

USTALENIE OPTYMALNEGO SKŁADU STOPU Al-Mg
O WŁASNOŚCIACH ANTYKOROZYJNYCH NA PODSTAWIE
BADAŃ STRUKTURALNYCH

Streszczenie: Do badań wytypowano stopy dwuskładnikowe typu Al-Mg, zawierające 1-10 % Mg. Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe, badania fazowe metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz próby korozji w wodzie morskiej. Wykreślono krzywą zależności korozji od procentowej zawartości magnezu w stopie. Na podstawie uzyskanych wyników zaproponowano jako optymalny skład stop, który posiada ok. 5 % Mg.

1. Wstęp

Rozwój stopów aluminiowych o wysokich własnościach wytrzymałościowych i antykorozyjnych jest związany ze wzrostem przemysłu lotniczego i okrętowego, który datuje się od lat trzydziestych.

Stopy te charakteryzują się dużą odpornością na korozję, dobrą polerowalnością i zdolnością do elaksacji, co pozwala na ciągły rozwój ich stosowalności.

Celem pracy było wytypowanie najbardziej odpowiedniego składu chemicznego stopu typu Al-Mg w zakresie 1-10 % Mg, który będzie odporny na korozję w wodzie morskiej. Zawartość górną magnezu ustalono na podstawie danych literaturowych, gdyż wyższa zawartość niż 10 % wpływa bardzo niekorzystnie na własności odlewnicze, co stwarza duże trudności technologiczne i staje się nieopłacalne.

W przeprowadzonych badaniach zastosowano metodę mikroskopową i

rentgenowską do badań struktury, oraz wykonano próby odporności na korozję w ośrodku wody morskiej.

2. Stopy odlewnicze Al-Mg

Stanowią ważną grupę stopów na bazie aluminium, zaliczaną do stopów tzw. wysokowytrzymałych. W przemyśle krajowym były dotychczas produkowane w niewielkich ilościach i traktowane marginesowo, dlatego też należałoby wskazać szczególnie na ich korzystne własności, warunkujące ich szersze stosowanie i opłacalność produkcji.

Normy DIN ujmują 4 grupy tych stopów, a mianowicie: Al-Mg 3; Al-Mg 5; Al-Mg 9 i Al-Mg 10. Wytwarzanie tych stopów sprawia szczególnie w okresie początkowym duże trudności odlewnicze spowodowane m.in.:

1. dużym zgarem magnezu podczas topienia;
2. skłonnością do zagazowań w stanie ciekłym;
3. reakcją z formą /wilgoć/.

Ponieważ stopy zawierające magnez posiadają duży zakres krzepnięcia, stąd też skłonności do rzadzisz skurozowych, potęgujące się ze wzrostem zawartości magnezu.

Dla zobrazowania tego zjawiska warto przytoczyć zakres krzepnięcia dwóch stopów odlewniczych :

dla Al-Mg 3	wynosi on	580 - 640°C
dla Al-Mg 10	odpowiednio	500 - 620°C

W celu zmniejszenia zgaru podczas topienia stosuje się warstwę ochronnego topnika - karnalitu, dodając go w ilości 1,5 - 2,0 % w stosunku do ciężaru wsadu. Roztopiony topnik pokrywa całkowicie powierzchnię kąpieli, chroniąc ją przed utlenieniem. Z chwilą odsłaniania się kąpieli, dorzuca się kolejną porcję topnika. Prowadząc w ten sposób topienie, kąpiel zawiera jeszcze znaczną ilość tlenków. Wskazane jest przemieszanie kąpieli żelaznym drągiem, zgarnięcie żużla i rafinacja kilka minut pod świeżą

warstwą topnika. Temperatura zalewania 700 - 720°C wpływa na uzyskanie odlewów wolnych od zagazowań i tlenków, o wyższych własnościach mechanicznych.

Prowadzenie procesu wymaga więc staranności w zachowaniu odpowiednich warunków topienia i zalewania.

3. Badania własne

W celu przeprowadzenia badań wykonano 10 wytopów stopu Al-Mg o zawartości od 1 do 10 % Mg. Jako materiały wsadowe stosowano Al 99,99 i Mg 99,9 oraz zaprawę Al-Mg zawierającą 44 % Mg. Topienie prowadzono w piecu elektrycznym pod żużlem syntetycznym, chroniącym kąpiel przed utlenianiem i zagazowaniem, oraz powodującym jej rafinację. Odlewy w postaci wałków $\varnothing 25 \times 150$ mm i płytek $40 \times 20 \times 20$ mm oraz $40 \times 60 \times 10$ mm wykonano w kokilach. Skład chemiczny stopów przeznaczonych do badań podaje tablica 1.

Tablica 1

Stop	1 Al-Mg 1	2 Al-Mg 2	3 Al-Mg 3	4 Al-Mg 4	5 Al-Mg 5
Mg % cięż.	1,09	2,07	3,26	4,36	5,52
Stop	6 Al-Mg 6	7 Al-Mg 7	8 Al-Mg 8	9 Al-Mg 9	10 Al-Mg 10
Mg % cięż.	5,63	7,60	8,35	9,31	10,25

Ponieważ odlanie próbek przeprowadzono w czasie 8 - 9 miesięcy przed przystąpieniem do badań, należy uważać, że próbki uległy starzeniu naturalnemu.

3.1. Badania mikroskopowe

Próbki do obserwacji mikroskopowych w kształcie krążków o wymiarach \varnothing 24 x 5 mm poddawano obróbce na papierach ściernych. Polerowanie wstępne prowadzono mechanicznie, polerowanie wykańczające na drodze elektrolitycznej w elektrolicie o składzie: 550 ml alkoholu etylowego, 140 ml kwasu nadchlorowego i 70 ml gliceryny. Trawienie wykonano 5 % wodnym roztworem HF. Obserwacje mikroskopowe i mikrofotografie wykonano przy powiększeniu 100 i 500-krotnym.

Analiza mikroskopowa badanych próbek wykazała obecność α -roztworu stałego i β - fazy Al_3Mg_2 , której wydzielenia usytuowane były głównie na granicach ziarn. Stwierdzono także w niektórych przypadkach obecność wydzieleni pochodzących od zanieczyszczeń stopu.

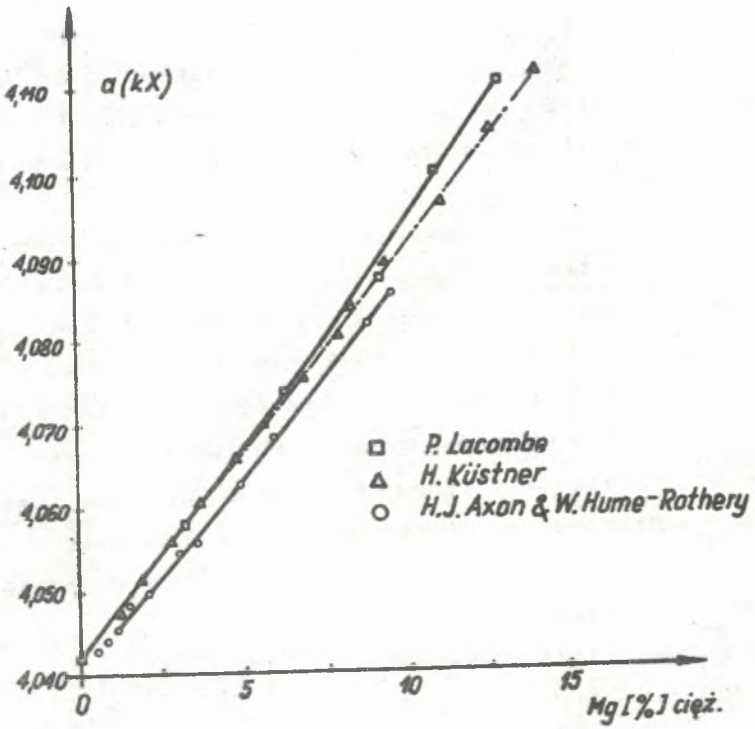
Próbki z wytopu o niskich zawartościach magnezu, oznaczone skrótowo 1, 2, 3, posiadają niewielkie wydzielenia β - fazy. W przypadku próbek oznaczonych 4, 5, 6 ilość wydzieleni nieco wzrasta, aż do ilości maksymalnej dla stopu nr 10. Wzrost zawartości magnezu w stopie wpływa nie tylko na ilość wydzieleni β - fazy, lecz także i na wielkość wydzieleni. W niektórych próbkach zauważono słabo zarysowane granice podziarn. Wydaje się słuszne, że w przypadku wzrostu zawartości magnezu wymiary podziaren zmniejszają się i nie mogły być obserwowane przy stosowanych powiększeniach. Tłumaczone to jest wzrostem gęstości dyslokacji i obniżeniem energii Bł, co towarzyszy wzrostowi obności magnezu w stopie [14].

3.2. Badania za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej

Badania przeprowadzono na próbkach w postaci płytek o wymiarach 45 x 40 x 5 mm na aparacie z zapisem licznikowym. Stosowano promieniowanie monochromatyczne i filtrowanie lampy miedzianej. Zapis prowadzono przy prędkości goniometru 1°/min, przesuw papieru wynosił 1 cm/1°. Rejestrację promieni ugiętych wykonywano licznikiem scyntylacyjnym i Geigera-Müllera.

Badając próbki o zawartości magnezu 1 - 9 % nie ujawniono linii pochodzących od fazy β -Al₃Mg₂, lecz tylko linie roztworu stałego α o dużo wyższych odległościach międzypłaszczyznowych, niż dla aluminium czystego. Wynika to z różnic promieni atomowych aluminium, którego promień wynosi 1,43 Å i magnezu o promieniu atomowym 1,60 Å. Na podstawie danych wyników odległości międzypłaszczyznowych d można obliczyć parametr sieci roztworu stałego a i śledzić jego zmianę ze wzrostem zawartości magnezu w stopie. Wyniki badań nad tą zależnością przedstawione były w wielu pracach [3, 5] i zostały przedstawione na rysunku 1.

Dyfraktogramy próbek ze stopów zawierających 9 - 10 % Mg zawierają linie, których odległości międzypłaszczyznowe odpowiadają związkowi β -Al₃Mg₂. Struktura fazy β -Al₃Mg₂ została określona na podstawie badań pojedynczego kryształu stopu zawierającego 62 % Al i 38 % Mg [3]. Budowa tej fazy jest sześcienna, ściennie centrowana o parametrze $a = 28,16$ k X. Na rentgenogramie próbki o zawartości magnezu nawet powyżej 10 % nie zaobserwowano linii odpowiadającej najwyższej intensywności tej fazy lecz linie o średniej i niskiej intensywności /rys. 2/. Przyczyny tego zjawiska nie udało się dotychczas jednoznacznie wyjaśnić.



Rys. 1. Zmiana parametru sieci roztworu stałego w zależności od procentowej zawartości Mg

3.3. Badania Korozji w wodzie morskiej

Ze względu na przeznaczenie stopów odlewniczych typu Al-Mg do celów techniki morskiej, istotną cechą jest odporność na korozję w ośrodku wody morskiej.

Badania przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych na próbkach w kształcie krążków, o wymiarach \varnothing 24 x 3 mm, z wywierconym otworkiem, służącym do zawieszenia próbek w roztworze. Ośrodkiem korodującym był roztwór wody morskiej, o składzie podanym w tabelicy 2.

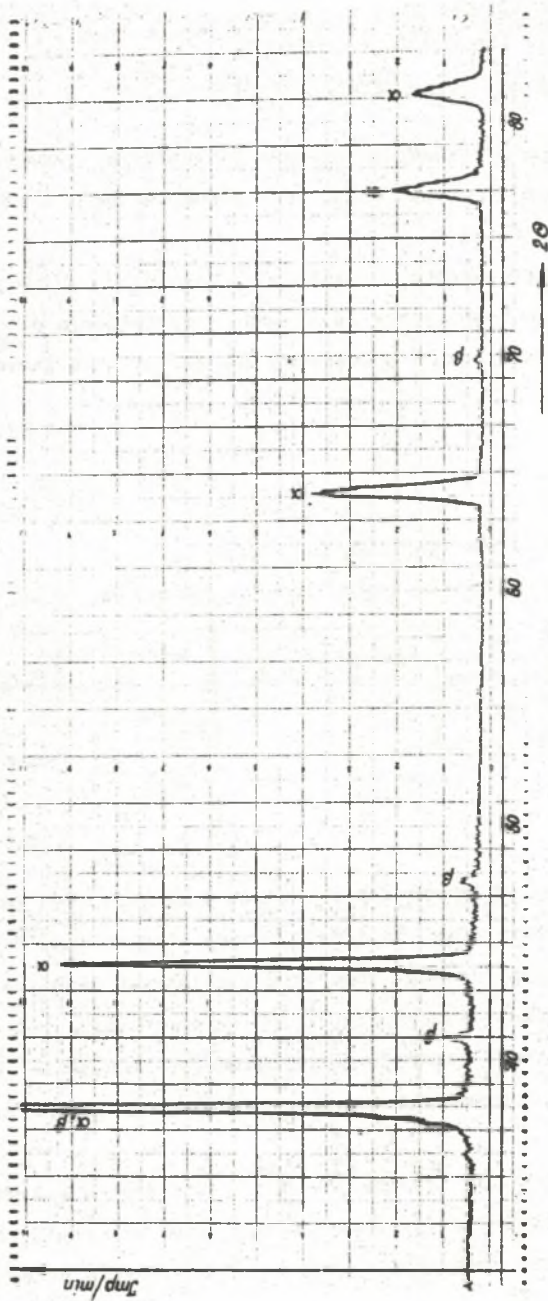
Skład chemiczny wody morskiej
wg Corrosion Testing Procedures F.A. Champion

Tabela 2

Związek	NaCl	KCl	MgCl ₂	KBr	MgSO ₄	CaSO ₄	NaHCO ₃
Ilość g/l	27,26	0,69	3,51	0,09	1,84	1,29	0,11

Badania przeprowadzono w naczyniach otwartych w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym. Ponieważ procesy tego rodzaju korozji przebiegają z depolaryzacją tlenową, podczas całego okresu badań do roztworu wody morskiej było wdmuchiwaną powietrze. Dopływ powietrza był nie tylko źródłem dodatkowych jonów uaktywniających korozję, lecz także wyrównywał stężenie elektrolitu i powodował usuwanie produktów korozji z powierzchni próbek.

Do badań korozyjnych przeznaczono po 6 szt. próbek z każdego składu stopu, które uprzednio przygotowano na papierach ściernych, odtłuszczone alkoholem, dokładnie zmierzono i zważono. Czas trwania próby korozyjnej wynosił 2016 godzin /12 tygodni/. Uzyskane średnie ubytki masy próbek podano w tabelicy 3.



Rys. 2. Dyfraktoqram próbki nr 10 / 10,25 % Mg/; Promieniowanie $\lambda_{CuK\alpha}$

Tablica 3

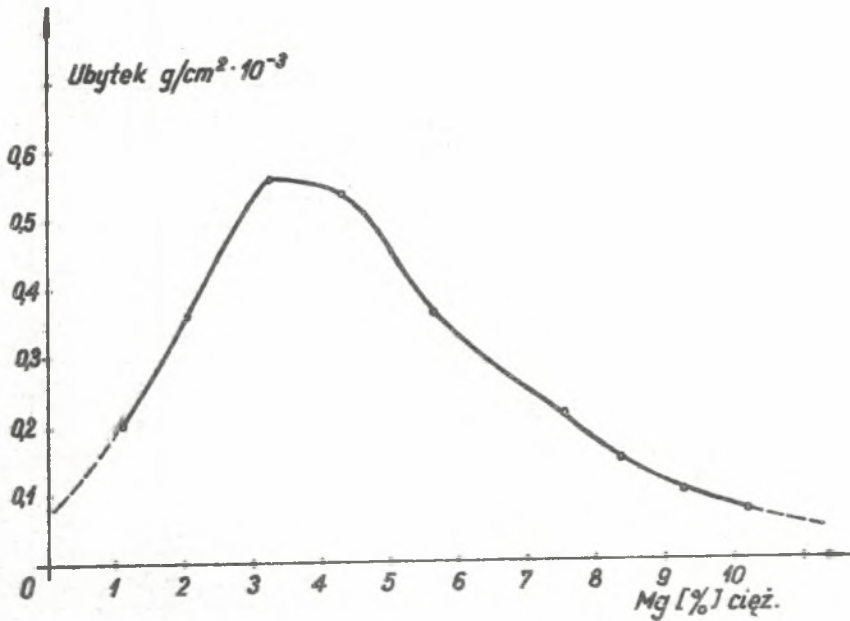
Średnie ubytki masy próbek [g/cm^2] po badaniach w wodzie morskiej w czasie 2016 godzin

Rodzaj stopu	Zawartość Mg % cięż.	Średni ubytek $\Delta \bar{m}$ [g/cm^2]
1	1,09	0,00018
2	2,07	0,00036
3	3,26	0,00056
4	4,35	0,00054
5	5,52	0,00033
6	5,63	0,00036
7	7,60	0,00022
8	8,35	0,00014
9	9,31	0,00009
10	10,25	0,00007

Na podstawie otrzymanych wyników badań korozji sporządzono krzywą zależności korozji w wodzie morskiej od zawartości magnezu w stopie, co ilustruje rysunek 3,

Z analizy otrzymanej krzywej wynika, że ze wzrostem zawartości magnezu w stopie do ok. 3,5 % korozja zdecydowanie rośnie, następnie po osiągnięciu maksymalnej wartości obniża się wraz ze wzrostem zawartości magnezu.

Stopy odlewnicze, zawierające powyżej 5 % Mg wykazują bardzo dobrą odporność na korozję w ośrodku wody morskiej. Obserwacje okiem nieuzbrojonym i pod mikroskopem próbek po badaniach korozyjnych nie wykazały postępu korozji międzykrystalicznej, a tylko w niektórych przypadkach przy wyższej zawartości magnezu zaobserwowano nieliczne efekty korozji



Rys. 3. Korozja stopów Al-Mg w wodzie morskiej w zależności od zawartości Mg. Czas korozji 2016 godzin.

wzrowej. Wydaje się, że najbardziej korzystnymi stopami odlewniczymi typu Al-Mg są stopy o zawartości od 5 % Mg, które obok dobrej odporności na korozję w warunkach działania wody morskiej, posiadają wysokie własności wytrzymałościowe.

4. Wnioski

Badania nad stopami Al-Mg prowadzone są w dalszym ciągu, zarówno nad ich strukturą jak i własnościami mechanicznymi. W stopach dwuskładnikowych, które uległy starzeniu naturalnemu faza $\beta - Al_3Mg_2$ wydziela się

na granicach ziarn roztworu stałego i ilość jej wzrasta ze wzrostem zawartości magnezu w stopie. Faza ta ujawnia się po wytrawieniu badanej powierzchni, podczas obserwacji mikroskopowej przy powiększeniu 500x, już przy 3 % zawartości magnezu.

Analiza fazowa metodą dyfrakcji rentgenowskiej okazuje się w tym przypadku metodą mniej czułą, lecz pozwala na stwierdzenie znacznego wzrostu parametru sieci ze wzrostem zawartości magnezu.

Próby korozji w wodzie morskiej pozwoliły ustalić, że najmniej odporny na korozję jest stop zawierający ok. 3,5 % Mg; powyżej tej zawartości odporność na korozję wzrasta.

Zawartość ok. 5 % Mg w stopie Al-Mg wydaje się składem optymalnym, który zapewni dobrą odporność na korozję w ośrodku wody morskiej. Przy dodatkowych żądaniach odnośnie własności wytrzymałościowych, zawartość magnezu w stopie można odpowiednio podwyższyć.

L I T E R A T U R A

- 1 ALTENPOHL D.: Aluminium und Aluminiumlegierungen. Springer-Verlag, Berlin 1965.
- 2 Aluminium. Poradnik. Praca zbiorowa. W.N.T. 1967.
- 3 PEARSON W.B.: Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys. Pergamon Press, London 1958.
- 4 JAY R., CIBULA A.: Wpływ zawartości magnezu na niechropowatość i własności wytrzymałościowe stopu Al-Mg 10. Przegląd Odlewnictwa, 1957, t. 7, nr 10.
- 5 WEILL A.R.: Etude aux rayons X de l'évolution des alliages aluminium-magnésium à 7 % magnésium au cours du revenu. Rev. Metallurg. 1952, t. 69, nr 5.
- 6 SAKWA W., IWASYK B.: Otrzymywanie wysokojakościowych odlewów ze stopu AG10. Problemy Postępu Technicznego, 1964, nr 4.
- 7 BUJNIEWICZ Z. i wsp.: Stopy aluminium w budownictwie okrętowym. Wyd. Morskie, Gdańsk 1971.
- 8 ORMAN M., GOLIAN A.: Korozja aluminium i jego stopów. Wyd. Śląsk, Katowice 1963.
- 9 LEONTJEW A.W. i wsp.: Polepszenia jakości stopu AL8. Litiejnoje Proizwodstwo, 1963, nr 1.
- 10 ZUITHOFF A.J., KIEVITS F.J.: Zjawiska wytrącania się fazy metalicznej w odlewniczych stopach aluminium. 31 MKO, Amsterdam 1964, Ref. 30, s. 10.
- 11 KESSLER H.: Uszlachetnianie stopów odlewniczych Al-Mg. Metal Industry 1959, t. 94, nr 1.
- 12 GÜRTLER G.: Strefy Guinier-Prestona. Aluminium, 1956, nr 9.

- 13 WILDANOWA N.F. i wsp.: Rentgenograficzne i elektrono-mikroskopowe badanie struktury dyslokacji w stopach Al-Mg. Fiz. Miet. i Metakłowied. 1969, t. 27, wyp. 3.
- 14 ISTOMIN-KASTROWSKIJ W.W. i wsp.: Substruktura lanych stopów na bazie układu Al-Mg. Fiz. Miet. i Metakłowied. 1971, t. 32, wyp. 2.
- 15 CHAMPION F.A.: Corrosion Testing Procedures. Wyd. Chapman and Hall, London 1952.

Установление оптимального состава сплава Al - Mg
с антикоррозионными свойствами на основании структурных исследований

Р е з ю м е

Для исследований выбраны Al-Mg сплавы, содержащие 1-10% Mg. Проведены микроскопические наблюдения, фазовые исследования методом рентгеновской дифракции, а также испытания на коррозию в морской воде. Показана графически зависимость коррозионной стойкости от процентного содержания магния в сплаве.

На основании полученных результатов установлен оптимальный состав сплава, содержащий около 5% Mg.

Determination of the optimal composition
of the Al-Mg alloy with anticorrosive properties,
basing on structural investigations

S u m m a r y

For the investigations binary Al-Mg alloys were selected, containing 1-10% Mg.

These investigations comprised microscopic observations, phase examinations by means of the X-ray diffraction method, as well as corrosion tests in sea water. The relation of corrosion and the Mg content in the alloy have been plotted on a diagram. Basing on the obtained results there has been suggested an optimal composition of the alloy, containing about 5 % magnesium.