

Elektrokemijska svojstva aluminijske slitine EN AW 6060

Ratko MIMICA¹⁾, Jagoda
RADOŠEVIĆ²⁾ i
Sanja SLAVICA-MATEŠIĆ²⁾

1) Fakultet elektrotehnike, strojarstva
i brodogradnje, zavod za strojarску
tehnologiju (Faculty of Electrical
Engineering, Mechanical Engineering
and Naval Architecture, Department of
Mechanical Technology),
Ruđera Boškovića b.b., HR-21000 Split,
Republic of Croatia

2) Pročelnica upravnog odjela za zaštitu
okoliša i komunalne poslove (Head
of Environmental Protection Office at
Šibensko-Kninska Country), Pavla Šubića
Sq I. no. 2, HR-22000 Šibenik,
Republic of Croatia

ratko.mimica@fesb.com

Ključne riječi

Aluminijska slitina EN AW-6060
Ekstrudirano stanje
Kloridni medij
Korozija

Keywords

Aluminium alloy EN AW-6060
As extruded
Chloride medium
Corrosion

Received (primljeno): 2010-12-01

Accepted (prihvaćeno): 2011-06-25

1. Uvod

Slitina EN AW-6060, ili AlMgSi0,5 je toplinski očvrstiva, korozijski otporna slitina, posebno u atmosferskim uvjetima. Odlična je za obradu gnječenjem i ekstrudiranjem, s mogućnošću izrade vrlo kompleksnih oblika [1]. Sama slitina je dostupna u više varijanti, s različitim udjelima silicija i magnezija, optimirajući na taj način različite skupine svojstava, kao što su izgled površine, pogodnost anodiziranja ili mehanička svojstva. Mehanička svojstva ispitivane slitine su u skladu sa serijom 6xxx. Prosječne tvrdoće i čvrstoće, mogu se dodatno poboljšavati dodavanjem silicija i bakra aluminijskoj osnovi. Toplinskom obradom, bilo umjetnim ili prirodnim starenjem postizemo dodatna poboljšanja

Izvornoznanstveni članak

Aluminijske slitine serije 6xxx karakteriziraju odlična deformabilnost, mogućnost toplinskog očvršćivanja, dobra otpornost koroziji i relativno dobra mehanička svojstva. Stoga se u obliku poluproizvoda (u vidu šipki i cijevi) dosta često upotrebljava kao konstrukcijski materijal gdje se traži relativno mala masa, srednja mehanička svojstva i dobra otpornost vanjskim utjecajima. U ovom radu elektrokemijskim mjernim tehnikama određena je korozijska otpornost slitine EN AW-6060 (u ekstrudiranom stanju) u kloridnom mediju (0.5M NaCl). Rezultati ispitivanja pokazali su da je slitina EN AW-6060 sklona jamičastoj (pitting) koroziji, što je u vezi s karakterističnom mikrostrukturom slitine.

Electrochemical Properties of Aluminium Alloy EN AW 6060

Original scientific paper

The 6xxx series aluminium alloys are characterised by excellent extrudability, heat treatment hardening, good corrosion resistance, and relatively good mechanical properties. Therefore it is frequently used as an extruded product (bars, tubes) for structures requiring low weight, average mechanical strength, and good corrosion resistance. In this article, electrochemical measurements were used to determine corrosion resistance of EN AW-6060 (extruded) in 0.5M NaCl chloride media. The results have shown that EN AW-6060 is susceptible to pitting corrosion, which is due to microstructural characteristics of that alloy.

tvrdoće i čvrstoće. Dobra zavarljivost i lemljivost te dobra deformabilnost u hladnom stanju čine je izvrsnom za konstrukcije transportne primjene.

Međutim, kao i kod ostalih aluminijskih slitina, osjetljive su na pojavu jamičaste korozije (pitting) u agresivnom mediju. Do pittinga dolazi uslijed prisutnih heterogenosti u metalu koje vode formiranju lokalnih galvanskih mikročlanaka između intermetalnih čestica i aluminijske matrice. Pitting korozija je kompleksan proces na koji mogu utjecati različiti faktori kao što su pH, temperatura, medij ili strukturne karakteristike oksidnog pasivnog filma [2].

Prisutnost intermetalnih faza poboljšava mehanička svojstva slitine, ali vodi k dodatnoj osjetljivosti prema

Oznake/Symbols			
I_{corr}	- korozijska struja, μA - corrosion current		
E_{corr}	- korozijski potencijal mV - corrosion potential		
E_{his}	- potencijal histereze, mV - hysteresis potential,		
E_{OCP}	- potencijal otvorenog kruga, mV - open circuit potential		
E_{pitt}	- potencijal pittinga, mV - pitting potential		
E_{rep}	- potencijal repasivizacije, mV - repasivisation potential		
		Grčka slova/Greek letters	
		β	- tafelov pravac, mV - tafel slope
		Indeksi/Subscripts	
		a	- anodna - anodic
		c	- katodna - cathodic

koroziji, što naprimjer, dolazi do izražaja prilikom zavarivanja ove slitine s preporučenim dodatnim materijalom (EN AW 4043). Tijekom samog procesa dolazi do protaljivanja i miješanja s osnovnim materijalom što rezultira dodatnu složenost pri raspodjeli intermetalnih spojeva u mikrostrukтури.

U ovom su radu izvršena osnovna elektrokemijska ispitivanja navedene slitine, koja će služiti kao temelj daljnjih istraživanja korozijske postojanosti zavarenih spojeva.

2. Eksperimentalni dio

Eksperimentalni dio rada proveden je u Laboratoriju za napredne materijale Zavoda za strojarsku tehnologiju Fakulteta Elektrotehnike, Strojarstva i Brodogradnje u Splitu. Kao materijal ispitivanja korišteni su uzorci izrađeni iz poluproizvoda aluminijskog profila, pravokutnog presjeka, dimenzija 50 mm x 40 mm debljine 2 mm. Materijalu profila je EN AW-6060 (AlMgSi0,5) utvrđen je sljedeći kemijski sastav analizom s optičkim emisijским spektrometrom (ARL-MA):

Tablica 1. rezultati (ARL-MA) analize kemijskog sastava uzoraka EN – AW 6060

Table 1. (ARL-MA) chemical analysis results of EN – AW 6060 alloy sample

Element / Element:	Al	Si	Mg	Fe	Mn
Količina / Quantity, %	98,72	0,49	0,45	0,21	0,02

Iz osnovnog materijala izrađene su elektrode radne površine od 1cm², ostale površine su izolirane da ne dolaze u doticaj s otopinom tijekom ispitivanja, a kontakt

je ostvaren utiskivanjem bakrene žice u osnovni materijal. Prije svakog mjerenja površina elektrode je mehanički i kemijski obrađena. Elektrode su brušene brusnim papirima finoće: 360, 600, 800. Da bi se odstranio površinski oksidni sloj i eventualno unesene nečistoće, elektrode su držane 1 minutu u alkalnoj otopini 0,1M NaOH, zagrijanoj na 40 °C ± 0,1°C. potom su elektrode ispirane destiliranom i redestiliranom vodom, te što je moguće brže, postavljene u elektrokemijski reaktor.

Elektrokemijska mjerenja izvedena su u standardnom elektrokemijskom sustavu sastavljenom od 3 elektrode: radne, protuelektrode i referentne elektrode. Dupla staklena stijenka elektrokemijskog reaktora omogućavala je termostatanje. Za sva mjerenja upotrebljena je grafitna protuelektroda u obliku štapa, površine 10 puta veće od radne elektrode. Kao referentna elektroda korištene je Ag/AgCl 3M elektroda, tako da su sve vrijednosti potencijala prikazane u ovom radu odnose na ovu elektrodu. Korozijska svojstva ispitivana su u otopini 0,5M NaCl pri 25°C ± 0,1°C, pH vrijednosti 5,5. Otopina je bila deaerirana, upuhivanjem pročišćenog dušika u reaktor. Elektrokemijska mjerenja provedena su pomoću potenciostata/galvanostata BioLogic Science Instruments SP-150, upravljano s odgovarajućim softverom "EC. Lab" v.9,55. Za ispitivanje korozijskog ponašanja legure EN AW 6060 te za određivanje elektrokemijskih parametara korištene su sljedeće metode:

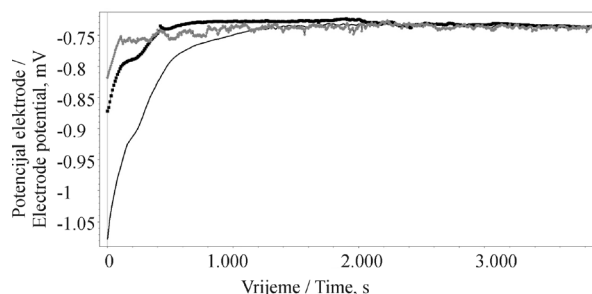
- Potenciodinamička polarizacijska metoda
- Metoda linearne promjene potencijala (ciklička voltametrija)

Morfologija površine je promatrana optičkim mikroskopom (OPTON Axioscop povećanja 20x10, s izmjenjivim lećama) a snimke su dobivene s kamerom (JVC KY – F1030; KY – Link Softver).

3. Eksperimentalni dio

3.1. Potencijal otvorenog kruga (OCP)

Vremenska ovisnost potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OCP}) legure AW EN 6060 u 0,5M NaCl otopini pri temperaturi $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ praćena je u vremenskom razdoblju od 12h, 8h, 4h i 2h. Utvrđeno je da se uzorak stabilizira nakon 15 min na potencijalu od -740 mV u odnosu na referentnu elektrodu (Slika 1). Za daljnje eksperimente je uzeta navedena vrijednost, a vrijeme stabilizacije sustava je postavljeno na 20 min.

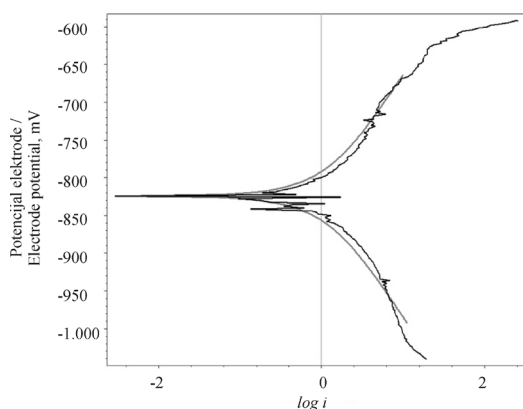


Slika 1. Potencijal otvorenog kruga [mV] slitine EN AW 6060 za 3 različita vremenska perioda; 8 sati (—), 4 sata (■) i 2 sata (●)

Figure 1. Open circuit potential [mV] of EN AW 6060 alloy for time periods of; 8 hours (—), 4 hours (■) and 2 hours (●)

3.2. Potenciodinamička polarizacijska metoda

Potenciodinamička polarizacijska mjerenja provodila su se nakon uspostavljanja stabilne vrijednosti potencijala otvorenog strujnog kruga (E_{OCP}) u potencijalnom području $E = E_{OCP} \pm 250\text{mV}$ u smjeru od katodne do anodne strane, uz brzinu promjene potencijala od $2 \left[\frac{\text{mV}}{\text{s}} \right]$ (Slika 2), a rezultati elektrokemijskih parametara prikazani su u Tablici 2



Slika 2. Potenciodinamička polarizacijska krivulja EN AW 6060; dobivena eksperimentom (crna linija), računalom podešena (siva linija)

Figure 2. potentiodynamic polarization curve EN AW 6060; by experiment (black curve), by computer fit (gray curve)

Tablica 2. Vrijednosti elektrokemijskih parametara dobivenih uz pomoć računala (Slika 2)

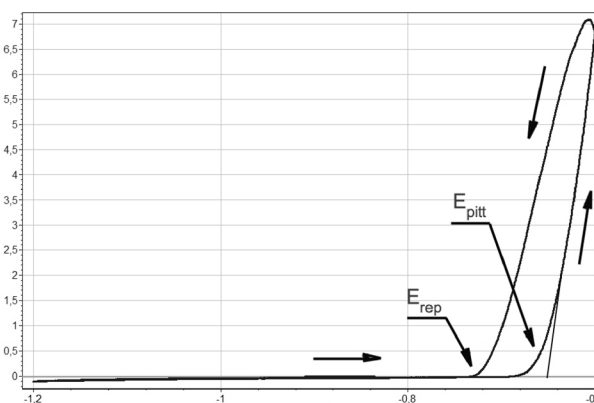
Table 2. Electrochemical values calculated from computer fit polarisation curve (Figure 2)

E_{corr} vs. Ref	-787,497
I_{corr}	0,733
b_c	136,7
b_a	99,6

Dobiveni podatak iz polarizacijske krivulje je (E_{corr}) služi kao polazna točka za slijedeća ispitivanja.

3.3. Ciklička voltametrij

Da bi se preciznije odredilo područje potencijala u kojem se uzorak ponaša pasivno i područje gdje dolazi do aktivnog otapanja, izvedena su mjerenja cikličkom voltametrijom. Polarizacijom elektrode počevši od E_{corr} u anodnom smjeru i natrag, moguće je odrediti karakteristične parametre materijala sklonih pasiviranju. To su pitting potencijal (E_{pitt}), kod kojeg dolazi do proboja pasivnog sloja i repasivizacijski potencijal (E_{rep}), kod kojeg se ponovo uspostavlja pasivno stanje. Sposobnost repasivizacije se manifestira postepenim smanjenjem struje polarizacije, što je uočljivo kao histereza ($E_{\text{his}} = E_{\text{pitt}} - E_{\text{corr}}$) koja se zatvara pri E_{rep} (Slika 3), (Tablica 3).



Slika 3. Ciklički voltamogram (I , mA vs. E , V) slitine EN AW 6060

Figure 3. Cyclic voltmetry (I , mA vs. E , V) curve of EN AW 6060 alloy

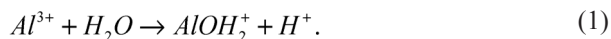
Tablica 3. elektrokemijski parametri određeni iz cikličkog voltamograma slitine EN AW 6060

Table 3. electrochemical parameters determined from cyclic voltmetry curve of EN AW 6060 alloy

	E_{corr} mV	E_{pitt} mV	E_{rep} mV	E_{his} mV
EN AW 6060	-787	-663	-732	69

Iz krivulje na Slici 3 je vidljivo da prilikom povratne polarizacije slitina EN AW 6060 pokazuje standardno cikličko ponašanje s uskom histereznom petljom širine 69 mV. Površina koju zatvara histerezna petlja ukazuje na sposobnost repasivacije slitine: što je petlja uža, to je materijal skloniji repasivaciji pri uvjetima mjerenja. To područje potencijala karakterizirano je metastabilnom ravnotežom na sučelju metal/elektrolit, gdje se neki pitovi produbljuju, a neki repasiviraju. Nadalje, ustanovljeno je da ispitivana slitina stvara pasivni oksidni sloj u području potencijala od -1,1 V do -0,66 V u odnosu na referentnu elektrodu. Intenzivna korozija nastaje nakon proboja pasivnog sloja (E_{pitt}), što se manifestira naglim porastom jakosti struje. Korozija koja nastaje je jamičasta (pitting) korozija koja se smatra najčešćim oblikom elektrokemijskog razaranja uzrokovanog lokalnom depasivacijom metala koji su uobičajeno u pasivnom stanju. Kloridni ioni u vodenim otopinama (slično kao i ostali halogenidi) specifičan su agresivni čimbenik koji uzrokuje pitting koroziju na metalima. Budući da su kloridi anioni jake kiseline, mnogi metali posjeduju znatnu topivost u kloridnim otopinama. Također, kloridi su relativno mali anioni s velikom moći difuzije što ometa pasivaciju metala.

Mehanizam rasta jamice kod jamičaste korozije može biti kontroliran procesima: prijenosa naboja (aktivacija), omskim efektima, prijenosom tvari ili kombinacijom sva tri procesa. Anodno otapanje aluminija rezultira nastajanjem Al^{3+} kationa, nakon čega slijedi hidroliza koja rezultira sniženjem pH u jamici prema jednačbi:



Nastaju pozitivni ioni koji reagiraju sa Cl^- ionima povlačeći ih iz elektrolita u jamicu, gdje niska vrijednost pH i visoka koncentracija kloridnih iona pogoduju otapanju metala nad repasivacijom.

Jamičasta korozija se promatra u uvjetima gdje postoji malo ili uopće nema korozije, a opseg pojave pittinga može se razlikovati ovisno o uvjetima i stanju

površine materijala, nastanak jamica kod aluminijskih slitina obično je povezan sa međumetalnim česticama [3]. Sastav i morfologija aluminijske matrice i međumetalnih čestica funkcija su toplinske i mehaničke obrade tijekom proizvodnje legure, kao što su skrućivanje, homogenizacija, precipitacijski tretmani, valjanje izvlačenje i sl. Međumetalne čestice sadrže prijelazne metale čiji oksidi su poluvodiči i bolja su mjesta za elektrokemijsku reakciju nego je aluminijska matrica što je prekrivena oksidom tj., izolatorom [4].

Tablica 4 pokazuje potencijale najčešćih čestica i međumetalnih faza koje se formiraju u aluminijskim slitinama u odnosu na Ag/AgCl 3M elektrodu [5].

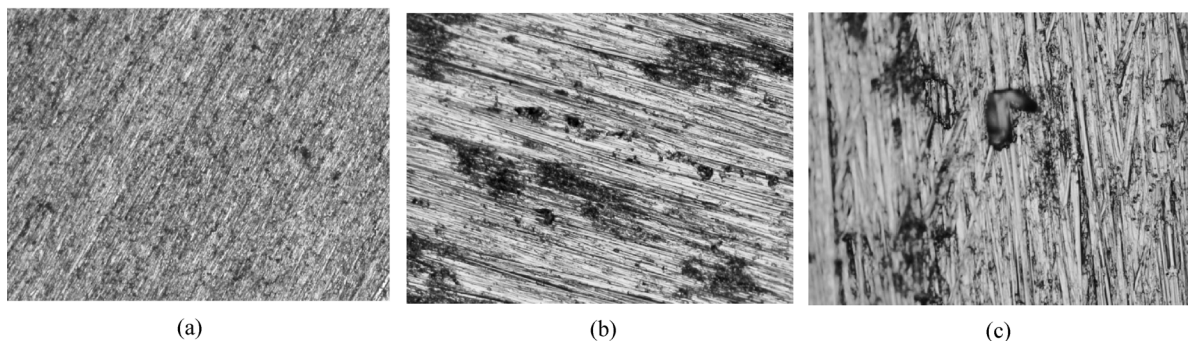
Tablica 4. katodni potencijali najčešćih čestica u aluminijskim legurama

Table 4. cathodic potentials of most common particles and intermetallic phases found in aluminium alloys

Element-intermetallic phase/ Element-međumetalna faza	Potential/ Potencijal, V vs. Ag/AgCl 3M
Si	-0,23
Al_3Ni	-0,49
Al_3Fe	-0,53
Al_2Cu	-0,70
Al_6Mn	-0,82
Al_8Mg_5	-1,21

Po iznosima vrijednosti potencijala, međumetalne čestice možemo svrstati u anodne, katodne i neutralne u odnosu na slitinu. Guilluamin i Mankowski [6] su pronašli da su međumetalne čestice, koje sadrže Al-Mg-Si u leguri AA 6065 nukleacijska mjesta jamica pitting korozije, te da se jamica najprije razvija unutar zrna.

Proces korozije praćen je optičkim mikroskopom pri 10 minutnoj anodnoj polarizaciji uzorka na potencijalu od -650 mV vs. Ag/AgCl 3M (Slika 4).



Slika 4. slitina EN AW 6060: bez polarizacije (a); nakon anodne polarizacije u 0,5M NaCl, povećanje 100X(b) i 200X(c)
Figure 4. EN AW 6060 alloy: without polarization (a); after anodic polarization in 0,5M NaCl, magnification 100X(b) and 200X(c)

4. Zaključak

Provedenim elektrokemijskim i metalografskim istraživanjima slitine EN AW 6060 u kloridnom mediju 0,5M NaCl ustanovljeno je da pasivni zaštitni film formiran na zraku gubi svoja zaštitna svojstva pri uvjetima anodne polarizacije. Do proboja pasivnog sloja dolazi kod potencijala pittinga od -663 mV prema Ag/AgCl 3M, uz brzinu promjene potencijala od 10 mV/s.

Rezultati ukazuju da je navedena slitina sklona jamičastoj koroziji zbog prisustva intermetalnih faza na površini slitine koji pogoduju stvaranju mikrogalvanskih članaka.

Zahvale

Ovaj rad je izrađen u okviru projekta "ELEGRAFA III" uz potporu Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske

REFERENCE

- [1] VARGEL, C.: *Corrosion of Aluminium*, Elsevier publications, 2004.
- [2] SKLARASKA, Z.: *Pitting Corrosion of Aluminium*, Corrosion Science 41 (1999) 1743-1767.
- [3] PARK, J.O.; PAIK, C.H.; HUANG, Y.H.; ALKIRE, R.C.: Journal of the Electrochemical Society 146 (1999) 517-523.
- [4] SERI, O.: Corrosion Science 36 (1994) 1789-1803.
- [5] ...: *Aluminium and Aluminium Alloys*, ASM speciality Handbook, ASM International 1993.
- [6] GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G.: Corrosion Science, 42 (2000), 105-125.