego, co może wynikać ze zwiększenia powierzchni międzyfazowej (dodanie SiC) oraz możliwości tworzenia się par galwanicznych pomiędzy fazą zbrojącą a osnową. Uprzywilejowanym miejscem lokalizacji wżerów korozyjnych jest eutektyka α+Si.

Wydaje się, że dużą rolę w odporności na korozję odgrywa rodzaj i struktura osnowy, a wprowadzenie węglika krzemu w ilości 20% nie wpływa w znaczący sposób na zwiększenie podatności na korozję badanego kompozytu.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania prof. Jerzemu Sobczakowi z Instytutu Odlewnictwa w Krakowie za pomoc w realizacji artykułu.

Prace częściowo wykonano w ramach projektu badawczego Nr 4T08D02922 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych w latach 2002/2004.

LITERATURA

[1] Gabrylewski M., Patejuk A., Materiały kompozytowe z osnową metaliczną, Inżynieria Materiałowa 1997, 6.

[2] Suchy J. (red.), Kompozyty odlewane, CIAFT, 1995, 29-44.

[3] Sobczak J., Sobczak N., Zastosowanie prasownia w stanie ciekłym do wytwarzania kompozytów metalowych, Przegląd Odlewnictwa 1996, 2, 31-37.

[4] Lindroos V., Talvitie M., Recent Advances in Metal Matrix Composites, Journal of Materials Processing Technology 1995, 53, 273-284.

[5] Malik M., Bala H., Elektrochemiczne metody oceny stabilności warstw pasywnych na materiałach kompozytowych z osnową aluminiową, Inżynieria Materiałowa 1995, 5, 133--137.

[6] Modi O., Saxena M., Prasad B., Jha A., Das S., Yegneswaran A., Role of Alloy Matrix and Dispersioid on Corrosion Behaviour of Cast Aluminium Alloy Composites, Corrosion 1998, 54, 2, 129-134.

[7] Kiourtdidis G., Skolianos S., Corrosion Behavior of Sqeeze-Cast Silicon Carbide-2024 Composites in Aerated 3.5 wt% Sodium Chlorid, Materials Science and Enginering 1998, A248, 165-172.

[8] Trowsdale A., Noble A., Harris S., Gibbins I. Thompson G., Wood G., The Influence of Silicon Carbide Reinforcement on the Pitting Behaviour of Aluminium, Corrosion Science 1996, 38, 2, 177-191.

[9] Deuis R., Green L., Subramanian C., Yelup J., Corrosion Behavior of Aluminium Composite Coatings, Corrosion 1997, 53, 11, 880-890.

[10] Greene H.J., Mansfeld F., Corrosion Protection of Aluminium Metal-Matrix Composites, Corrosion 1997, 53, 12, 920-927.

[11] Hihara L.H., Latanision R.M., Galvanic Corrosion of Aluminium-Matrix Composites, Corrosion 1991, 48, 7, 546-552.

[12] Nunes P., Ramanathan L., Corrosion Behavior of Alumina-Aluminium and Silicin Carbide-Alumnium Metal-Matrix Composites 1995, 51, 8, 610-617.

[13] ASM Handbook, Casting, Vol. 15, ASM International, USA, 1992.

[14] Śleziona J., Czynniki kształtujące strukturę i niektóre właściwości kompozytów Al-cząsteczki ceramiczne, Archiwum Nauki o Materiałach 1992, 13, 3, 197-208.

[15] Bieniaś J., Surowska B., Microstructural Studies of SiC/Al Alloys Metal Matrix Composites, Practical Metallography 2001, 32, 171-174.

[16] Trzaskoma P., Pit Morphology of Aluminium Alloy and Silicion Carbide/Aluminium Alloy Metal Matrix Composites, Corrosion 1990, 46, 5, 402-409.

Recenzent
Henryk Morawiec