
Trzynaste Seminarium
NIENISZCZĄCE BADANIA MATERIAŁÓW
Zakopane 13-16 marca 2007

**OCENA ODPORNOŚCI KOROZYJNEJ STOPU ALUMINIUM 1100 PRZY UŻYCIU
METODY CYKLICZNEJ POLARYZACJI I EMISJI AKUSTYCZNEJ**

S. Krakowiak*, K. Darowicki*

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Elektrochemii, Korozji i Inżynierii
Materiałowej, PL-80-952 Gdańsk, ul. G. Narutowicza 11/12

Abstract:

Przeprowadzono badania metodą polaryzacji cyklicznej oraz emisji akustycznej. Wyznaczono dystrybuanty rozkładu prawdopodobieństwa wystąpienia korozji wżerowej oraz dystrybuanty wystąpienia pierwszych sygnałów akustycznych. Stwierdzono, że w stanie pasywnym stop aluminium 1100 nie wykazuje aktywności akustycznej. Pierwsze sygnały akustyczne rejestrowane są przed wzrostem prądu wywołanym rozwojem wżerów. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość zastosowania metody emisji akustycznej do wczesnego przewidywania zjawiska korozji wżerowej.

Słowa kluczowe: korozja wżerowa, emisja akustyczna, stopy aluminium

WSTĘP

Aluminium i jego stopy są materiałami konstrukcyjnymi, które znalazły szerokie zastosowanie praktyczne. Ocena podatności na różne charakterystyczne dla tego metalu rodzaje korozji prowadzi się najczęściej na etapie doboru materiału. Zazwyczaj stosuje się do tego celu metody elektrochemiczne. Jednakże metody elektrochemiczne stosowane do oceny jakościowej i ilościowej zjawiska bardzo przydatne w warunkach laboratoryjnych, ze względu na niszczący charakter, z praktycznego punktu widzenia nie nadają się do monitorowania zjawisk korozyjnych na metalach zawdzięczających swoje właściwości użytkowe warstwie pasywnej. Rozwijająca się od trzech dekad metoda emisji akustycznej znalazła jak dotąd zastosowanie w badaniach zjawisk degradacji materiałów, które są wynikiem występowania silnych naprężeń. Ma to miejsce w przypadku korozji naprężeniowej[1], korozji zmęczeniowej[2], erozji-korozji[3]. Osobną dziedziną stosowania metody emisji akustycznej są badania degradacji betonu oraz zbrojenia[4,5].

Zjawiska korozyjne, których podstawą jest działanie ogniw galwanicznych lub stężeniowych były bardzo rzadko badane metodą emisji akustycznej. Mansfeld and Stocker[6] sygnały emisji akustycznej uzyskane w badaniach stali 4130 korodującej w HCl korelowali z ilością wydzielającego się w reakcji depolaryzacji wodoru. Assouli and all., użył metodę emisji akustycznej do badania korozji selektywnej. Prowadząc badania metodą emisji akustycznej oraz technikami elektrochemicznymi (metoda potencjodynamiczna, potencjostatyczna i elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna) zaproponowali mechanizm korozji selektywnej oraz elektryczny układ zastępczy dla badanego przypadku korozji [7]. Fregonese i współpracownicy monitorował metodą emisji akustycznej etap inicjacji i propagacji korozji wżerowej stali stopowych austenitycznych. Konkluzją przeprowadzonych badań było stwierdzenie, że etap inicjacji korozji wżerowej nie charakteryzuje się znaczącą emisją akustyczną podczas gdy silne sygnały akustyczne są związane z etapem propagacji wżerów. Za źródło emisji uznali wydzielanie się pęcherzyków wodoru wewnątrz wżerów[8]. Bellenger i współpracownicy stwierdzili, że za pomocą techniki emisji akustycznej można dokonać wczesnej detekcji odmiany korozji międzykrystalicznej występującej w przypadku stopów aluminium (exfoliation). Analiza przebiegów aktywności akustycznej wskazywała na jednoznaczność pomiędzy aktywnością akustyczną a szybkością tego rodzaju korozji.. Ponadto analiza charakterystycznych sygnałów ujawniła grupę sygnałów związanych z wydzielaniem wodoru [9]. Darowicki i współpracownicy, stwierdził że w przypadku austenitycznych stali stopowych brak jest korelacji pomiędzy cumulative distribution function (CDF) związaną z emisją akustyczną a CDF związaną z potencjałem przebicia warstwy (E_b) badanych stali stopowych [10].

W pracy przedstawiono wyniki badań korozji wżerowej aluminium. Ze względu na strukturę i grubość warstewki pasywnej spodziewano się uzyskać bardziej jednoznaczne wyniki niż w przypadku stali stopowych[10]. Jony chlorkowe działające z środowiska powinny wywołać zmiany w warstwie pasywnej możliwe do jednoznacznej detekcji metodą emisji akustycznej.

Wcześniejsze badania materiałów prowadzone przez autorów artykułu [11] wskazują, że jednym z możliwych mechanizmów prowadzących do rozwoju korozji wżerowej jest opisany przez Vettera i Sthreblow'a [12] oraz Sato [13] mechanizm oparty na założeniu, że w warstwie pasywnej istnieją spękania, w których w sprzyjających okolicznościach może nastąpić inicjacja i rozwój korozji wżerowej. Rozwój szczelin prowadzący do korozji wżerowej może być źródłem sygnałów akustycznych.

Ze względu na małą selektywność metody emisji akustycznej konieczne jest powiązanie parametrów akustycznych z właściwościami elektrochemicznymi badanego metalu. W pracy przedstawiono wyniki badań metodą cyklicznej polaryzacji oraz prowadzonych jednocześnie z nimi badań metodą emisji akustycznej. W celu wyeliminowania wpływu dodatków stopowych na otrzymywane wyniki, badania wykonano dla stopu 1100, który jest praktycznie czystym aluminium. Metoda polaryzacji potencjodynamicznej posłużyła do symulacji korozyjnego zachowania się aluminium podczas pasywacji oraz korozji wżerowej. Akustycznie badano sygnały towarzyszące wywołanym elektrochemicznie procesom elektrochemicznym.

BADANIA DOŚWIADCZALNE

W badaniach wykorzystano stop aluminium 1100, który jest technicznie czystym aluminium. Skład chemiczny stopu przedstawiono w tabl.1.

W celu uzyskania powtarzalnych warunków pomiarów, elektrody wykonane z badanego stopu trawiono przez 10 sekund w 10% roztworze NaOH o temp. 60°C, a następnie przeprowadzano neutralizację i pasywację pozostałości zasady w gorącym 10% HNO₃

Tabl.1. Skład chemiczny badanego stopu

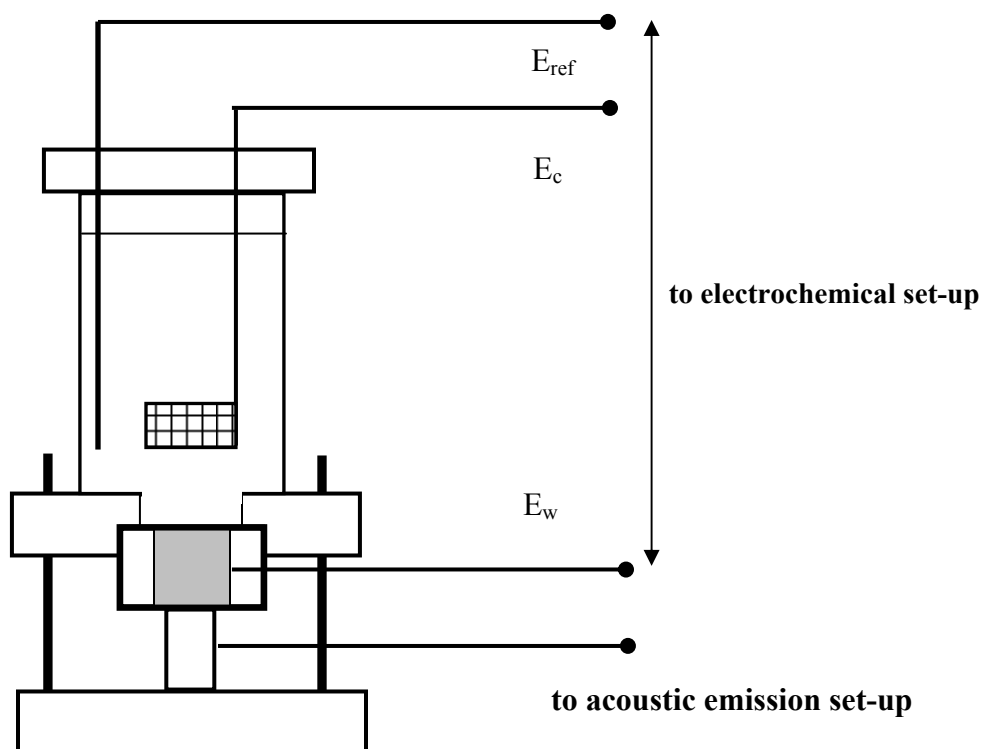
	Al	Mg	Zn	Mn	Cu
1100	99	-	0.1	0.05	< 0.05

Badania przeprowadzono w roztworze buforu boranowego o składzie: 0.5M H₃BO₃ + 0.05M Na₂B₄O₇ × 10H₂O (pH – 7,37), który wykonano z naważek odczynników cz.d.a. oraz potrójnie destylowanej wody. W celu zwiększenia agresywności korozyjnej bufor domieszkowano NaCl w ilości 0,002M. Pomiarzy przeprowadzono w trójelektrodowej celce pomiarowej. Elektroda badana była wykonana ze stopu 1100, przeciwelektrodą była siatka platynowa. Wartości potencjałów mierzono za pomocą elektrody Ag/AgCl.

Badania metodą cyklicznej polaryzacji, stosowanej do oceny podatności materiałów metalicznych na korozję wżerową wykonano za pomocą sterowanej przez komputer karty pomiarowej Gamry Instruments (USA). Polaryzację rozpoczynano przy potencjale 100 mV poniżej potencjału korozyjnego wzorca. Kierunek skanowania zmieniano, gdy w układzie płynął prąd $i = 1 \text{ mA/cm}^2$. Szybkość zmian potencjału wynosiła 1 mV/s. Zestaw do badań metodą

emisji akustycznej składał się z karty do akwizycji danych pomiarowych (MISTRAS), przedwzmacniacza (EPA 2/4/6) i standardowego czujnika NANO 30 działającego w zakresie częstotliwości 12 - 750 kHz.

Schemat układu do badań przedstawiono na rys.1.

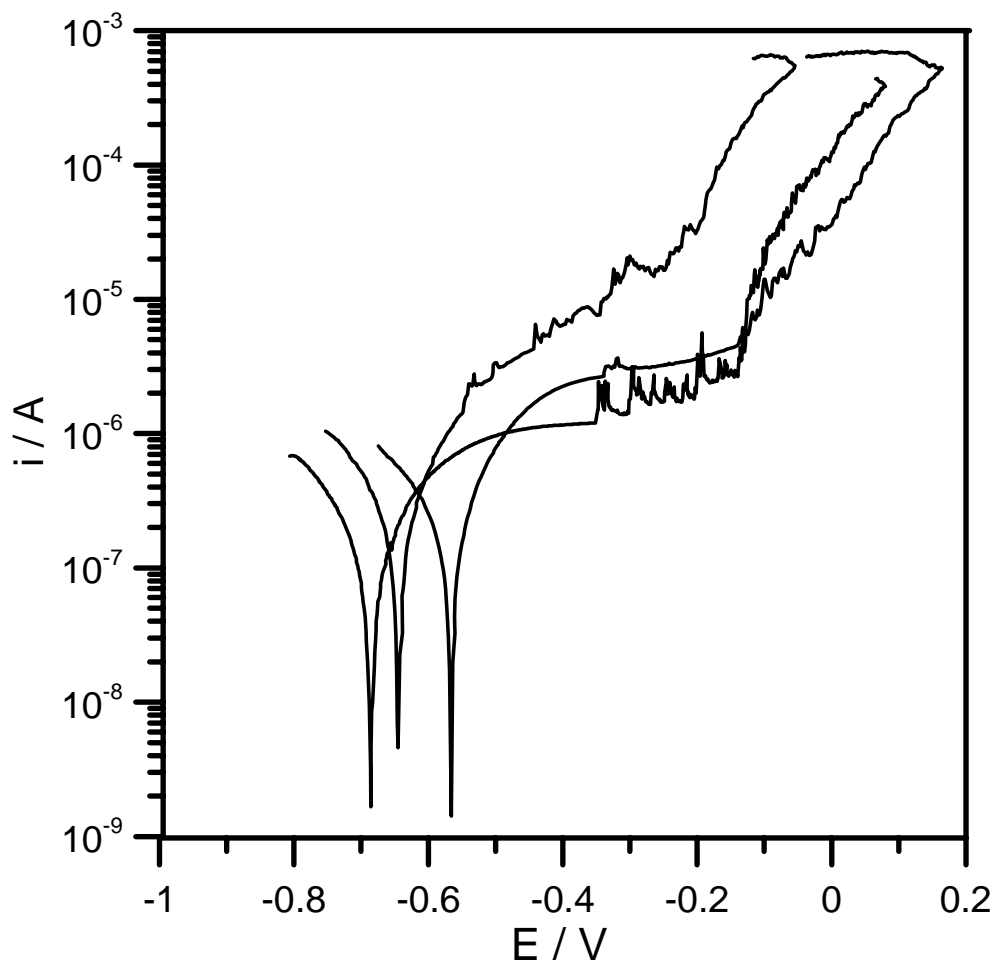


Rys.1. Zestaw do badań akustycznych i elektrochemicznych

WYNIKI I DYSKUSJA

Na rys.2 przedstawiono przykładowe krzywe polaryzacji cyklicznej uzyskane dla badanego stopu aluminium. W zakresie potencjałów od ok. $-0,65V$ do $-0,1V$ na krzywych polaryzacyjnych widoczny jest stabilny stan pasywny. W zakresie potencjałów wyższych rejestrowany jest wzrost prądu związany rozwojem korozji wżerowej. Rozwój wżerów wiązany ze wzrostem prądu płynącego w układzie jest poprzedzony wystąpieniem zjawiska korozji wżerowej w stanie metastabilnym. Rejestrowane fluktuacje prądu związane są z zachodzącymi

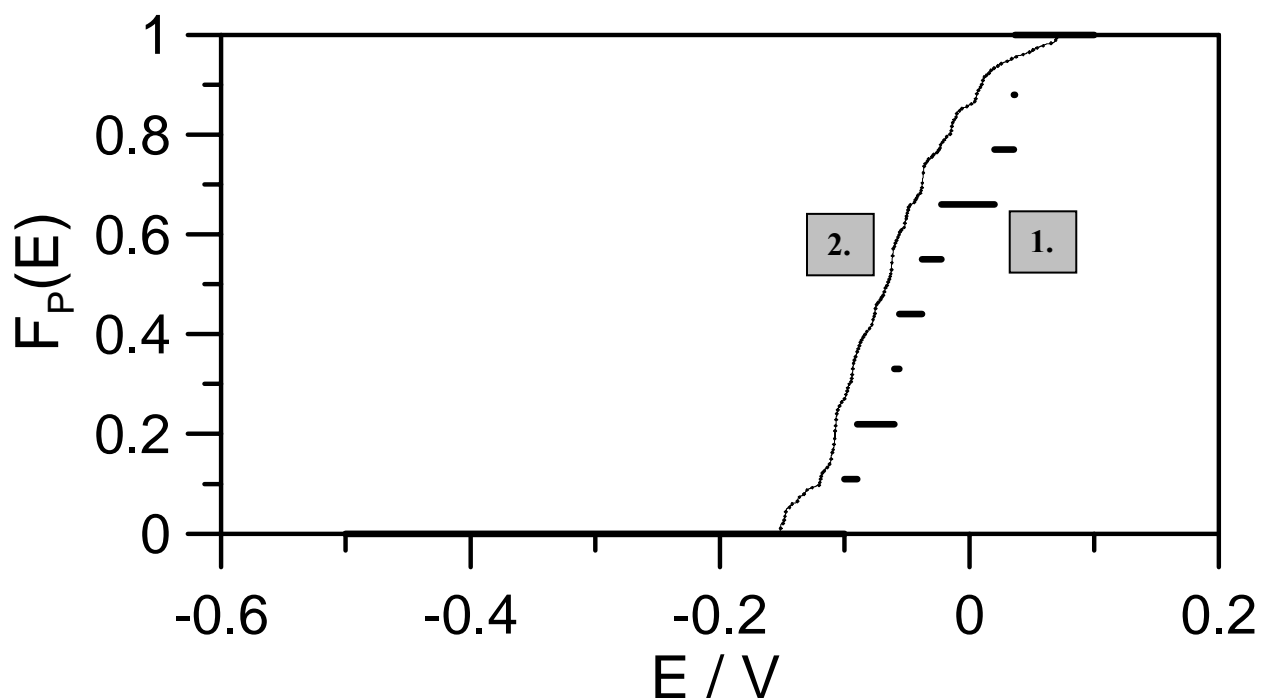
zjawiskami powstawania i repasywacji wżerów. Kształt krzywej powrotnej wskazuje, że stop aluminium 1100 w warunkach badań jest podatny na korozję wżerową.



Rys.2. Przykładowe krzywe polaryzacji aluminium uzyskane dla stopu 1100

Uzyskane zależności napięciowo-prądowe, na których nie umieszczono całych krzywych powrotnych, wskazują na różne zachowanie się próbek tego samego stopu, badanego w porównywalnych warunkach. Przyczyną takiego zachowania jest fakt, że korozja wżerowa inicjowana i rozwija się pod kontrolą procesów statystycznych. Dlatego też konieczne jest zastosowanie statystycznej oceny wyników badań uzyskanych metodą polaryzacji cyklicznej. Normy dotyczące oceny materiałów na podatność na korozję wżerową podają szczegółowo procedurę wykonania pomiaru, natomiast nie przedstawiają jednoznacznego kryterium wskazującego na zachodzenie korozji wżerowej. Dokładną procedurę statystycznego podejścia

do wyników badań metodą polaryzacji cyklicznej przedstawiono we wcześniejszej publikacji [11]. Na rys.3 przedstawiono dystrybuantę rozkładu prawdopodobieństwa wystąpienia korozji wżerowej w przypadku stopu Al1100 wyznaczone dla zbioru uzyskanych w pomiarach krzywych polaryzacyjnych - (krzywa 1) oraz dystrybuanta wyznaczona na podstawie badań akustycznych (krzywa 2).

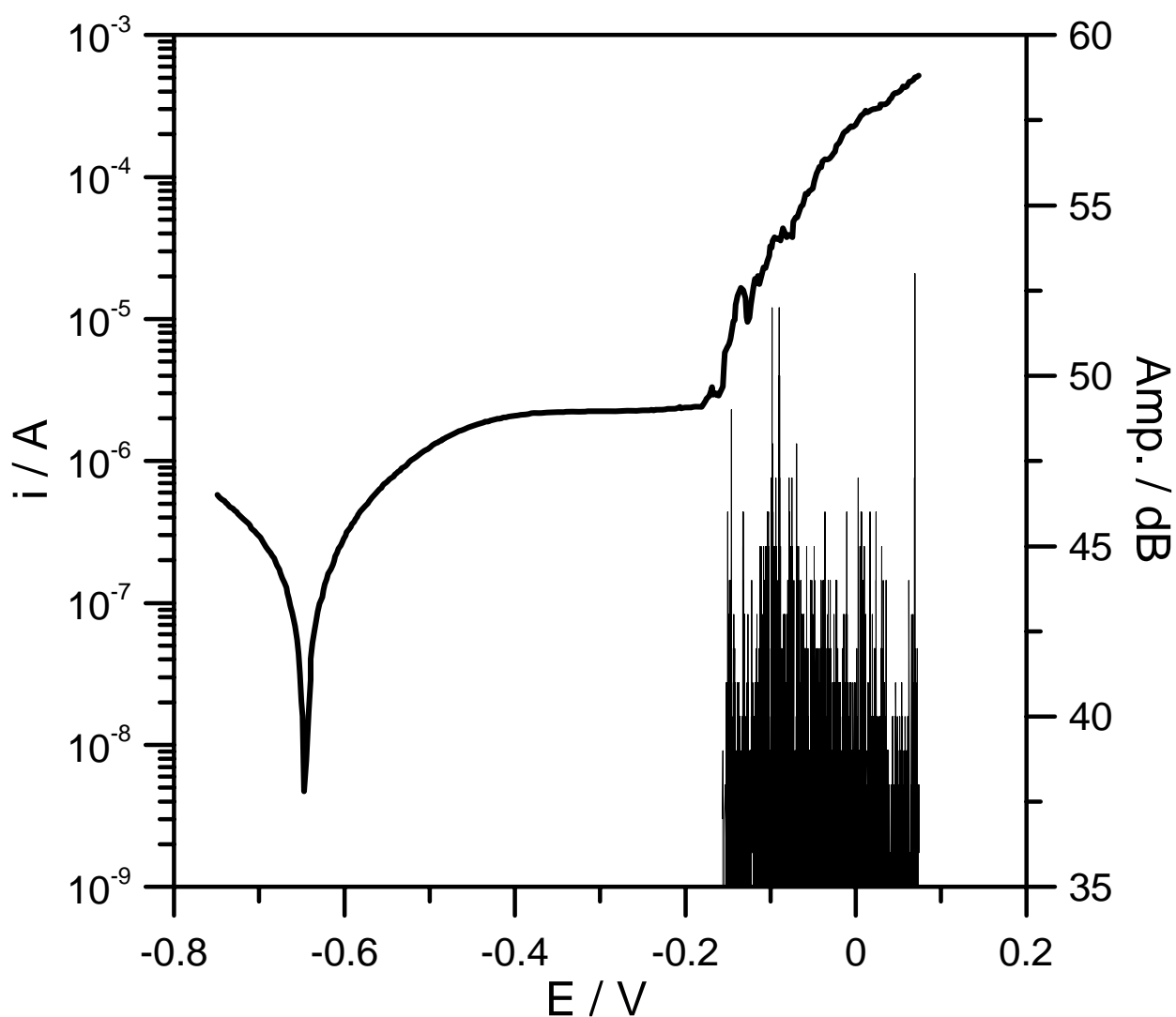


Rys. 3. Dystrybuanta rozkładu prawdopodobieństwa otrzymana na podstawie badań polaryzacyjnych (1) oraz akustycznych (2)

Taką samą ocenę przeprowadzono biorąc pod uwagę potencjał od początku pomiaru, przy którym wystąpiły pierwsze sygnały akustyczne. Ze zbioru uzyskanych sygnałów akustycznych usunięto pojedyncze sygnały, które mogły zostać zarejestrowane w sposób losowy. Uzyskaną w ten sposób dystrybuantę rozkładu prawdopodobieństwa wystąpienia sygnału akustycznego od potencjału porównano z wyznaczonymi wcześniej dystrybuantami rozkładu prawdopodobieństwa wystąpienia korozji wżerowej.

Wartości uzyskane metodą emisji akustycznej nieznacznie wyprzedzają parametry Niezależnie od przyjętej wartości prądu granicznego, wartości czasu wystąpienia korozji wżerowej (wyznaczone dla wartości prawdopodobieństwa 75%) są wyższe od otrzymanej wartości czasu wystąpienia pierwszego znaczącego sygnału akustycznego

Krzywą polaryzacji anodowej dla ulegającego korozji wżerowej stopu 1100 przedstawiono na rys. 4. Zmiany prądu zestawiono z pojawiającym się, podczas zmiany stanu elektrochemicznego próbki, sygnałem akustycznym przedstawionym w postaci wartości amplitudy rejestrowanych zdarzeń. Efekt akustyczny nie pojawia się gdy aluminium znajduje się w stanie pasywnym. W momencie, gdy na krzywej polaryzacyjnej pojawiają się pierwsze fluktuacje prądu związane ze zmianami w warstwie pasywnej oraz ponowną jej repasywacją rejestrowane są pierwsze sygnały akustyczne, które przekraczają ustalony poziom dyskryminacji (threshold level).



Rys.4. Aktywność akustyczna stopu aluminium1050 podczas cyklicznej polaryzacji

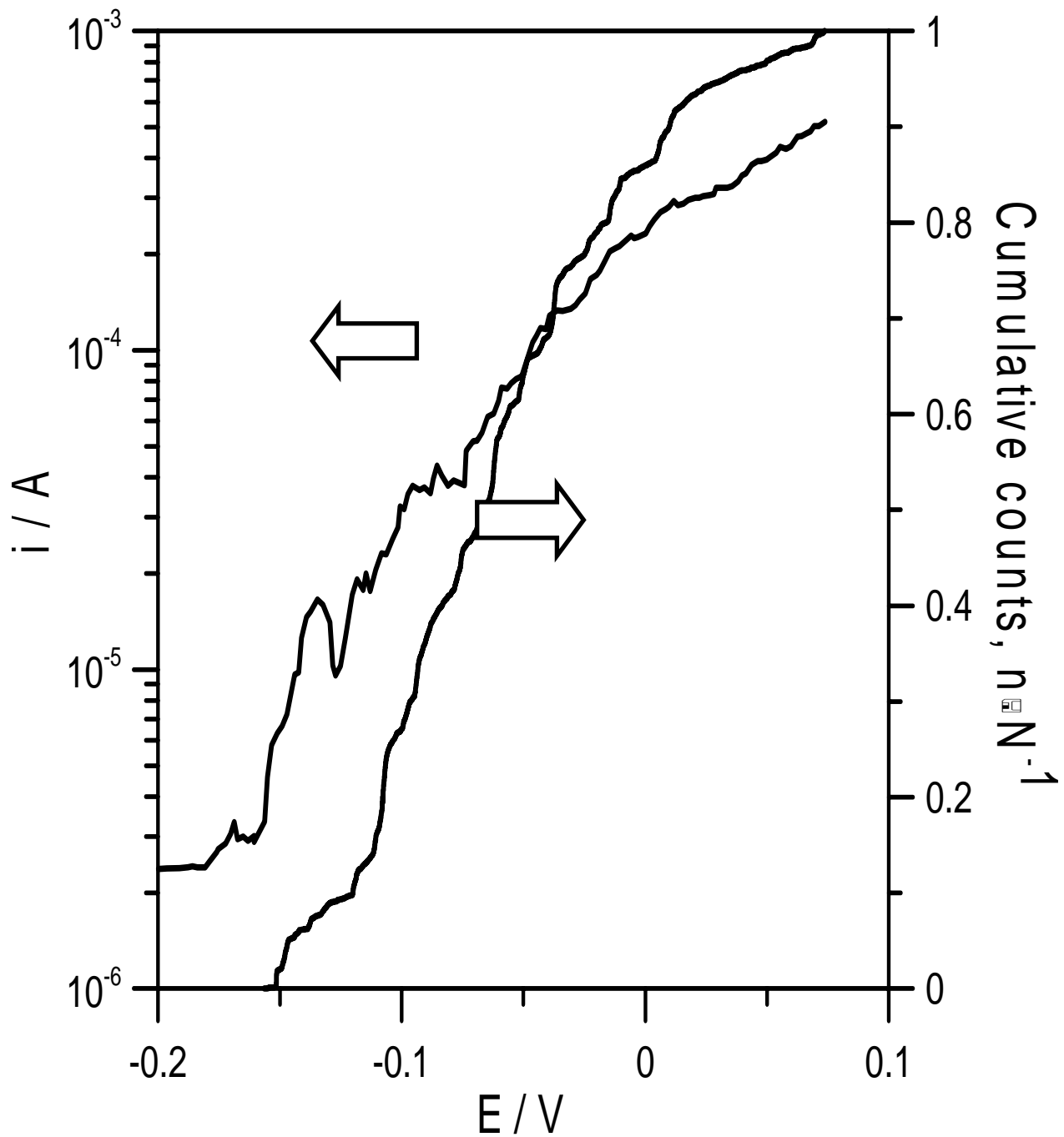
Uzyskane wyniki wskazują, że efekt akustyczny poprzedza wzrost prądu związany z rozwojem wżerów na powierzchni elektrody. Biorąc pod uwagę różne koncepcje inicjacji korozji wżerowej takie zachowanie świadczyć może o zjawisku mechanicznego pęknięcia warstwy pasywnej przed rozpoczęciem inicjacji i rozwoju wżerów.

Równocześnie z badaniami metodą cyklicznej polaryzacji wykonano rejestrację sygnału akustycznego i zmiany potencjału korozyjnego badanego stopu. W czasie ekspozycji stop ulega pasywacji, o czym świadczy przebieg zmian potencjału, przygotowanej przez szlifowanie powierzchni aluminium nie stwierdzono żadnych sygnałów akustycznych przekraczających założony poziom dyskryminacji.

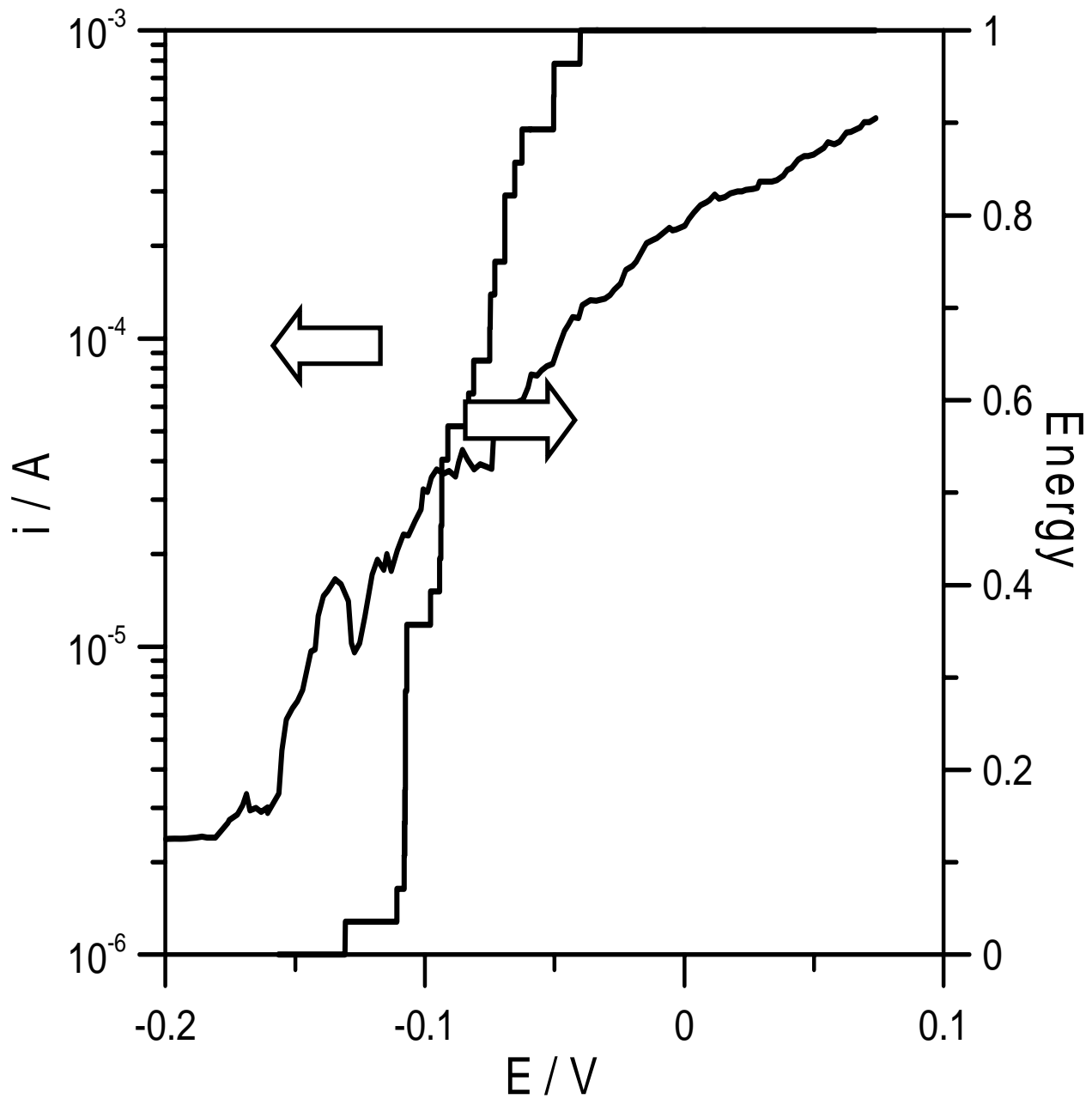
Wykonane pomiary potwierdzają bardzo dobrą odporność czystego aluminium na działanie roztworu chlorków o niewielkim stężeniu (0,002M).

Na rys. 5 przedstawiono zmiany ilości rejestrowanych sygnałów w zakresie wzrostu prądu płynącego w układzie badanym, związanego z rozwojem korozji wżerowej. Wraz ze wzrostem prądu następuje wzrost ilości rejestrowanych sygnałów akustycznych.

Na rys.6. przedstawiono zmiany energii sygnałów akustycznych od potencjału. Pierwsze rejestrowane sygnały akustyczne, mimo wysokiej, przekraczającej założony poziom dyskryminacji wartości charakteryzują się zerową energią. W zakresie potencjałów ok. $-0.10V$ do $-0.15V$ następuje gwałtowny wzrost ilości sygnałów rejestrowanych, charakteryzujących się wysoką energią. Powyżej tego zakresu potencjałów uzyskuje się rejestr zdarzeń akustycznych, których energia wyrażona w jednostkach umownych jest ponownie równa zero. Krótki zakres potencjałów, w którym pojawiają się sygnały o wysokiej energii, związany może być z rozwojem wżerów, ponieważ jak stwierdzono w zakresie inicjacji korozji wżerowej sygnały są rejestrowane ale charakteryzują się bardzo niską energią.



Rys.5. Zmiany ilości zdarzeń (w postaci skumulowanej) w zakresie wzrostu prądu na krzywej polaryzacji cyklicznej



Rys.7. Zmiany energii (w postaci skumulowanej) od potencjału w zakresie wzrostu prądu na krzywej polaryzacji cyklicznej

PODSUMOWANIE

Przedstawiono korelację pomiędzy aktywnością akustyczną stopów aluminium oraz wywołaną w sposób elektrochemiczny korozją wżerową. Uzyskane wyniki badań wskazują, że stabilna warstwa pasywna na stopie 1100 nie generuje w czasie trwania pomiarów polaryzacyjnych sygnałów akustycznych. Również podczas ekspozycji w warunkach bez pobudzenia nie rejestruje się sygnałów akustycznych podczas narastania i stabilizacji warstewki pasywnej. Sygnały przekraczające założony próg (treshold level) pojawiają się w obszarze, gdy na powierzchni elektrody zachodzą procesy prowadzące do zniszczenia warstwy pasywnej. Pierwsze sygnały pojawiają się zanim rejestrowany jest gwałtowny wzrost prądu związany z rozwojem wżerów. Na podstawie analizy potencjałowych dystrybuant rozkładu prawdopodobieństwa dla powstania korozji wżerowej oraz dystrybuant pojawienia się pierwszych sygnałów akustycznych możemy stwierdzić, że sygnał akustyczny pojawia się przed zmianami parametrów elektrochemicznych (wzrost prądu płynącego w układzie) wskazujących na powstanie korozji wżerowej.

Można zatem stwierdzić, że metoda emisji akustycznej może być zastosowana do wczesnej detekcji zjawiska korozji wżerowej.

LITERATURA

- [1] Sung K.Y., Kim I. S., Yoon Y.K., Scripta Materialia, 37 (8) 1255-1262, 1997
- [2] Gaul L., Hurlebaus S., Jacobs L.J., Res Nondestr Eval., 17 (2001) 105-117
- [3] Ferrer F., Faure T., Goudiakas J., Andres E., Corrosion Science, 44 (7) 1529-1540, 2002
- [4] Shigeishi M., Ohtsu M., Construction and Building Materials, 15 (2001) 311-319
- [5] Li Z.J., Li F.M., Zdunek A., Landis E., Shah S.P., 95 (1) 68-78 (1998)
- [6] Mansfeld F., Stocker P.J., Corrosion, 35 (1979) 541
- [7] Assouli B., Srhiri A., Idrissi H., NDT & E International 36 (2003) 117-126
- [8] Fregonese M., Idrissi H., Mazille H., Renaud L., Cetre B., Corrosion Science 43 (2001) 627-641
- [9] Bellenger F., Mazille H., Idrissi H., NDT&E International 35 (2002) 385-392
- [10] Darowicki K., Mirakowski A., Krakowiak S. Corrosion Science 45 (2003) 1747 – 1756
- [11] Darowicki K., Krakowiak S., Electrochim. Acta, (1997)
- [12] Vetter K.J., H. –H. Strehblow, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 74 (1970) 1024
- [13] Sato N., Electrochim. Acta, 16 (1971) 1683

