

Utjecaj hladne i tople plastične deformacije na korozijsku postojanost aluminijskih slitina

Krolo, Karla

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:465317>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-10-19**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Karla Krolo

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

**UTJECAJ HLADNE I TOPLE
PLASTIČNE DEFORMACIJE NA
KOROZIJSKU POSTOJANOST
ALUMINIJSKIH SLITINA**

Mentor:

Izv. Prof. dr. sc. Zdenka Keran, dipl. ing.

Student:

Karla Krolo

Zagreb, 2022.

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu. Zahvaljujem se mentorici izv. prof. dr. sc. Zdenki Keran na pomoći, uputstvima pri izradi ovog rada te velikom strpljenju i podršci. A posebno hvala obitelji i prijateljima na svim savjetima i podršci, bez vas ovo ne bih uspjela.

Karla Krolo



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomске ispите
 Povjerenstvo za završne i diplomске ispите studija strojarstva za smjerove:
 proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
 materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu	
Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 22 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 22 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Karla Krolo** JMBAG: **0035215473**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj hladne i tople plastične deformacije na korozivnu postojanost aluminijskih slitina**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Effect of cold and hot plastic deformation on corrosion resistance of aluminium alloys**

Opis zadatka:

Plastična deformacija metalnih materijala pokazuje značajan utjecaj na njihova mehanička, fizikalna i kemijska svojstva. Jedan od važnijih utjecaja odnosi se na promjenu korozivne postojanosti metalnih materijala nakon plastične deformacije. Literatura uglavnom opisuje negativan utjecaj plastične deformacije na korozivnu postojanost, premda su zabilježeni i suprotni učinci, ovisno o vrsti materijala te načinu i temperaturi procesa deformiranja.

U sklopu rada potrebno je proučiti literaturu koja opisuje korozivnu postojanost deformiranih aluminijskih slitina. Potrebno je napraviti pregled literature i usporedbu prema vrsti aluminijskog materijala, stanju naprezanja u procesu deformiranja i temperaturi na kojoj se proces deformiranja odvija.

Obradene podatke prikazati tablično i grafički.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2021.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Zdenka Keran

Datum predaje rada:

1. rok: 24. 2. 2022.
 2. rok (izvanredni): 6. 7. 2022.
 3. rok: 22. 9. 2022.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 28. 2. – 4. 3. 2022.
 2. rok (izvanredni): 8. 7. 2022.
 3. rok: 26. 9. – 30. 9. 2022.

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. ALUMINIJ.....	2
2.1. Opća svojstva aluminija.....	2
2.2. Aluminijske legure	3
2.2.1. Mehanička svojstva	3
2.2.2. Fizikalna svojstva	5
2.2.3. Kemijska svojstva.....	6
3. KOROZIJSKA POSTOJANOST ALUMINIJSKIH LEGURA	8
3.1. Vrste korozije aluminijskih legura	10
3.1.1. Ravnomjerna korozija	10
3.1.2. Galvanska korozija	11
3.1.3. Korozija u procijepu	11
3.1.4. Rupičasta korozija	11
3.1.5. Interkristalna korozija aluminija	11
3.1.6. Potpovršinska korozija	12
3.1.7. Pucanje uslijed napetosne korozije.....	12
3.1.8. Zamor materijala uslijed korozije	12
3.1.9. Filiformna (nitasta - crvičasta) korozija	12
4. GRANICA KOROZIJE ALUMINIJSKIH LEGURA	13

4.1.	Učinak legirajućih elemenata na koroziiju aluminijske legura	13
4.2.	Analize otpornosti aluminijskih serija legura	14
4.2.1.	Legura serije 1xx.x: čisti aluminij	14
4.2.2.	Legura serije 2xx.x: aluminij – bakar	14
4.2.3.	Legura serije 3xx.x: aluminij – mangan	15
4.2.4.	Legura serije 5xx.x: aluminij – magnezij	17
4.2.5.	Legura serije 6xx.x: aluminij – magnezij – silicij	17
4.2.6.	Legura serije 7xx.x: aluminij – cink – magnezij	17
4.2.7.	Legura serije 8xx.x: aluminij – litij	17
4.2.8.	Legura serije 9xx.x: aluminij – nikal	17
5.	ZAŠTITA ALUMINIJA OD KOROZIJE – PREMAZI	18
5.1.	Premaz na površini aluminiija	18
5.1.1.	Tehnika eloksiranja	18
5.1.2.	Kemijski pretvorbeni premaz	19
5.2.	Organski premazi	19
6.	UTJECAJ PLASTIČNE DEFORMACIJE NA KOROZIJSKU POSTOJANOST	20
6.1.	Učinak plastične deformacije kovanjem i valjanjem na korozijsku postojanost ploče od aluminijske legure 2519A	20
6.2.	Poboljšana otpornost na koroziiju ploča reciklirane aluminijske legure AA6061 korištenjem ekstruzije nakon koje slijedi ECAP	25
7.	ZAKLJUČAK	28
	LITERATURA	29

POPIS SLIKA

Slika 1. Pourbaix-ov dijagram za aluminij [7].....	8
Slika 2. Dijagram korozije aluminija prema pH vrijednosti [8]	10
Slika 3. Dijagram tablice otpornosti na koroziju aluminijske legure [8]	13
Slika 4. Izgled korozije HPDC odljevaka [8]	16
Slika 5. Makroskopska struktura valjanih i kovanih aluminijskih ploča [9]	22
Slika 6. Mikrostrukture valjanog lima i kovanog lima od legure aluminija 2519A [9]	23
Slika 7. Poprečni presjek ploče valjanog lima (a) i kovanog lima (b) [9]	24
Slika 8. Shematski prikaz alata za kutnu ekstruziju – ECAP [13].....	25
Slika 9. Mikrostruktura: (a) primljena, (b) temperatura ekstruzije (ET) = 500°C, (c) ECAP-2 prolaza, (d) ECAP-6 prolaza. [12].....	27

POPIS TABLICA

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva aluminija [2]	2
Tablica 2. Mehanička svojstva nekih aluminijskih legura [2].....	5
Tablica 3. Ocjena stupnja korozije valjanih i kovanih limova [9]	21

POPIS OZNAKA

θ	°C	temperatura
p	Pa	tlak
L	m	metar
M	kmol	molarna masa

SAŽETAK

U ovom radu opisana su opća svojstva aluminija i njegovih legura te značajan utjecaj na mehanička, fizikalna i kemijska svojstva metalnih materijala, točnije aluminija. Jedan od važnijih utjecaja nakon plastične deformacije odnosi se na promjene postojanosti metalnih materijala.

Aluminij u odnosu na druge metale ima puno prednosti poput male mase, velike otpornosti na koroziju, mogućnosti recikliranja, jednostavnost obrade, itd. Poseban naglasak je stavljen na pozitivan, ali i negativan utjecaj plastične deformacije na korozijsku postojanost, koja naravno ovisi o načinu i temperaturi procesa te o vrsti materijala, odnosno njegovoj čvrstoći. Niska čvrstoća aluminija poboljšava se legiranjem. Plastična deformacija definirana je kao kretanje dislokacija kroz kristalnu rešetku materijala koja nastaje zbog naprezanja. Povećanjem stupanja deformacije, veća je i gustoća dislokacija u strukturi materijala. Veća je tvrdoća, ali je manja otpornost na koroziju.

Povećanjem debljine površinskoga oksidnog sloja elektrokemijskim putem (*eloksiranjem*), povećava se otpornost aluminija prema koroziji. Tanak sloj koji nastaje, oksidni sloj, je porozan, može se obojiti i prevući organskim bojama. Boja trajno ostaje u oksidnome sloju jer se pore se zatvaraju na povišenoj temperaturi. Na korozijsku postojanost aluminijskih legura utječe u stupanj deformacije materijala. Ovaj utjecaj veći je kod nekih legura sa magnezijem (serija 5000) i silicijem (serija 6000) te se postižu bolja mehanička svojstva u slučaju toplog plastičnog oblikovanja. Primjena aluminijskih legura ograničena je pri povišenim temperaturama zbog niske temperature tališta aluminija (660 °C). Uporaba njihovih legura dozvoljena je do temperature od 150 °C do najviše 200 °C.

Ključne riječi: aluminij, aluminijske legure, topla i hladna deformacija

SUMMARY

This paper describes the general properties of aluminum and its alloys, significant influence on the mechanical, physical and chemical properties of metal materials, specifically aluminum. One of the most important influences after plastic deformation refers to changes in the durability of metallic materials.

Compared to other metals, aluminum has many advantages, such as low weight, high resistance to corrosion, recyclability, ease of processing, etc. Special emphasis is placed on the positive and negative impact of plastic deformation on corrosion resistance, which of course, depends on the method and temperature process and on the type of material, i.e. its strength. The low strength of aluminum is improved by alloying. Plastic deformation is defined as the movement of dislocations through the crystal lattice of the material that occurs due to strain. By increasing the rate of deformation, the density of dislocations in the material structure also increases. It has higher solidity, but lower resistance to corrosion.

Aluminum's resistance to corrosion increases by increasing the thickness of the surface oxide layer by electrochemical means (anodization). The resulting thin layer, the oxide layer, is porous and can be painted and coated with organic dyes. The color remains permanently in the oxide layer because the pores close at elevated temperatures. The corrosion resistance of aluminum alloys is affected by the degree of deformation of the material. This influence is greater in some alloys with magnesium (series 5000) and silicon (series 6000), and better mechanical properties are achieved in the case of hot plastic forming. The use of aluminum alloys is limited at elevated temperatures due to the low melting point of aluminum (660 °C). Their use is permitted up to a temperature of 150 °C to a maximum of 200 °C

Key words: aluminum, aluminum alloys, hot and cold deformation

1. UVOD

Treći najrašireniji element u Zemljinoj kori, aluminij, dolazi kao sastavni dio stijena i gline. Aluminij se u prirodi nalazi u obliku oksida, tj. smjese oksida iz kojih se elektrolitičkim postupkom u rastaljenom kriolitu izdvaja metal. Zbog svog jedinstvenog oksidnog sloja, korozijski je postojan u zraku i na vodi. U odnosu na druge metale aluminij ima puno prednosti zbog svojih mehaničkih, kemijskih, fizikalnih i električnih svojstava. Iako je čisti aluminij (sadržaj aluminija veći od 99%) otporniji prema kemijskim utjecajima i bolje provodi električnu struju, ipak koristimo njegove legure. [1]

Posebnost aluminija je to što ima nisku gustoću zbog čega je njegova masa značajno manja od čelika. Također, ima vrlo dobru električnu i toplinsku vodljivost, no njegov nedostatak je relativno niska tvrdoća, odnosno za aluminij kažemo da je mekan materijal. Stoga, veću primjenu aluminija pronalazimo u legiranom stanju, tj. u spojevima s aluminijem. [1]

Danas postoji mnogo različitih aluminijskih legura, a najvažnije su one s bakrom, manganom, magnezijem, silicijem i cinkom. Njihova mehanička svojstva znatno su bolja nego kod čistog aluminija. Prednost im je, osim male gustoće i povećane čvrstoće (visoke vrijednosti granice razvlačenja i vlačne čvrstoće), poboljšano svojstvo pojedinih slitina prema kemijskim utjecajima i koroziji. [1]

2. ALUMINIJ

Aluminij je mekana i rastezljiva kovina. Zbog svoje niske gustoće pripada skupini lakih metala, dobar je vodič topline i elektriciteta te je srebrno-bijele boje. Prvi puta se pojavio 1855.g. na svjetskoj izložbi u Parizu, nakon toga zapravo započinje primjena i proizvodnja samog aluminija. Danas je aluminij materijal koji se najviše na svijetu koristi. Jedini materijal koji se koristi više od aluminija je čelik. [1,2]

2.1. Opća svojstva aluminija

Aluminij i njegove legure koriste se u obliku valjanih, prešanih (ekstrudiranih) i lijevanih materijala, poluproizvoda i proizvoda. Dakle, temeljna tehnologija oblikovanja aluminijskih proizvoda jest tehnologija oblikovanja deformiranjem. Primjenjuje se u raznim industrijama, građevinarstvu, prehrambenoj industriji, za izradu posuda pod tlakom, u vojnoj tehnici, bijeloj tehnici, ali i za izradu ambalaže.

Izrazito je važno u konstrukcijama da je aluminij skoro tri puta lakši od čelika i nije magnetičan. Ima dobra mehanička svojstva pri niskim temperaturama, dobru toplinsku vodljivost i rastezljivost koja je dvostruko veća od toplinske rastezljivosti čelika što je korisno svojstvo za izradu posuđa i cjevovoda, također je vrlo otporan na koroziju. Prirodno se zaštićuje slojem oksida čime se postiže samozaštita u normalnoj atmosferi. Anodizacijom i lakiranjem (eloksiranjem) postiže se izvanredan dekorativni efekt. [2]

Na svojstva koja ovise o mikrostrukturi aluminija može se utjecati toplinskom obradom i legiranjem. Zbog niskog modula elastičnosti, gibak je materijal, što možemo primijetiti u usporedbi sa čeličnim konstrukcijama.

Prikaz fizikalnih i mehaničkih svojstava aluminija dan je u Tablici 1. [2]

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva aluminija [2]

Talište	660 °C
Gustoća, pri 20 °C	2700 kg/m ³
Koeficijent linearnog istezanja, (0- 100 °C)	23,5 10 ⁻⁶ / °C
Specifični topl. kapacitet, (0 - 100 °C)	920 J kg ⁻¹ / °C
Toplinska vodljivost, (0 – 100 °C)	240 J s ⁻¹ m ⁻¹
Specifični električni otpor, (20 °C)	0,0269 Wmm ² m ⁻¹
Modul elastičnosti, (20 °C)	71 900 MPa

2.2. Aluminijske legure

Najvažnije prednosti aluminijskih legura su: visoka specifična čvrstoća, pri niskim temperaturama izrazito čvrste bez znatnog gubitka žilavosti, imaju veliku sposobnost oblikovanja u toplom i hladnom stanju zbog svoje plošno centrirajuće kubične strukture (FCC – Face Centered Cube) te se zato lako obrađuju postupcima ekstruzije, kovanja, valjanja i slično. Nedostaci aluminijskih legura su nizak modul elastičnosti, problem korozijske postojanosti, ograničena primjenjivost pri povišenim temperaturama, (kratkotrajno se mogu izlagati temperaturama 200 – 260 °C). [3]

Od aluminijskih legura najvažnije su duralumin i silumin. Sastav duralumina, osim aluminijskog, uključuje 3 – 4% bakra, 0,5% mangana i 0,5% magnezija, a dopušteno je dodati najviše 0,8% željeza i 0,8% silicija. Duralumin je dobro deformirana legura i po svojim mehaničkim svojstvima bliska nekim vrstama čelika (možemo ga usporediti sa mekim čelikom), iako je skoro tri puta lakši od čelika (gustoća duralumin je 2850 kg/m³, dok je gustoća čelika oko 7750 kg/m³) što je poželjno za izradu zrakoplova gdje se najviše legura i koristi. Duralumin je mekan, duktilan i dobro obradiva legura koja se može valjati, kovati ekstrudirati ili razvlačiti u razne oblike. Silumin je slitina koja se sastoji 11 – 35% silicija, 0,3 – 0,5% mangana i 0,25 – 0,4% magnezija, poboljšana mehanička svojstva poput velike čvrstoće i dobre kemijske otpornosti. Dodatak silicija aluminiju također ga čini manje viskoznom kada je u tekućem obliku, što ga čini vrlo dobrom legurom za lijevanje i može dati bolji odljevak od potencijalno jače legure koju je zahtjevnije lijevati. [4, 5]

2.2.1. Mehanička svojstva

Mehanička svojstva kod aluminijskih su relativno niska, no mogu se značajno povećati određenim legirajućim elementima tvoreći tako legure aluminijske. Legure aluminijske dijelimo na dvije grupe:

1. Al-legure bez strukturnog očvršćivanja nazivaju se "nekaljive legure". Grupe nekaljivih legura su: AlMn, Al Mg Mn, AlMg.
2. Al-legure sa strukturnim očvršćivanjem nazivaju se "kaljive legure". Grupa kaljivih Al legura: Al Cu Mg, Al Zn Mg, Al Mg Si, Al Li Cu Zr, Al Li Cu Mg Zr. [2]

Bez strukturnog očvršćivanja

Očvršćivanje se postiže kombinacijom legirajućih elemenata (magnezij, silicij, mangan, željezo), hladne plastične deformacije i žarenja. U ovu grupu pripadaju sve legure

prema normama SAD¹: aluminij (serija 1000), legure s manganom (serija 3000), te legure s magnezijem (serija 5000). Postiže se niz mehaničkih svojstava od mekog stanja koje ima minimalne razine mehaničkih svojstava i maksimalnu plastičnost pa sve do tvrdih stanja s maksimalnom čvrstoćom materijala i granicom razvlačenja, te minimalnom plastičnosti. [2]

Sa strukturnim očvršćivanjem („kaljive legure“)

Imaju mogućnost strukturnog očvršćivanja, a ova grupa Al-legura sadrži bakar (Cu), magnezij (Mg), silicij (Si), cink (Zn), litij (Li) i skandij (Sc). Ovu grupu predstavljaju tri vrste legura: legure s bakrom (serija 2000), legure sa magnezijem i silicijem (serija 6000) te legure sa magnezijem i cinkom (serija 7000).

To očvršćivanje se postiže određenim toplinskim postupkom. Rastopno žarenje² predstavlja prvu fazu toplinskog postupka koje ima funkciju da na povišenim temperaturama (450 - 550 °C) u čvrstoj otopini aluminijske rastopi barem jedan od legirajućih elemenata. Drugu fazu toplinskog procesa predstavlja naglo hlađenje koje je zapravo gašenje uranjanjem u hladnu vodu. Gašenjem se omogućava smanjenje temperature strukture koju metal ima u zagrijanom stanju, na nižu, uglavnom okolišnu temperaturu. Takav metal (naglo hlađen) je u nestabilnom stanju i teži stanju pri sobnim temperaturama koje je stabilnije. Obično se brzim gašenjem poboljšava otpornost na opću i napetosnu koroziju, iako ima iznimka za legure koje postižu bolju otpornost primjenom sporog ohlađivanja. Treća faza, faza prirodnog dozrijevanja, toplinskog procesa može se odvijati pri normalnim – sobnim temperaturama ili pri povišenim temperaturama. Kada se govori o „normalnim“ temperaturama, misli se na prirodno dozrijevanje metala, a kada se govori o povišenim temperaturama, tada je riječ o umjetnom dozrijevanju. [2]

¹ norma SAD – norma Sjedinjenih Američkih Država

² rastopno žarenje – nestabilno stanje koje se koristi za rastopno žarene legure koje očvršćuju spontano pri okolišnoj temperaturi u periodu od par mjeseci ili godina

Tablica 2. Mehanička svojstva nekih aluminijskih legura [2]

Legura	Serija	Tip	Internacionale oznake	Raspon mehaničkih karakteristika (MPa)						
				0	100	200	300	400	500	600
Toplinski Neočvrstive legure	1000	Al	1050A 1070A 1100 1200 1080							
	3000	Al-Mn	3003 3004 3005 3105							
	5000	Al-Mg	5086 5083 5056A 5456 5052 5005 5454 5754 5254 5182							
Toplinski očvrstive legure	2000	Al-Cu Al-Cu-Mg	2011 2030 2017A 2618A 2024 (2124) 2014 (2214) 2219							
	6000	Al-Si-Mg	6005A 6060 6061 6082 6081 6106 6351							
		Al-Zn-Mg	7020 7021 7039							
	7000	Al-Zn-Mg-Cu	7049A 7175 7075 7475 7010 7150 7050							

Granica razvlačenja R_p -----	
Prekidna čvrstoća R_m -----	

2.2.2. Fizikalna svojstva

Fizikalna svojstva su ona koja se mogu raspoznati našim osjetilima, kao što su boja, gustoća, tvrdoća, toplinska vodljivost, otpornost na koroziju, itd. Od bitnijih fizikalnih svojstva aluminija izdvajaju se:

Boja – Aluminij je srebrno bijeli metal bez mirisa.

Gustoća – Gustoću aluminija možemo opisati kao trećinu gustoće čelika ili bakra, što ga čini jednim od najlakših metala.

Čvrstoća – Vlačna čvrstoća čistog aluminija nije visoka. Legirajući elementi kao što su mangan, silicij, bakar i magnezij mogu povećati čvrstoću aluminija i proizvesti slitinu koja ima svojstva prilagođena određenim primjenama. Aluminij je vrlo pogodan za hladna okruženja. U

usporedbi sa čelikom, njegova prednost je u tome što se njegova vlačna čvrstoća povećava sa smanjenjem temperature uz zadržavanje žilavosti.

Otpornost na koroziju – Kada je izložen zraku, površina aluminijske legure sadrži oksidni sloj. Ovaj sloj ima izvrsnu otpornost na koroziju. Ima značajnu otpornost na većinu kiselina, ali je otpornost na lužine slaba.

Toplinska vodljivost – Toplinska vodljivost aluminijske legure približno je tri puta veća od čelika. To uzrokuje da aluminij postaje važan materijal za primjene hlađenja i grijanja (kao što su izmjenjivači topline).

Vodljivost – Aluminij ima dovoljno visoku vodljivost i može se koristiti kao električni vodič. Također se koristi kao reflektor energije toplinskog zračenja. Iste karakteristike refleksije čine aluminij toplinski izolacijskim materijalom koji ljeti sprječava sunčevu svjetlost, a zimi sprječava gubitak topline. [3]

2.2.3. Kemijska svojstva

Kemijska svojstva tvari predstavljaju način na koji neka tvar reagira s drugim tvarima ili prelazi iz jedne tvari (kemijskog spoja) u drugu. Općenito, kemijska svojstva mogu se promatrati samo tijekom kemijske reakcije. Reakcija tvari može biti uzrokovana promjenama uzrokovanim izgaranjem, eksplozijom, hrđom, zagrijavanjem, promjenom boje i slično. Kemijska svojstva aluminijske legure uključuju:

Oksidaciju – Aluminij i aluminijev oksid ne reagiraju na zrak jer njihova površina prekriva tanak sloj oksida, koji pomaže u zaštiti metala od zračne erozije. Međutim, ako je oksidni sloj oštećen i aluminij kao metal je izložen, on će ponovno reagirati stvarajući amfoterni³ oksid.

Reakcije s kiselinama – Aluminij lako reagira s anorganskim kiselinama i stvara otopinu koja sadrži hidratizirane aluminijevske ione dok se vodik oslobađa. U slučaju reakcije s dušičnom kiselinom, ona pasivno reagira stvaranjem zaštitnog oksidnog sloja na površini gline.

Reakcije s alkalijskim elementima – Reakcija s alkalijskim aluminijem reaktivna je na lužine i stvara aluminat uz oslobađanje vodika. [3]

Aluminij je moguće reciklirati više puta, a jedna od prednosti je da on time ne gubi niti jednu od svojih prirodnih kvaliteta. U procesu recikliranja troši se oko 5 % električne energije koja bi se inače trošila za proizvodnju primarnog aluminijske legure iz rude. Sekundarni aluminij dobiva se

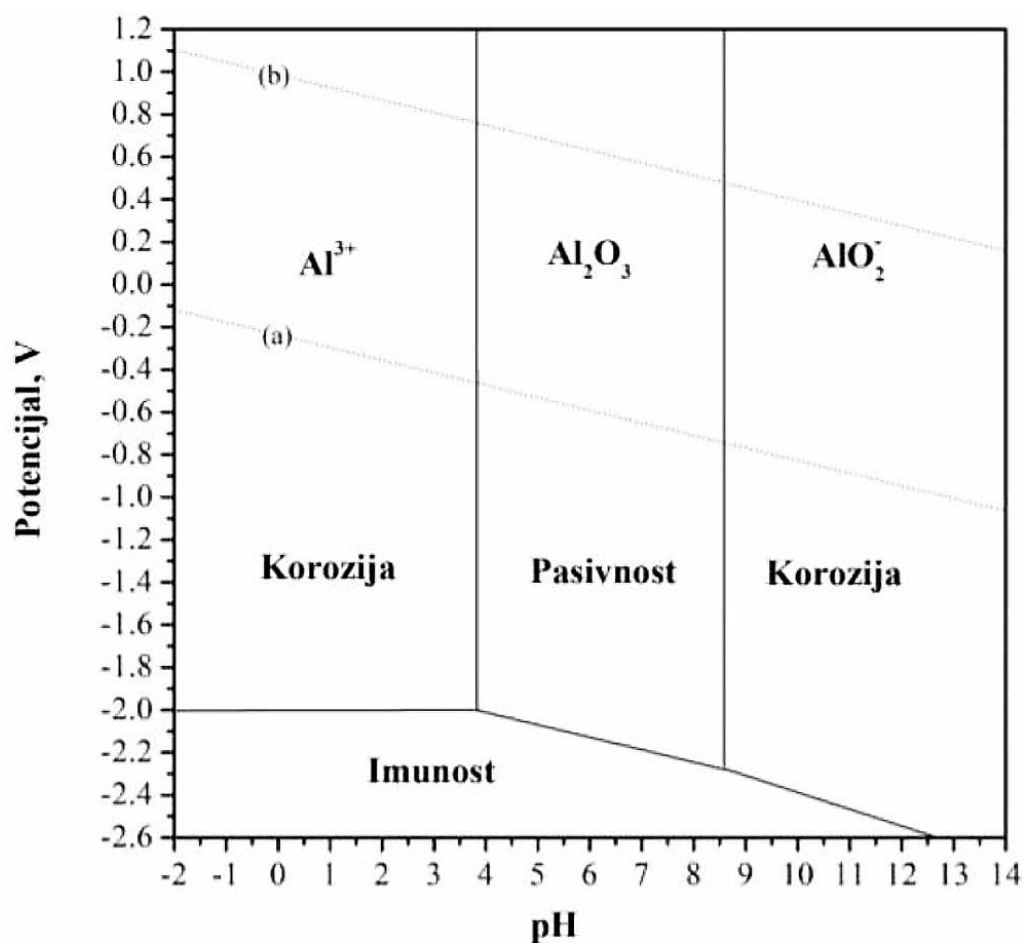
³ amfoterni sloj – imaju sposobnost neutralizacije kiselina i lužina, odnosno otapaju se u lužinama i u kiselinama

pretaljivanjem proizvoda od aluminija i aluminijskih legura koji su već bili u uporabi, tj. koji se koristili uglavnom u izradi odljevaka. [6]

Zbog navedenih svojstava aluminij i njegove legure mogu se primijeniti u gotovo svim područjima života, od primjene u graditeljstvu, izrade električnih vodiča, posuda i rezervoara u kemijskoj industriji pa sve do kućanstva, izrade i metalnih proizvoda i kuhinjskog posuđa široke potrošnje. Tehnički čisti aluminij relativno je niske vlačne čvrstoće i niske tvrdoće zbog čega se za inženjersku primjenu uglavnom koristi u legiranom stanju. [1, 6]

3. KOROZIJSKA POSTOJANOST ALUMINIJSKIH LEGURA

Aluminij je trovalentan kemijski element, sa standardnim ravnotežnim potencijalom - 1,66 V, a u nizu elektrodnih potencijala nalazi se blizu magnezija. S termodinamičkog gledišta, aluminij je metal koji aktivno reagira s kisikom i vlažnim zrakom jer mu je redukcijski potencijal negativniji od redukcijskog potencijala vodika. Zapravo, ova jaka reaktivnost koja bi trebala voditi k otapanju, temelj je stabilnosti aluminijskog oksida jer se stvara tanki zaštitni sloj – aluminijski oksid (Al_2O_3), vrlo male elektronske vodljivosti. Prilikom nastajanja ovog sloja, osnovni aluminij se odvaja od agresivnog medija što usporava elektrokemijske reakcije. Korozijska postojanost aluminijskih legura ovisi o zaštitnom filmu. Uvjeti koji potiču koroziju kod aluminijskog oksida su okolina u kojoj se film lokalno otapa, kontinuirano mehaničko oštećivanje filma ili minimalizirana prisutnost kisika koja onemogućuje obnavljanje filma. Korozijski potencijal aluminijskog oksida u aeriranim vodenim otopinama, koje nisu ni jako kisele ni jako lužnate (pH između 4 i 9), iznosi obično oko -0,6 V zbog pasivacije, što se vidi iz Pourbaix-ovog dijagrama (slika 1). [7]



Slika 1. Pourbaix-ov dijagram za aluminij [7]

Kiselost ili lužnatost okoline, znatno utječe na korozijsku postojanost, odnosno veća sklonost koroziji je kod visoke ili niske pH vrijednosti. Kad je izložen visokom pH, odnosno kada se aluminij nalazi lužnatoj okolini, korozija se može pojaviti, posebice kada je oksidni film lokalno oštećen pa tada dolazi do ubrzanе korozije, zato što je sam aluminij više izložen. To rezultira pojavom rupičaste korozije. Anorganski kiseli medij agresivnije djeluje na aluminijev oksid nego na sam aluminij pa se zbog toga događa pojava opće korozije.

Općenito se može reći da je aluminij postojan u [7]:

- vrućem zraku

- vlažnom zraku

- otopinama amonijeva, kalijeva, kalcijeva, natrijeva, magnezijeva, manganova, cinkova i aluminijevog sulfata, nitrata, fosfata

- u koncentriranoj dušičnoj kiselini i u otopinama većine organskih kiselina

- u mnogim suhim plinovima (npr. CO₂, SO₂, H₂O, NO_x, NH₂, itd.).

Aluminij nije postojan u [7]:

- u otopinama soli teških metala (npr. Hg, Cu, Ag, Au)

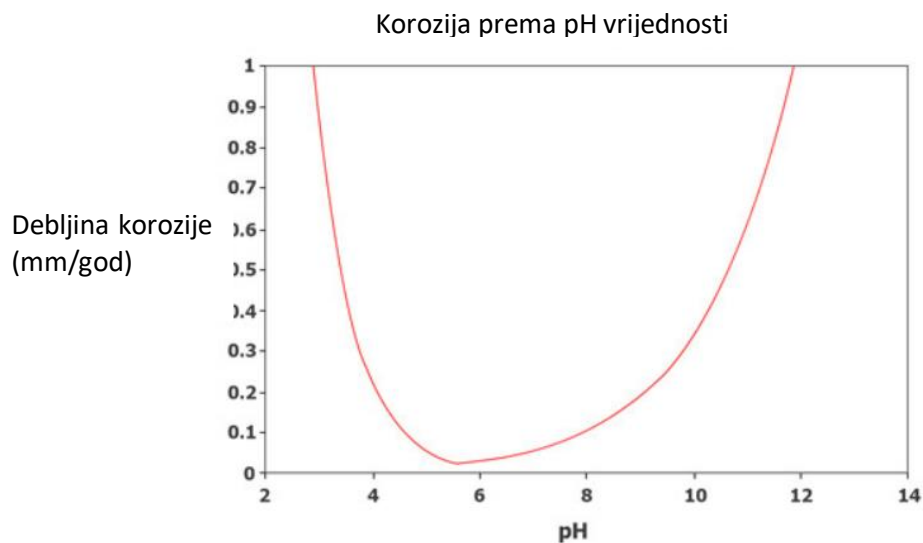
- u fluorovodičnoj, u klorovodičnoj (solnoj) i mravljoj kiselini

- u jakim lužinama (npr. NaOH, KOH, Ca(OH)₂)

- u lužnatim sredstvima za pranje i čišćenje

- u nekim vlažnim plinovima (npr. SO₂, Cl₂, NH₃).

Otpornost aluminija na koroziju uzrokovana je inertnim oksidnim filmom koji se stvara na površini metala koji pruža zaštitni sloj, sprječavajući izlaganje površine aluminija okolini. Oksidni sloj (film) na površini nastaje zbog kemijske reakcije aluminija na površini s kisikom i vodom (prvi stupanj korozije metala). Iako je oksidni film tanak, 5 – 10 nm, on sprječava koroziju metala čim se izloži oksidirajućem okruženju poput vode. [8]



Slika 2. Dijagram korozije aluminija prema pH vrijednosti [8]

U većini slučajeva, brzina korozije aluminijskih legura smanjuje se s vremenom zato što stabilnost oksidnog filma određuje njegovu otpornost na koroziju, a ona ovisi o pH vrijednosti okoline. Oksidni filmovi su stabilni u pH rasponu od oko 4 do 8. Ako je pH ispod 4, otapa kiseline, a ako je pH iznad 8, otapa lužine i stvara kristalne krutine, tj. hrđu.

U tehnologiji lijevanja, kako bi se poboljšala svojstva aluminijskih odljevaka i smanjili nedostaci, ljevaonice metala često dodaju više silicija aluminijskoj leguri. To povećava vjerojatnost pojave lokalne korozije i usporava proces eloksiranja radi smanjenja otpornosti na koroziju lijevanog aluminija. [8]

3.1. Vrste korozije aluminijskih legura

3.1.1. Ravnomjerna korozija

Ravnomjerna korozija je česta vrsta korozije koja se javlja kada je pH previsok ili prenizak. Sve površine legure erodiraju istom brzinom. Film od aluminijskog oksida ne može zaštititi metal i postupno će erodirati. Ravnomjerna korozija može se lako prepoznati i s njom se lako može rukovati upotrebom boje ili premaza na dopuštenoj razini korozije. Kod aluminijskih legura mogu se koristiti inhibitori poput kromne kiseline ili katodne zaštite. [8]

3.1.2. Galvanska korozija

Galvanska korozija nastaje kada je aluminijska legura povezana s vodljivim materijalom, reagirajući jače u vodljivom okruženju. Na kontaktnoj točki između preostalog aluminijskog i metala formirat će se korozija. Na primjer, u metalnim zavarima, korozija će se koncentrirati na strani manje plemenitog metala. [8]

Galvanska korozija također se javlja kod heterogenih aluminijskih legura koje sadrže intermetalne spojeve. Na primjer, u aluminijskim legurama koje sadrže bakar, korozija se značajno povećava ako se uroni u vodu ili u teškim uvjetima. U slučaju međusobnog kontakta aluminijskog i nehrđajućeg čelika u suhom okruženju, razina korozije samo će se malo povećati, dok će se u vlažnom okruženju značajno povećati. Kako bi se spriječila pojava galvanske korozije, potrebno je odvojiti dva metala jedan od drugog umetanjem izolacijskog materijala kao što je neoprenska guma između kontaktnog položaja dva metala ili preoblikovanjem, tako da se dva metala ne dodiruju. [8]

3.1.3. Korozija u procijepu

Korozija u pukotinama nastaje u šuplinama ili na mjestima spajanja materijala, a zatim se širi na područja na površini u vlažnom okruženju. Tipičan primjer je spoj vijka sa metalom, uz prisutnost vlage ili vode koja ulazi u otvor, na mjestu dodira gdje se stvara hrđa. [8]

3.1.4. Rupičasta korozija

Rupičasta korozija je oblik lokalne korozije koja se javlja na metalnoj površini kada je natopljena vlažnom okolinom. Obično se javlja kada je površina legure prekrivena tankim oksidnim filmom, koji nastaje tijekom proizvodnje metala ili reakcije s okolinom. [8]

Što se tiče aluminijske legure, film aluminijskog oksida formira se vrlo brzo, a lijepljenje stvara barijeru između metalnih površina. Međutim, to još uvijek ne sprječava kontakt između vlage i rupica na metalnoj površini. Kada se pojave površinske šupljine, ako se ne mogu mehanički popraviti, bit će ispunjene korozivnim proizvodima koji izgledaju poput kvržica. [8]

3.1.5. Interkristalna korozija aluminijska

Interkristalna korozija je lokalna korozivna pojava uzduž granice zrna stvarajući put koroziji. Uzduž granica zrna moguća je koncentracija stranih čestica, tako da je stopa korozije ovdje brža. Stupanj korozije može varirati ovisno o njegovoj mikrostrukturi, koja pak ovisi o toplinskoj obradi. Toplinskom obradom stvaraju se precipitacijske čestice čime granica zrna postaje aktivnija i događa se brzo uništavanje materijala. [8]

3.1.6. Potpovršinska korozija

Potpovršinska korozija je korozija koja se pojavljuje duž granica zrna koje idu paralelno s metalnom površinom. U usporedbi s osnovnim metalom korozivni proizvod ima veću gustoću (masu) što uzrokuje razdvajanje slojeva stvarajući bubrenje metala. [8]

3.1.7. Pucanje uslijed napetosne korozije

Stress Corrosion Cracking (SCC) je pogoršanje mehaničkih svojstava legure pod utjecajem naprezanja i korozivne okoline. U početku, zbog mehaničkog naprezanja, pojavljuju se male pukotine, a zatim u korozivnom okruženju, pukotine se razvijaju vrlo brzo, uništavajući materijal. Od 8 aluminijskih legura, legure serije 2xx.x, 5xx.x i 7xx.x najosjetljivije su na SCC. Utjecaj dvaju čimbenika: statičkog vlačnog naprezanja i specifične okoline izaziva intergranularno⁴ ili transgranularno⁵ pucanje metala. SCC se može dogoditi neočekivano i može brzo napredovati. Specifično okruženje bitan je čimbenik u nastanku SCC-a. Samo vrlo mala koncentracija nekih aktivnih kemikalija može stvoriti pukotinu i postupno dovesti do uništenja legure. [8]

3.1.8. Zamor materijala uslijed korozije

Korozijski zamor je mehanička degradacija materijala pod utjecajem naprezanja i cikličke korozije. Iako aluminijska površina ima prirodno zaštitni film od aluminijskog oksida, on se može razgraditi kada je izložen cikličkim korozivnim učincima. Čvrstoća materijala na zamor opada kroz svaki ciklus i ne ovisi o njegovim metalurškim uvjetima. [8]

3.1.9. Filiformna (nitasta - crvičasta) korozija

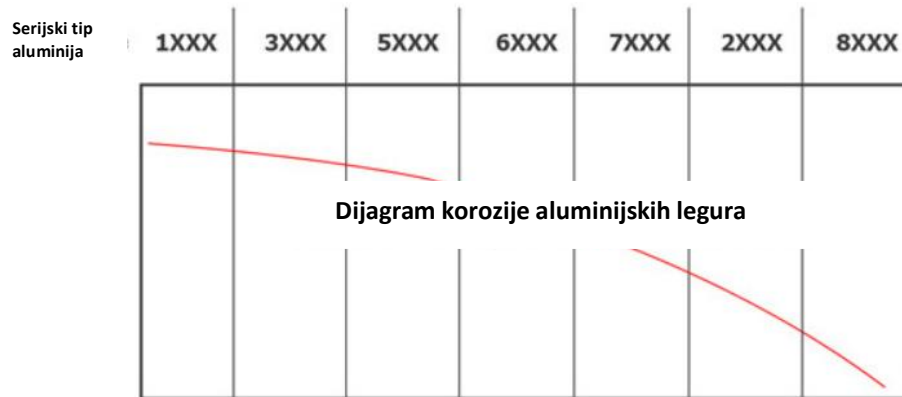
Filiformna korozija je poseban slučaj pukotinske korozije, u kojoj se fina vlakna pojavljuju poput tunela u nasumičnim smjerovima i bez grananja, ta fina vlakna sadrže produkte korozije. Filiformna korozija može se pojaviti na nezaštićenoj metalnoj površini ili ispod tankog metalnog zaštitnog filma, debljine približno 0,1 mm. Film može biti premaz ili zaštita od korozije. Kada materijal dođe u dodir s vodom i kisikom, korozivni produkti prodiru u prostor između premaza i metalne površine, osobito kroz ogrebotine, čime se postupno šire u korozivne nakupine. [8]

⁴ intergranularno – širenje pukotine okomito na smjer vlačnog naprezanja, pokazuje nehomogenost na granicama zrna

⁵ transgranularno – širenje pukotine okomito na smjer vlačnog naprezanja, pukotina se širi kroz zrno

4. GRANICA KOROZIJE ALUMINIJSKIH LEGURA

Otpornost aluminija na koroziju raste kako se povećava njegova čistoća. Međutim, zbog visoke duktilnosti aluminija, što je aluminijska legura čišća, ima manje primjena. Tablica prikazuje otpornost aluminijskih legura na koroziju.



Slika 3. Dijagram tablice otpornosti na koroziju aluminijske legure [8]

Metali se obično dodaju aluminiju kako bi se povećala tvrdoća i njegova sposobnost lijevanja, što dovodi do smanjenja njegove otpornosti na koroziju.

4.1. Učinak legirajućih elemenata na koroziju aluminijske legura

1. Magnezij

Magnezij se dodaje aluminijskoj leguri radi poboljšanja mehaničkih svojstava. On smanjuje brzinu katodne reakcije kada je prisutan u čvrstoj otopini (zbog niske gustoće struje izmjene Mg) i povećava se otpornost na koroziju. [8]

2. Silicij

Dodani silicij s magnezijem stvara talog Mg_2Si koji povećava tvrdoću aluminijske legure, ali uzrokuje lokalnu koroziju. Dodavanje prekomjerne količine silicija uzrokovat će pucanje uslijed korozije, zbog silicija, i ubrzati će katodnu reakciju. [8]

3. Bakar

Slično kao kod magnezija, prisutnost bakra uzrokuje lokaliziranu katodnu reakciju aluminijske legure koja uzrokuje koroziju. Međutim, glavni cilj legura serije 6000 ili 7000 je dodavanje bakra u sastav radi jačanja tvrdoće, a ne radi zaštite od korozije. [8]

4. Cink

Dodavanjem cinka aluminijskoj leguri može se formirati struktura Al-Mg-Zn umjesto Al_3Mg_2 , što uzrokuje pucanje uslijed napetosne korozije. Legure koje se koriste u zrakoplovnoj industriji još uvijek koriste cink koji se nalazi kao izlučeni precipitat u kristalnoj rešetci i na taj način povećava tvrdoću i čvrstoću. [8]

5. Željezo

U procesu proizvodnje aluminijskih legura često se u sastav umiješa željezo. Proces uklanjanja je vrlo skup. Željezo se teško otapa u leguri i održava katodnu reakciju, što rezultira smanjenom otpornosti na koroziju. Ono je, u kombinaciji sa manganom ili bakrom, u leguri također faktor koji sprječava otpornost na koroziju. [8]

6. Mangan

Uključivanje mangana u aluminijsku leguru smanjit će koncentraciju željeza i povećat će otpornost na koroziju. Međutim, ako količina mangana premašuje granicu topljivosti (1,25% težine), to dovodi do stvaranja Al_6Mn , što povećava katodnu reakciju i uzrokuje probleme s korozijom. [8]

7. Učinak Litija

Litij igra ulogu povećanja tvrdoće aluminijske legure, tako da se Al-Li legura naširoko koristi u području zrakoplovstva. Litij se pojavljuje duž granica zrna, uzrokujući brzo povećanje brzine korozije i lokalno širenje korozije. [8]

4.2. Analize otpornosti aluminijskih serija legura

4.2.1. Legura serije 1xx.x: čisti aluminij

Legura serije 1xx.x je najčišća legura i ona sadrži oko 99,93% čistog aluminija i ima vrlo nisku izmjerenu stopu korozije ($0,8 \mu A$ u $1 - 2,3 \text{ cm}^2$). Neke legure ove serije koriste se u industriji ambalaže za proizvodnju folije i kao materijal za posuđe. Također se koristi za proizvodnju sekundarne proizvodnje legura ili kao premaz za druge serije. Iako ima izvrsnu otpornost na koroziju, ova legura nije široko primjenjivana zbog jako niske tvrdoće. [8]

4.2.2. Legura serije 2xx.x: aluminij – bakar

Aluminijska legura serije 2xx.x sadrži visok sadržaj bakra (Cu), 4-10%. Ona ima visoka mehanička svojstva i koristi se u konstrukcijama, posebno u zrakoplovnoj građevinskoj

industriji. Međutim, dodatak bakra u leguru utječe na njenu trajnost, tvrdoća je značajno poboljšana, ali je podložna koroziji, pogotovo u industrijskim okruženjima s vlagom. Serija 2000 sklona je stvaranju nepravilnosti u lijevanju pa su često ograničeni na proizvodnju jednostavnih uzoraka za lijevanje. [8]

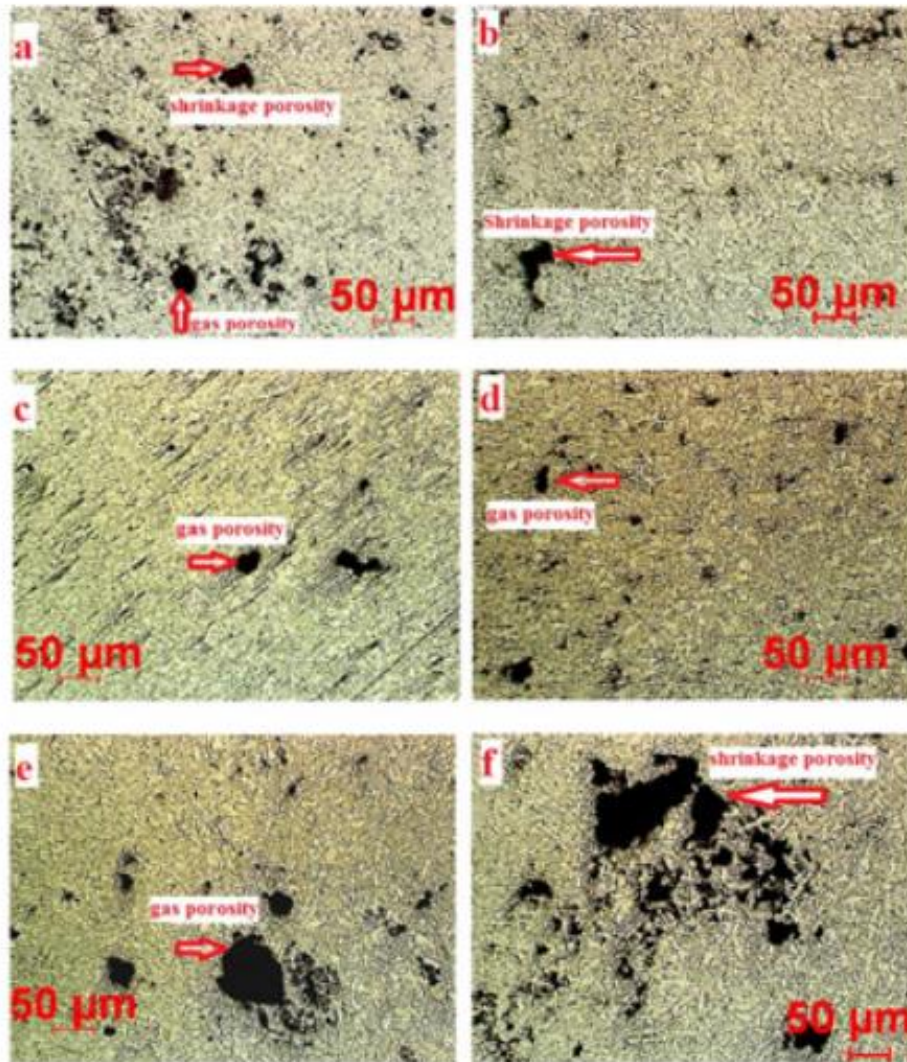
4.2.3. Legura serije 3xx.x: aluminij – mangan

Aluminijska legura serije 3000 je legura s dodatkom silicija koja sadrži oko 1% mangana koji poboljšava otpornost na koroziju u čvrstoj otopini. Ako se izvode hladna obrada i žarenje, serija 3xx.x postiže vrlo dobra mehanička svojstva. Također ima dobru sposobnost (svojstvo) lijevanja, zato do 90% lijevanog aluminija u svijetu pripada ovoj seriji. Istraživanja korozije s legurama lijevanog aluminija, uglavnom se izvode s tehnologijom gravitacijskog lijevanja i tlačnog lijevanja ove serije. [8]

- Lijevanje aluminijske legure tehnologijom gravitacijskog lijevanja

Eksperiment je pokazao da gustoća struje korozije i parametar impedancije izazivaju veću otpornost na koroziju kod aluminijske legure sa većim postotkom bakra i silicija nego kod ove sa manjim.

- Lijevanje aluminijske legure s HPDC tehnologijom (*High pressure die casting* – lijevanje pod visokim pritiskom). [8]



Slika 4. Izgled korozije HPDC odljevaka [8]

Ovaj eksperiment sastoji se od metala prskanog pod tri različite temperature: 579°C, 643°C i 709°C s dva tlaka ubrizgavanja od 35 MPa od 70 MPa. Promatranje mikrostrukture pokazuje da je na niskoj temperaturi dendrit aluminijske legure fragmentiran, a na visokoj temperaturi dendrit je pročišćeniji. Zaključuje se da što je veća poroznost, to je niža otpornost aluminijske legure na koroziju. Poroznost se postupno povećava povećavanjem temperature, a mjehurići zraka koji nastaju zbog velike brzine ubrizgavanja, uzrokuju visoko porozno lijevanje i defekte plinske poroznosti. Slika 4. prikazuje korozijsku postojanost u uvjetima: a) 579°C i 35MPa, vidi se najmanja poroznost b) 579°C i 70MPa, c) 643°C i 35MPa, d) 643°C i 70MPa, e) 709°C i 35 MPa, f) 709°C i 70MPa, prikazuje najveću poroznost. [8]

4.2.4. Legura serije 5xx.x: aluminij – magnezij

Serijska 5xx.x sadrži manje od 6% magnezija. Magnezij ima dobru topljivost u aluminiju što leguri povećava tvrdoću i otpornost na koroziju, ali joj smanjuje deformabilnost i provodljivost. Ova legura se primjenjuje u pomorskoj industriji jer je otporna na koroziju u morskoj vodi. [8]

4.2.5. Legura serije 6xx.x: aluminij – magnezij – silicij

Aluminijska legura serije 6xx.x na lužini silicija povećava fluidnost i smanjuje njeno talište. Ova legura ima tvrdoću veću od 300 MPa. Silicij i magnezij dodaju se leguri i povećavaju čvrstoću preko 1,4%. Serijska 6000 ima dobru otpornost na koroziju, pa se značajno koristi u pomorskom okruženju i proizvodnji motora za vlakove. [8]

4.2.6. Legura serije 7xx.x: aluminij – cink – magnezij

Legura serije 7xx.x ima veliku izdržljivost do 580 MPa i zbog toga se koristi u zrakoplovnoj industriji. Nažalost ona ima nekoliko nedostataka, a glavni je smanjena otpornost na koroziju, kao i osjetljivost na eroziju iz okoliša i pucanje od korozije uslijed naprezanja. Kako bi se rebalansirala otpornost na koroziju, provedene su složene toplinske obrade, poput sekundarne toplinske obrade. [8]

4.2.7. Legura serije 8xx.x: aluminij – litij

Aluminijska legura serije 8xx.x pomiješana je s litijem, koji ima topljivost u aluminiju do 16%. Serijska 800 vrlo je lagana i postiže veliku čvrstoću, zato se uglavnom koristi u zrakoplovnoj industriji. Prije široke upotrebe legura aluminija i bakra aluminijske legure koje sadrže litij imale su najveću brzinu korozije među svim aluminijskim legurama. [8]

4.2.8. Legura serije 9xx.x: aluminij – nikal

Legura serije 9xx.x s dodatkom nikla služi za povećanje tvrdoće, ali nikal smanjuje duktilnost i otpornosti na koroziju. [8]

5. ZAŠTITA ALUMINIJA OD KOROZIJE – PREMAZI

Za učinkovitu otpornost aluminijskih legura na koroziju potrebno je metalnu površinu potpuno izolirati od okoline. Potrebno je koristiti organski premaz kao što je boja za potpunu izolaciju materijala od okoline. Bojanje na aluminijskoj površini nije jednostavan proces jer aluminijska površina nema poroznost. Stoga je potrebno pripremiti oksidni film na površini anodiziranjem ili pretvorbenim premazom kako bi se poboljšalo prijanjanje boje. [9]

5.1. Premaz na površini aluminija

5.1.1. Tehnika eloksiranja

Najčešća metoda za otpornost aluminijske legure na koroziju je eloksiranje. To je metoda stvaranja relativno debelog oksidnog filma izvan aluminijske površine radi otpornosti na koroziju. [9]

Anodiziranje aluminijske legure - Inhibitori se mogu dodati vanjskom sloju anodiziranog sloja dok se ovaj sloj formira ili se također mogu dodati nakon formiranja kako bi se povećala razina zaštite metala. Dugotrajan proces koji se često primjenjuje za stvaranje zaštitnog oksidnog sloja na površini, tj. povećava se čvrstoća filma, raste otpornost na kiseline. [9]

Postoje različite vrste eloksiranja:

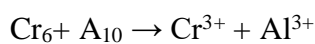
a) Prema prvoj metodi oksidni film nastaje brzom kontrolom površinske oksidacije aluminijske legure. Film je relativno tanak, od $0,5\mu\text{m}$ do $18\mu\text{m}$, i ne provodi struju. Metoda je ekološki prihvatljivija u usporedbi sa anodizacijom uz pomoć kroma. Koristi istosmjernu struju i otopinu elektrolita, sumporne kiseline, za oksidaciju površine aluminijske legure. [9]

b) Prema drugoj metodi koristi se dio aluminijske legure kao anoda za elektrolizu u vodenom okruženju koje sadrži sumpornu kiselinu, a najmanje jedan spoj odabran je iz skupine molibdata, soli volframa, vanadata i manganita. Maksimalna debljina oksidnog sloja je $50\mu\text{m}$. Ta metoda je vrlo slična eloksiranju sumpornom kiselinom, ali proizvodi deblji sloj oksida koji povećava otpornost na koroziju. Debljina oksidnog sloja je oko $20\mu\text{m}$ do $100\mu\text{m}$ i strogo je kontroliran kako bi se izbjegla toplinska deformacija. [9]

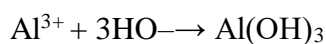
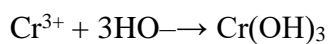
5.1.2. Kemijski pretvorbeni premaz

Kemijski pretvorbeni premaz je premaz također poznat kao kemijski film ili kromatni premaz. Nastaje nanošenjem kroma na metalnu podlogu kako bi se stvorila trajna površina otporna na koroziju i koja ima stabilnu električnu vodljivost. On je i inhibitor korozije i temeljni premaz za bolje prijanjanje na završni sloj. Za izvođenje ovog postupka potrebno je metalni dio nekoliko minuta uroniti u kemikaliju koja sadrži spoj kroma kako bi se stvorio film odgovarajuće debljine. Kemijski pretvorbeni premaz je film koji je suh i otvrdnjava. Taj proces opisan je na sljedeći način:

Redoks reakcija između kroma i aluminija:



Zatim reagira s hidroksidom u vodi kako bi se stvorila alkalna otopina:



Alkalna otopina se suši i stvrdnjava, stvarajući suhu prevlaku, uglavnom Cr_2O_3 , debljine 0,2 – 0,3 μm . Međutim, kromirani premaz je prilično toksičan, tako da se danas koriste alternativne metode obrade. Ovaj proces je namijenjen za zaštitu od metalne korozije površina. [9]

5.2. Organski premazi

Organski završni premaz za aluminij sprječava koroziju. Nakon što je aluminijski dio prekriven anodom ili kemijski pretvoren, površina je spremna za premazivanje organskim premazom. Organski sustav premaza sastoji se od temeljnog i završnog premaza. Primjer je glavni zaštitni sloj koji će spriječiti koroziju kada dođe u kontakt s vodom ili metalom. Završni premaz će povećati razinu zaštite, a također će se koristiti u estetske svrhe. [9]

6. UTJECAJ PLASTIČNE DEFORMACIJE NA KOROZIJSKU POSTOJANOST

Topla plastična deformacija provodi se na temperaturama višim od temperature rekristalizacije, a hladna deformacija provodi se na temperaturama ispod 30% temperature taljenja, te je na taj način specifična za svaki materijal. Elastoplastična deformacija nastaje klizanjem slojeva atoma po kliznim ravninama unutar kristalnog zrna. Međusobni pomak atoma klizanjem ne narušava metalnu vezu jer elektroni ne razlikuju atome od kojih su sastavljeni od ostalih atoma, pa se veza stalno održava. Ovakvo vezivanje omogućava znatnu elastičnu i plastičnu deformaciju metala. Zrna uglavnom postaju usmjerena i usitnjena uslijed plastične deformacije, naročito ako se radi o hladnoj plastičnoj deformaciji. [10]

Pri hladnoj plastičnoj deformaciji dolazi do povećanja otpora metala deformaciji i smanjenja plastičnosti. Ubrzano povećanje broja dislokacija i njihovo gomilanje na granicama zrna bez povećanja temperature u metalu je glavni uzrok zašto ne dolazi do rekristalizacije i oporavka u tijeku procesa deformiranja kod hladne deformacije. [11]

Tijekom procesa tople plastične deformacije, nakon postignutog kritičnog stupnja deformacije, događaju se istodobno procesi rekristalizacije i oporavka s odvijanjem procesa deformacije. Te procese nazivamo dinamička rekristalizacija i dinamički oporavak. Mehanizmi odvijanja deformacija jednaki su kao i kod hladne deformacije, klizanjem i blizančenjem, a zbog deformacije se izdužuju kristalna zrna. Deformirana, izdužena, zrna posjeduju ogromnu gustoću dislokacija. Dislokacije se gibaju zbog odvijanja procesa deformacije. Kada naiđu na prepreke (precipitati, uključci, druge dislokacije, itd.), zaustave se i tada započinje deformacija segmenata kristalne rešetke i kreiranja subzrna. Na granicama subzrna postoji velika gustoća dislokacija. Subzrna su klice novonastalih zrna koja nastaju rekristalizacijom, ostvarivanjem kritičnog stupnja deformacije. Nastavkom tijeka procesa deformacije, rekristalizirana zrna opet se deformiraju i opet prolaze kroz proces rekristalizacije što rezultira većim brojem sitnijih zrna. [10]

6.1. Učinak plastične deformacije kovanjem i valjanjem na korozijsku postojanost ploče od aluminijske legure 2519A

Prema istraživanju opisanom u literaturi [9] (Zhang, Liu, Li, 2009) proveden je eksperiment o učincima plastične deformacije kovanjem i valjanjem na korozijsku postojanost

alumijskog lima 2519A sa ciljem poboljšanja korozivskih svojstava alumijske legure 2519A – T87⁶ te su istraženi utjecajni čimbenici.

U eksperimentu su korišteni metalografski mikroskop, prijenosni elektronski mikroskop i rendgenski difraktometar⁷ za proučavanje nastale korozije uslijed dviju različitih metoda plastične deformacije: kovanje i valjanje. Učinci izlučivanja pojedinih faza, deformacija i usmjeravanje kristalne strukture (zrna) i otpornost na koroziju opisani su detaljnije u nastavku poglavlja.

Proučavane su valjane i kovane ploče legure aluminijske 2519A debljine 30 mm, uz toplinsku obradu T87.

Uvjeti ispitivanja:

- kovano i valjano na 35 °C
- uzorci su potpuno uronjeni u 35% vodenu otopinu NaCl
- ispitivani su na 90 °C. [9]

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 3.

Tablica 3. Ocjena stupnja korozije valjanih i kovanih limova [9]

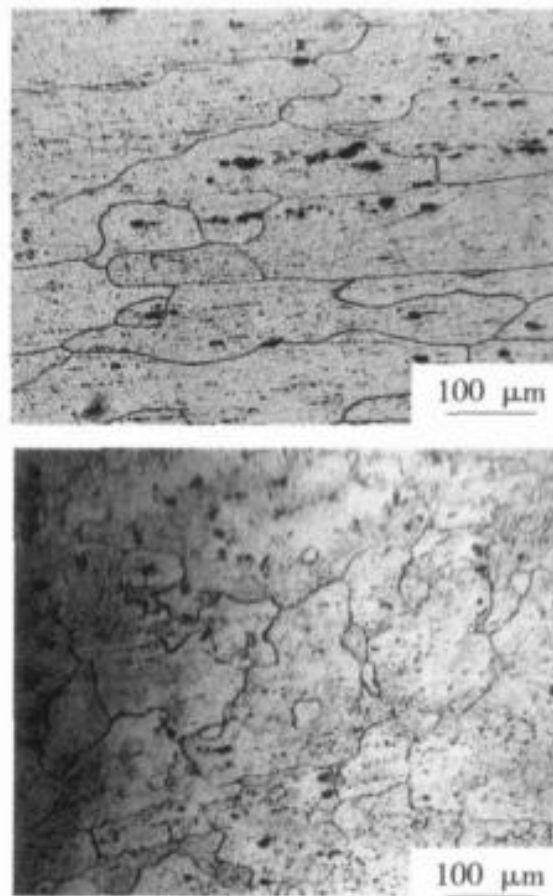
Vrijeme	valjani lim	kovana ploča
24	P -	N
48	P	P -
72	E _A -	P +
96	E _A +	E _A

Nakon uranjanja u otopinu natrijeva klorida, uzorci su se promatrali 6, 12, 24, 48, 72 i 96 sati, redom, i procijenjen je stupanj korozivskog oštećenja. N označava da nema očigledne rupičaste korozije, P označava postojanje vidljive rupičaste korozije, EA označava da se stupanj potpovršinske korozije postupno pogoršava, simboli + i - u tablici 3 predstavljaju intenzitet korozije, + označava veći intenzitet, a - označava nedostizanje određenog stupnja korozije. Kada su uzorci uronjeni u otopinu 6 h, površina valjanog lima brzo je reagirala i promijenila boju, dok kovana ploča nije pokazala nikakvu promjenu boje na površini do 18 sati, što ukazuje da je brzina stvaranja oksidnog filma uzorka valjane ploče bila znatno veća od brzine kovanog lima. [9]

Raspodjela žljebova šira je od one kod kovanog lima, što ukazuje da je otpornost na potpovršinsku koroziju od valjanog lima nešto niža nego kod kovanog lima.

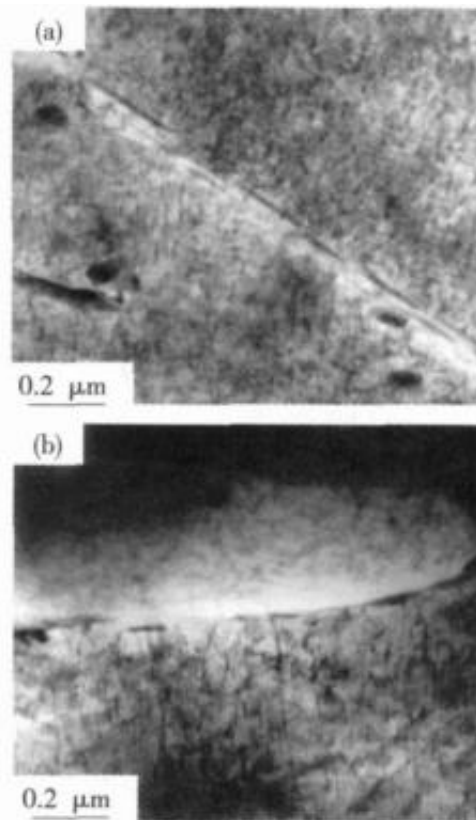
⁶ T87 – stanje toplinske obrade: kaljeno + hladno obrađeno + umjetno odležano

⁷ difraktometar - uređaj za prikazivanje difrakcijskih slika kristala ili polikristala



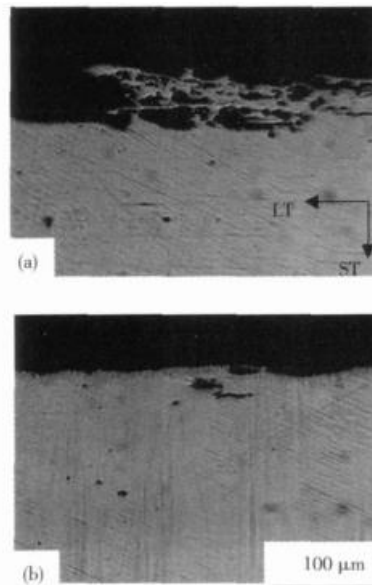
Slika 5. Makroskopska struktura valjanih i kovanih aluminijskih ploča [9]

Slika 5. prikazuje makroskopske metalografske strukture valjanih i kovanih ploča. Vidi se da su dvije ploče potpuno rekristalizirane s većim veličinama zrna u odnosu na stanje kristalne strukture prije početka procesa deformacije. Zrna u valjanoj ploči uglavnom su raspoređena duž smjera valjanja. U kovanoj ploči, usmjerenost deformacije zrna nije očita, a veličina pojedinih rekristaliziranih zrna je mala, oko 30 μm , što ukazuje da se koriste dvije različite metode obrade. Metoda obrade značajno utječe na zrnastu strukturu legure. [9]



Slika 6. Mikrostrukture valjanog lima i kovanog lima od legure aluminija 2519A [9]

Širina zrna u valjanom limu iznosi oko 50 μm, iako su uključine/dislokacije na granicama zrna grupirano raspoređene, ali je razmak između njih mali (vidjeti sliku 6 (a)), dok je širina zrna u kovanoj ploči oko 180 μm, a uključine/dislokacije na granicama zrna također su raspoređeni diskontinuirano. Njegov razmak (vidjeti sliku 6 (b)) znatno je veći od onog u valjanom limu. To ukazuje da složena deformacija uzrokuje visoku gustoću dislokacija visoke gustoće i osigurava više točaka nukleacije za rekristalizaciju. [9]



Slika 7. Poprečni presjek ploče valjanog lima (a) i kovanog lima (b) [9]

Nakon 96 h dovršen je pokus potpunog uranjanja uzoraka u slanoj otopini te se promatrao poprečni presjek (slika 7). Bez obzira na to je li kovana ploča ili valjana ploča bila podvrgnuta interkristalnoj koroziji, površina uzorka je još uvijek bila relativno ravna, te na njoj nije bilo očitog utora intergranularne korozije. Slika 7 (a) prikazuje valjanu ploču. Najveća korozijska jama u cijelom dijelu uzorka ploče je dubina korozije od oko 70 nm, dok su ostala mikropodručja relativno ravna. Može se procijeniti da je korozijska jama dijela uzorka kovane ploče veća kao i ravnost površine, a također ima i bolju otpornost na koroziju od valjanog lima. [9]

Zaključak eksperimenta

Rezultati pokazuju da je zona bez uključina/dislokacija na granici zrna (*PFZ – Precipitate free zone*) u kovanom limu šira od one u valjanom limu, a razmak čestica uključina/dislokacija na granici zrna je veći, te je malo vjerojatno da će se formirati kontinuirani korozijski kanali. Otpornost na međukristalnu i potpovršinsku koroziju bolja je nego kod valjanog lima. PFZ reagira s matricom, uključinska faza i PFZ tvore dva para galvanskih parova, a diskontinuirana raspodjela na granici zrna korisna za poboljšanje otpornosti legure na napetosnu koroziju. Otpornost na napetosnu koroziju kovanog lima veća je od one valjanog lima. Gustoća orijentacije zrna je niska, veličina i raspodjela uključina ključna je za određivanje korozijskih svojstava legure. [9]

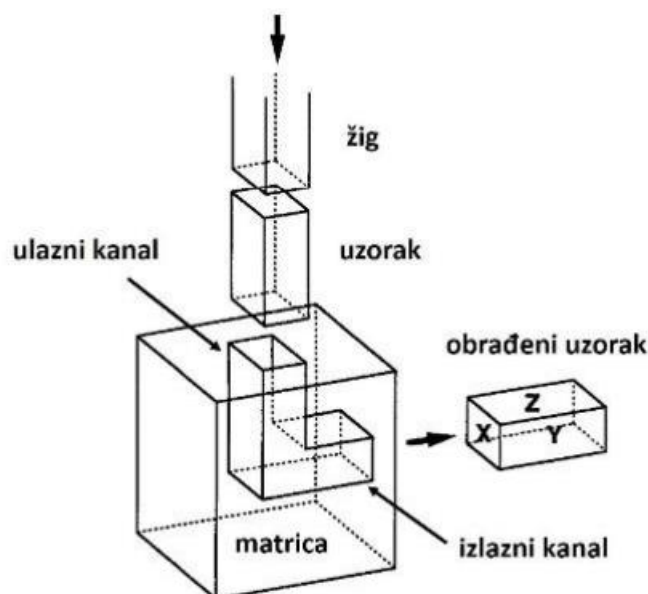
2519A aluminijska legura je aluminijska legura visoke čvrstoće s visokim udjelom bakra koja se može ojačati toplinskom obradom serije Al-Cu. Uglavnom se koristi u proizvodnji oklopnih

materijala za amfibijska oklopna vozila i zračna vozila. Zahtijeva se da ima: dobra mehanička svojstva, svojstva zavarivanja i izvrsnu otpornost na elastičnost, kao i izvrsnu otpornost na koroziju.

6.2. Poboljšana otpornost na koroziju ploča reciklirane aluminijske legure AA6061 korištenjem ekstruzije nakon koje slijedi ECAP

Ispitivanje je provedeno na otpadnom aluminijskom materijalu AA6061 nakon obrade odvajanjem čestica. Kemijski sastav AA6061 čine aluminij, magnezij, silicij, bakar i mali udio željeza.

Prva faza ispitivanja započinje sabijanjem na sobnoj temperaturi i kompaktiranjem uzoraka od odvojenih čestica, potom slijedi proces istosmjerne ekstruzije u toplom stanju na 500 °C kako bi se materijal pripremio za proces kutne ekstruzije u šest prolaza – ECAP (*Equal channel angular pressing*) koristeći matricu kanaliziranu pod kutom od 90°. [12]



Slika 8. Schematski prikaz alata za kutnu ekstruziju – ECAP [13]

Nakon ECAP postupka od šest prolaza uzorak je pokazao visoku vlačnu čvrstoću i mikrotvrdoću zahvaljujući postignutoj izrazito sitnoj mikrostrukturi.

Nadalje se provodi ispitivanje korozijske postojanosti nakon svakog ECAP prolaza. Legura AA6061 pasivizira se u 0,5 M⁸ otopini NaCl, potencijal korozije pokazuje nivo potencijala rupičaste korozije, što sposobnost samopasivacije čini kritičnim parametrom jer se povećava

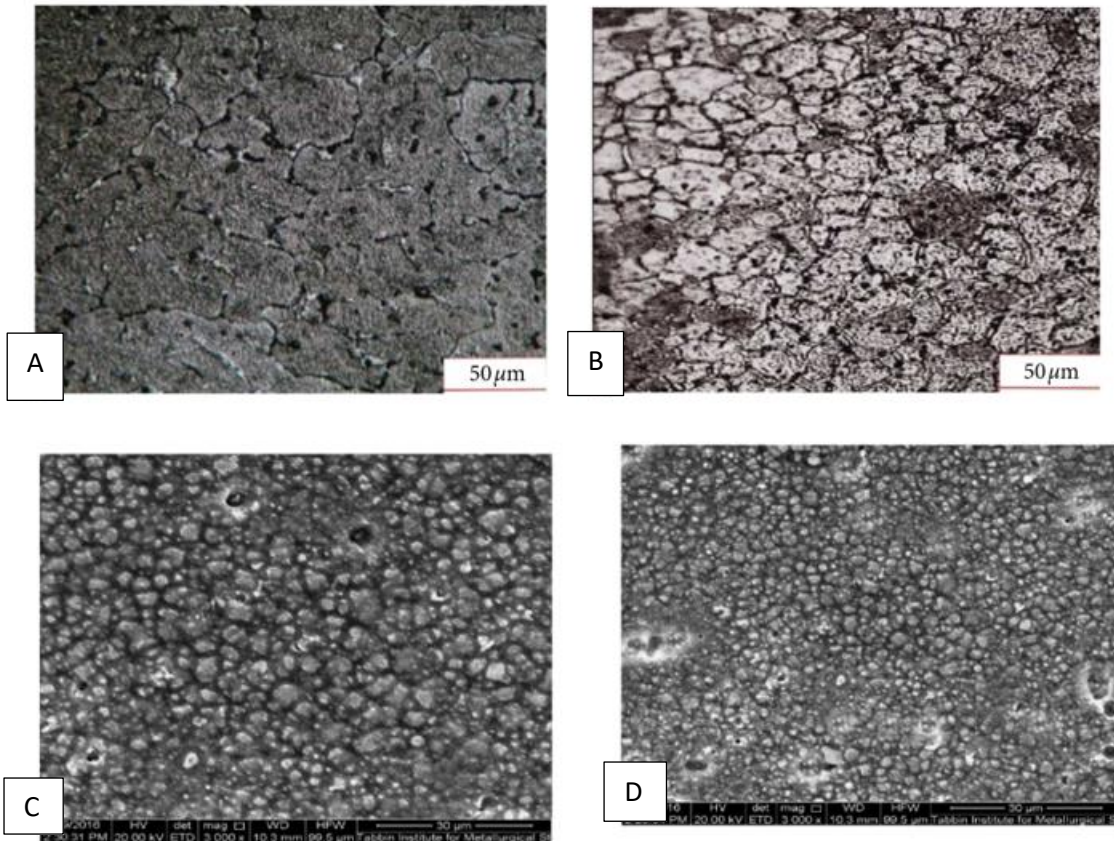
⁸ M – molarna masa

nakon ekstruzije. Uzastopni ECAP prolazi dovode do ravnomjerne strukture, poboljšanja mehaničkih svojstava, povećanja debljine filma i smanjene stope korozije. Otpornost na koroziju legura povećavala se povećanjem brojem ECAP prolaza u ovim uvjetima. [12]

Za ispitivanje korozije, korišteni su uzorci cilindričnog oblika u recikliranom krutom stanju. Uzorci su stavljeni u slanu otopinu na temperaturi od 20 ± 2 °C kako bi se proučilo njihovo elektrokemijsko ponašanje pomoću spektroskopije elektrokemijske impedancije (EIS) nakon čega slijedi linearna polarizacija (LP). Uzorci su obloženi premazom za kontrolu područja izloženog slanoj otopini. Prije testiranja, površina uzoraka je očišćena SiC papirom i dodatno očišćena etanolom i vodom. [12]

Slike 9. A) i B) prikazuju mikrostrukturu uzoraka, odnosno veličinu zrna. Izvorno, mikrostruktura prvog uzorka sastoji se od vrlo grubo zrnate strukture s veličinom zrna od približno 48 μm , kao što je prikazano na slici 9 A). Mikrostruktura ekstrudiranog uzorka na 500 °C sastoji se od manjih veličina zrna od oko 16 μm . Sitno zrnatija mikrostruktura može se objasniti intenzivnom plastičnom deformacijom koja se izvodi tijekom ekstruzije. SEM⁹ mikrofotografije uzoraka koji su bili podvrgnuti ECAP-u nakon 2 i 6 prolaza prikazane su na slikama (C) i (D), na slici 8. Inkrementalno usitnjavanje zrna s povećanjem broja ECAP prolaza je evidentno. Veličine zrna ECAP uzorka obrađenih nakon 2, 4 i 6 prolaza bile su 5 μm , 3, 28 μm , odnosno 2,46 μm . [12]

⁹ SEM – skenirajući elektronski mikroskop



Slika 9. Mikrostruktura: (a) primljena, (b) temperatura ekstruzije (ET) = 500°C, (c) ECAP-2 prolaza, (d) ECAP-6 prolaza. [12]

7. ZAKLJUČAK

Aluminijske legure pokazuju značajne razlike u svojim mehaničkim svojstvima i svojstvima korozijske postojanosti s obzirom na njihov sastav i udio različitih legirnih elemenata. Mogućnost plastične deformacije aluminijskih legura izravno ovisi o njihovim mehaničkim svojstvima, odnosno duktilnosti materijala. Većina aluminijskih legura namijenjena je oblikovanju deformiranjem, dakle unutar ciklusa proizvodnje nekog proizvoda materijal trpi plastičnu deformaciju. Ona izravno utječe i na korozijsku postojanost materijala.

U radu su opisana dva različita slučaja utjecaja plastične deformacije na korozijsku postojanost materijala.

Prvi slučaj odnosi se na usporedbu klasičnih postupaka oblikovanja deformiranjem – kovanja i valjanja, na postojanost materijala u uvjetima izlaganja slanoj otopini. Kovanje i valjanje rezultiraju različitim mikrostrukturama istog početnog materijala. Pokazano je da različita mikrostruktura materijala daje i različite rezultate prilikom ispitivanja korozijske postojanosti. Oba lima, nakon izlaganja solnoj otopini, pokazala su velike razlike u usporedbi sa početnim stanjem kako u samoj mikrostrukturi, tako i na površini legure. Valjani lim je već nakon 6 sati pokazivao promjenu boje, a nakon 24 sata se počela pojavljivati korozija. Intenzitet korozije nakon samog eksperimenta bio je znatno veći kod valjanog lima nego kod kovanog.

Drugi slučaj predstavlja značajnu plastičnu deformaciju postignutu postupkom kutne ekstruzije. Postupci značajne plastične deformacije izrazito utječu na mikrostrukturu materijala uzrokujući značajno smanjenje veličine kristalnog zrna. Ispitivanje je provedeno na recikliranom aluminijskom materijalu nastalom od odvojene čestice nakon strojne obrade materijala. Postignuta veličina zrna kreće se u rasponu od 2,5 μm do 5 μm . smanjene stope korozije. Otpornost na koroziju povećavala se usitnjavanjem mikrostrukture materijala uslijed kutne ekstruzije, a ispitivanje korozijske postojanosti pokazalo je osjetljivost materijala na rupičastu koroziju.

Općenito je moguće zaključiti da otpornost na koroziju kod plastično deformiranih aluminijskih legura najviše zavisi o postignutoj mikrostrukturi materijala te o postupku deformacije pod kojim je materijal izložen.

LITERATURA

- [1] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=2044> pristupljeno: lipanj 2022.
- [2] https://datenpdf.com/download/legure-aluminija_pdf pristupljeno: lipanj 2022.
- [3] <https://www.chaluminium.com/physical-and-chemical-properties-of-aluminum.html> pristupljeno: lipanj 2022.
- [4] <https://www.britannica.com/technology/duralumin> pristupljeno: kolovoz 2022.
- [5] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=55977> pristupljeno: kolovoz 2022.
- [6] <https://www.hydro.com/en/about-aluminium/how-its-made/>
<https://www.hydro.com/en/aluminium/about-aluminium/aluminium-recycling/> pristupljeno: rujan 2022.
- [7] I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Zagreb: Školska knjiga, 1990
- [8] <https://vietnamcastiron.com/aluminum-alloys-corrosion-resistance/> pristupljeno: rujan 2022.
- [9] Zhang, Liu, Li, „Effect of forging and rolling deformation on corrosion resistance of aluminium alloy 2519A plate“, Nanjing University of Science and Technology, Kina, 2009.
- [10] S. Rešković, Teorija oblikovanja deformiranjem, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2014.
- [11] https://bib.irb.hr/datoteka/665498.MATERIJALI_1_skripta_listopad_2013.pdf pristupljeno: kolovoz 2022.
- [12] M. A. Taha, T. Adel Enhanced Corrosion Resistance of Recycled Aluminum Alloy 6061 Chips Using Hot Extrusion Followed by ECAP, UAE, 2019.
- [13] Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto, T.G. Langdon: Development of fine grained structures using severe plastic deformation, SAD, Japan, 2000.